

Untersuchung von nicht perfekten Einkristallen mit kinematischen stehenden Röntgenwellen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Martin Tolkiehn
aus Hamburg

Hamburg
2005

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. B. Sonntag PD Dr. E. Weckert
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. B. Sonntag Prof. Dr. R. L. Johnson
Datum der Disputation:	10. Juni 2005
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Dr. K. Petermann
Dekan des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. G. Huber

Kurzfassung

Die Methode der stehenden Röntgenwellen (XSW) ist ein gängiges Verfahren zur Bestimmung der Position von Adsorbatatomen oder Dotieratomen in perfekten Kristallen. Es beruht auf der Interferenz von einfallender und Bragg-reflektierter Welle, die mit Hilfe der dynamischen Theorie berechnet wird.

In dieser Arbeit wird eine neue Methode entwickelt, die eine Anwendung der XSW-Methode auf nicht perfekte Kristalle erlaubt. Hierzu wird eine theoretische und experimentelle Untersuchung der Ausbildung stehender Röntgenwellen in Kristallen bei großen Abweichungen vom Bragg-Winkel durchgeführt. Die gestreute Welle kann hier mit Hilfe der kinematischen Näherung beschrieben werden. Diese Beschreibung gilt bei schwacher Streuung sowohl für nicht perfekte als auch für ideale Kristalle. Für nicht perfekte Kristalle wird eine getrennte Betrachtung für Fremdatome im Volumen und an der Oberfläche durchgeführt. Dabei wird das Modell des idealen nicht perfekten Kristalls benutzt. Eine Analyse der begleitenden Effekte zeigt, daß der Einfluß von diffuser Streuung und *crystal truncation rods* auf die Ausbildung des stehenden Wellenfeldes vernachlässigt werden kann.

Die experimentelle Anwendbarkeit des theoretisch hergeleiteten Formalismus wird durch XSW-Messungen an perfekten und nicht perfekten Kristallen mit bekannter Struktur überprüft. Die Resultate der Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Die vorgeschlagene Methode der *kinematischen stehenden Röntgenwellen* ist also eine neue, direkte Methode zur Strukturanalyse nicht perfekter Kristalle.

Abstract

Investigation of non perfect single crystals with kinematical x-ray standing waves

The method of x-ray standing waves (XSW) is a well established technique for the determination of adsorbate or dopant atom positions in perfect crystals. It is based on the interference of incident and Bragg reflected wave, which is calculated with the dynamical theory of x-ray diffraction.

In the present work a novel method is developed, that allows the application of the XSW-method to nonperfect mosaic crystals. For this purpose a theoretical and experimental investigation of x-ray standing wave formation in crystals at large deviations from the Bragg angle is performed. The Bragg scattered wave is described using the kinematical approximation, which is valid under weak diffracted beam conditions for nonperfect crystals as well as for ideal crystals. The cases of impurity atoms in the volume and on the surface are separately treated in the frame of the ideal nonperfect crystal model. An analysis of accompanying effects shows that the influence of diffuse scattering and crystal truncation rods on the standing wave formation can be neglected.

The experimental applicability of the theoretical derived formalism is verified by XSW-measurements of perfect and nonperfect crystals with known structure. The results of the measurements are in a good agreement with the theoretical values. The proposed method of *kinematical x-ray standing waves* is thus a new direct method for structure analysis of nonperfect crystals.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung/Abstract	iii
Abbildungsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Theorie	3
2.1 Thomson Streuung	3
2.1.1 Streuung an einem Elektron	3
2.1.2 Streuung an Ladungsverteilungen	4
2.1.3 Streuung an Kristallen	5
2.2 Dynamische Theorie der Röntgenbeugung	8
2.3 Näherung der dynamischen Theorie für große Winkel	11
3 Stehende Röntgenwellen	13
3.1 Stehende Röntgenwellen in idealen Kristallen	13
3.2 Stehende Wellen in kinematischer Näherung	16
3.3 Nicht perfekte Kristalle	18
3.3.1 Oberflächen	19
3.3.2 Volumen	19
3.4 Begleitende Effekte	21
3.4.1 Diffuse Streuung	21
3.4.2 Crystal Truncation Rods	23
3.5 Genauigkeit	27
3.6 Zusammenfassung	29
4 Experimente	31
4.1 Aufbau der Experimente	31
4.1.1 Strahlführung C1	34
4.1.2 Strahlführung BW1	35
4.1.3 Strahlführung 9-ID an der APS	36
4.2 Datenauswertung	37
5 Durchgeführte Messungen	39
5.1 Phasenproblem	39
5.1.1 Galliumantimonid	39
5.1.2 Galliumarsenid	46
5.2 Vergleich dynamischer und kinematischer XSW	50
5.3 Mosaikkristalle	53
5.3.1 Cu ₃ Au	53
5.3.2 Lanthan-Strontium-Manganat	57
5.4 Bestimmung mehrerer Phasen aus einer Messung	63

5.5 Zusammenfassung	64
6 Zusammenfassung und Ausblick	67
Anhang	
A Zerlegung der Kugelwelle	71
B Die Maxwellschen Gleichungen	73
C Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	75
C.1 Abkürzungen	75
C.2 Symbole	75
C.3 Wichtige Definitionen und Formeln	77
D Parameter der benutzten Strahlführungen	79
Literaturverzeichnis	81
Danksagung	85

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bragg-Reflexion und Ewald-Konstruktion	6
2.2	Dispersionsfläche des Silizium(111)-Reflexes	9
2.3	Reflektivität und Phase des Silizium(111)-Reflexes bei 8 keV	11
3.1	Stehendes Wellenfeld des Silizium(111)-Reflexes	13
3.2	Intensität des stehenden Wellenfeldes des Si(111)-Reflexes bei 8 keV für verschiedene kohärente Positionen	14
3.3	Definition von Einfallswinkel θ und Detektionswinkel α	15
3.4	Stehendes Wellenfeld in einem Mosaikkristall	20
3.5	Sekundärsignal für verschiedene Ausfallswinkel	29
4.1	Zeichnung der am HASYLAB verwendeten Probenumgebung	32
4.2	Schemazeichnung des am HASYLAB verwendeten Meßaufbaus.	34
4.3	Photo der an der Strahlführung BW1 verwendeten Probenumgebung	35
4.4	Photo des an der Strahlführung 9-ID benutzten Diffraktometers	36
4.5	MCA-Spektrum von LaSrMnO_4	37
5.1	Elementarzelle von GaSb	40
5.2	Vergleich der Absorptionseffekte für die GaSb(002)- und (004)-Reflexe.	41
5.3	Sekundärsignal GaSb(002)- und GaSb(004)-Reflex	42
5.4	Simulation des GaSb-Sekundärsignals bei 15 keV	44
5.5	Simulation des Sekundärsignals des GaSb(004)-Reflexes bei 15 keV	45
5.6	Theoretisch berechnete Phase des GaAs(002)-Strukturfaktors.	46
5.7	KXSW-Messung des GaAs(002)-Reflexes bei 10.39 keV	47
5.8	Gemessener und theoretischer Wert für $\text{Re } F_{(002)}$ von GaAs	48
5.9	Simulation des GaAs-Sekundärsignals bei unterschiedlichen Energien	49
5.10	$\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, langes Interface	50
5.11	Simulation der Silizium- $\text{K}\alpha$ -Fluoreszenz in der Umgebung des (111)- Reflexes bei 8 keV	51
5.12	KXSW-Messung des Si(111)-Reflexes bei 8 keV an $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$	52
5.13	Elementarzelle von GaSb	53
5.14	KXSW-Messung des $\text{Cu}_3\text{Au}(002)$ -Reflexes	55
5.15	Elementarzelle von Lanthan-Strontium-Manganat	57
5.16	Simulation der Mangan-Fluoreszenz in der Umgebung des $\text{LaSrMnO}_4(110)$ - Reflexes bei 7.05 keV	58
5.17	KXSW-Messung des $\text{LaSrMnO}_4(110)$ -Reflexes bei 7.05 keV, Mn- $\text{K}\alpha$ -Fluoreszenz	60
5.18	KXSW-Messung des $\text{LaSrMnO}_4(110)$ -Reflexes bei 7.05 keV, La- $\text{L}\alpha$ -Fluoreszenz	61
5.19	Simulation der Mangan-Fluoreszenz in der Umgebung des $\text{LaSrMnO}_4(110)$ - Reflexes bei 17 keV	62
5.20	Gemessenes und simuliertes GaSb-Sekundärsignal bei 12.5 keV	64

1. Einleitung

Ein sehr erfolgreich angewandtes Verfahren zur Bestimmung der Position von Fremdatomen in Kristallen ist die Methode der stehenden Röntgenwellenfelder [1]. In der Oberflächenphysik wird diese Methode häufig zur Positionsbestimmung von Adsorbatatomen verwendet [2]. Die Grundlage der Methode ist die Interferenz der einfallenden Welle mit der reflektierten Welle bei Bragg-Reflexion von Röntgenstrahlen. Die Lage der Intensitätsmaxima des so gebildeten stehenden Wellenfeldes kann durch Variation des Einfallswinkels verändert werden. Aufgrund der winkelabhängigen Phasenverschiebung zwischen einfallender Welle und reflektierter Welle werden die Intensitätsmaxima beim Überstreichen eines Bragg-Reflexes in Richtung des zugehörigen reziproken Gittervektors um einen halben Gitterebenenabstand verschoben. Durch das stehende Wellenfeld werden die Atome des Kristalls abhängig vom Einfallswinkel unterschiedlich stark zur Emission *sekundärer Strahlung* angeregt. Durch Messung dieser sekundären Strahlung von Adsorbatatomen oder Dotieratomen kann bei Kenntnis der Phasenverschiebung auf die Position dieser Atome geschlossen werden. Zur genauen Berechnung der Intensität des stehenden Wellenfeldes wird die dynamische Theorie der Röntgenbeugung [3] verwendet. Diese Theorie kann ohne weiteres nur auf perfekte Kristalle angewendet werden, wodurch das Anwendungsgebiet der Methode der stehenden Röntgenwellen stark eingeschränkt wird.

Die Anwendung der Methode der stehenden Röntgenwellen auf nicht perfekte Kristalle erfordert bis heute besondere Verfahren. Eine Möglichkeit ist die Nutzung von Mikrostrahlen (*englisch*: „micro beams“). Dabei wird der einfallende Strahl soweit eingeschränkt, daß nur noch ein kleiner, ausreichend perfekter Bereich der Probe getroffen wird [4]. Ein anderes Verfahren ist die sogenannte Rückstreuungsmethode, bei der die starke Verbreiterung der Bragg-Reflexionskurve bei Bragg-Winkeln nahe 90° ausgenutzt wird, durch die Halbwertsbreiten von bis zu 0.5° erreicht werden können [5]. Ist diese Verbreiterung größer als die durch die Mosaizität des Kristalls verursachte Verbreiterung der Reflexionskurve, kann die Probe wie ein perfekter Kristall behandelt werden [6, 7]. Ist die Halbwertsbreite der Reflexionskurve eines Reflexes nicht groß genug, um die Mosaizität zu kompensieren, kann dieser Reflex nicht zur Messung herangezogen werden. Diese Anforderungen an Bragg-Winkel und Halbwertsbreite führen dazu, daß die für die Messung zur Verfügung stehende Anzahl von Reflexen und der Energiebereich eingeschränkt werden. Es besteht daher großes Interesse an einer Methode, die auf nicht perfekte Kristalle anwendbar ist und bei der die Wahl der Energie und des Reflexes nicht eingeschränkt ist.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer derartigen Methode der stehenden Röntgenwellen, die auf nicht perfekte Kristalle anwendbar ist. Die Röntgenbeugung an nicht perfekten Kristallen wird üblicherweise mit Hilfe der kinematischen Theorie beschrieben [8]. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der kinematischen Theorie ist, daß die Intensität der elastisch gestreuten Welle klein gegenüber der Intensität der einfallenden Welle ist. Dies ist bei großen Abweichungen vom Bragg-Winkel sowohl für perfekte als auch für nicht perfekte Kristalle erfüllt. Aufbauend auf diese Theorie wird in dieser

Arbeit eine theoretische Beschreibung stehender Röntgenwellen in kinematischer Näherung hergeleitet. Hierzu werden zunächst in Kapitel 2 die notwendigen theoretischen Grundlagen beschrieben, und es wird eine auf der kinematischen Näherung basierende Theorie zur Berechnung von an Kristallen gestreuten Wellen unter Berücksichtigung von Nahfeldeffekten entwickelt.

In Kapitel 3 wird zunächst das konventionelle Verfahren der stehenden Röntgenwellen vorgestellt. Danach wird mit Hilfe der in Kapitel 2 hergeleiteten Theorie die Ausbildung des stehenden Wellenfeldes bei großen Abweichungen vom Bragg-Winkel beschrieben und so die Methode der *kinematischen stehenden Röntgenwellen* entwickelt. Im Anschluß wird auf den Einfluß begleitender Effekte und auf die Genauigkeit der Methode eingegangen.

Nach der theoretischen Herleitung wurde die Methode durch Experimente an unterschiedlichen Proben mit bekannter Struktur überprüft. Der Aufbau der Experimente sowie die Vorgehensweise bei der Datenauswertung wird in Kapitel 4 erläutert. In Kapitel 5 werden zunächst die Ergebnisse von Experimenten an perfekten Kristallen diskutiert, die zum Vergleich der kinematischen Methode mit der konventionellen Methode herangezogen werden können. Danach werden die Ergebnisse von Messungen an zwei verschiedenen Mosaikkristallen vorgestellt, deren Kristallqualität eine Anwendung der konventionellen Methode nicht zuließ. Abschließend werden in Kapitel 6 die Resultate dieser Arbeit zusammengefaßt und zukünftige Anwendungsmöglichkeiten diskutiert.

2. Theorie

2.1 Thomson Streuung

2.1.1 Streuung an einem Elektron

Ein einfaches, effektives Modell zur Beschreibung der Streuung elektromagnetischer Wellen an Atomen ist die *Thomson-Streuung*. Dabei geht man davon aus, daß die Elektronen eines Atoms durch das elektrische Feld der einlaufenden, ebenen Welle $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$ zu kleinen Schwingungen um ihre Ruhelage \mathbf{x}_0 angeregt werden. Betrachtet man die Elektronen als klassische Teilchen und nähert man das Potential um die Ruhelage als harmonisches Oszillatorpotential der Stärke ω_0 , so erhält man für ein einzelnes Elektron folgende Bewegungsgleichung:

$$m_e \ddot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}_L - m_e \omega_0^2 (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) - \gamma \dot{\mathbf{x}}. \quad (2.1)$$

Hierbei ist m_e die Elektronenmasse und γ eine Dämpfungskonstante, durch die Dissipationseffekte beschrieben werden. Die von der einlaufenden Welle vermittelte Kraft ist gegeben durch

$$\mathbf{F}_L = -e_0 \mathbf{E}(\mathbf{x}(t), t) = -e_0 \mathbf{E}_0 e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}(t)} \approx -e_0 \mathbf{E}_0 e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_0}, \quad (2.2)$$

wobei e_0 die Elementarladung ist. Der Einfluß des magnetischen Feldes wird hierbei vernachlässigt. Ebenso wird aufgrund der kleinen Amplitude der Schwingung die Abhängigkeit des elektrischen Feldes \mathbf{E} von der Auslenkung $\mathbf{x} - \mathbf{x}_0$ vernachlässigt. Die Lösung der Differentialgleichung (2.1) lautet

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 + \frac{-e_0 \mathbf{E}_0}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\gamma} e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_0}. \quad (2.3)$$

Für das von diesem Elektron bezüglich dessen Ruhelage \mathbf{x}_0 erzeugte Dipolmoment gilt damit

$$\mathbf{p}(t) = -e_0 (\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}_0) = \frac{e_0^2}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\gamma} \mathbf{E}(\mathbf{x}_0, t). \quad (2.4)$$

Dieser oszillierende Dipol strahlt nun wieder eine elektromagnetische Welle ab, die nach Jackson [9] gegeben ist durch

$$\mathbf{E}_p(\mathbf{x}, t) = \underbrace{\frac{k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{p}(t)) \times \mathbf{n}}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{-ikr}}{r}}_{\text{Fernfeld}} + \underbrace{\frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}(t)) - \mathbf{p}(t)}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{-ikr}}_{\text{Nahfeld}}, \quad (2.5)$$

wobei die Abkürzungen $k := \omega/c$, $\mathbf{n} := \mathbf{r}/r$, $r := \|\mathbf{r}\|$ und $\mathbf{r} := \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$ eingeführt werden und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante ist. Befindet man sich in einem großen

Abstand von der Quelle, das heißt $r \gg \lambda := \frac{2\pi}{k}$, so kann das Nahfeld vernachlässigt werden. Setzt man Gleichung (2.4) in Gleichung (2.5) ein, so erhält man

$$\mathbf{E}_p(\mathbf{x}, t) \approx \underbrace{\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}}_{=: r_e} \frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\gamma} (\mathbf{n} \times \mathbf{E}(\mathbf{x}_0, t)) \times \mathbf{n} \frac{e^{-ikr}}{r}. \quad (2.6)$$

Der Vorfaktor r_e hat die Dimension einer Länge und wird als *Thomson-Streulänge* bezeichnet¹. Im Falle von Röntgenstrahlung, deren Energie weit über allen Absorptionskanten der Atome, an denen gestreut wird, liegt, ist $\omega \gg \omega_0$. Somit können in Gleichung (2.6) im Nenner alle Terme außer ω^2 vernachlässigt werden². Es gilt dann

$$\mathbf{E}_p(\mathbf{x}, t) \approx -r_e (\mathbf{n} \times \mathbf{E}_0) \times \mathbf{n} \frac{e^{i\omega t - ikr - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_0}}{r}. \quad (2.7)$$

2.1.2 Streuung an Ladungsverteilungen

Das Ergebnis aus dem vorigen Abschnitt läßt sich leicht auf Elektronenverteilungen verallgemeinern. Hierzu betrachtet man anstatt des Dipolmomentes \mathbf{p} die *Polarisierung* \mathbf{P} , die auch als Dipoldichte interpretiert werden kann. Für den Spezialfall eines einzelnen Elektrons ist

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{p}\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) = \epsilon_0\chi(\mathbf{x})\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \quad (2.8)$$

mit der Polarisierbarkeit

$$\chi(\mathbf{x}) = -\frac{e_0^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0), \quad (2.9)$$

wobei $\delta(\mathbf{x})$ die Dirac-Distribution ist.

Betrachtet man nun anstelle eines einzelnen Elektrons eine Ladungsverteilung mit der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$, erhält man

$$\chi(\mathbf{r}) = -\frac{e_0^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \rho(\mathbf{r}). \quad (2.10)$$

Um die gestreute Welle zu bestimmen, berechnet man zunächst die zu der oszillierenden Polarisierung gehörende Stromdichte

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \epsilon_0 \chi(\mathbf{r}) \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = i\omega \epsilon_0 \chi(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t). \quad (2.11)$$

Hierbei wird ausgenutzt, daß sich das elektrische Feld in der Form $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{i\omega t}$ schreiben läßt. Auf diese Weise lassen sich auch alle anderen Felder und Potentiale ausdrücken [9]. Durch Lösen der Maxwell'schen Gleichungen (siehe Anhang B) läßt sich das zugehörige Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{r})e^{i\omega t}$ berechnen:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} e^{-ik\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d^3 r'. \quad (2.12)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.11) in Gleichung (2.12) ergibt sich

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{i r_e}{\omega} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} e^{-ik\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d^3 r'. \quad (2.13)$$

¹In der Literatur findet man auch die Bezeichnung *klassischer Elektronenradius*.

²Falls diese Näherung nicht durchgeführt werden darf, spricht man von *Rayleigh-Streuung*.

Mit der Definition des Vektorpotentials $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ und der Maxwellschen Gleichung $\nabla \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{J}$ kann man schließlich das elektrische Feld der gestreuten Welle berechnen.

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_P(\mathbf{r}) &= -\frac{i}{\omega} \left(c^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \frac{1}{\epsilon_0} \mathbf{J}(\mathbf{r}) \right) \\ &= -\frac{i}{\omega} c^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \chi(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{r_e}{k^2} \nabla \times \nabla \times \left(\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} e^{-ik\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d^3 r' \right) - \chi(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Der erste Term entspricht dabei der gestreuten Welle, der zweite Term verschwindet außerhalb des Trägers der Ladungsverteilung ρ .

Mit Gleichung (2.14) kann nun die gestreute Welle einer beliebigen Ladungsverteilung berechnet werden. Die Gleichung gilt jedoch nur, solange die Intensität der gestreuten Welle klein gegenüber der einfallenden Welle ist. Der Grund dafür ist, daß in obiger Rechnung keine Mehrfachstreuung berücksichtigt wird. Ebenso wird vernachlässigt, daß die Intensität beim Eindringen in die Probe aus Gründen der Energieerhaltung (Extinktion) abnimmt. Diese Näherung wird als *kinematische Näherung* oder auch als *1. Bornsche Näherung* bezeichnet. Sie ist insbesondere gerechtfertigt, wenn die Streuung an schwach streuenden oder sehr kleinen Objekten betrachtet wird.

2.1.3 Streuung an Kristallen

Unter einem idealen dreidimensionalen Kristall versteht man eine unendlich große Anordnung von Atomen, die Translationssymmetrie in drei linear unabhängige Raumrichtungen aufweist. Ein idealer Kristall kann also durch Angabe einer Elementarzelle und drei linear unabhängiger Vektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 beschrieben werden. Die drei Vektoren definieren dabei ein Punktgitter

$$G = \{n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \mid n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}\}. \quad (2.15)$$

An jedem Punkt dieses Gitters wird eine Elementarzelle eingefügt. Eine Elementarzelle mit dem minimal notwendigen Volumen bezeichnet man dabei als *primitive Elementarzelle*. Die Translationssymmetrie des Punktgitters pflanzt sich auch auf die Elektronendichte fort. Es gilt

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \rho(\mathbf{r}) \quad \forall \mathbf{T} \in G. \quad (2.16)$$

Das bedeutet nun, daß sich ρ als Fourier-Reihe

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.17)$$

schreiben läßt, wobei $V := \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$ das Volumen der Elementarzelle ist. Die Fourier-Koeffizienten $F_{\mathbf{H}}$ sind gegeben durch³

$$F_{\mathbf{H}} = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} d^3 r. \quad (2.18)$$

³Für eine analoge Beschreibung nicht perfekter Kristalle siehe Abschnitt 3.4.1

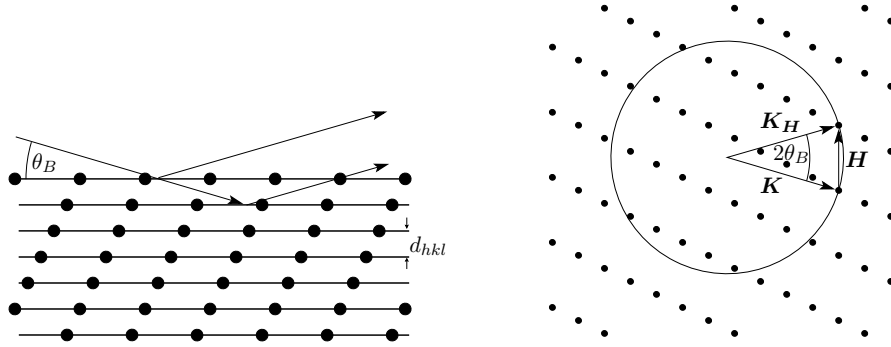


Abbildung 2.1: Bragg-Reflexion an einem zweidimensionalen Gitter: Links ist eine Ebenenschar im Realraum, rechts der dazu gehörige reziproke Raum dargestellt. Die Pfeile im linken Bild symbolisieren die einfallende und die reflektierte Welle. Bragg-Reflexion tritt genau dann auf, wenn die an zwei benachbarten Gitterebenen reflektierten Wellen konstruktiv interferieren. Dies ist der Fall, wenn sich die Wellenvektoren \mathbf{K} und \mathbf{K}_H der einfallenden und der reflektierten Welle um den entsprechenden reziproken Gittervektor \mathbf{H} unterscheiden, so wie es im rechten Bild dargestellt ist.

Der Vektor \mathbf{H} durchläuft das sogenannte *reziproke Gitter* G^* , das mit den reziproken Einheitsvektoren

$$\mathbf{a}_i^* = \pi \sum_{j,k=1}^3 \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \epsilon_{ijk}, \quad (2.19)$$

definiert ist als

$$G^* = \{h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^* \mid h, k, l \in \mathbb{Z}\}. \quad (2.20)$$

Die Werte h, k und l werden als *Millersche Indizes* bezeichnet. Gleichung (2.19) stellt sicher, daß $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$ gilt. Damit entspricht jeder reziproke Gittervektor $\mathbf{H} \in G^*$ einer Schar von Ebenen im Realraum $\{\mathbf{a} \in \mathbb{R}^3 \mid \mathbf{a} \cdot \mathbf{H} = 2\pi m\}$ mit $m \in \mathbb{Z}$. Eine solche Ebenenschar wird mit dem Symbol (hkl) bezeichnet. Der Abstand zweier benachbarter Ebenen voneinander ist gegeben durch $d_{hkl} = 2\pi/\|\mathbf{H}\|$. Das Symbol $[hkl]$ bezeichnet die Richtung senkrecht zu diesen Ebenen.

Bereits durch einfache geometrische Überlegungen (siehe Abbildung 2.1, links) läßt sich die Bedingung für die Reflexion von Röntgenstrahlen an solchen Ebenenscharen – die *Bragg-Reflexion* – bestimmen. Eine einfallende ebene Welle kann nur bei solchen Einfallswinkeln reflektiert werden, bei denen die an den einzelnen Ebenen reflektierten Wellen konstruktiv interferieren. Der Gangunterschied der reflektierten Wellen muß dazu einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entsprechen. Dies führt zur sogenannten *Bragg-Bedingung*:

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = m\lambda \quad \text{mit } m \in \mathbb{N}. \quad (2.21)$$

Berücksichtigt man, daß $\lambda = 2\pi/\|\mathbf{K}\|$ ist, wobei \mathbf{K} der Wellenvektor im Kristall ist, so läßt sich diese Bedingung auch durch Vektoren ausdrücken:

$$\|\mathbf{K} + \mathbf{H}\| = \|\mathbf{K}\|. \quad (2.22)$$

Dies bedeutet, daß für den Wellenvektor \mathbf{K} genau die Reflexe zu den reziproken Gittervektoren \mathbf{H} auftreten, die auf der Kugel um den Punkt $-\mathbf{K}$ mit Radius $\|\mathbf{K}\|$ liegen. Diese Kugel wird als die *Ewald-Kugel* bezeichnet (siehe Abbildung 2.1, rechts).

Zur Berechnung der Amplitude der gestreuten Welle an einem idealen Kristall setzt man Gleichung (2.17) in Gleichung (2.13) ein. Mit $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ erhält man

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{i r_e}{\omega V} \mathbf{E}_0 \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} \frac{e^{-i\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}' - i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}' - ik\|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\|}}{\|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\|} d^3 r' \quad (2.23)$$

$$= -\frac{i r_e}{\omega V} \mathbf{E}_0 \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} e^{-i(\mathbf{K}+\mathbf{H})\cdot\mathbf{r}} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{-i(\mathbf{K}+\mathbf{H})\cdot\mathbf{r}' - ik\|\mathbf{r}'\|}}{\|\mathbf{r}'\|} d^3 r'. \quad (2.24)$$

An dieser Stelle stößt man auf das Problem, daß das obige Integral für $k \in \mathbb{R}$ nicht existiert. In der Realität liegt jedoch immer Absorption vor. Diese wurde bisher vernachlässigt. Außerdem muß für endliche Proben die Integration nur über eine Teilmenge von \mathbb{R}^3 ausgeführt werden. Betrachtet man zunächst eine unendliche Probe mit Absorption, so bekommt k einen Imaginärteil $\text{Im } k < 0$, der dafür sorgt, daß das Integral existiert⁴. Es gilt dann:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{i r_e}{\omega V} \mathbf{E}_0 \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} e^{-i(\mathbf{K}+\mathbf{H})\cdot\mathbf{r}} \frac{4\pi}{\|\mathbf{K} + \mathbf{H}\|^2 - k^2}. \quad (2.25)$$

Mit Gleichung (2.14) und der Abkürzung $\mathbf{K}_{\mathbf{H}} := \mathbf{K} + \mathbf{H}$ ergibt sich das elektrische Feld zu:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_P(\mathbf{r}) &= -\frac{r_e}{k^2 V} \nabla \times \nabla \times \left(\mathbf{E}_0 \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{K}_{\mathbf{H}}\cdot\mathbf{r}} \frac{4\pi}{\|\mathbf{K}_{\mathbf{H}}\|^2 - k^2} \right) - \chi(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{4\pi r_e}{k^2 V} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} \left(\frac{\mathbf{K}_{\mathbf{H}} (\mathbf{K}_{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{E}_0) - \mathbf{E}_0 \|\mathbf{K}_{\mathbf{H}}\|^2}{\|\mathbf{K}_{\mathbf{H}}\|^2 - k^2} + \mathbf{E}_0 \right) e^{-i\mathbf{K}_{\mathbf{H}}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \Gamma \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} e^{-i(\mathbf{K}_{\mathbf{H}})\cdot\mathbf{r}} \left((\mathbf{E}_0 - \mathbf{E}_{\perp}) - \frac{k^2 \mathbf{E}_{\perp}}{\|\mathbf{K}_{\mathbf{H}}\|^2 - k^2} \right), \end{aligned} \quad (2.26)$$

mit $\Gamma := \frac{4\pi r_e}{k^2 V}$ und $\mathbf{E}_{\perp} := \mathbf{E}_0 - \mathbf{K}_{\mathbf{H}} (\mathbf{K}_{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{E}_0) / \|\mathbf{K}_{\mathbf{H}}\|^2$. Der Term $\mathbf{E}_0 - \mathbf{E}_{\perp}$ entspricht dabei der Komponente des Feldes, die parallel zur Ausbreitungsrichtung der Welle $\mathbf{K}_{\mathbf{H}}$ ist, und kann meist vernachlässigt werden.

Betrachtet man nun den Grenzwert unendlich kleiner Absorption ($\text{Im } k \rightarrow 0$), und berücksichtigt man, daß in Materie mit dem Brechungsindex n die Beziehung $\|\mathbf{K}\| = n\omega/c = nk$ gilt, so sieht man, daß das elektrische Feld gegen unendlich geht, sobald für einen reziproken Gittervektor \mathbf{H} die *brechungskorrigierte* Bragg-Bedingung

$$n\|\mathbf{K} + \mathbf{H}\| = \|\mathbf{K}\| \quad (2.27)$$

erfüllt ist. Dies bedeutet, daß die gestreute Welle bei genau erfüllter Bragg-Bedingung auf diese Weise nicht berechnet werden kann. Zur Berechnung der gestreuten Welle ist es nötig, die aufgrund der Energieerhaltung stattfindende Abschwächung der einfallenden Welle mitzuberechnen.

Bei größeren Abweichungen von der Bragg-Bedingung liefert Gleichung (2.26) jedoch ausreichend gute Ergebnisse. Nimmt man an, daß Gleichung (2.27) nur für einen Vektor \mathbf{H}' annähernd erfüllt wird, so wird die Summe in Gleichung (2.26) von den

⁴siehe Anhang A

Termen $\mathbf{H} = 0$ und $\mathbf{H} = \mathbf{H}'$ dominiert und alle anderen Summanden können vernachlässigt werden. Ist $\Delta\theta$ die Abweichung vom brechungskorrigierten Bragg-Winkel, so kann der Nenner in Gleichung (2.26) genähert werden durch

$$\|\mathbf{K}_{\mathbf{H}'}\|^2 - k^2 \approx -2nk^2\Delta\theta \sin 2\theta_B, \quad (2.28)$$

wobei θ_B der zu \mathbf{H}' gehörende Bragg-Winkel ist. Es gilt

$$\mathbf{E}_P(\mathbf{r}) = \Gamma \left(F_0 e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \frac{\mathbf{E}_0}{1-n^2} + F_{\mathbf{H}'} e^{-i\mathbf{K}_{\mathbf{H}'}\cdot\mathbf{r}} \left(\frac{\mathbf{E}_\perp}{2n\Delta\theta \sin 2\theta_B} + \mathbf{E}_0 - \mathbf{E}_\perp \right) \right). \quad (2.29)$$

Drückt man nun den Brechungsindex durch die mittlere Polarisierbarkeit aus, so gilt $n = \sqrt{1 - \Gamma F_0}$, woraus folgt, daß

$$\mathbf{E}_P(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} + \Gamma F_{\mathbf{H}'} e^{-i\mathbf{K}_{\mathbf{H}'}\cdot\mathbf{r}} \left(\frac{\mathbf{E}_\perp}{2n\Delta\theta \sin 2\theta_B} + \mathbf{E}_0 - \mathbf{E}_\perp \right). \quad (2.30)$$

Das Ergebnis ist die Summe aus der unabgeschwächten einlaufenden Welle $\mathbf{E}_0 e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ und eine in die Richtung $\mathbf{K} + \mathbf{H}'$ reflektierten Welle. Für den Fall, daß \mathbf{E}_0 senkrecht zur Beugungsebene steht, ist $\mathbf{E}_\perp = \mathbf{E}_0$ und die Amplitude der reflektierten Welle ist

$$\mathbf{E}_{\text{refl.}}(\mathbf{r}, \Delta\theta) = \mathbf{E}_0 \frac{\Gamma F_{\mathbf{H}'}}{2\Delta\theta \sin 2\theta_B} e^{-i\mathbf{K}_{\mathbf{H}'}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.31)$$

wobei die im Röntgenbereich gültige Näherung $n \approx 1$ ausgenutzt wird. Für den Fall $\Delta\theta = 0$ wird dieser Ausdruck unendlich groß. Das liegt daran, daß dieser Ansatz nur gilt, wenn die Amplitude der reflektierten Welle klein gegenüber der Amplitude der einfallenden Welle ist. Dies ist für große Abweichungen vom Bragg-Winkel der Fall.

Ein Vorteil der kinematischen Näherung ist, daß sehr leicht endlich große und beliebig geformte Kristalle beschrieben werden können, indem in Gleichung (2.23) nur über eine Teilmenge von \mathbb{R}^3 integriert wird. Weiterhin können auf diese Weise Einflüsse von Unordnung untersucht werden, indem man in Gleichung (2.23) eine andere Ladungsdichte einsetzt. Diese Effekte werden in Abschnitt 3.3 genauer beschrieben.

2.2 Dynamische Theorie der Röntgenbeugung

Zur korrekten Beschreibung der gestreute Welle im Bragg-Reflex muß eine andere Vorgehensweise gewählt werden. Eine Möglichkeit hierfür ist die *dynamische Theorie der Röntgenbeugung*, die bereits von Ewald [10], von Laue [3] und Pinsker [11] beschrieben wurde. Diese Theorie wurde bisher fast ausschließlich zur Beschreibung stehender Röntgenwellen benutzt und soll hier kurz geschildert werden. Eine zusammenfassende Darstellung findet man auch in dem Artikel von Batterman und Cole [1].

Anstatt die Maxwell'schen Gleichungen mit Hilfe Greenscher Funktionen zu lösen, geht man von einem *Ewald-Bloch-Wellen-Ansatz*

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{H} \in G^*} \mathbf{E}_{\mathbf{H}} e^{-i(\mathbf{K}_0 + \mathbf{H})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.32)$$

aus. Diesen setzt man in die Maxwell'schen Gleichungen für ein Medium mit periodischer Polarisierbarkeit $\chi(\mathbf{r}) = -\Gamma \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}}$ ein. Man bekommt so zunächst ein unendlich großes Gleichungssystem für die Fourier-Koeffizienten $\mathbf{E}_{\mathbf{H}}$:

$$\left((1 - \Gamma F_0)k^2 - \mathbf{K}_{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{K}_{\mathbf{H}} \right) \mathbf{E}_{\mathbf{H}} + (\mathbf{K}_{\mathbf{H}} \cdot \mathbf{E}_{\mathbf{H}}) \mathbf{K}_{\mathbf{H}} - k^2 \Gamma \sum_{\mathbf{H}' \neq \mathbf{H}} F_{\mathbf{H}-\mathbf{H}'} \mathbf{E}_{\mathbf{H}'} = 0 \quad \forall \mathbf{H} \in G^* \quad (2.33)$$

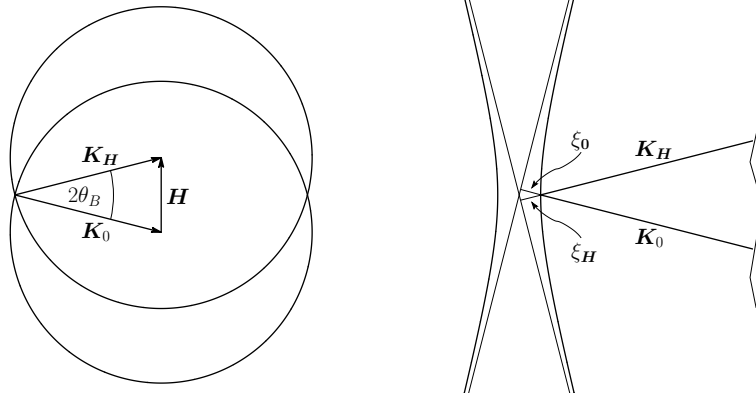


Abbildung 2.2: Schnitt durch die Dispersionsfläche des Silizium(111)-Reflexes bei 8 keV. Die Dispersionsfläche ist rotationssymmetrisch um die durch \mathbf{H} beschriebene Achse. Links ist die gesamte Dispersionsfläche dargestellt. Das rechte Bild zeigt eine 10^3 -fache Ausschnittsvergrößerung um den Fußpunkt der Vektoren \mathbf{K}_0 und \mathbf{K}_H . Der Abstand des Fußpunktes von den Asymptoten der Dispersionsfläche ist durch die Parameter ξ_0 und ξ_H gegeben.

Hierbei ist $k := \omega/c$ und es wird die Abkürzung $\mathbf{K}_H := \mathbf{K}_0 + \mathbf{H}$ benutzt. Dieses Gleichungssystem vereinfacht sich, da die meisten Koeffizienten vernachlässigbar klein sind. Betrachtet man nur zwei Koeffizienten E_0 und E_H , so erhält man den sogenannten *Zweistrahlfall*. Betrachtet man nun die Fälle, in denen das elektrische Feld entweder senkrecht zur Beugungsebene steht (σ -Polarisation) oder in der Beugungsebene liegt (π -Polarisation), so erhält man das Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} k^2(1 - \Gamma F_0) - \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{K}_0 & -k^2 \Gamma p F_{-H} \\ -k^2 \Gamma p F_H & k^2(1 - \Gamma F_0) - \mathbf{K}_H \cdot \mathbf{K}_H \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0 \\ E_H \end{pmatrix} = 0, \quad (2.34)$$

wobei p bei σ -Polarisation den Wert 1 und bei π -Polarisation den Wert $\cos 2\theta$ annimmt, und 2θ der Streuwinkel ist. Dieses Gleichungssystem hat nur dann von Null verschiedene Lösungen, wenn seine Determinante gleich Null ist. Das heißt, wenn

$$(k^2(1 - \Gamma F_0) - \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{K}_0)(k^2(1 - \Gamma F_0) - \mathbf{K}_H \cdot \mathbf{K}_H) = k^4 \Gamma^2 p^2 F_H F_{-H} \quad (2.35)$$

gilt. Dies liefert nun eine Bedingung dafür, welche Vektoren \mathbf{K}_0 bei gegebenem k erlaubt sind. Die Lösungsmenge stellt eine Fläche im reziproken Raum dar. Ein Schnitt entlang \mathbf{H} durch eine solche *Dispersionsfläche* wird in Abbildung 2.2 gezeigt. Durch Einsetzen von \mathbf{K}_0 in Gleichung (2.34) kann man das Verhältnis der zugehörigen Amplituden des elektrischen Feldes von einfallender und reflektierter Welle berechnen:

$$\frac{E_H}{E_0} = \frac{k^2(1 - \Gamma F_0) - \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{K}_0}{k^2 p \Gamma F_{-H}} = \frac{k^2 p \Gamma F_H}{k^2(1 - \Gamma F_0) - \mathbf{K}_H \cdot \mathbf{K}_H}. \quad (2.36)$$

Von hauptsächlichem Interesse ist nun der Bereich der Bragg-Reflexion, in welchem $\|\mathbf{K}_0\| \approx \|\mathbf{K}_H\|$ gilt. In diesem Bereich, der in Abbildung 2.2 rechts dargestellt ist, läßt sich die Dispersionsfläche als Hyperbel beschreiben, indem man die Parameter

$$\xi_0 := \sqrt{\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{K}_0} - k\sqrt{1 - \Gamma F_0} \quad (2.37)$$

$$\xi_H := \sqrt{\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{K}_H} - k\sqrt{1 - \Gamma F_0} \quad (2.38)$$

einführt. Unter Berücksichtigung, daß $\xi_0, \xi_H \ll k$ ist, wird damit Gleichung (2.35) zu

$$\xi_0 \xi_H = \frac{1}{4} k^2 \Gamma^2 p^2 F_H F_{-H} \quad (2.39)$$

und Gleichung (2.36) zu

$$\frac{E_H}{E_0} = -\frac{2\xi_0}{kp\Gamma F_{-H}} = -\frac{kp\Gamma F_H}{2\xi_H} = \sqrt{\frac{\xi_0 F_H}{\xi_H F_{-H}}}. \quad (2.40)$$

Als nächstes muß bestimmt werden, wie ξ_0 vom Einfallswinkel beziehungsweise von der Abweichung vom Bragg-Winkel $\Delta\theta$ abhängt. Hierfür muß auch die Orientierung der Oberfläche des Kristalls berücksichtigt werden. Ist \mathbf{k} der Wellenvektor der einfallenden Welle außerhalb des Kristalls, so darf sich \mathbf{K}_0 aufgrund der Randbedingungen nur um einen Vektor, der parallel zur Oberflächennormalen \mathbf{n} ist, von \mathbf{k} unterscheiden. Führt man die Bezeichnungen $\gamma_0 := \frac{1}{k} \mathbf{k} \cdot \mathbf{n}$, $\gamma_H := \frac{1}{k} (\mathbf{k} + \mathbf{H}) \cdot \mathbf{n}$ und den sogenannten Symmetriefaktor $b := \gamma_0 / \gamma_H$ ein, so erhält man aus der Randbedingung und Gleichung (2.39)

$$\xi_0 = \frac{1}{2} k \Gamma |p| \sqrt{|b|} \sqrt{F_H F_{-H}} \left(\eta \pm \sqrt{\eta^2 + \frac{b}{|b|}} \right) \quad (2.41)$$

$$\xi_H = \frac{1}{2} k \Gamma |p| \frac{1}{\sqrt{|b|}} \sqrt{F_H F_{-H}} \left(\eta \pm \sqrt{\eta^2 + \frac{b}{|b|}} \right)^{-1}, \quad (2.42)$$

wobei die Winkelabhängigkeit durch den Winkelparameter

$$\eta := \frac{b \Delta\theta \sin 2\theta_B + \frac{1}{2} \Gamma F_0 (1-b)}{\Gamma |p| \sqrt{|b|} F_H F_{-H}} \quad (2.43)$$

ausgedrückt wird. Setzt man dies in Gleichung (2.40) ein, so erhält man

$$\frac{E_H}{E_0} = -\frac{|p|}{p} \sqrt{|b|} \frac{\sqrt{F_H F_{-H}}}{F_{-H}} \left(\eta \pm \sqrt{\eta^2 + \frac{b}{|b|}} \right). \quad (2.44)$$

Hierbei steht ein positives Vorzeichen für den linken Ast der Hyperbel (s. Abbildung 2.2), den sogenannten α -Ast, und ein negatives für den rechten, sogenannten β -Ast. So erhält man für jeden Einfallswinkel zwei Lösungen für \mathbf{K}_0 und \mathbf{K}_H , die zwei Punkten auf der Dispersionsfläche entsprechen. Diese Punkte werden als *Anregungspunkte* bezeichnet.

Man unterscheidet zwei Fälle: Verläßt die reflektierte Welle den Kristall durch dieselbe Oberfläche, durch die die einfallende Welle in ihn eindringt, so spricht man vom *Bragg-Fall*. Es gilt dann $b < 0$ und im symmetrischen Bragg-Fall, das heißt bei gleichen Einfalls- und Ausfallswinkel, gilt $b = -1$. Verläßt die reflektierte Welle den Kristall durch eine andere Oberfläche, so spricht man vom *Laue-Fall* und es gilt $b > 0$.

In dieser Arbeit wird hauptsächlich der Bragg-Fall betrachtet. Im Gegensatz zum Laue-Fall, bei dem beide Lösungen physikalisch sinnvoll sind, ist beim Bragg-Fall für unendlich dicke Proben immer nur eine Lösung erlaubt. Das Vorzeichen in Gleichung (2.44) ist also eindeutig bestimmt: Für $\text{Re } \eta < 0$ muß das positive Vorzeichen, für $\text{Re } \eta > 0$ das negative gewählt werden. Auf diese Weise ist die Reflektivität stetig und immer kleiner als Eins. Es ergibt sich also

$$\frac{E_H}{E_0} = -\frac{|p|}{p} \sqrt{|b|} \frac{\sqrt{F_H F_{-H}}}{F_{-H}} \left(\eta - \text{sign}(\text{Re } \eta) \sqrt{\eta^2 - 1} \right). \quad (2.45)$$

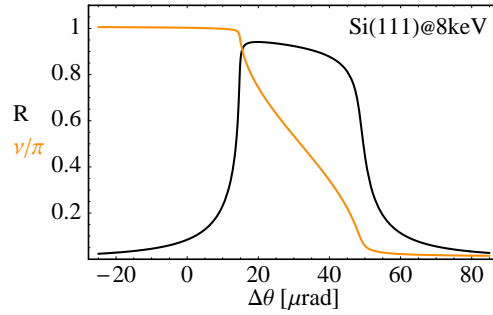


Abbildung 2.3: Reflektivität und Phase des Silizium(111)-Reflexes bei 8 keV

Dieses Verhältnis ist eine komplexe Zahl, die man meist, in Betrag und Phase zerlegt, darstellt als

$$\frac{E_{\mathbf{H}}}{E_0} = \sqrt{R} e^{i\nu} \quad \text{mit } R, \nu \in \mathbb{R}. \quad (2.46)$$

Dabei ist R das Verhältnis der Intensitäten von einlaufender und reflektierter Welle und ν die Phasenverschiebung zwischen beiden Wellen. Der Verlauf von R und ν in Abhängigkeit von $\Delta\theta$ ist beispielhaft in Abbildung 2.3 gezeigt. Es ist zu beachten, daß ν von der Wahl des Ursprungs der Elementarzelle abhängt. Der Ursprung wird meist so gewählt, daß für $\Delta\theta \gg 0$ die Phasenverschiebung ν gegen Null geht. Diese Bedingung definiert die sogenannte *Beugungsebene*.

2.3 Näherung der dynamischen Theorie für große Winkel

Um das Ergebnis des Abschnittes 2.1.3 mit der dynamischen Theorie zu vergleichen, führt man eine Näherung von (2.45) für große Winkel $\Delta\theta$ durch. Hierfür definiert man einen neuen Parameter $x := 1/\eta$. Für große Abweichungen vom Bragg-Winkel ist $|x| \ll 1$, und Gleichung (2.45) kann als Taylor-Polynom erster Ordnung in x genähert werden. Es gilt

$$\frac{E_{\mathbf{H}}}{E_0} = -\frac{|p|}{p} \sqrt{|b|} \frac{\sqrt{F_{\mathbf{H}}F_{-\mathbf{H}}}}{F_{-\mathbf{H}}} \left(\frac{1}{x} - \text{sign}(\text{Re } x) \sqrt{\frac{1}{x^2} - 1} \right) \quad (2.47)$$

$$= -\frac{|p|}{p} \sqrt{|b|} \frac{\sqrt{F_{\mathbf{H}}F_{-\mathbf{H}}}}{F_{-\mathbf{H}}} \frac{1 - \sqrt{1 - x^2}}{x} \quad (2.48)$$

$$\approx -\frac{|p|}{p} \sqrt{|b|} \frac{\sqrt{F_{\mathbf{H}}F_{-\mathbf{H}}}}{F_{-\mathbf{H}}} \frac{x}{2}. \quad (2.49)$$

Setzt man nun wieder $x = 1/\eta$ ein, so erhält man

$$\frac{E_{\mathbf{H}}}{E_0} = -\frac{|p|}{p} \sqrt{|b|} \frac{\sqrt{F_{\mathbf{H}}F_{-\mathbf{H}}}}{F_{-\mathbf{H}}} \frac{1}{2\eta}, \quad (2.50)$$

was sich mit der Definition von η aus Gleichung (2.43) vereinfachen lässt zu

$$\frac{E_{\mathbf{H}}}{E_0} = -\frac{|p|}{p} \sqrt{|b|} \frac{\sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{-\mathbf{H}}}}{F_{-\mathbf{H}}} \frac{\Gamma |p| \sqrt{|b| F_{\mathbf{H}} F_{-\mathbf{H}}}}{2b \Delta \theta \sin 2\theta_B + \Gamma F_0 (1-b)} \quad (2.51)$$

$$= -\frac{|p|}{p} |b| F_{\mathbf{H}} \frac{\Gamma |p|}{2b \Delta \theta \sin 2\theta_B + \Gamma F_0 (1-b)} \quad (2.52)$$

$$= \frac{p \Gamma F_{\mathbf{H}}}{2 \Delta \theta \sin 2\theta_B + \Gamma F_0 \frac{1-b}{b}}. \quad (2.53)$$

Zerlegt man $F_0 = F'_0 + iF''_0$ in Real- und Imaginärteil, und definiert

$$\Delta \theta' := \Delta \theta + \Gamma F'_0 (1-b) / (2b \sin 2\theta_B), \quad (2.54)$$

so ergibt sich

$$\frac{E_{\mathbf{H}}}{E_0} = \frac{p \Gamma F_{\mathbf{H}}}{2 \Delta \theta' \sin 2\theta_B + i \Gamma F''_0 \frac{1-b}{b}}. \quad (2.55)$$

Abgesehen vom Imaginärteil im Nenner, der von der Absorption herrührt, ist dies das gleiche Ergebnis, wie es in Gleichung (2.31) aus der kinematischen Theorie hergeleitet wurde.

3. Stehende Röntgenwellen

Bereits aus der klassischen Mechanik ist es bekannt, daß eine stehende Welle immer dann auftritt, wenn zwei Wellen gleicher Frequenz und unterschiedlicher Ausbreitungsrichtung sich kohärent überlagern. Haben beide Wellen die gleiche Amplitude und ist ihre Ausbreitungsrichtung entgegengesetzt, so erhält man eine reine stehende Welle, ansonsten eine Mischung aus stehender und laufender Welle. Im Röntgenbereich kann man dies zum Beispiel bei Totalreflexion [12] oder Bragg-Reflexion [2] im Überlappbereich von einlaufender und reflektierter Welle beobachten (siehe Abbildung 3.1).

In diesem Kapitel soll die Ausbildung stehender Röntgenwellen bei Bragg-Reflexion und ihre Anwendung zur Untersuchung von Oberflächen beschrieben werden. Hierfür wird zunächst für ideale Kristalle die dynamische Theorie verwendet und später für nicht perfekte Kristalle die kinematische Näherung. Abschließend wird die Genauigkeit der Methode diskutiert und auf begleitende Effekte eingegangen.

3.1 Stehende Röntgenwellen in idealen Kristallen

Bei Bragg-Reflexion an einem idealen Kristall läßt sich das elektrische Feld mit Hilfe der im vorigen Kapitel beschriebenen dynamischen Theorie beschreiben. Für σ -Polarisation gilt nach Gleichung (2.32) und Gleichung (2.46)

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \left(e^{i\omega t - i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}} + \sqrt{R} e^{i\nu} e^{i\omega t - i\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{r}} \right). \tag{3.1}$$

Im Überlappbereich von einfallender und reflektierter Welle bildet sich ein stehendes Wellenfeld, dessen Intensität an der Oberfläche¹ durch

$$I(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \cdot \overline{\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)} = \|\mathbf{E}_0\|^2 \left(1 + 2\sqrt{R} \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r} - \nu) + R \right) \tag{3.2}$$

¹Der Imaginärteil von \mathbf{K}_0 kann hier vernachlässigt werden.

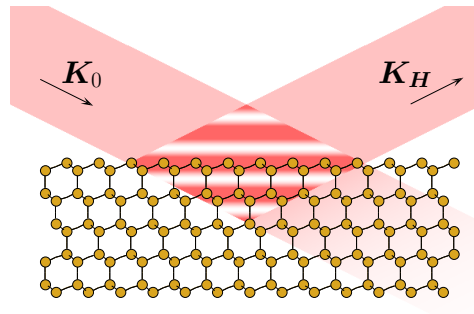


Abbildung 3.1: Stehendes Wellenfeld des Silizium(111)-Reflexes

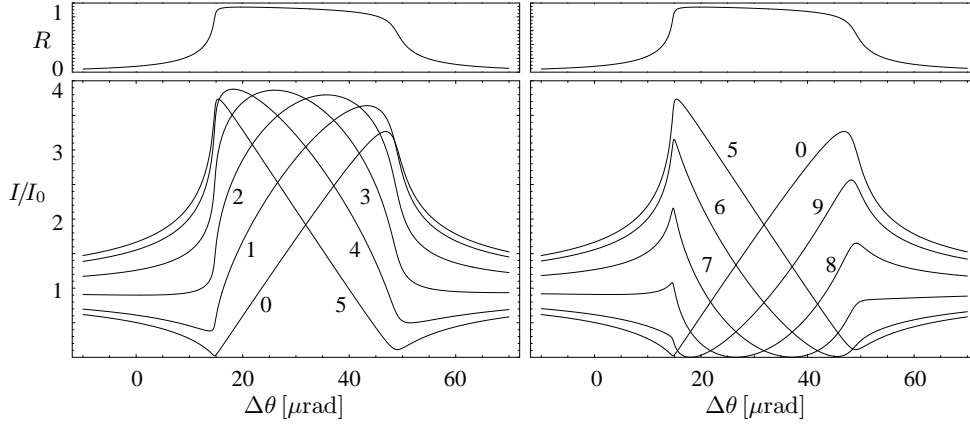


Abbildung 3.2: Reflektivität R und normierte Intensität des stehenden Wellenfeldes des Silizium(111)-Reflexes bei 8 keV für verschiedene kohärente Positionen $\Phi_c = \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}/2\pi$, $f_c = 1$ (Einpositionsmodell) in Abhängigkeit von der Abweichung vom Bragg-Winkel $\Delta\theta$. Die Kurven sind jeweils mit dem Wert von $\Phi_c/10$ markiert.

gegeben ist. Diese Intensität hängt nur noch von der Projektion von \mathbf{r} auf den reziproken Gittervektor \mathbf{H} und über R und ν von $\Delta\theta$ ab. Die Phasenverschiebung ν bestimmt dabei die Position der Maxima des stehenden Wellenfeldes, welche bei $\Delta\theta < 0$ zunächst zwischen den Beugungsebenen liegt und sich beim Überschreiten des Reflexes auf die Beugungsebenen verschiebt. In Abbildung 3.2 wird beispielhaft die Abhängigkeit der Intensität von $\Delta\theta$ für verschiedene kohärente Positionen $\Phi_c = \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}/2\pi$ dargestellt.

Die elektromagnetische Energie des stehenden Wellenfeldes kann von den Atomen des Kristallgitters absorbiert werden. Die Absorption eines Atoms ist dabei proportional zur Intensität am Ort des Atoms, und ist somit abhängig von $\Delta\theta$. Durch Messung sekundärer Effekte, die proportional zur Absorption sind, wie zum Beispiel die Emission von Photoelektronen, Auger-Elektronen oder Röntgenfluoreszenz, erhält man ein Signal, das proportional zur Intensität $I(\mathbf{r}, \Delta\theta)$ am Ort des absorbierenden Atoms ist. Bei bekanntem $\|\mathbf{E}_0\|^2 =: I_0$ lässt sich so die Intensität des stehenden Wellenfeldes messen.

Umgekehrt kann dieser Effekt auch verwendet werden, um die Position von Atomen relativ zur Beugungsebene zu bestimmen, indem man das gemessene Sekundärsignal mit den theoretischen Kurven (siehe Abbildung 3.2) vergleicht. Mit Hilfe dieses Verfahrens, das als Methode der stehenden Röntgenwellen (*englisch*: „X-ray standing waves“, XSW) bezeichnet wird, lassen sich die Positionen von gering konzentrierten Dotieratomen in einem Kristall oder Adsorbatatomen an der Oberfläche eines Kristalls bestimmen. Da die Energie von Photoelektronen, Auger-Elektronen und Fluoreszenzphotonen charakteristisch für jedes Element ist, lassen sich gleichzeitig die Positionen verschiedener Elemente bestimmen. Befinden sich mehrere gleiche Atome an verschiedenen Positionen, so ist das gemessene Sekundärsignal die Summe der Signale der einzelnen Atome. Für Adsorbatatome gilt:

$$Y(\Delta\theta) \propto \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left(1 + 2\sqrt{R} \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j - \nu) + R \right) \quad (3.3)$$

$$= 1 + 2\sqrt{R} f_c \cos(2\pi\Phi_c - \nu) + R, \quad (3.4)$$

wobei die Parameter f_c und Φ_c als *kohärente Fraktion* und *kohärente Position* bezeichnet werden und über die Gleichung

$$f_c e^{2\pi i \Phi_c} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.5)$$

definiert sind. Sie können somit als Betrag und Phase der Fourier-Komponente der atomaren Verteilungsfunktion der betrachteten *Detektoratome* interpretiert werden.

Für eine reale Probe ist der Wert der kohärenten Fraktion f_c gewöhnlich kleiner als der nach Gleichung (3.5) erwartete Wert. Dies liegt daran, daß sich meist nur ein Anteil C der Dotier- bzw. Adsorbatatome geordnet an den Positionen \mathbf{r}_j befindet und ein anderer Teil – der sogenannte *inkohärente Anteil* – ungeordnet, statistisch verteilt ist. Der Substratkristall wird dabei allerdings immer noch als Idealkristall angenommen. Desweiteren können zum Beispiel durch thermische Vibrationen die Atompositionen um die Positionen \mathbf{r}_j streuen. Dieser Effekt wird durch den *Debye-Waller-Faktor* $D_{\mathbf{H}}$ beschrieben, auf den genauer in Abschnitt 3.4.1 eingegangen wird. Es gilt allgemein:

$$f_c e^{2\pi i \Phi_c} = \frac{CD_{\mathbf{H}}}{n} \sum_{j=1}^n e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (3.6)$$

Um die Positionen \mathbf{r}_j zu ermitteln, müssen die Parameter f_c und Φ_c für mehrere reziproke Gittervektoren bekannt sein, da in Gleichung (3.6) lediglich die Projektion $\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j$ eingeht. Im Einpositionsmodell ($n = 1$) ist es ausreichend, wenn f_c und Φ_c für drei linear unabhängige reziproke Gittervektoren bekannt sind. Werden zusätzlich noch Reflexe höherer Ordnung gemessen, so läßt sich gleichzeitig der Debye-Waller-Faktor bestimmen [13]. Im allgemeinen Fall müssen $3n$ Reflexe vermessen werden. Die Parameter werden dabei durch Anpassen der Theoriefunktion aus Gleichung (3.4) an die Meßdaten durch Minimierung der Fehlerquadrate ermittelt. Eine solche Auswertung ist jedoch nur für wenige Positionen ($n \leq 3$) praktikabel. Bei einer größeren Zahl von Positionen werden meist zusätzliche Annahmen verwendet oder Symmetrien ausgenutzt, um die Zahl der nötigen Reflexe zu reduzieren. Eine andere Möglichkeit ist es, XSW-Messungen zu benutzen, um Vergleiche mit theoretischen Modellrechnungen durchzuführen [14, 15].

Bei der Untersuchung von Dotieratomen im Volumen des Kristalls muß in Gleichung (3.4) die Absorption des gesamten Kristalls und die Extinktion berücksichtigt werden. Das Sekundärsignal wird von zwei Effekten beeinflusst: Zum einen wird die einfallende Welle je nach Abweichung vom Bragg-Winkel $\Delta\theta$ unterschiedlich stark abgeschwächt, so daß man eine winkelabhängige Eindringtiefe erhält. Zum anderen wird auch die betrachtete sekundäre Strahlung absorbiert, so daß das Sekundärsignal nur

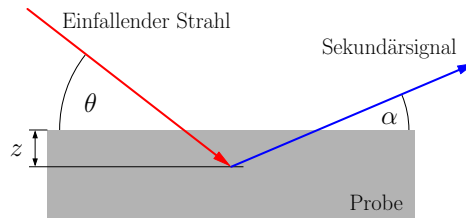


Abbildung 3.3: Skizze zur Definition von Einfallswinkel θ , Detektionswinkel α der sekundären Strahlung und Abstand zur Probenoberfläche z .

bis zu einer gewissen Ausdringtiefe detektiert werden kann. Diese Ausdringtiefe hängt aus geometrischen Gründen vom Detektionswinkel α ab (siehe Abbildung 3.3). Um nun das gesamte Sekundärsignal zu berechnen, muß über z integriert werden. Man erhält

$$Y(\Delta\theta) \propto z_{\text{eff}} \left(1 + 2\sqrt{R}f_c \cos(2\pi\Phi_c - \nu) + R \right) \quad (3.7)$$

mit der *effektiven Dicke*

$$z_{\text{eff}} = \int_0^\infty \frac{e^{-\mu(\theta)\frac{z}{\sin\theta} - \mu_2\frac{z}{\sin\alpha}}}{\sin\theta} dz = \left(\mu(\theta) + \mu_2 \frac{\sin\theta}{\sin\alpha} \right)^{-1}, \quad (3.8)$$

wobei z die Koordinate senkrecht zur Oberfläche, $\theta = \theta_B + \Delta\theta$ der Einfallswinkel, $\mu(\theta)$ der Abschwächungskoeffizient der einfallenden Welle und μ_2 der Absorptionskoeffizient der sekundären Strahlung ist. Die Abschwächung der einfallenden Welle setzt sich zusammen aus Absorptions- und Extinktionseffekten und ist durch die dynamische Theorie [1] gegeben als

$$\mu(\Delta\theta) = \mu_0 - 2 \operatorname{Im} \xi_0(\Delta\theta) = k\Gamma \operatorname{Im} F_0 - k\Gamma \operatorname{Im} \sqrt{|b|} \sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{-\mathbf{H}}} \left(\eta \pm \sqrt{\eta^2 - 1} \right). \quad (3.9)$$

Die Winkelabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten μ_2 vom Ausfallswinkel α kann dabei vernachlässigt werden, solange der Detektor nicht in der Nähe einer Kossel- oder einer Kikuchi-Linie [8, Kapitel 8] steht.

An Gleichung (3.8) erkennt man, daß die winkelabhängigen Effekte vernachlässigt werden können, wenn das Sekundärsignal im streifenden Ausfall ($\alpha \approx 0$) gemessen wird oder wenn $\mu_2 \gg \mu(\theta)$ ist, was zum Beispiel bei Photoelektronen oder Auger-Elektronen der Fall ist. In diesen Fällen wird nur das Signal der oberflächennahen Schichten gemessen.

3.2 Stehende Wellen in kinematischer Näherung

In Abbildung 3.2 sieht man bereits, daß die Strukturinformation, die in der Sekundärsignalkurve enthalten ist, nicht nur in deren Zentralbereich um das Bragg-Maximum, der üblicherweise für XSW benutzt wird, sondern auch in den Flanken bei großen Abweichungen vom Bragg-Winkel enthalten ist. Betrachtet man in Abbildung 3.2 den Bereich mit $\Delta\theta < 5 \mu\text{rad}$ beziehungsweise $\Delta\theta > 60 \mu\text{rad}$, so sieht man deutlich, daß sich die Kurven der unterschiedlichen kohärenten Positionen in Amplitude und Vorzeichen unterscheiden. Die Flanken können mit Hilfe der kinematischen Näherung beschrieben werden. Für die Intensität an der Oberfläche gilt dann für σ -Polarisation

$$I(\mathbf{r}) = \|\mathbf{E}_0\|^2 \left(1 + 2 \operatorname{Re} \left(\frac{E_{\mathbf{H}}}{E_0} \right) + \underbrace{\left| \frac{E_{\mathbf{H}}}{E_0} \right|^2}_{\approx 0} \right), \quad (3.10)$$

wobei der letzte, quadratische Term für große Abweichungen vom Bragg-Winkel vernachlässigt werden kann. Nach Einsetzen von Gleichung (2.55) erhält man

$$I(\mathbf{r}) = \|\mathbf{E}_0\|^2 \left(1 + \operatorname{Re} \frac{\Gamma F_{\mathbf{H}}}{\Delta\theta' \sin 2\theta_B + i\Gamma F_0'' \frac{1-b}{b}} \right). \quad (3.11)$$

Daraus folgt

$$\frac{I(\mathbf{r})}{\|\mathbf{E}_0\|^2} = 1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \times \left(\frac{\Delta\theta' \operatorname{Re}(F_{\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}})}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} + \frac{\delta \operatorname{Im}(F_{\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}})}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} \right), \quad (3.12)$$

mit dem Parameter

$$\delta := \Gamma F_0'' \frac{1-b}{2b \sin 2\theta_B} = \frac{\mu_0}{k} \frac{1-b}{2b \sin 2\theta_B}. \quad (3.13)$$

Dabei kann in Gleichung (3.12) der zweite Term in der Klammer bei großen Abweichungen vom Bragg-Winkel und kleiner Absorption μ_0 vernachlässigt werden, solange $\Delta\theta' \gg \delta$ ist². Damit gilt für das Sekundärsignal

$$Y(\Delta\theta) \propto z_{\text{eff}}(\theta) \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_c \frac{\Delta\theta'}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} \right), \quad (3.14)$$

wobei die Abhängigkeit von der Position der Fluoreszenzatom durch den dimensionslosen Parameter

$$\Upsilon_c = |F_{\mathbf{H}}| f_c \cos(2\pi\Phi_c - \arg F_{\mathbf{H}}) \quad (3.15)$$

ausgedrückt wird. Dabei bezeichnet $\arg F_{\mathbf{H}}$ die Phase des Strukturfaktors. Für die Untersuchung von Oberflächen kann $z_{\text{eff}}(\theta) = 1$ gesetzt werden. Für Signale aus dem Volumen des Kristalls ist z_{eff} durch Gleichung (3.8) gegeben. Da für große Abweichungen vom Bragg-Winkel die reflektierte Intensität klein ist, können hier die Extinktionseffekte vernachlässigt werden. Die Abschwächungskonstante $\mu(\theta)$ aus Gleichung (3.9) wird also von Absorptionseffekten dominiert. Führt man analog zu Abschnitt 2.3 eine Näherung für große Winkel durch, so erhält man

$$\begin{aligned} \mu(\theta) &\approx \mu_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{2 \operatorname{Im} F_0 \sin 2\theta_B} \operatorname{Im} \left(\frac{F_{\mathbf{H}} F_{-\mathbf{H}}}{\Delta\theta' + i\delta} \right) \right) \\ &\approx \mu_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{2 \sin 2\theta_B} \frac{\operatorname{Im}(F_{\mathbf{H}} F_{-\mathbf{H}})}{\operatorname{Im} F_0} \frac{\Delta\theta'}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} \right), \end{aligned} \quad (3.16)$$

womit sich die effektive Dicke zu

$$z_{\text{eff}}(\theta) \approx \frac{1}{\mu_0} \left(1 + \frac{\Gamma}{2 \sin 2\theta_B} \frac{\operatorname{Im}(F_{\mathbf{H}} F_{-\mathbf{H}})}{\operatorname{Im} F_0} \frac{\Delta\theta'}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} + \frac{\mu_2 \sin \theta}{\mu_0 \sin \alpha} \right)^{-1} \quad (3.17)$$

ergibt.

Mit Hilfe der Gleichungen (3.14) und (3.15) sieht man, daß in kinematischer Näherung aus einer gemessenen Sekundärsignalkurve zunächst nur der Parameter Υ_c bestimmt werden kann. Um die Parameter f_c und Φ_c zu ermitteln, muß Υ_c für zwei verschiedene Energien gemessen werden. Verändert man die Energie der einfallenden Strahlung, so ändert sich auch die Phase des Strukturfaktors $\arg F_{\mathbf{H}}$. Man erhält dann ein einfaches Gleichungssystem, aus dem f_c und Φ_c berechnet werden kann. Hierauf wird ausführlich in Abschnitt 3.5 eingegangen.

²Diese Näherung kann unter anderem bei resonanter Streuung und in direkter Nähe von Absorptionskanten nicht angewendet werden.

3.3 Nicht perfekte Kristalle

In diesem Abschnitt wird die Ausbildung von stehenden Wellen in nicht perfekten Kristallen beschrieben. Dabei werden, wie auch im restlichen Teil dieser Arbeit, ausschließlich große Abweichungen vom Bragg-Winkel betrachtet. Es gilt daher in guter Näherung $\Delta\theta' \approx \Delta\theta$. Aus diesem Grund wird ab hier nur noch die Bezeichnung $\Delta\theta$ für die Abweichung vom Bragg-Maximum anstelle von $\Delta\theta'$ verwendet.

Zur Beschreibung eines nicht perfekten Kristalls wird das Modell des *ideal nicht perfekten* Kristalls [16] benutzt. Hierunter versteht man einen Kristall, der aus vielen kleinen Kristalliten aufgebaut ist, die gegeneinander verkippt sind. Man spricht daher auch von einem *Mosaikkristall*. Die einzelnen Kristallite werden dabei als so klein angenommen, daß Extinktionseffekte in den einzelnen Kristalliten – die sogenannte primäre Extinktion – vernachlässigt werden können und die kinematische Näherung angewendet werden kann. Die von einem Kristallit gestreute Welle kann dann mit Gleichung (2.14) berechnet werden. Eine einlaufende Welle kann mehrere Kristallite durchlaufen und bei unterschiedlichen Einfallswinkeln von verschiedenen Kristalliten reflektiert werden. Ist der Unterschied in der Orientierung dieser Kristallite kleiner als die Breite der Reflexionskurve, so muß berücksichtigt werden, daß ein Teil der Intensität der einfallenden Welle vom ersten Kristallit reflektiert wird, bevor sie den nächsten Kristallit erreicht. Dieser Effekt wird als *sekundäre Extinktion* bezeichnet. Im Falle des ideal nicht perfekten Kristalls wird angenommen, daß die Fehlorientierung übereinanderliegender Kristallite so groß ist, daß auch die sekundäre Extinktion vernachlässigt werden kann. Die Reflexionskurve eines solchen ideal nicht perfekten Kristalls läßt sich als Faltung der Reflexionskurve eines Kristallits mit der Mosaizitätsverteilungsfunktion (*englisch*: „mosaic spread function“), die ein Maß für die Häufigkeit einer bestimmten Winkelabweichung angibt, beschreiben. Dieses Modell eignet sich unter anderem sehr gut um die Reflektivität von pyrolytischem Graphit zu beschreiben [17].

In einem realen Mosaikkristall kann immer eine Komponente existieren, die mit Hilfe der dynamischen Theorie beschrieben werden muß. Daher müssen Extinktionskorrekturen angewendet werden. Eine genaue Beschreibung der Reflexionskurve im Bereich des Bragg-Maximums ist daher sehr aufwendig [18]. Bei größeren Abweichungen vom Bragg-Winkel, das heißt bei kleiner Reflektivität, können jedoch sowohl primäre als auch sekundäre Extinktion vernachlässigt werden [8]. Die Reflexionskurve für einen dicken Mosaikkristall kann in diesem Bereich als Faltung der mit Hilfe von Gleichung (2.31) berechneten Intensität mit der Mosaizitätsverteilung $W(\Delta\theta)$ beschrieben werden:

$$I(\Delta\theta) = W(\Delta\theta) * \left(\mathbf{E}(\mathbf{r}, \Delta\theta) \cdot \overline{\mathbf{E}(\mathbf{r}, \Delta\theta)} \right) = \frac{I_0 \Gamma^2 |F_{\mathbf{H}}|^2}{4 \sin^2 2\theta_B} W(\Delta\theta) * \left(\frac{1}{\Delta\theta^2} \right). \quad (3.18)$$

Hierbei wird davon ausgegangen, daß der Abstand der Kristallite, deren Bragg-Bedingung beim gleichen Einfallswinkel erfüllt ist, größer als die Kohärenzlänge der einfallenden Welle ist, so daß die Intensitäten addiert werden müssen. Die reflektierte Welle jedes Kristallits kann jedoch noch mit der einfallenden Welle interferieren, so daß sich an jedem Kristallit ein stehendes Wellenfeld bildet, welches mit der kinematischen Näherung beschrieben werden kann. Werden von diesem Feld Atome angeregt, erhält man von jedem Kristallit ein Sekundärsignal, welches sich im Detektor überlagert. Bei der Berechnung dieses Sekundärsignals werden zwei Fälle getrennt betrachtet: Zuerst wird das Signal von Adsorbatsystemen bzw. Oberflächen beschrieben, bevor auf das Signal aus dem Volumen eingegangen wird.

3.3.1 Oberflächen

Wie schon in Abschnitt 3.1 und 3.2 dargestellt wurde, wird die Beschreibung des Sekundärsignals von der Oberfläche eines Kristalls dadurch erleichtert, daß keine Absorptionseffekte berücksichtigt werden müssen. Jedes Adsorbatatom befindet sich im stehenden Wellenfeld eines Kristallits, und emittiert je nach Fehlorientierung dieses Kristallits ein entsprechend auf der Winkelskala verschobenes Sekundärsignal. Das gemessene Sekundärsignal $Y(\Delta\theta)$ ist nun die Überlagerung aller dieser gegeneinander verschobenen Signale und läßt sich demnach als Faltung der Mosaizitätsverteilung mit dem Sekundärsignal aus Gleichung (3.14) mit $z_{\text{eff}}(\theta) = 1$ schreiben:

$$Y(\Delta\theta) \propto 1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_c W(\Delta\theta) * \left(\frac{\Delta\theta}{\Delta\theta^2 + \delta^2} \right). \quad (3.19)$$

Nimmt man eine Lorentz-förmige Mosaizitätsverteilung³ mit Halbwertsbreite $2w$

$$W(\Delta\theta) = \frac{1}{\pi} \frac{w}{\Delta\theta^2 + w^2} \quad (3.20)$$

an, so vereinfacht sich die Proportionalität (3.19) zu

$$Y(\Delta\theta) \propto 1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_c \left(\frac{\Delta\theta}{\Delta\theta^2 + (\delta + w)^2} \right). \quad (3.21)$$

Im Gegensatz zu dem Sekundärsignal in der Nähe des Bragg-Maximums, das im Falle eines ideal nicht perfekten Kristalls stark verschmiert wird, ändert sich die Form des Signals in den Flanken nicht. Es wird lediglich der Parameter δ um w vergrößert. Ist nun w groß gegenüber der Breite des Reflexes, so läßt sich w direkt aus der Breite der Reflexionskurve bestimmen. Für Abweichungen $\Delta\theta \gg \delta + w$ erhält man

$$Y(\Delta\theta) \propto 1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_c \frac{1}{\Delta\theta}. \quad (3.22)$$

3.3.2 Volumen

Das Sekundärsignal von Atomen aus dem Volumen des Kristalls, zum Beispiel von Dotieratomen oder von Atomen des Kristallgitters selbst, kann ähnlich wie das Signal der Oberfläche berechnet werden. Zusätzlich muß jedoch sowohl die Absorption der einlaufenden Welle als auch die Absorption des Sekundärsignals berücksichtigt werden. Da auch hier nur große Abweichungen vom Bragg-Winkel betrachtet werden, können Extinktionseffekte vernachlässigt werden. Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt wurde, hängt die Absorption der einfallenden Welle von $\Delta\theta$ und damit auch von der Fehlorientierung der Kristallite ab. Um dies zu berücksichtigen, kann man eine mittlere Absorption betrachten. Diese ist gegeben als Faltung der Mosaizitätsverteilung mit dem Abschwächungskoeffizienten $\mu(\Delta\theta)$. Damit erhält man für die effektive Dicke

$$z_{\text{eff}}(\Delta\theta) \approx \frac{1}{\mu_0} \left(1 + \frac{\Gamma}{2 \sin 2\theta_B} \frac{\text{Im } F_{\mathbf{H}} F_{-\mathbf{H}}}{\text{Im } F_0} W(\Delta\theta) * \left(\frac{\Delta\theta}{\Delta\theta^2 + \delta^2} \right) + \frac{\mu_2 \sin \theta}{\mu_0 \sin \alpha} \right)^{-1}. \quad (3.23)$$

³Ein solches Modell eignet sich zum Beispiel gut zur Beschreibung von Lanthan-Strontium-Manganat [19].

Ein weiterer Effekt, der berücksichtigt werden muß, ist, daß sich ein Atom gleichzeitig im stehenden Wellenfeld mehrerer Kristallite befinden kann. Dies trifft insbesondere für die Atome am Rand eines Kristallits zu. Die Kristallite sind nicht nur gegeneinander verkippt, sondern können auch verschoben sein, wie es in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Dadurch hat ein Atom, das sich im Wellenfeld zweier Kristallite befindet, bezüglich dieser Kristallite unterschiedliche kohärente Positionen. Da die Verschiebung von benachbarten Kristalliten zufällig ist, bewirkt dieser Effekt eine Reduktion der kohärenten Fraktion f_c und damit auch eine Reduktion von Υ_c . Außerdem wird die kohärente Fraktion dadurch reduziert, daß sich zwischen den Kristalliten ungeordnete Atome befinden. Dies wird man auch später (siehe Abschnitt 5.3) bei den Experimenten an nicht perfekten Kristallen beobachten.

Das gemessene Sekundärsignal läßt sich wieder als Faltung beschreiben:

$$Y(\Delta\theta) \propto z_{\text{eff}}(\Delta\theta) \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_c W(\Delta\theta) * \left(\frac{\Delta\theta}{\Delta\theta^2 + \delta^2} \right) \right). \quad (3.24)$$

Nimmt man wieder eine Lorentz-förmige Mosaizitätsverteilung an, so erhält man für $\Delta\theta \gg \delta + w$ analog zu dem Ergebnis für Oberflächen

$$Y(\Delta\theta) \propto \frac{1}{\mu_0} \frac{1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_c \frac{1}{\Delta\theta}}{1 + \frac{\Gamma}{2 \sin 2\theta_B} \frac{\text{Im}(F_{\mathbf{H}} F_{-\mathbf{H}})}{\text{Im} F_0} \frac{1}{\Delta\theta} + \frac{\mu_2 \sin \theta}{\mu_0 \sin \alpha}}. \quad (3.25)$$

Für den üblichen Anwendungsbereich von XSW, in dem die Position von Dotieratomen in einem Kristall mit bekannter Struktur untersucht werden [20], können für die Strukturparameter und Absorptionskoeffizienten die Werte des undotierten Kristalls eingesetzt werden. Daher ist Υ_c die einzige Unbekannte in Gleichung (3.25). Zu beachten

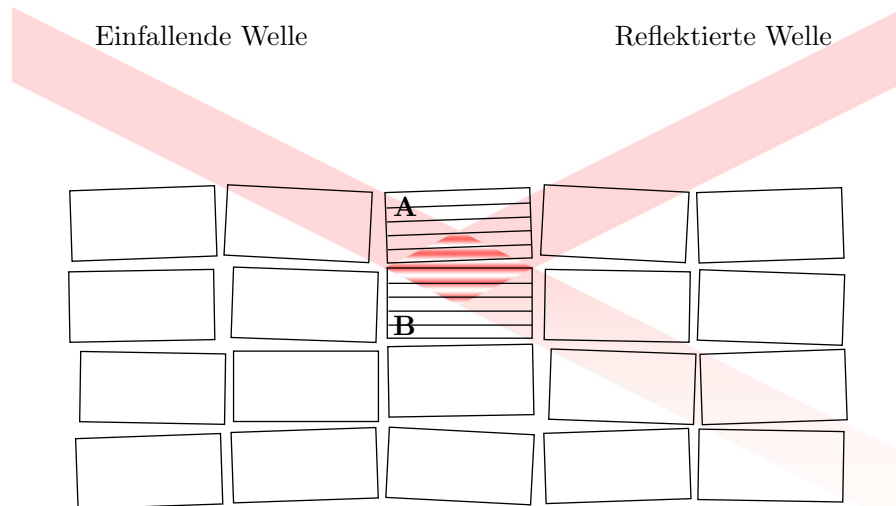


Abbildung 3.4: Modell eines ideal nicht perfekten Kristalls mit stehendem Wellenfeld eines Kristallits. Das stehende Wellenfeld wird von dem mit B bezeichneten Kristallit erzeugt und regt sowohl die Atome dieses Kristallits als auch die des mit A bezeichneten Kristallits an. Die Atome des Kristallits A haben aber bezüglich dieses stehenden Wellenfeldes eine andere kohärente Position als die Atome des Kristallits B. Dies wird durch die eingezeichneten Gitterebenen verdeutlicht.

ist, daß hier Υ_c aufgrund der Mosaizität reduziert ist, was für Oberflächen nicht der Fall ist. Diese Reduktion ist jedoch für alle untersuchten Atomsorten, die in das Kristallgitter eingebaut sind, gleich. Man kann sie ermitteln, indem man Υ_c für eine Atomsorte mißt, deren Position bekannt ist. Bei Untersuchungen von Dotieratomen kann dies durch die gleichzeitige Messung der Fluoreszenz des Substrats erfolgen. Dieses Verfahren läßt sich nicht auf Fremdatome anwenden, die sich vorwiegend an den Grenzen der Kristallite ansammeln.

3.4 Begleitende Effekte

In den vorigen Abschnitten hat man gesehen, daß sich die Ausbildung von stehenden Röntgenwellen mit Hilfe der kinematischen Näherung beschreiben läßt, wenn große Abweichungen vom Bragg-Winkel betrachtet werden. Dieser Winkelbereich wird normalerweise zur Messung von Effekten wie diffuse Streuung oder *crystal truncation rods* (CTR) benutzt. In diesem Abschnitt wird untersucht, ob und inwiefern diese Effekte die Ausbildung des stehenden Wellenfelds beeinflussen und wie dieser Einfluß bei einer XSW-Messung berücksichtigt werden muß. Es wird gezeigt, daß die thermische diffuse Streuung und die diffuse Streuung an nicht korrelierten Defekten keinen Einfluß auf die XSW-Ergebnisse haben. Dasselbe gilt auch für CTR-Effekte in nicht perfekten Kristallen.

3.4.1 Diffuse Streuung

Von diffuser Streuung spricht man, wenn der Impulsübertrag an den Kristall nicht einem reziproken Gittervektor entspricht. Dies tritt auf, wenn die Atome des Kristalls aufgrund von Gitterschwingungen (Phononen) oder Defekten von den idealen Gitterpositionen abweichen. Diese Fälle werden als *thermische diffuse Streuung* (TDS) und *diffuse Streuung an Defekten* bezeichnet. Im Folgenden wird die diffuse Streuung an einem Kristall, dessen Atome um kleine Auslenkungen \mathbf{u}_n von ihren idealen Positionen \mathbf{R}_n abweichen, beschrieben. Dabei wird insbesondere auf die Bildung von stehenden Wellen eingegangen. Für eine ausführliche Beschreibung sei auf die Bücher von Krivoglaz [21, 22] verwiesen.

Die Elektronendichte eines gestörten Kristalls kann nicht mehr wie in Gleichung (2.17) als Fourier-Reihe geschrieben werden. Statt dessen muß zum Fourier-Integral übergegangen werden:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} F(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3q \quad \text{mit} \quad F(\mathbf{q}) = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3r. \quad (3.26)$$

$F(\mathbf{q})$ läßt sich als Summe über alle Atome im Kristall schreiben, und vereinfacht sich dann zu

$$F(\mathbf{q}) = \sum_n f_n(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_n + \mathbf{u}_n)}, \quad (3.27)$$

wobei $f_n(\mathbf{q})$ der Atomformfaktor des n -ten Atoms ist⁴. Führt man anstatt des Index n die Indizes s und γ ein, wobei die Elementarzellen mit s und die Atome in der Elementarzelle mit γ durchnummeriert werden, so erhält man

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{\gamma} f_{\gamma}(\mathbf{q}) \sum_s e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}_{s,\gamma} + \mathbf{u}_{s,\gamma})}. \quad (3.28)$$

⁴Im Falle eines idealen Kristalls reduziert sich dies zu $F(\mathbf{q}) = (2\pi)^3/V \sum_{\mathbf{H} \in G^*} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{H}) F_{\mathbf{H}}$

Die Intensität der mit dem Impulsübertrag q gestreuten Welle ist dann proportional zu $\langle F(\mathbf{q})\overline{F(\mathbf{q})} \rangle$, wobei die spitzen Klammern eine Mittelung über alle möglichen Konfigurationen von \mathbf{u}_n bedeuten. Analog dazu gilt für das stehende Wellenfeld, das sich durch Überlagerung der einlaufenden und der mit Impulsübertrag q gestreuten Welle ausbildet, nach Gleichung (3.15)

$$\begin{aligned} \Upsilon_c &= \frac{V}{(2\pi)^3} \langle \text{Re}(F(\mathbf{q}) f_c e^{-2\pi i \Phi_c}) \rangle \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \text{Re} \left(f_c e^{-2\pi i \Phi_c} \sum_{\gamma} f_{\gamma}(\mathbf{q}) \sum_s e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{s,\gamma}} \langle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{s,\gamma}} \rangle \right). \end{aligned} \quad (3.29)$$

Bei dieser Umformung wird angenommen, daß die Positionen der Detektoratome, von denen f_c und Φ_c abhängen, keinen Schwankungen unterworfen sind und daher nicht von s abhängen. Der Term $f_c e^{-2\pi i \Phi_c}$ darf deshalb aus der Mittelung herausgezogen werden. Nimmt man an, daß die Auslenkungen u_n normalverteilt sind, und diese Verteilung unabhängig von der Elementarzelle ist und den Erwartungswert Null hat, so kann man den Mittelwert mit Hilfe des *Baker-Hausdorff-Theorems* vereinfachen und aus der inneren Summe ausklammern:

$$\Upsilon_c = \frac{V}{(2\pi)^3} \text{Re} \left(f_c e^{-2\pi i \Phi_c} \sum_{\gamma} f_{\gamma}(\mathbf{q}) e^{\frac{1}{2} \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{\gamma})^2 \rangle} \sum_s e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{s,\gamma}} \right). \quad (3.30)$$

Die Summe über s ist jetzt nur dann von Null verschieden, wenn \mathbf{q} ein reziproker Gittervektor ist. Für eine XSW-Messung sind daher nur die Impulsüberträge $\mathbf{q} = \mathbf{H}$ mit $\mathbf{H} \in G^*$ relevant. In diesem Fall ist

$$\Upsilon_c = \text{Re} \left(f_c e^{-2\pi i \Phi_c} \sum_{\gamma} f_{\gamma}(\mathbf{H}) e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{R}_{\gamma}} \underbrace{e^{\frac{1}{2} \langle (\mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_{\gamma})^2 \rangle}}_{=: D_{\gamma, \mathbf{H}}} \right), \quad (3.31)$$

wobei $D_{\mathbf{H}}$ der *Debye-Waller-Faktor* ist. Die obige Beschreibung ist sowohl für Streuung an Defekten als auch an Gitterschwingungen gültig. Man unterscheidet je nach Mechanismus zwischen dem statischen und dem thermischen Debye-Waller-Faktor. Gleichung (3.31) entspricht Gleichung (3.15) mit einem um die Debye-Waller-Faktoren korrigierten Strukturfaktor.

Weichen die Positionen der Detektoratome ebenfalls um kleine Auslenkungen $\mathbf{u}'_{s',\gamma'}$ von ihren Idealpositionen $\mathbf{R}'_{s',\gamma'}$ ab, so berechnet sich das Sekundärsignal mit f_c und Φ_c aus Gleichung (3.5) zu

$$\begin{aligned} \Upsilon_c &= \frac{V}{(2\pi)^3} \text{Re} \left(\left\langle \frac{1}{N} \sum_{\gamma', s'} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}'_{s',\gamma'} + \mathbf{u}'_{s',\gamma'})} \sum_{\gamma} f_{\gamma}(\mathbf{q}) \sum_s e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{s,\gamma}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{s,\gamma}} \right\rangle \right) \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \text{Re} \left(\sum_{\gamma, \gamma'} f_{\gamma}(\mathbf{q}) \frac{1}{N} \sum_{s, s'} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{s,\gamma} - \mathbf{R}'_{s',\gamma'})} \langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}_{s,\gamma} - \mathbf{u}'_{s',\gamma'})} \rangle \right). \end{aligned} \quad (3.32)$$

Nimmt man auch hier normalverteilte Auslenkungen an, so läßt sich der Erwartungswert wieder mit dem Baker-Hausdorff-Theorem zu

$$\langle e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}_{s,\gamma} - \mathbf{u}'_{s',\gamma'})} \rangle = e^{\frac{1}{2} \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{s,\gamma} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}'_{s',\gamma'})^2 \rangle} \quad (3.33)$$

$$= e^{\frac{1}{2} \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{s,\gamma})^2 \rangle} e^{\frac{1}{2} \langle (\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}'_{s',\gamma'})^2 \rangle} e^{-\langle \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{s,\gamma} \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}'_{s',\gamma'} \rangle} \quad (3.34)$$

umformen. Dabei ist der letzte Faktor eins, wenn die Auslenkungen $u_{s,\gamma}$ und $u'_{s',\gamma'}$ nicht korreliert sind. Dies ist der Fall, wenn eine geringe Defektdichte betrachtet wird. Dann ergibt sich

$$\Upsilon_c = \operatorname{Re} \left(\frac{1}{n} \sum_{\gamma'=1}^n D'_{\gamma',\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{H}\cdot\mathbf{R}'_{\gamma'}} \sum_{\gamma} f_{\gamma}(\mathbf{H}) D_{\gamma,\mathbf{H}} e^{i\mathbf{H}\cdot\mathbf{R}_{\gamma}} \right). \quad (3.35)$$

Da es sich bei den Detektoratomen um Atome der gleichen Atomsorte handelt, kann der Debye-Waller-Faktor dieser Atome oft als unabhängig von der Position in der Elementarzelle angenommen werden. In diesem Fall gilt $D'_{\gamma',\mathbf{H}} = D'_{\mathbf{H}}$ und man erhält

$$\Upsilon_c = \operatorname{Re} \left(f_c D'_{\mathbf{H}} e^{-2\pi i\Phi_c} \sum_{\gamma} f_{\gamma}(\mathbf{H}) D_{\gamma,\mathbf{H}} e^{i\mathbf{H}\cdot\mathbf{R}_{\gamma}} \right). \quad (3.36)$$

Falls die Korrelation der Auslenkungen nicht vernachlässigt werden darf, erhält man einen zusätzlichen Term, der proportional zu $\exp(-\langle \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_{s,\gamma} \mathbf{q} \cdot \mathbf{u}'_{s',\gamma'} \rangle) - 1$ ist. Eine solche Korrelation muß insbesondere zur Beschreibung von TDS berücksichtigt werden, da hier die Auslenkungen durch Gitterschwingungen gegeben sind. Da allerdings die thermische Streuung immer von Erzeugung oder Vernichtung von Phononen begleitet wird, ist dieser Streumechanismus inelastisch. Die gestreute Welle hat somit eine andere Frequenz als die einfallende Welle, und es kann sich kein stehendes Wellenfeld ausbilden.

Die diffuse Streuung wirkt sich auf das stehende Wellenfeld also nur durch Erniedrigung von f_c durch den Debye-Waller-Faktor aus. Die Form der Sekundärsignalkurve wird auch bei großen Abweichungen vom Bragg-Winkel nicht durch die diffuse Streuung verändert. Zusätzliche stehende Wellen mit Perioden, die keinem Gitterebenenabstand entsprechen, können nur durch diffuse Streuung an Defekten entstehen, bei denen eine Korrelation der Auslenkungen vorliegt. Dies soll in dieser Arbeit jedoch vernachlässigt werden.

Ein anderer Effekt, der in diesem Zusammenhang erwähnt werden sollte, ist die Streuung des stehenden Wellenfeldes an Gitterschwingungen. Dieser Effekt wurde in früheren Arbeiten [23, 24] zur Messung der Phononen-Eigenvektoren verwendet. Für die Ausbildung der stehenden Welle bei großem $\Delta\theta$ spielt er jedoch keine Rolle.

3.4.2 Crystal Truncation Rods

Ein weiterer Faktor, der dazu beiträgt, daß der Impulsübertrag von den reziproken Gittervektoren abweichen kann, ist die endliche Größe einer realen Probe. Betrachtet man zunächst einen halbumendlichen Kristall, so liegt die volle Translationssymmetrie nur noch parallel zur Oberfläche vor. Senkrecht zur Oberfläche ist nur noch eine abgebrochene Translationssymmetrie vorhanden. Der Impulsübertrag kann daher in Richtung der Oberflächennormalen vom reziproken Gitter abweichen. Die so in einer Richtung verbreiterten und in den anderen Richtungen scharfen Reflexe werden als *Stangen* bezeichnet. Da diese dadurch erzeugt werden, daß der Kristall „abgeschnitten“ ist, spricht man von *crystal truncation rods* (CTR) [25]. In einem idealen Kristall mit einer perfekten Oberfläche, das heißt bei einem abrupten Übergang vom Kristall ins Vakuum, ist die Reflektivität entlang einer solchen Stange proportional zu $1/\Delta q^2$, wobei Δq die Abweichung vom reziproken Gittervektor ist [25]. Für eine nicht perfekte Oberfläche hängt die Reflektivität stark von der Struktur der Oberfläche, wie zum

Beispiel der Oberflächenrauigkeit, ab [26]. Daher kann die Vermessung von CTR zur Untersuchung von Oberflächen verwendet werden.

In diesem Abschnitt wird das stehende Wellenfeld berechnet, das sich aufgrund von CTR an einer nicht perfekten Oberfläche ausbildet. Analog zu [26] wird die Ladungsdichte folgendermaßen beschrieben:

$$\rho(\mathbf{r}) = \chi_S(\mathbf{r}) \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{H}). \quad (3.37)$$

Dabei ist die Funktion $\chi_S(\mathbf{r})$ so definiert, daß sie innerhalb des Probenvolumens S den Wert eins und außerhalb den Wert Null annimmt. Die Störungen an der Oberfläche werden durch die Funktion $f(\mathbf{r}, \mathbf{H})$ beschrieben, die für einen perfekten Kristall konstant gleich eins ist. Berücksichtigt man, daß die Atomlagen an der Oberfläche von ihrer Idealposition um $u(r_z)$ abweichen und einen unterschiedlichen Debye-Waller-Faktor $e^{-W(r_z)}$ haben, erhält man

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{H}) = e^{-W(r_z) + i\mathbf{H}\cdot u(r_z)}, \quad (3.38)$$

wobei die Komponenten von \mathbf{r} mit r_x , r_y und r_z bezeichnet werden und die z -Achse in Richtung der Oberflächennormale zeigt. Setzt man dies in Gleichung (2.13) ein, so ergibt sich

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{ir_e}{\omega} \mathbf{E}_0 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}' - ik\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d^3r' \quad (3.39)$$

$$= -\frac{ir_e}{\omega V} \mathbf{E}_0 \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} \int_S e^{-i\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}' - i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}'} f(r'_z, \mathbf{H}) \frac{e^{-ik\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|}}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d^3r'. \quad (3.40)$$

Nutzt man aus, daß die Kugelwelle als

$$\frac{e^{-ikr}}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{q^2 - k^2 + i\epsilon} d^3q \quad (3.41)$$

geschrieben werden kann, dann folgt

$$\begin{aligned} \mathbf{A}(\mathbf{r}) &= -\frac{ik}{4\pi c} \Gamma \mathbf{E}_0 \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} \int_S e^{-i\mathbf{K}_{\mathbf{H}}\cdot\mathbf{r}'} f(r'_z, \mathbf{H}) \frac{1}{2\pi^2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{q^2 - k^2 + i\epsilon} d^3q d^3r' \\ &= -\frac{ik}{8\pi^3 c} \Gamma \mathbf{E}_0 \sum_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{q^2 - k^2 + i\epsilon} \int_S e^{-i(\mathbf{K}_{\mathbf{H}} - \mathbf{q})\cdot\mathbf{r}'} f(r'_z, \mathbf{H}) d^3r' d^3q. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Betrachtet man als Probe eine unendlich große Scheibe der Dicke L , so liefert die Integration über r_x und r_y Dirac-Distributionen. Die Integration im reziproken Raum

über q_x und q_y läßt sich dann sofort durchführen und es ergibt sich

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}(\mathbf{r}) &= -\frac{ik}{2\pi c} \Gamma \mathbf{E}_0 \sum_H F_H \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{q^2 - k^2 + i\epsilon} \delta(K_x + H_x - q_x) \delta(K_y + H_y - q_y) \\
&\quad \int_0^L e^{-i(K_z + H_z - q_z)r'_z} f(r'_z, \mathbf{H}) dr'_z d^3q \\
&= -\frac{ik}{2\pi c} \Gamma \mathbf{E}_0 \sum_H F_H \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}} \frac{e^{-i((K_x + H_x)r_x + (K_y + H_y)y + q_z r_z)}}{(K_x + H_x)^2 + (K_y + H_y)^2 + q_z^2 - k^2 + i\epsilon} \\
&\quad \int_0^L e^{-i(K_z + H_z - q_z)r'_z} f(r'_z, \mathbf{H}) dr'_z dq_z \\
&= -\frac{ik}{2\pi c} \Gamma \mathbf{E}_0 \sum_H F_H e^{-i\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{r}} \int_0^L e^{i(K_z + H_z)(r_z - r'_z)} f(r'_z, \mathbf{H}) \\
&\quad \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}} \underbrace{\frac{e^{-iq_z(r_z - r'_z)}}{q_z^2 + \|\mathbf{K}_H\|^2 - (K_z + H_z)^2 - k^2 + i\epsilon}}_{= 2\pi i \frac{e^{-i\zeta|r_z - r'_z|}}{-2\zeta}} dq_z dr'_z,
\end{aligned}$$

wobei die verbleibende Integration über q_z mit Hilfe des Residuensatzes ausgeführt wird. Dabei führt man die Abkürzungen

$$\zeta = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{\beta^2 + \sqrt{\beta^4 + \epsilon^2}} - i \frac{\epsilon}{\sqrt{\beta^2 + \sqrt{\beta^4 + \epsilon^2}}}$$

und

$$\beta^2 = (K_z + H_z)^2 + k^2 - \|\mathbf{K}_H\|^2 \quad (3.43)$$

ein und erhält so

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}(\mathbf{r}) &= -\frac{ik}{2\pi c} \Gamma \mathbf{E}_0 \sum_H F_H e^{-i\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{r}} \int_0^L e^{i(K_z + H_z)(r_z - r'_z)} f(r'_z, \mathbf{H}) \pi i \frac{e^{-i|\beta|(r_z - r'_z)}}{-|\beta|} dr'_z \\
&= -\frac{k}{2c} \Gamma \mathbf{E}_0 \sum_H \frac{F_H e^{-i\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{r}}}{|\beta|} \left(\int_0^{r_z} f(r'_z, \mathbf{H}) e^{i(K_z + H_z - |\beta|)(r_z - r'_z)} dr'_z \right. \\
&\quad \left. + \int_{r_z}^L f(r'_z, \mathbf{H}) e^{i(K_z + H_z + |\beta|)(r_z - r'_z)} dr'_z \right). \quad (3.44)
\end{aligned}$$

In der Umgebung eines Bragg-Reflexes wird die Summe von einem \mathbf{H} dominiert. Falls dieser Reflex in Bragg-Geometrie ist, gilt $K_z > 0$ und $K_z + H_z < 0$. Dies bedeutet, daß die Exponentialfunktion im ersten Integral schnell oszilliert. Die Periode dieser Oszillationen entspricht im symmetrischen Bragg-Fall ungefähr dem Netzebenenabstand. Da die Funktion f Verschiebungen der Atomlagen und Änderungen des Debye-Waller-Faktors für die einzelnen Atomlagen beschreibt, entspricht die höchste Frequenz, die in f enthalten sein kann, gerade dem doppelten Netzebenenabstand⁵. Aus diesem Grund

⁵Diese Argumentation ist analog zu der Herleitung der kürzesten Wellenlänge eines Phonons.

kann das erste Integral in Gleichung (3.44) vernachlässigt werden. In vielen Fällen kann man sogar annehmen [26], daß sich f so langsam verändert, daß die Ableitung von f vernachlässigbar klein ist. Diese Näherung trifft nicht zu, wenn scharfe innere Grenzflächen vorhanden sind, die jedoch in Mosaikkristallen, wie sie in dieser Arbeit betrachtet werden, nicht auftreten.

Nähert man den Exponenten im zweiten Integral in Gleichung (3.44) durch

$$K_z + H_z + |\beta| \approx -\frac{1}{2} \frac{k^2 - \|\mathbf{K}_H\|^2}{K_z + H_z} \approx -\frac{\Delta\theta k^2 \sin 2\theta_B}{K_z + H_z} \approx -\frac{\Delta\theta k \sin 2\theta_B}{\gamma_H}, \quad (3.45)$$

so erhält man

$$A(\mathbf{r}) \approx \frac{k}{2c} \Gamma \mathbf{E}_0 \frac{F_H e^{-i\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{r}}}{K_z + H_z + \Delta\theta k \sin 2\theta_B / \gamma_H} \int_{r_z}^L f(r'_z, \mathbf{H}) e^{-i \frac{\Delta\theta k \sin 2\theta_B}{\gamma_H} (r_z - r'_z)} dr'_z$$

und nach partieller Integration

$$\begin{aligned} A(\mathbf{r}) &\approx \frac{k}{2c} \Gamma \mathbf{E}_0 \frac{F_H e^{-i\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{r}}}{i \frac{\Delta\theta k \sin 2\theta_B}{\gamma_H} (K_z + H_z + \Delta\theta k \sin 2\theta_B / \gamma_H)} \\ &\quad \left(f(L, \mathbf{H}) e^{-i \frac{\Delta\theta k \sin 2\theta_B}{\gamma_H} (r_z - L)} - f(r_z, \mathbf{H}) - \underbrace{\int_{r_z}^L \frac{\partial f(r'_z, \mathbf{H})}{\partial r'_z} e^{-i \frac{\Delta\theta k \sin 2\theta_B}{\gamma_H} (r_z - r'_z)} dr'_z}_{\approx 0, \text{ da } f \text{ sich nur langsam verändert}} \right) \\ &\approx \frac{ik}{2c} \Gamma \mathbf{E}_0 \frac{F_H e^{-i\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{r}}}{\Delta\theta k^2 \sin 2\theta_B} \left(f(r_z, \mathbf{H}) - f(L, \mathbf{H}) e^{-i \frac{\Delta\theta k \sin 2\theta_B}{\gamma_H} (r_z - L)} \right). \end{aligned} \quad (3.46)$$

Da k immer einen kleinen Imaginärteil besitzt, kann der zweite Term, der die Effekte an der Probenrückseite beschreibt, im Falle einer dicken Probe, das heißt für den Fall, daß L viel größer als die Eindringtiefe ist, vernachlässigt werden. Es gilt dann

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) \approx \frac{i}{ck} \Gamma \mathbf{E}_0 \frac{F_H e^{-i\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{r}}}{\Delta\theta 2 \sin 2\theta_B} f(r_z, \mathbf{H}), \quad (3.47)$$

woraus für das elektrische Feld der reflektierten Welle bei σ -Polarisation folgt

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) \approx \mathbf{E}_0 \Gamma F_H e^{-i\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{r}} \frac{f(r_z, \mathbf{H})}{\Delta\theta 2 \sin 2\theta_B}. \quad (3.48)$$

Damit ist die Intensität des stehenden Wellenfeldes bei Vernachlässigung der quadratischen Terme gegeben durch

$$I(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0^2 \left(1 + \Gamma \operatorname{Re} \frac{F_H e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} f(r_z, \mathbf{H})}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \right). \quad (3.49)$$

Dies bedeutet, daß bei einer sich langsam verändernden Funktion f das stehende Wellenfeld genauso wie in Gleichung (3.12) berechnet werden kann und lediglich der Korrekturfaktor $f(r_z, \mathbf{H})$ hinzukommt. Die Intensität am Ort \mathbf{r} hängt also nur von den Defekten an diesem Ort ab.

Falls sich f so ändert, daß zwar noch das erste Integral in Gleichung (3.44) vernachlässigt werden kann, jedoch das Integral in Gleichung (3.46) nicht vernachlässigt werden darf, dann hängt die Intensität des stehenden Wellenfeldes nur von Defekten ab, die sich tiefer in der Probe befinden. Das Sekundärsignal aus dem Volumen wird daher nicht von der Qualität der Oberfläche beeinflusst.

3.5 Genauigkeit

Nachdem gezeigt wurde, daß sich stehende Röntgenwellenfelder bei großen Abweichungen von der exakten Bragg-Bedingung mit Hilfe der kinematischen Näherung beschreiben lassen, und sich diese Beschreibung auch auf nicht perfekte Kristalle anwenden läßt, wird in diesem Abschnitt untersucht, mit welcher Genauigkeit sich die Methode der *kinematischen stehenden Röntgenwellen* (KXSW) zur Positionsbestimmung von Adsorbat- oder Dotieratomen verwenden läßt.

Der Hauptunterschied zur konventionellen XSW-Methode ist, daß mit KXSW aus einer einzelnen Messung nur der Parameter Υ_c ermittelt werden kann, wohingegen die konventionelle Methode f_c und Φ_c liefert. Selbst für ein Einpositionsmodell, bei dem für einen idealen Kristall $f_c = 1$ angenommen werden kann, reicht die Kenntnis von Υ_c alleine nicht, um die Position zu bestimmen. Da lediglich der Cosinus der Phase in Υ_c eingeht, erhält man immer zwei Lösungen für Φ_c . Außerdem wird in einem nicht perfekten Kristall die kohärente Fraktion durch die in den Abschnitten 3.3 und 3.4 beschriebenen Effekte verringert.

Um f_c und Φ_c zu bestimmen, müssen mindestens zwei Messungen bei unterschiedlichen Energien durchgeführt werden. Bezeichnet man die Strukturfaktoren bei den beiden Energien mit F_1 und F_2 und die zugehörigen Meßwerte mit Υ_{c1} und Υ_{c2} , so erhält man mit Gleichung (3.15) das Gleichungssystem

$$f_c \underbrace{\begin{pmatrix} \operatorname{Re} F_1 & \operatorname{Im} F_1 \\ \operatorname{Re} F_2 & \operatorname{Im} F_2 \end{pmatrix}}_{=: A} \begin{pmatrix} \cos 2\pi\Phi_c \\ \sin 2\pi\Phi_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Upsilon_{c1} \\ \Upsilon_{c2} \end{pmatrix} =: \mathbf{y}, \quad (3.50)$$

dessen Lösung gegeben ist durch

$$f_c = \|A^{-1}\mathbf{y}\| \quad (3.51)$$

$$\Phi_c = \frac{1}{2\pi} \arctan\left(\frac{x_2}{x_1}\right) + \frac{1 - \operatorname{sign} x_1}{4} \quad \text{mit} \quad \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} := A^{-1}\mathbf{y}. \quad (3.52)$$

Voraussetzung für die Existenz dieser Lösung ist, daß $\det A = |F_1 F_2| \sin(\phi_2 - \phi_1) \neq 0$ gilt. Die Phasen der Strukturfaktoren $\phi_j := \arg F_j$ ($j = 1, 2$) müssen sich also unterscheiden.

Die Fehler von f_c und Φ_c können mit Hilfe von Fehlerfortpflanzung berechnet werden. Es gilt

$$\sigma_{f_c} = \frac{\sqrt{\sin^2(2\pi\Phi_c - \phi_2) \sigma_{\Upsilon_{c1}}^2 / |F_1|^2 + \sin^2(2\pi\Phi_c - \phi_1) \sigma_{\Upsilon_{c2}}^2 / |F_2|^2}}{|\sin(\phi_2 - \phi_1)|} \quad (3.53)$$

$$\sigma_{\Phi_c} = \frac{\sqrt{\cos^2(2\pi\Phi_c - \phi_2) \sigma_{\Upsilon_{c1}}^2 / |F_1|^2 + \cos^2(2\pi\Phi_c - \phi_1) \sigma_{\Upsilon_{c2}}^2 / |F_2|^2}}{2\pi f_c |\sin(\phi_2 - \phi_1)|}. \quad (3.54)$$

Die Genauigkeit wird also im wesentlichen von der Phasendifferenz $\phi_2 - \phi_1$ der Strukturfaktoren und der relativen Meßgenauigkeit $\sigma_{\Upsilon_c,rel} := \sigma_{\Upsilon_c} / |F|$ bestimmt. Ist diese für beide Energien gleich, so lassen sich leicht obere Schranken für die Fehler angeben:

$$\begin{aligned} \sigma_{f_c} &< \frac{\sqrt{2} \sigma_{\Upsilon_c,rel}}{|\sin(\phi_2 - \phi_1)|} \\ \sigma_{\Phi_c} &< \frac{\sqrt{2} \sigma_{\Upsilon_c,rel}}{2\pi f_c |\sin(\phi_2 - \phi_1)|}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Zur Verbesserung der Genauigkeit können auch mehr als zwei Messungen durchgeführt werden. In diesem Fall hat die Matrix A mehr Zeilen als Spalten. Man erhält also ein überbestimmtes Gleichungssystem, das mit linearer Ausgleichsrechnung gelöst werden kann, indem anstatt der inversen Matrix die verallgemeinerte inverse Matrix $({}^tAA)^{-1}{}^tA$ verwendet wird.

In dieser Arbeit wird Υ_c durch ein nicht lineares χ^2 -Minimierungsverfahren nach Levenberg und Marquardt [27, 28] bestimmt und für σ_{Υ_c} das halbe Konfidenzintervall für 95% benutzt [29]. Dieses wird umso kleiner, je weniger die einzelnen Meßpunkte einer Sekundärsignalkurve um die Theoriefunktion streuen. Diese Streuung ist wiederum gegeben durch den Fehler der Einzelmessungen. Legt man eine Poisson-Statistik zu Grunde und bezeichnet man die Gesamtzahl der bei $\Delta\theta$ gemessenen sekundären Photonen bzw. Elektronen mit $Y(\Delta\theta)$, so ist dieser Fehler durch die Quadratwurzel $\sqrt{Y(\Delta\theta)}$ gegeben. Das Sekundärsignal von Oberflächen ist nach Gleichung (3.14) eine kleine Abweichung von einem konstanten Untergrund. Aus diesem Grund kann für alle Meßpunkte der gleiche Fehler angenommen werden. Es gilt

$$Y(\Delta\theta) = Y_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_c \frac{1}{\Delta\theta} \right) \pm \sqrt{Y_0}. \quad (3.56)$$

Anstatt der Berechnung des Konfidenzintervalls soll hier mittels Gleichung (3.56) eine Abschätzung für die erforderliche mittlere Zahl Y_0 von sekundären Elektronen oder Photonen durchgeführt werden, die notwendig ist, um eine gewisse Auflösung $\Delta\Upsilon_c$ zu erreichen. Bei einer Winkelabweichung $\Delta\theta$ lassen sich zwei Sekundärsignalkurven gerade dann noch deutlich unterscheiden, wenn ihre Differenz größer als der doppelte Fehler der Einzelmessung ist. Man erhält so die Bedingung

$$Y_0 \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \frac{1}{\Delta\theta} \underbrace{(\Upsilon_{c2} - \Upsilon_{c1})}_{=: \Delta\Upsilon_c} > 2\sqrt{Y_0}. \quad (3.57)$$

Löst man dies nach Y_0 auf, so ergibt sich

$$Y_0 > \frac{4\Delta\theta^2 \sin^2 2\theta_B}{\Delta\Upsilon_c^2 \Gamma^2}. \quad (3.58)$$

Umgekehrt läßt sich so der Fehler σ_{Υ_c} nach oben durch

$$\sigma_{\Upsilon_c} < \frac{2\Delta\theta \sin 2\theta_B}{\sqrt{Y_0} \Gamma} \quad (3.59)$$

abschätzen.

Aufgrund der Tatsache, daß in Gleichung (3.58) die Abweichung vom Bragg-Winkel quadratisch eingeht, wird für eine KXSW-Messung eine deutlich bessere Zählstatistik und damit – bei gleicher Intensität des einfallenden Strahls – mehr Zeit benötigt als für eine konventionelle XSW-Messung. Die KXSW-Methode läßt sich dafür auf nicht perfekte Kristalle anwenden und es ist theoretisch dieselbe Genauigkeit erreichbar.

Der Fehler σ_{Υ_c} ist im Falle von Oberflächen hauptsächlich durch die Zählstatistik bestimmt. Wird das Sekundärsignal aus dem Volumen der Probe betrachtet, so wird die Auswertung dadurch erschwert, daß ein Untergrund vorliegt, der sowohl vom Einfallswinkel als auch vom Ausfallswinkel abhängt. Anders als bei der konventionellen XSW-Methode beeinflusst der Ausfallswinkel nicht die Form des Signals sondern lediglich die Amplitude. Um dies zu verdeutlichen, führt man die Abkürzungen

$$\Upsilon_\mu := \frac{\text{Im}(F_{\mathbf{H}}F_{-\mathbf{H}})}{2 \text{Im} F_0} \quad \text{und} \quad M := \frac{\mu_2 \sin \theta}{\mu_0 \sin \alpha} \quad (3.60)$$

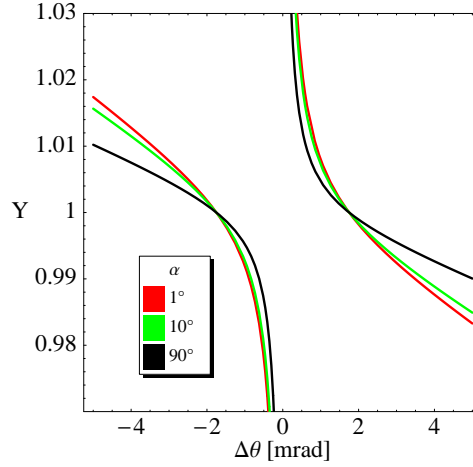


Abbildung 3.5: Silizium-K-Fluoreszenz beim Silizium(111)-Reflex bei 8 keV für verschiedene Ausfallswinkel α normiert auf den mittleren Untergrund $Y_0/(1+M)|_{\theta=\theta_B}$.

ein und formt Gleichung (3.25) folgendermaßen um:

$$Y(\Delta\theta) = Y_0 \frac{1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_c \frac{1}{\Delta\theta}}{1 + M + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_\mu \frac{1}{\Delta\theta}} \quad (3.61)$$

$$= \frac{Y_0}{1+M} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \underbrace{\frac{1}{\Delta\theta + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \frac{\Upsilon_\mu}{1+M}}}_{\ll \Delta\theta} \right). \quad (3.62)$$

Die Amplitude des Signals ist also im Vergleich zu Gleichung (3.56) um $\Upsilon_\mu/(1+M)$ reduziert. Da M vom Einfallswinkel θ abhängt, erhält man einen nicht konstanten Untergrund $Y_0/(1+M)$, aus dem sich theoretisch der Ausfallswinkel ermitteln läßt (siehe Abbildung 3.5). Da allerdings in den meisten Experimenten $\Delta\theta \ll \theta_B$ gilt, ist die θ -Abhängigkeit erst bei großen Abweichungen von Bedeutung. In der Praxis sind daher die so ermittelten Werte für α zu ungenau. Der Ausfallswinkel kann daher nicht aus der Sekundärsignalkurve ermittelt werden und muß separat gemessen werden.

Ein weiterer Parameter, der Einfluß auf die Genauigkeit haben kann, ist die Energie der einfallenden Strahlung. Der Fehler der Energie ist jedoch meist kleiner als 1 eV, so daß die von der Energie abhängigen Größen θ_B und Γ als fehlerfrei angesehen werden können. Anders ist es bei dem Strukturfaktor, der aus tabellierten Werten [30] interpoliert wird. In der Nähe von Absorptionskanten sind die tabellierten Werte für Absorptionskorrekturen recht ungenau. Dieser Energiebereich sollte allerdings aufgrund der Näherung von Gleichung (3.12) gemieden werden.

3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde theoretisch gezeigt, daß sich die Ausbildung stehender Röntgenwellenfelder bei großen Abweichungen vom Bragg-Winkel mit Hilfe der dynami-

schen Theorie und der kinematischen Näherung beschreiben läßt. Der Übergang zur kinematischen Näherung ermöglicht es, die Methode der stehenden Röntgenwellen auch auf nicht perfekte Kristalle anzuwenden. Dies wurde am Beispiel eines idealen nicht perfekten Kristalls mit Lorentz-förmiger Mosaizitätsverteilungsfunktion theoretisch demonstriert. Dabei wurde festgestellt, daß bei Sekundärsignalen aus dem Volumen der Probe die kohärente Fraktion f_c aufgrund der Mosaizität erniedrigt wird. Für Signale von Oberflächenschichten tritt dies nicht auf. Es wurde außerdem theoretisch bewiesen, daß die Ergebnisse einer KXSW-Messung nicht von Effekten wie diffuser Streuung oder CTR beeinflußt werden.

Der Hauptunterschied zur konventionellen XSW-Methode ist, daß zwei KXSW-Messungen bei unterschiedlichen Energien nötig sind, um die kohärente Position und die kohärente Fraktion zu bestimmen. Die Genauigkeit einer solchen Messung hängt im wesentlichen von der Zählstatistik und der erreichbaren Phasendifferenz des Strukturformfaktors bei beiden Energien ab. Bei Signalen aus dem Volumen spielt außerdem die Genauigkeit, mit der der Detektionswinkel der sekundären Strahlung bestimmt werden kann, eine Rolle. Die Dauer einer KXSW-Messung ist deutlich größer als die einer konventionellen XSW-Messung. Es läßt sich jedoch, bei ausreichender Zählstatistik, dieselbe Genauigkeit erzielen. Im Falle eines Einpositionsmodells ist es außerdem möglich, die Position eines Fremdatoms relativ zu einem Substratatom aus einer KXSW-Messung zu bestimmen, wenn das Sekundärsignal beider Atomen gemessen wird.

4. Experimente

Bevor die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen beschrieben werden, wird in diesem Kapitel der dafür verwendete experimentelle Aufbau, die Meßmethode und die Vorgehensweise bei der Datenauswertung erläutert.

4.1 Aufbau der Experimente

Aufgrund der für KXSW-Messungen notwendigen Zählstatistik ist die Verwendung einer Synchrotronstrahlungsquelle erforderlich. Die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Experimente (siehe Kapitel 5) wurden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) an den Strahlführungen C1 und BW1, sowie an der Advanced Photon Source (APS) an der Strahlführung 9-ID durchgeführt. In diesem Abschnitt wird zunächst die allgemeine Meßmethode beschrieben, bevor auf die Besonderheiten der einzelnen Meßplätze eingegangen wird.

Bei allen Messungen wurde ein Doppelkristallmonochromator mit symmetrisch geschnittenen Silizium(111)-Kristallen verwendet, um die Energie des einfallenden Strahls einzustellen. Die Intensität wurde nach dem Monochromator mit einer Ionisationskammer gemessen, deren Signal zur Monochromatorstabilisierung genutzt wurde. Der Strahl wurde dann durch ein Blendensystem eingegrenzt. Bevor der Strahl auf die Probe traf, wurde die Intensität mit einer weiteren Ionisationskammer nochmals gemessen. Alle anderen Meßsignale wurden auf dieses Intensitätssignal normiert.

Als Sekundärsignal wurde in allen Experimenten die Röntgenfluoreszenz benutzt. Diese wurde mit energieauflösenden Siliziumdriftdetektoren (Röntec XFlash) [31] gemessen. Auf diese Weise war es möglich, gleichzeitig das Signal verschiedener Detektoratome aufzunehmen. Da hauptsächlich hochenergetische K- und L-Fluoreszenz betrachtet wurde, konnten alle Messungen an Luft durchgeführt werden. Um den Ausfallwinkel α der Fluoreszenz während einer Messung konstant zu halten, wurde die Probe gemeinsam mit den Detektoren gedreht. Hierzu wurde eine spezielle Probenumgebung konstruiert, die gleichzeitig zur Orientierung der Probe und zur Halterung der Detektoren dient. Diese Probenumgebung konnte an den Diffraktometern der Strahlführungen C1 und BW1 verwendet werden.

Zur Ausrichtung der Probe steht zunächst ein Drehkreis, dessen Achse senkrecht zu der hier mit θ bezeichneten Hauptdrehachse des Diffraktometers steht, zur Verfügung (siehe Abbildung 4.1). Auf diesem Drehkreis, dessen Achse mit ϕ bezeichnet wird, sind ein Doppelgoniometer, ein Hubtisch und ein Translationstisch angebracht. Mit diesen Komponenten läßt sich die Probe so justieren, daß der Strahlfleck auf der Probenoberfläche und auf der Drehachse θ liegt. Mit Hilfe des Doppelgoniometers kann die Probe so ausgerichtet werden, daß die ϕ -Achse entweder senkrecht zur Probenoberfläche steht, oder parallel zu einem reziproken Gittervektor liegt. Die erste Methode ist besonders geeignet für reziproke Röntgenholographie-Experimente [32], da hier der Ausfallwinkel der Fluoreszenz auch bei einer Drehung um ϕ konstant bleibt [33]. Die Justage der ϕ -Achse parallel zu einem reziproken Gittervektor hat den Vorteil, daß asymmetrische

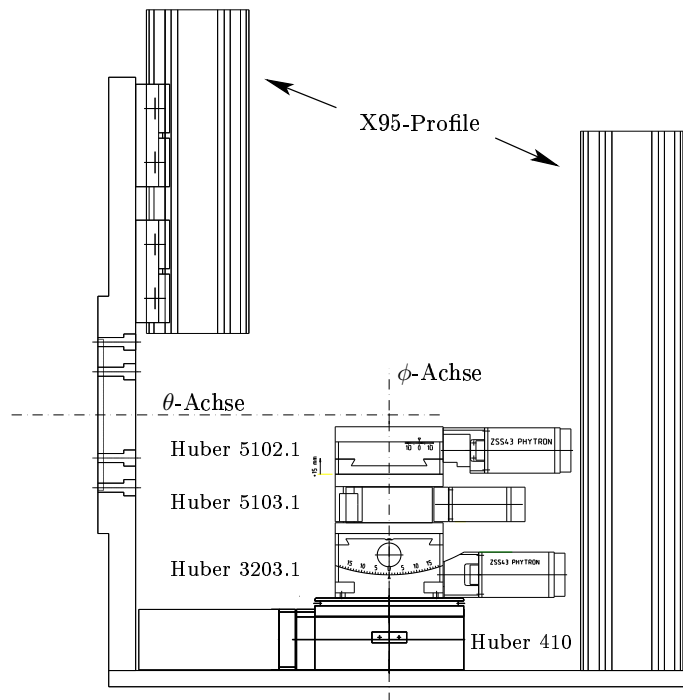


Abbildung 4.1: Zeichnung der Probenumgebung, die für alle Experimente am HASYLAB verwendet wurde. Die X95 Profile dienen zur Befestigung der Siliziumdriftdetektoren (nicht eingezeichnet). Die Probe wird so eingebaut und justiert, daß sich ihre Oberfläche im Kreuzungspunkt von θ - und ϕ -Achse befindet.

Bragg-Reflexe leicht einjustiert und gemessen werden können. Auf diese Weise können auch Dreistrahlfälle [34] gemessen werden. Da während einer KXSW-Messung nur θ variiert wird, wurde in dieser Arbeit die Probe immer so ausgerichtet, daß die ϕ -Achse parallel zu dem reziproken Gittervektor lag, der der Oberflächennormalen am nächsten war.

An der Halterung, mit der der ϕ -Drehkreis an dem Diffraktometer befestigt wird, können zwei Röntec XFlash Detektoren befestigt werden. Ein Detektor steht dabei nahezu senkrecht zur Beugungsebene und kann mit einem Translationstisch parallel zur ϕ -Achse bewegt werden (siehe Abbildung 4.3). Auf diese Weise läßt sich ein Ausfallswinkel α von einigen Grad einstellen. Diese Position hat den Vorteil, daß aufgrund der Polarisation kaum elastisch gestreute Strahlung in den Detektor gelangen und diesen eventuell überlasten kann. Außerdem können durch den annähernd streifenden Ausfall Absorptions- und Extinktionseffekte minimiert werden. Dies ist insbesondere wichtig für die Experimente, bei denen gleichzeitig konventionelle XSW-Messungen durchgeführt wurden, da hier starke Extinktionseffekte die Auswertung erschweren. Bei reinen KXSW-Messungen kann die Extinktion jedoch vernachlässigt werden, da sich diese nur in der Nähe des Bragg-Maximums auswirkt. Für solche Messungen kann auch ein zweiter Detektor verwendet werden, der in Verlängerung der ϕ -Achse befestigt wird. Für diesen Detektor gilt $\alpha \approx 90^\circ$, was den Vorteil hat, daß sich der Fehler von α kaum auswirkt, da nach Gleichung (3.8) die effektive Dicke z_{eff} nur von $\sin \alpha$ abhängt.

Zusammen mit der Fluoreszenz wird gleichzeitig auch die Reflektivität mit einer im Strommodus betriebenen PN-Diode gemessen. Dieses Signal wird verwendet, um

den Bragg-Winkel θ_B zu messen und damit den Nullpunkt der $\Delta\theta$ -Skala festzulegen: $\Delta\theta$ wird dabei als Abweichung vom Schwerpunkt der Reflektivitätskurve definiert. Zusätzlich wird das Reflektivitätssignal verwendet um Schwankungen in der Energie festzustellen.

Eine Schemazeichnung des Meßaufbaus ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Dieser Aufbau wurde für alle Messungen am HASYLAB verwendet. Bei dem Experiment an der APS wurde leicht von diesem Schema abgewichen; hierauf wird im Abschnitt 4.1.3 genauer eingegangen. Für die Messung der Stromsignale der Ionisationskammern und der PN-Diode wurden Keithley 428 Strom-Spannungs-Wandler verwendet, die in einem Verstärkungsbereich von $1\ \mu\text{A}/\text{V}$ bis $0.1\ \text{nA}/\text{V}$ betrieben wurden. Um Störsignale zu verringern, waren diese Verstärker innerhalb der Experimentierhütte untergebracht und wurden per GPIB vom Meßrechner ferngesteuert. Das Spannungssignal der Verstärker wurde mit Hilfe eines Spannungs-Frequenz-Wandlers (*englisch*: „voltage to frequency converter“, VFC) in TTL-Pulse umgewandelt, die mit einem Zähler gezählt wurden. Die Signale der Siliziumdriftdetektoren wurden zunächst mit einem in das Detektorgehäuse integrierten Vorverstärker verstärkt und dann mit einem 579 Verstärker weiter verstärkt und gleichzeitig gefiltert. Das Ausgangssignal des ORTEC 579 konnte dann wahlweise an mehrere ORTEC 583 Einkanalanalysatoren (*englisch*: „single channel analyzer“, SCA) angeschlossen werden oder mit einem Canberra 8715 Analog-Digital-Wandler (*englisch*: „analog to digital converter“, ADC) digitalisiert und mit einem Vielkanalanalysator (*englisch*: „multi channel analyzer“, MCA) gemessen werden. Für die meisten Experimente wurde aufgrund der besseren Energieauflösung der MCA benutzt. Zum Einstellen der Schwellen der SCAs konnte das Signal auch mit einem Oszilloskop betrachtet werden. Die TTL-Ausgangssignale der SCAs wurden dann mit Zählern gezählt. Diese Elektronik war dabei für jeden Detektor einmal vorhanden. Die Zeitintervalle, in denen die Zähler und die MCAs aktiv waren, wurden mit dem selben Zeitgeber (Timer) vorgegeben. Übliche Zählzeiten lagen dabei zwischen 1 s und 10 s pro Meßpunkt. Bei den Zählern und den MCAs handelte es sich um VME-Bus Komponenten, die über einen PCI-VME-Adapter vom Meßrechner ausgelesen wurden. Als Steuerungssoftware wurde ONLINE [35] benutzt.

Für die KXSW-Messungen wurde ein spezielles ONLINE-Skript-Programm benutzt, das die Fluoreszenz und die Reflektivität an zuvor festgelegten θ -Werten mißt. Diese θ -Werte müssen dabei nicht zwingend äquidistant verteilt sein. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde der Meßbereich in drei Teilintervalle untergliedert. Dabei wurde zunächst ein zentraler Bereich, der ungefähr dreimal so breit war wie die Halbwertsbreite der Reflexionskurve, symmetrisch um das Bragg-Maximum definiert. Zwei weitere, größere Bereiche wurden links und rechts angrenzend an den zentralen Bereich definiert. Die Stützstellen in den einzelnen Teilintervallen wurden äquidistant verteilt und lagen im zentralen Bereich ungefähr doppelt so dicht wie in den äußeren Intervallen. Der zentrale Bereich wurde hauptsächlich für die Überwachung der Drift des Bragg-Winkels verwendet.

Für eine KXSW-Messung wird die Messung der Fluoreszenz in dem oben beschriebenen Meßbereich mehrfach wiederholt und die MCA-Spektren werden aufsummiert. Nach jeder Messung eines θ -Intervalls wird die Reflektivität im zentralen Bereich mit einer Referenz-Kurve verglichen, indem die Differenz der Schwerpunkte von Referenzkurve und gemessener Kurve gebildet wird. Zur Korrektur der Drift werden alle θ -Werte um diese Differenz verschoben. Auf diese Weise können Positionierungsgenauigkeiten der Mechanik und kleinere Energieschwankungen ausgeglichen werden. Der Datensatz einer einzelnen Messung wird verworfen, wenn die Drift größer als 15% des Abstands zweier θ -Werte im zentralen Bereich ist, oder wenn während der Messung

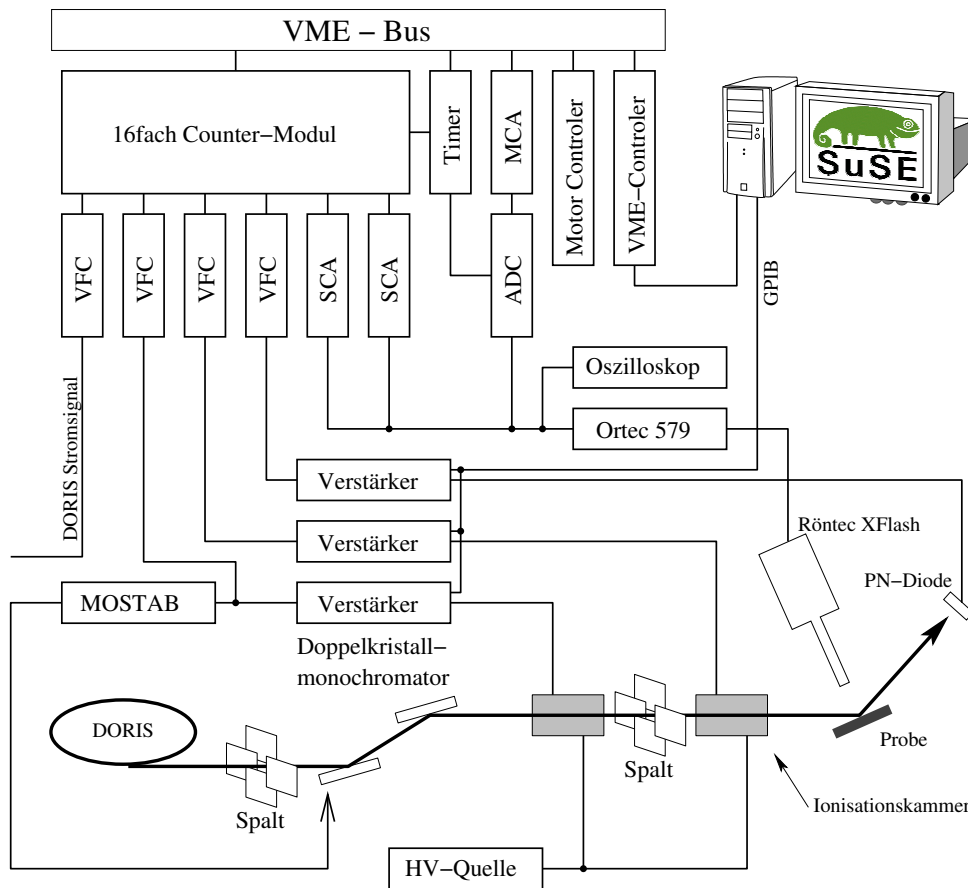


Abbildung 4.2: Schemazeichnung des am HASYLAB verwendeten Meßaufbaus.

eine Injektion stattfand. Für die nächste Messung werden die verschobenen θ -Werte benutzt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis eine ausreichend gute Zählstatistik vorliegt. Dies dauerte bei den hier beschriebenen Experimenten zwischen einigen Stunden und einigen Tagen.

4.1.1 Strahlführung C1

Als Strahlungsquelle wird in der Strahlführung C1 ein Ablenkmagnet des Positronen-Speicherringes DORIS III verwendet. Aus dem kontinuierlichen Spektrum wird mit Hilfe eines Doppelkristallmonochromators mit symmetrisch geschnittenen Silizium(111)-Kristallen die gewünschte Energie herausgefiltert. Der Monochromator befindet sich in einem mit Helium gespülten Tank und der erste Kristall wird indirekt mit Wasser gekühlt. Um höhere Harmonische der Grundwelle zu unterdrücken, steht an der Strahlführung C1 ein Spiegel zur Verfügung. Der Spiegel wurde jedoch nicht verwendet, da es sich um einen fokussierenden Toroidalspiegel handelt, durch den die Strahldivergenz stark vergrößert wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion der höheren Harmonischen ist die Verstimmung der beiden Monochromatorkristalle gegeneinander. Das bedeutet, daß die

Kristalle nicht genau parallel ausgerichtet werden. Da die Reflexe höherer Ordnung eine geringere Reflexionsbreite haben, wirkt sich eine kleine Abweichung vom Bragg-Winkel auf die höheren Harmonischen viel stärker aus. Um eine solche Verstimmung zu erreichen, kann der erste Monochromatorkristall mit Hilfe eines Piezo-Kipptisches verstellt werden. Die Spannung des Piezos wird dabei von einem Regelkreis (MOSTAB) so eingestellt, daß das Verhältnis des Stroms in der ersten Ionisationskammer zum Positronenstrom in DORIS III konstant ist. Als Sollwert wurde üblicherweise 75% des maximal erreichbaren Verhältnisses eingestellt. Durch die Regelung auf das Verhältnis wird erreicht, daß unabhängig vom DORIS-Strom eine konstante Verstimmung vorliegt.

4.1.2 Strahlführung BW1

Im Gegensatz zur Strahlführung C1 wird hier ein Undulator als Quelle benutzt [36]. Dieser hat deutlich bessere Eigenschaften was Quellgröße und Strahldivergenz betrifft. Weiterhin weist das Spektrum diskrete Maxima auf, die von den Eigenschaften des Undulators abhängen. Dadurch wird die Reduktion der Harmonischen des Monochromators vereinfacht. Auch hier wird ein symmetrischer Silizium(111)-Monochromator ohne Spiegel benutzt, der mit Hilfe eines MOSTAB-Regelkreises verstimmt wird. Aufgrund der höheren Intensität des Undulatorstrahls ist hier die thermische Last auf dem ersten Monochromatorkristall trotz direkter Wasserkühlung so hoch, daß nicht lineare Effekte auftreten: Mit abnehmendem DORIS-Strom wird das maximal erreichbare Verhältnis von Ionisationskammerstrom zu DORIS-Strom größer. Dadurch ist es an der Strahlführung BW1 nicht möglich, auf längere Zeit eine konstante Verstimmung beizubehalten.

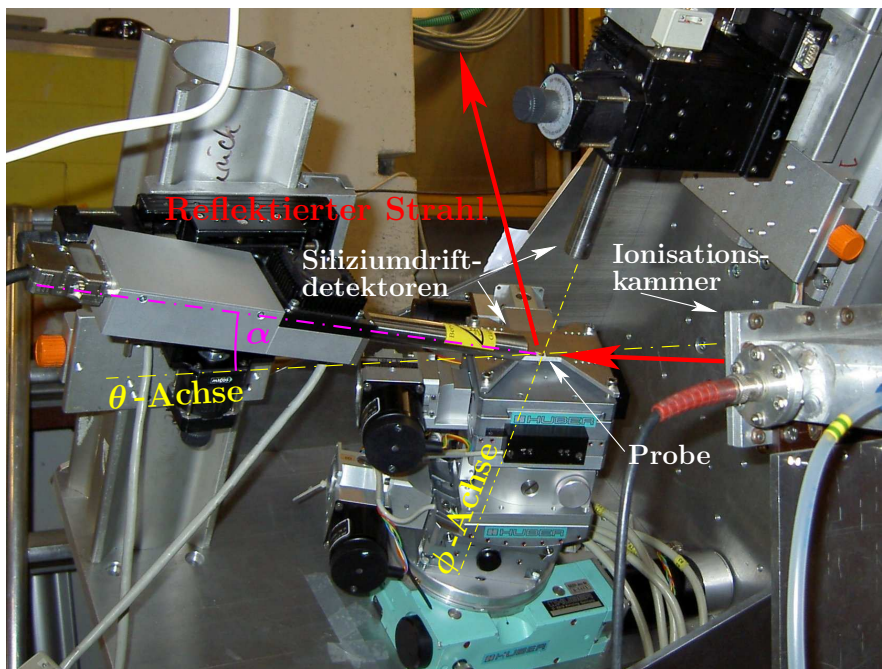


Abbildung 4.3: Photo der an der Strahlführung BW1 verwendeten Probenumgebung (vergleiche Abbildung 4.1). Die zur Messung der Reflektivität verwendeten PN-Diode befindet sich außerhalb des Bildausschnitts.

Da mit der Änderung der Verstimmung auch eine Änderung der Energie verbunden ist, beobachtet man bei Messungen am BW1 eine leichte Drift des Bragg-Winkels der Probe, die vom DORIS-Strom abhängt. Diese Drift ist jedoch minimal und kann durch eine entsprechende Verschiebung des Meßintervalls ausgeglichen werden.

4.1.3 Strahlführung 9-ID an der APS

Ebenso wie beim BW1 wird hier ein Undulator als Strahlungsquelle verwendet, der jedoch eine wesentlich höhere Brillianz liefert und eine kleinere Quellgröße und eine kleinere Strahldivergenz besitzt. Als Monochromator wurde ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Silizium(111)-Monochromator verwendet. Der Strahl wurde mit zwei Spiegeln in Kirkpatrick-Baez-Geometrie fokussiert. Zur Stabilisierung des Monochromators wurde hier nicht die Intensität geregelt, sondern es wurde eine positionssensitive Ionisationskammer verwendet und die vertikale Lage des Strahls konstant gehalten. Dazu wurde zunächst die Strahlage bei maximaler Intensität bestimmt, und diese Position als Sollwert für die Regelung verwendet. Aufgrund von Strahllageschwankungen im Speicherring änderte sich dieser optimale Sollwert mehrmals, was sich durch Intensitätsschwankungen in der zweiten Ionisationskammer bemerkbar machte. Vor der zweiten Ionisationskammer befindet sich, wie auch an den Strahlführungen C1 und BW1, ein Blendensystem. Zusätzlich dazu gibt es ein Aluminium-Absorbersystem, mit dem unterschiedlich dicke Aluminiumfolien in den Strahlengang gebracht werden können. Dieses Absorbersystem war notwendig, um die Siliziumdriftdetektoren nicht zu überlasten.

Im Gegensatz zu C1 und BW1 konnte hier nicht die selbstkonstruierte Probenumgebung benutzt werden. Stattdessen stand eine Euler-Wiege zur Verfügung, an der

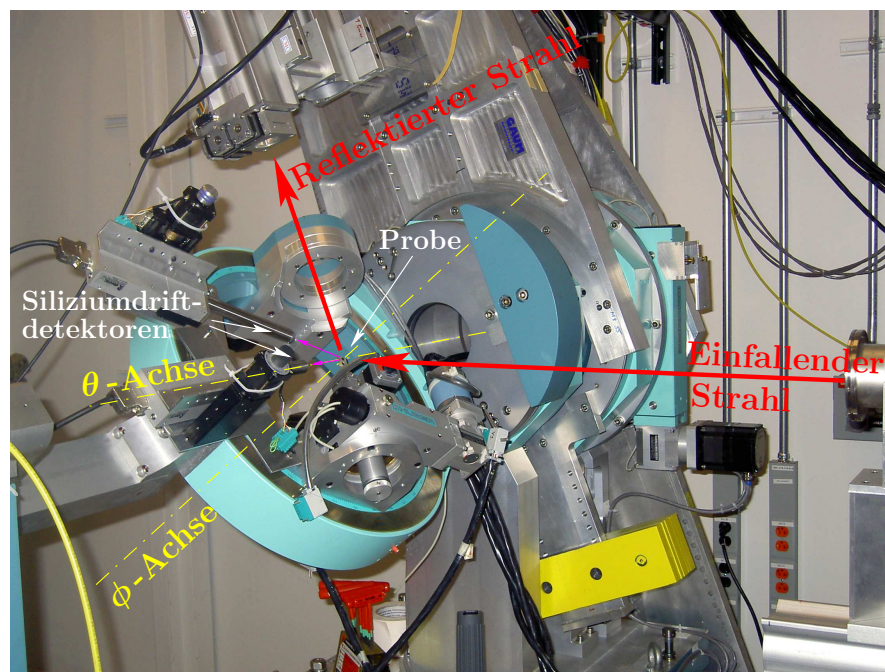


Abbildung 4.4: Photo des an der Strahlführung 9-ID benutzten Diffraktometers.

die Detektoren befestigt wurden (siehe Abbildung 4.4). Die Probe wurde mit einem motorisierten Huber-Goniometerkopf befestigt und so justiert, daß der reziproke Gittervektor, der am nächsten zur Oberflächennormalen liegt, sich parallel zur Drehachse der Euler-Wiege¹ befand. Die Detektoren wurden so in θ und ϕ mit der Probe mitgedreht. Dies ist die Voraussetzung für reine reziproke Holographieexperimente.

Die Meßelektronik ist im wesentlichen die gleiche, wie sie in Abbildung 4.2 gezeigt ist. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß andere Vielkanalanalysatoren vom Typ Canberra AIM 556A benutzt wurden, die nur über eine Ethernet-Schnittstelle ausgelesen werden konnten. Zur Steuerung der Motoren und zum Auslesen der Zähler wurde ein VME-Bus-Computer verwendet, der mit dem Echtzeitbetriebssystem VxWorks betrieben wurde. Als Steuerungssoftware wurde EPICS und *spec* verwendet.

4.2 Datenauswertung

Ein KXSW-Rohdatensatz besteht zunächst aus der Liste von Winkelpositionen, an denen die Fluoreszenz und die Reflektivität der Probe gemessen wurde. Für jede Winkelposition liegt dann das Fluoreszenzsignal in Form eines MCA-Spektrums sowie die Intensitätsmeßwerte des einfallenden und des reflektierten Strahls vor. Der erste Schritt der Datenauswertung ist im wesentlichen eine Datenreduktion, bei der aus den MCA-Spektren Intensitätskurven der einzelnen Fluoreszenzlinien berechnet werden. Hierfür werden zunächst alle Spektren auf die Intensität des einfallenden Strahls normiert. Die

¹Diese Achse wird gewöhnlich als χ -Achse bezeichnet. Sie soll hier jedoch in Analogie zu den Experimenten an den Strahlführungen C1 und BW1 mit ϕ bezeichnet werden.

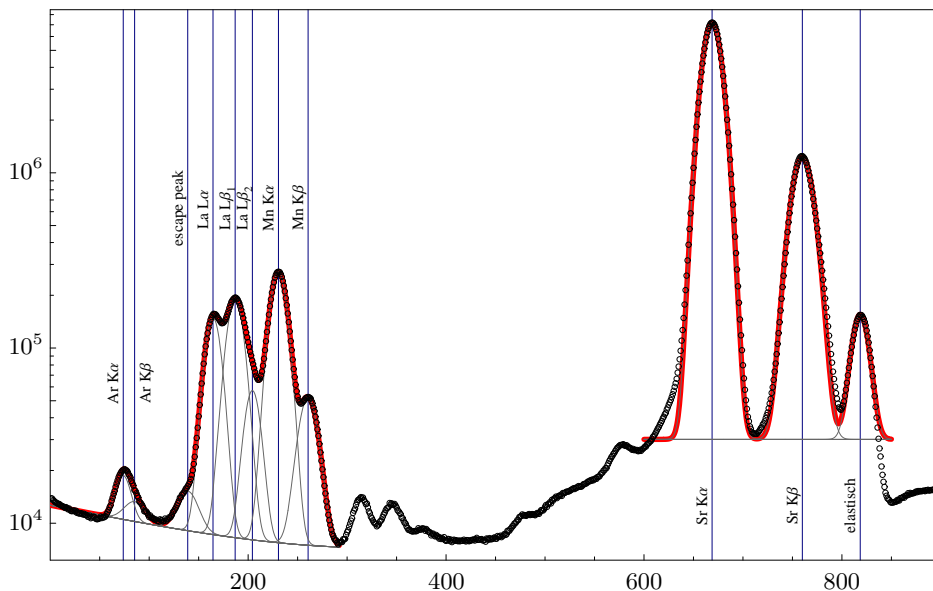


Abbildung 4.5: An der Strahlführung 9-ID aufgenommenes MCA-Spektrum von LaSrMnO_4 . Aufgetragen ist die Zahl der Photonen über der Kanalnummer des MCA. Dargestellt sind die gemessenen Daten (Kreise) zusammen mit den angepaßten Gauß-Kurven (durchgezogene Linien). Im Bereich der elastischen Linie (um Kanal 820) erkennt man eine Abweichung der Theoriefunktion von den Meßwerten. Diese wird durch einen nicht linearen Untergrund verursacht und beeinflusst nur die elastische Linie, deren Daten nicht für die weitere Auswertung verwendet werden.

Intensitäten der einzelnen Linien werden dann durch Anpassen von Gauß-Kurven und einem quadratischen Untergrund an die Spektren ermittelt. Hierfür wird ein auf den FUMILI-Algorithmus [37, 38] basierendes χ^2 -Minimierungs-Verfahren verwendet. Da der Untergrund eines solchen Spektrums im allgemeinen eine sehr komplizierte Form hat, wird dieses Verfahren immer nur auf Teilbereiche des Spektrums angewendet. In Abbildung 4.5 ist beispielhaft ein MCA-Spektrum einer LaSrMnO₄-Probe (siehe Abschnitt 5.3.2) zusammen mit den derart angepaßten Gauß-Kurven dargestellt.

Im zweiten Schritt der Auswertung wird die Theoriefunktion aus Gleichung (3.56) für Oberflächen- beziehungsweise (3.62) für Volumensignale an die Fluoreszenzkurven angepaßt. Hierfür wird ein selbst entwickeltes Mathematica-Programm benutzt, welches auf den von Mathematica [39] zur Verfügung gestellten Levenberg-Marquardt-Algorithmus zurückgreift. Der Winkelbereich in der Nähe des Bragg-Reflexes kann nicht mit Hilfe der kinematischen Näherung beschrieben werden. Deshalb wird zunächst der Bereich, in dem die gemessene Reflektivität größer als 1% der maximal gemessenen Reflektivität ist, von der Auswertung ausgeschlossen. Nach der ersten χ^2 -Minimierung wird die angepaßte Theoriefunktion mit den Meßwerten verglichen, und alle Meßpunkte ausgeschlossen, die weiter als ein vorgegebener Schwellwert von der Theoriefunktion abweichen. Die übriggebliebenen Meßpunkte werden für eine erneute χ^2 -Minimierung verwendet. Dieser Algorithmus wird solange wiederholt, bis alle übriggebliebenen Meßpunkte weniger als der Schwellwert von der Theoriefunktion abweichen. Um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten, muß der Schwellwert an den Fehler der Einzelmessung angepaßt sein.

5. Durchgeführte Messungen

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten KXSW-Messungen beschrieben. Ziel dieser Messungen ist es, zu belegen, daß die in Kapitel 3 hergeleitete Theorie zur Beschreibung der Ausbildung von stehenden Röntgenwellenfeldern bei großen Abweichungen von der Bragg-Bedingung verwendet werden kann. Hierzu ist es sinnvoll, die Methode zunächst an bekannten Strukturen zu testen. Als erstes werden dafür perfekte Kristalle mit bekannter Struktur herangezogen, und mit KXSW der Realteil des Strukturfaktors bestimmt. Auf diese Weise wird demonstriert, wie sich die KXSW-Methode zur Lösung des *Phasenproblems* der Kristallographie verwenden läßt. Im nächsten Abschnitt wird ein Experiment an einem Adsorbatsystem unbekannter Struktur auf einem perfekten Substrat vorgestellt, das mit konventionellen XSW-Messungen verglichen wird. Schließlich werden KXSW-Messungen an zwei verschiedenen Mosaikkristallen vorgestellt.

5.1 Phasenproblem

Bei gewöhnlichen Röntgenbeugungsexperimenten kann aus der Intensität der gestreuten Welle der Betrag des Strukturfaktors bestimmt werden, jedoch geht die Phaseninformation verloren. Diese Tatsache wird als *Phasenproblem* der Kristallographie bezeichnet. Eine Möglichkeit, um Zugriff auf die Phaseninformation zu erlangen, ist die Verwendung stehender Röntgenwellen. Dies wurde bereits 1985 von Bedzyk und Materlik [40] durch XSW-Messungen des Galliumarsenid(002)-Reflexes gezeigt. Dieser Reflex ist besonders geeignet, um die Energieabhängigkeit der Phase des Strukturfaktors zu demonstrieren (siehe Abbildung 5.6).

In dieser Arbeit wurden ähnliche Experimente unter Verwendung der KXSW-Methode durchgeführt. Als Probe wurde dabei zunächst ein Galliumantimonid-Wafer verwendet, an dem KXSW-Messungen des (002)- und (004)-Reflexes durchgeführt wurden. Anhand dieses Experiments wird vor allem der Einfluß der Absorption verdeutlicht. In einem weiteren Experiment wurden wie in [40] KXSW-Messungen des Galliumarsenid(002)-Reflexes bei unterschiedlichen Energien durchgeführt.

5.1.1 Galliumantimonid

Galliumantimonid (GaSb) kristallisiert, wie die meisten III-V-Halbleiter [41], in Zinkblendstruktur. Zur Beschreibung dieser Struktur wählt man üblicherweise eine kubische Elementarzelle, wie sie in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Legt man den Ursprung der Elementarzelle auf die Position eines Gallium-Atoms, so läßt sich der Strukturfaktor als

$$F_{\mathbf{H}} = \begin{cases} 4 \left(f_{Ga}(\mathbf{H}) + f_{Sb}(\mathbf{H}) e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} \right) & \text{falls alle } h, k, l \text{ gerade} \\ & \text{oder alle } h, k, l \text{ ungerade} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (5.1)$$

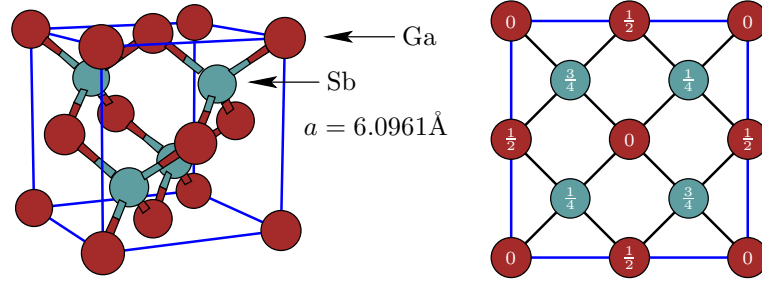


Abbildung 5.1: Elementarzelle von GaSb: Links ist eine perspektivische Darstellung, rechts die Projektion auf eine Würfelfläche gezeigt. Die Brüche geben den Abstand der Atome von dieser Fläche in Bruchteilen der Gitterkonstante a an.

ausdrücken, wobei f_{Ga} und f_{Sb} die Atomformfaktoren von Gallium und Antimon sind. Betrachtet man nun als Sekundärsignal die Fluoreszenz der Gallium-Atome, so gilt nach Gleichung (3.15)

$$\Upsilon_c = \operatorname{Re} \left(F_{\mathbf{H}} \frac{1}{4} \sum_{j=1}^4 e^{-i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H}} \right) = \operatorname{Re} F_{\mathbf{H}}, \quad (5.2)$$

wobei mit \mathbf{r}_j die Positionen der Gallium-Atome bezeichnet werden. Für alle reziproken Gittervektoren, für die $F_{\mathbf{H}} \neq 0$ ist, gilt dabei $e^{-i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H}} = 1$, was einer kohärenten Position von $\Phi_c = 0$ entspricht. Auf diese Weise kann man über Υ_c den Realteil des Strukturfaktors bestimmen. Ist der Absolutbetrag $|F_{\mathbf{H}}|$ aus anderen Messungen bekannt, kann man die Phase des Strukturfaktors berechnen.

In in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurde als Probe ein undotierter GaSb(001)-Wafer verwendet. Es wurden KXSW-Messungen des (002)- und des (004)-Reflexes bei einer Energie der einfallenden Strahlung von 15 keV durchgeführt. Als Sekundärsignal wurde die Gallium-K-Fluoreszenz betrachtet. Für die betrachteten Reflexe gilt

$$F_{(002)} = 4(f_{Ga} - f_{Sb}) \quad \text{und} \quad \Upsilon_{c(002)} = 4(f'_{Ga} - f'_{Sb}) \quad (5.3)$$

$$F_{(004)} = 4(f_{Ga} + f_{Sb}) \quad \text{und} \quad \Upsilon_{c(004)} = 4(f'_{Ga} + f'_{Sb}). \quad (5.4)$$

Da ein Signal aus dem Volumen der Probe betrachtet wurde, müssen die gemessenen Fluoreszenzkurven durch Gleichung (3.62) beschrieben werden. Zusätzlich dazu wurde beim Abzug des Untergrunds ein linearer Term der Form $\tau \Delta\theta$ zugelassen, um Ausläufer anderer Reflexe zu berücksichtigen. Insgesamt wurden die Rohdaten durch

$$Y(\Delta\theta) = \frac{Y_0}{1+M} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} + \tau \Delta\theta \right) \quad \text{mit} \quad M = \frac{\mu_2 \sin \theta}{\mu_0 \sin \alpha} \quad (5.5)$$

beschrieben. Der Term $\tau \Delta\theta$ muß dabei innerhalb der Klammer stehen, da die Ausläufer anderer Reflexe genauso wie der untersuchte Reflex von der Absorption beeinflusst werden. Für die Parameter μ_0 , μ_2 , Υ_μ und θ_B wurden die theoretischen Werte benutzt. Für den Winkel $\Delta\theta$ wurde die gemessene Abweichung vom Bragg-Maximum eingesetzt. Die Parameter Y_0 , Υ_c und τ wurden als Parameter für die χ^2 -Minimierung benutzt. Der Ausfallwinkel der Fluoreszenz betrug bei allen Messungen $\alpha = 2^\circ \pm 0.5^\circ$. Der Fehler von α ist dabei durch die Größe des Eintrittsfensters am Detektor bestimmt.

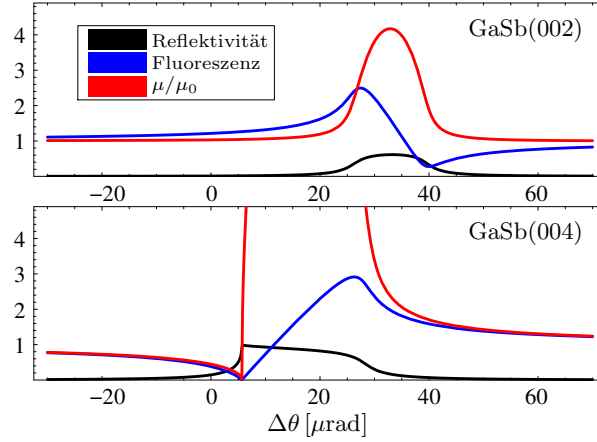


Abbildung 5.2: Vergleich der Absorptionseffekte für die GaSb(002)- und (004)-Reflexe.

Um den Ausfallswinkel besser zu definieren, müßten zusätzliche Blenden benutzt oder der Abstand des Detektors zur Probe vergrößert werden. Für Experimente an den Strahlführungen C1 und BW1 ist dies jedoch nicht sinnvoll, da damit auch eine Reduktion der Zählrate verbunden ist. Die Dauer einer KXS-W-Messung würde dadurch erheblich verlängert werden.

Der Parameter Υ_μ errechnet sich nach Gleichung (3.60) für die hier betrachteten Reflexe zu

$$\Upsilon_{\mu(002)} = 4 \frac{(f'_{Ga} - f'_{Sb})(f''_{Ga} - f''_{Sb})}{(f''_{Ga} + f''_{Sb})} = \Upsilon_{c(002)} \frac{f''_{Ga} - f''_{Sb}}{f''_{Ga} + f''_{Sb}} \quad (5.6)$$

$$\Upsilon_{\mu(004)} = 4 \frac{(f'_{Ga} + f'_{Sb})(f''_{Ga} + f''_{Sb})}{(f''_{Ga} + f''_{Sb})} = \Upsilon_{c(004)} \cdot \quad (5.7)$$

Aufgrund der starken Absorption von Antimon, die selbst an der Gallium-K-Absorptionskante vergleichbar mit der Absorption der Gallium-Atome ist, gilt $f''_{Ga} \approx f''_{Sb}$ und daher $\Upsilon_{\mu(002)} \ll \Upsilon_{c(002)}$. Für den (002)-Reflex sind die Absorptionskorrekturen also vernachlässigbar klein: Für 15 keV erhält man als Zahlenwert $\Upsilon_\mu = 0.049 \Upsilon_c$. Für den (004)-Reflex erwartet man dagegen starke Absorptionseffekte, das heißt eine starke Abhängigkeit vom Ausfallswinkel α . In den Experimenten spiegelt sich dies in der Genauigkeit der Ergebnisse wider: Je größer der Parameter Υ_μ ist, desto stärker pflanzt sich der Fehler von α auf Υ_c fort. In Abbildung 5.2 werden die mit der dynamischen Theorie gemäß Gleichung (3.9) berechneten Abschwächungskoeffizienten $\mu(\Delta\theta)$ der untersuchten Reflexe verglichen. Der starke Anstieg von $\mu(\Delta\theta)$ im Bereich des Bragg-Maximums wird durch Extinktionseffekte verursacht.

Die an der Strahlführung C1 gemessenen Sekundärsignalkurven des (002)-Reflexes und des (004)-Reflexes sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Für die Auswertung wurde bei beiden Experimenten der Bereich verwendet, in dem die Reflektivität weniger als 1% betrug. Dieser Bereich ist in Abbildung 5.3 zusätzlich vergrößert, zusammen mit der theoretischen Kurve dargestellt. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

In Tabelle 5.1 werden die mittels χ^2 -Minimierung bestimmten Parameter sowie die zugehörigen theoretischen Werte gezeigt. Um den Einfluß der Absorptionseffekte zu verdeutlichen, sind für Υ_c jeweils die Werte mit und ohne Absorptionskorrektur

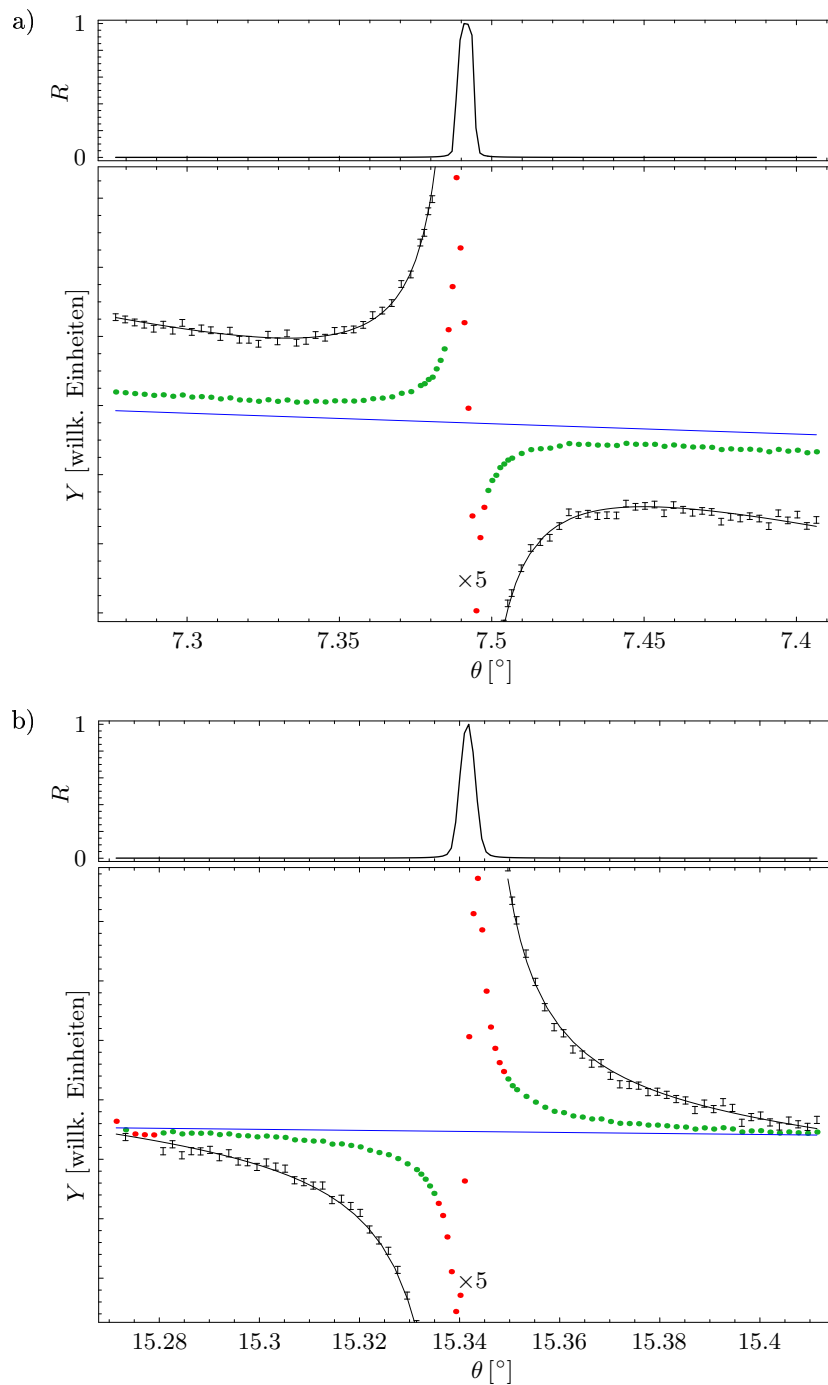


Abbildung 5.3: Gemessenes Sekundärsignal und Reflektivität des a) GaSb(002)-Reflexes und des b) GaSb(004)-Reflexes. Dargestellt ist jeweils die normierte Reflektivität R im oberen Graphen und das Sekundärsignal Y im unteren. Die Meßpunkte, die zur χ^2 -Minimierung herangezogen wurden (grüne Punkte), sind zusätzlich zusammen mit der Theoriefunktion (schwarze Linie) um einen Faktor fünf bezüglich des Untergrunds $Y_0/(1+M)$ (blaue Linie) vergrößert dargestellt.

H	$Y_0 10^{-7}$	$\tau [1/\text{rad}]$	Υ_c (ohne Abs.)	Υ_c (mit Abs.)	$\text{Re } F_H$ (theoretisch)
(002)	0.937	-5.5	-65.7 ± 0.6	-66.1 ± 0.6	-66.079
(004)	2.366	-4	164 ± 2.7	177 ± 4	217.224

Tabelle 5.1: Liste der mittels χ^2 -Minimierung bestimmten Parameter der KXSW-Messungen an GaSb. Für den Parameter Υ_c sind die Werte mit und ohne Absorptionskorrektur angegeben. Für den statistischen Fehler der absorptionskorrigierten Werte wurde auch der Meßfehler des Ausfallswinkels α berücksichtigt. Die Fehler der nicht korrigierten Werte wurden aus den Konfidenzintervallen bestimmt und sind daher kleiner. Die theoretischen Werte wurden mit Hilfe der Henke-Datenbank [30] berechnet.

angegeben. Im Falle des (002)-Reflexes stimmen beide Υ_c -Werte im Rahmen des statistischen Fehlerintervalls mit dem theoretischen Wert überein. Für den (004)-Reflex beobachtet man für den Υ_c -Wert ohne Absorptionskorrektur eine Abweichung von 25% vom theoretischen Wert. Durch Berücksichtigung der Absorption läßt sich diese Abweichung zwar reduzieren, es ist jedoch trotzdem noch eine Abweichung von 19% vorhanden. Diese Abweichung ist zu groß, um sie auf einen Fehler bei der Bestimmung des Ausfallswinkels zurückzuführen, da ein Ausfallswinkel von mehr als 10° angenommen werden müßte, um für Υ_c den theoretischen Wert zu erhalten. Ebenso kann diese Abweichung nicht auf Gitterschwingungen zurückgeführt werden. Die beobachtete Abweichung vom theoretischen Wert weist also auf andere systematische Fehler hin.

Eine mögliche Fehlerursache ist dabei im Abzug des Untergrunds zu suchen. Liegt zusätzlich zu dem durch $\tau \Delta\theta$ beschriebenen linearen Untergrund ein konstanter Term vor, so beeinflußt dieser nicht die Form des Signals, sondern verändert lediglich die Werte Y_0 und Υ_c . Die Größe eines solchen linearen Untergrunds kann im Gegensatz zu τ nicht durch Anpassen der für den Zweistrahlfall gültigen Theoriefunktion aus Gleichung (5.5) ermittelt werden.

Das stehende Wellenfeld wird im allgemeinen von mehreren Reflexen beeinflusst. Liegt für alle Reflexe eine große Abweichung von der exakten Bragg-Bedingung vor, so sind die Intensitäten der reflektierten Wellen aller Reflexe klein und deren Interferenz untereinander kann vernachlässigt werden. Das bedeutet, daß jeder Reflex für sich als Zweistrahlfall betrachtet werden kann. Die Gesamtintensität ist dann die Summe aller Zweistrahlinterferenzterme. Effekte wie Aufhellung und Umweganregung [34] können vernachlässigt werden, da diese nur auftreten, wenn für mehrere Reflexe gleichzeitig die Bragg-Bedingung erfüllt ist.

Abbildung 5.4 zeigt das Ergebnis einer Simulationsrechnung des Sekundärsignals eines (001)-orientierten GaSb-Kristalls bei einer Energie der einfallenden Strahlung von 15 keV unter Berücksichtigung aller bei dieser Energie erlaubten Reflexe. Die Simulation wurde für alle Einfallswinkel auf der Hemisphäre oberhalb der Probenoberfläche durchgeführt. Eine Projektion dieser Hemisphäre auf die Äquatorebene ist in Abbildung 5.4a dargestellt. Außerdem sind zwei Ausschnittsvergrößerungen der Bereiche, die zur Messung des (002)- und des (004)-Reflexes verwendet wurden, gezeigt (Abbildung 5.4b,c). Der Winkel ϕ wurde vor den KXSW-Messungen so justiert, daß der (115)-Reflex in der Beugungsebene des Diffraktometers lag. Die Linien, entlang denen das Sekundärsignal gemessen wurde, sind in Abbildung 5.4 durch gelbe Balken hervorgehoben. Aufgrund der horizontalen Divergenz der einfallenden Strahlung von 0.9 mrad ist das gemessene Signal eine Überlagerung eines entsprechend breiten ϕ -Intervalls. Dies ist in Abbildung 5.4 durch die Breite des gelben Balkens angedeutet. Der Einfluß der vertikalen Divergenz, die deutlich kleiner ist als die horizontale, kann bei großen Abweichungen vom Bragg-Winkel vernachlässigt werden.

An Abbildung 5.4 erkennt man, daß die Sekundärsignale der verschiedenen Reflexe

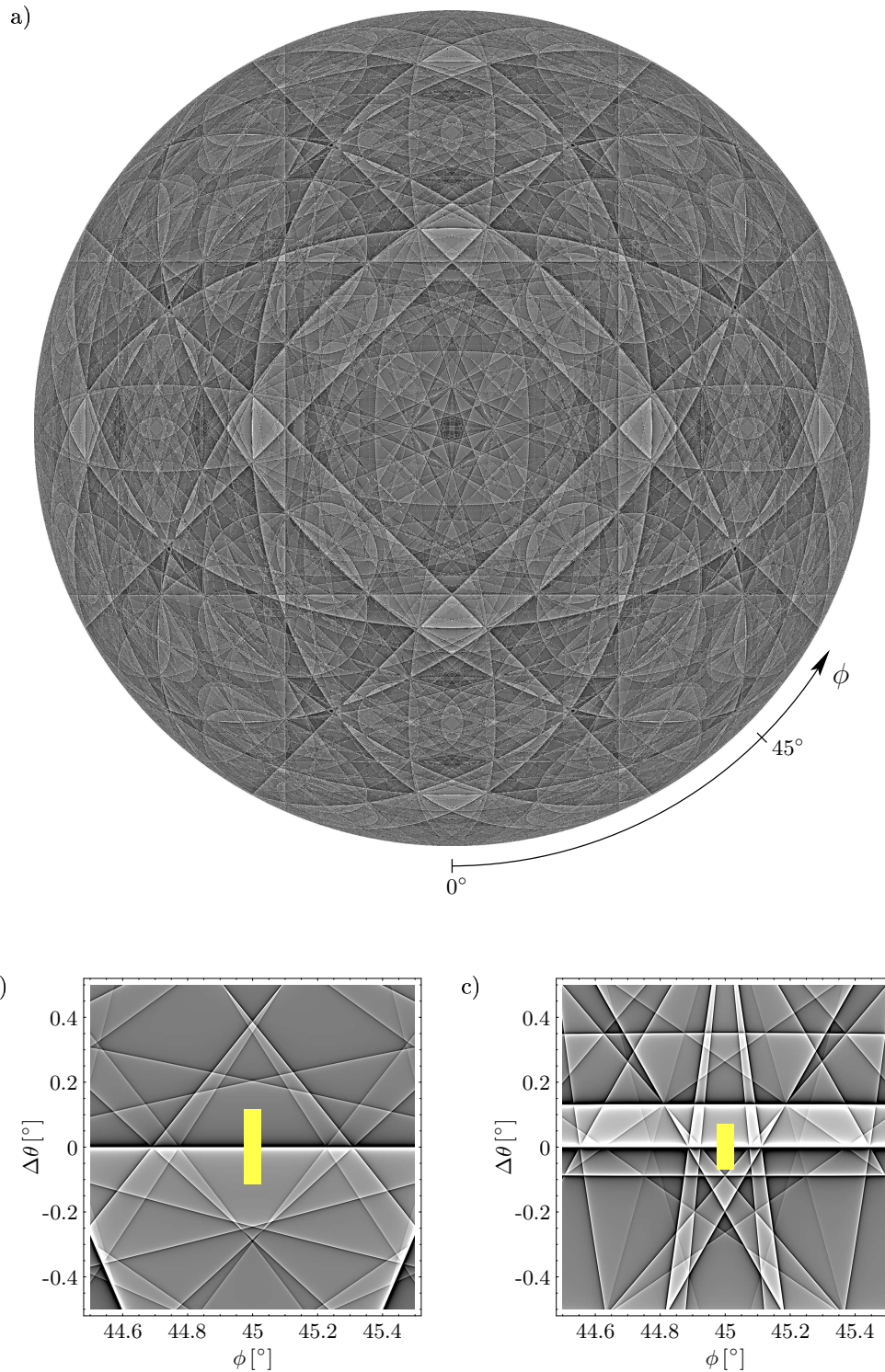


Abbildung 5.4: Simulation der Gallium-K α -Fluoreszenz eines GaSb-Kristalls bei einer Energie der einfallenden Strahlung von 15 keV und einem Ausfallswinkel $\alpha = 2^\circ$ für alle Einfallswinkel auf der Hemisphäre oberhalb der Probenoberfläche: a) Projektion der gesamten Hemisphäre auf die Äquatorebene, b) Ausschnittsvergrößerung des (002)-Reflexes bei $\phi = 45^\circ$, c) Ausschnittsvergrößerung des (004)-Reflexes bei $\phi = 45^\circ$. Der Nullpunkt der ϕ -Skala entspricht der [100]-Richtung. Das für die KXSW-Messung betrachtete θ -Intervall ist in Abbildung b) und c) durch einen gelben Balken hervorgehoben. Die Breite des Balkens entspricht der horizontalen Divergenz des einfallenden Strahls. Die Helligkeit ist proportional zum Sekundärsignal Y .

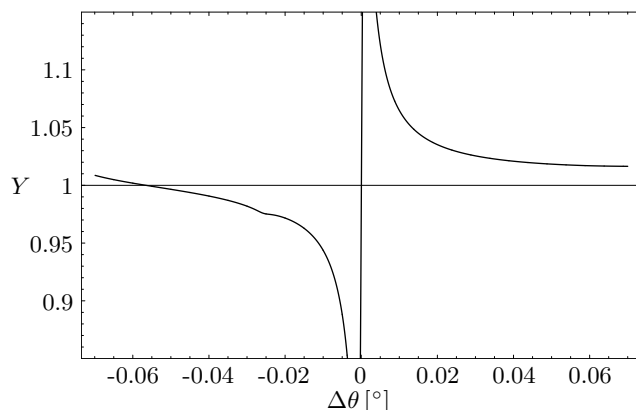


Abbildung 5.5: Schnitt durch das in Abbildung 5.4c dargestellte Sekundärsignal mit Berücksichtigung der horizontalen Divergenz des einfallenden Strahls.

eng zusammenliegen, und es daher schwierig ist, eine geeignete Position zu finden, an der auch bei großem $\Delta\theta$ der Einfluß anderer Reflexe klein ist. Anhand der Ausschnittsvergrößerung (Abbildung 5.4b) erkennt man, daß diese Bedingung für den (002)-Reflex erfüllt ist, da der Abstand zu anderen Reflexen deutlich größer ist als der Abstand $\Delta\theta$ zum Bragg-Winkel des (002)-Reflexes und das Signal der benachbarten Reflexe außerdem schwächer ist. Im Falle des (004)-Reflexes dagegen sind die benachbarten Reflexe stärker und liegen näher am (004)-Reflex. Ihr Einfluß darf daher hier nicht vernachlässigt werden. In Abbildung 5.5 ist ein Schnitt in θ -Richtung an der für die Messung verwendeten ϕ -Position durch das simulierte Sekundärsignal (siehe Abbildung 5.4c) nach Faltung mit der horizontalen Divergenz gezeigt. Man erkennt deutlich, daß die Kurve relativ zum Untergrund zu positiven Werten verschoben ist. Dieser positive Untergrund führt bei der Auswertung des Meßsignals zu einem größeren Wert von Y_0 und einem kleineren Wert von Υ_c .

Die im Falle des (004)-Reflexes beobachtete Abweichung kann also durch den Einfluß benachbarter Reflexe erklärt werden. Dies bedeutet, daß es bei KXSX-Messungen an unbekanntem Proben nicht ausreicht, einzelne eindimensionale Scans in θ -Richtung zu messen, sondern auch die benachbarten Reflexe gemessen werden müssen, um deren Einfluß zu ermitteln. Hierfür muß ein größerer Raumwinkelbereich, wie er zum Beispiel in Abbildung 5.4b,c gezeigt ist, gemessen werden. Zur Bestimmung von Υ_c muß an das gemessene Bild eine von θ und ϕ abhängige Mehrstrahltheoriefunktion angepaßt werden. Am besten wäre es, wie bei der reziproken Röntgenholographie (*englisch*: „multiple energy x-ray holography“, MEXH) [32], das Signal auf der gesamten Hemisphäre zu messen. Auf diese Weise ist es möglich, die Parameter Υ_c aller beobachteten Reflexe zu bestimmen. Um die nicht in der vertikalen Beugungsebene des Diffraktometers liegenden Reflexe ausreichend gut aufzulösen, ist ein vertikal und horizontal kollimierter Strahl mit hoher Intensität erforderlich. Derartige Experimente können daher nur an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation durchgeführt werden.

Bei KXSX-Untersuchungen von Dotieratomen in Kristallen mit bekannter Struktur oder Oberflächenschichten auf bekannten Substraten ist die genaue Kenntnis des Untergrunds jedoch nicht nötig. Da das stehende Wellenfeld der benachbarten Reflexe gleichermaßen die Dotieratome und die Atome des Wirtsgitters beeinflusst, ist es ausreichend, gleichzeitig das Signal von Dotieratomen und einer Atomsorte des Wirts-

gitters zu messen und die Signale zu vergleichen. Ebenso kann in einem Kristall mit unbekannter Struktur die relative Position zweier Atomsorten zueinander bestimmt werden.

5.1.2 Galliumarsenid

Galliumarsenid (GaAs) kristallisiert ebenso wie GaSb in Zinkblendestruktur (siehe Abbildung 5.1) und besitzt eine Gitterkonstante von $a = 5.6532\text{\AA}$. Die Strukturfaktoren können analog zu Gleichung (5.1) berechnet werden. Als Probe wurde wieder ein undotierter, (001)-orientierter Wafer verwendet. Als Sekundärsignal wurde die Gallium-K-Fluoreszenz verwendet, für die ebenso wie für GaSb $\Upsilon_c = \text{Re } F_H$ gilt. Im Gegensatz zu den Experimenten an GaSb wurden an GaAs KXSW-Messungen desselben Reflexes bei unterschiedlichen Energien durchgeführt. Ziel des Experiments war es, die Abhängigkeit des Parameters Υ_c von der Phase des Strukturfaktors zu zeigen. Desweiteren sollte die Bestimmung von f_c und Φ_c mittels KXSW (siehe Abschnitt 3.5) demonstriert werden. Hierfür wurde der (002)-Reflex ausgewählt, für den

$$F_{(002)} = 4(f_{Ga} - f_{As}) \quad \text{und} \quad \Upsilon_c = 4f'_{Ga} - 4f'_{As} \quad (5.8)$$

gilt, wobei f_{Ga} und f_{As} die Atomformfaktoren von Gallium und Arsen sind.

Aufgrund der geringen Differenz der Ordnungszahlen von Gallium und Arsen beobachtet man für diesen Reflex eine starke Variation der Phase im Bereich von Absorptionskanten. Ein berechneter Verlauf der Phase im Bereich der Gallium- und Arsen-K-Kanten ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Aufgrund des großen Phasenschubs ist dieser Energiebereich besonders geeignet, um f_c und Φ_c von Adsorbat- oder Dotieratomen zu bestimmen.

Da die Energie der Arsen-K-Fluoreszenz groß genug ist, um Gallium-Fluoreszenz anzuregen, wurden alle KXSW-Messungen bei Energien zwischen der Gallium- und der Arsen-K-Kante durchgeführt. Um die Absorptionseffekte zu vermindern, wurde ein kleinerer Ausfallwinkel von $\alpha = 1^\circ \pm 0.5^\circ$ gewählt. Auf diese Weise wird die effektive Dicke reduziert, und man sieht nur noch die Fluoreszenz des näher an der Oberfläche gelegenen Teils der Probe. Ein kleinerer Winkel α führt allerdings auch zu einer Reduktion der mittleren Amplitude $Y_0/(1+M)$ des Sekundärsignals. Dies konnte jedoch bei den hier beschriebenen Messungen durch höhere Intensität des einfallenden Strahls ausgeglichen werden, da die Experimente an der Strahlführung BW1 durchgeführt wurden.

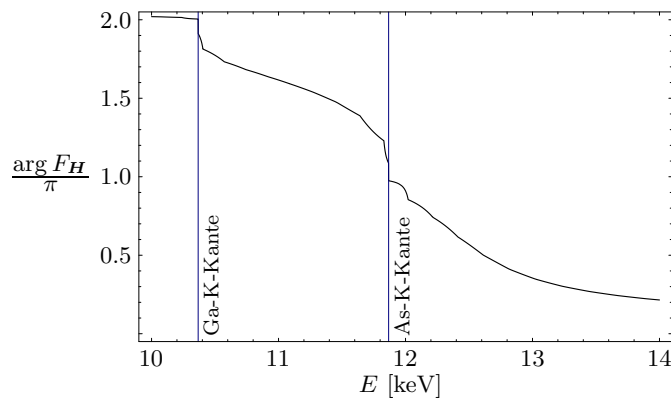


Abbildung 5.6: Theoretisch berechnete Phase des GaAs(002)-Strukturfaktors.

E [keV]	$Y_0 \cdot 10^{-7}$	τ [1/rad]	Υ_c	$\text{Re } F_{(002)}$ (theoretisch)
10.39	1.994	3.2	-18.7 ± 1.6	-29.03
10.50	2.153	3.2	-12.2 ± 0.8	-14.57
11	4.754	9.9	-4.4 ± 0.3	-4.48
11.46	3.815	-5.2	0.5 ± 0.11	0.94
11.852	2.826	-15	14.7 ± 2.2	27.41

Tabelle 5.2: Liste der mittels χ^2 -Minimierung bestimmten Parameter aller GaAs-Messungen. Bei der Berechnung der Fehler wurde der Meßfehler des Ausfallwinkels α mitberücksichtigt. Die theoretischen Werte wurden mit Hilfe der Henke-Datenbank [30] berechnet.

Eine typische Sekundärsignalkurve wird in Abbildung 5.7 gezeigt. Für die Auswertung wurde genauso wie bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Experimenten an GaSb verfahren. Bei allen Experimenten wurde der Bereich, in dem die Reflektivität weniger als 1% betrug, für die χ^2 -Minimierung verwendet. Als Theoriefunktion wurde dazu Gleichung (5.5) benutzt. Wie bei GaSb erkennt man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Eine Übersicht über die Ergebnisse der an GaAs durchgeführten KXSW-Messungen zeigt Tabelle 5.2. Ein Vergleich mit den theoretischen Werten für $\text{Re } F_{(002)}$, die mit Hilfe der Henke-Datenbank [30] berechnet wurden, ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Man erkennt, daß die experimentellen Werte im zentralen Bereich zwischen den Ga-K- und As-K-Absorptionskanten gut mit den theoretischen Werten übereinstimmen. Die

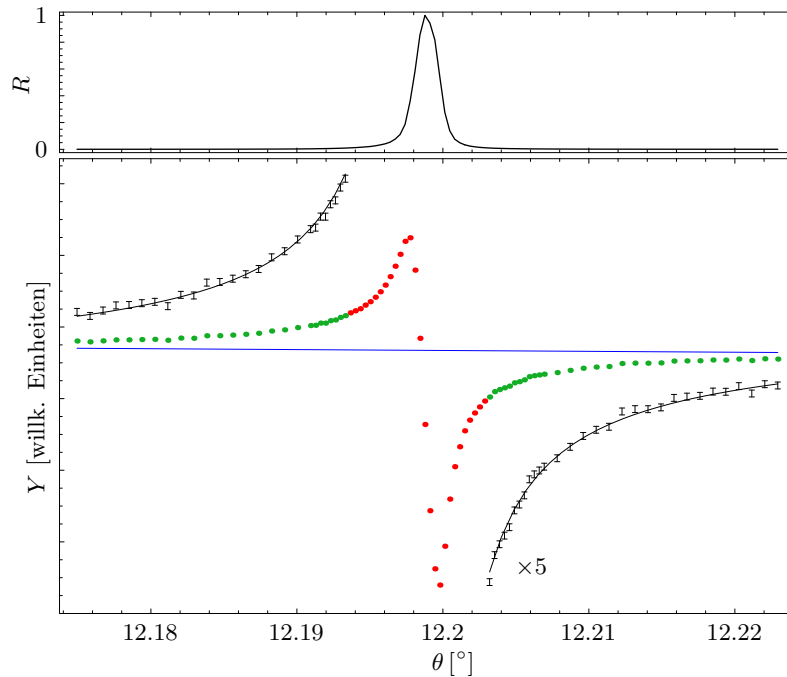


Abbildung 5.7: Gemessenes Sekundärsignal und Reflektivität des GaAs(002)-Reflexes bei 10.39 keV. Dargestellt ist jeweils die normierte Reflektivität R im oberen Graphen und das Sekundärsignal Y im unteren. Die Meßpunkte, die zur χ^2 -Minimierung herangezogen wurden (grüne Punkte), sind zusätzlich zusammen mit der Theoriefunktion (schwarze Linie) um einen Faktor fünf bezüglich des Untergrunds $Y_0/(1 + M)$ (blaue Linie) vergrößert dargestellt.

größeren Abweichungen in den näheren Umgebungen der Absorptionskanten können auf die beschränkte Anwendbarkeit der Henke-Datenbank in diesem Energiebereich zurückgeführt werden. Die kleineren Abweichungen bei 10.5 keV und 11.46 keV sind dagegen wieder auf systematische Fehler beim Abzug des Untergrunds zurückzuführen.

Bei GaAs fallen diese Abweichungen kleiner aus als bei GaSb, da aufgrund der niedrigeren Energie und der kleineren Gitterkonstante weniger Reflexe als bei GaSb erlaubt sind. Außerdem lag bei den Messungen eine kleinere horizontale Divergenz von 0.5 mrad vor, da sie an der Strahlführung BW1 durchgeführt wurden. Abbildung 5.9 zeigt das simulierte Sekundärsignal im Bereich des (002)-Reflexes für verschiedene Energien. Der ϕ -Winkel wurde im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitt beschriebenen Experimenten nur grob justiert, indem die (110)-orientierte Probenkante parallel zum einfallenden Strahl ausgerichtet wurde. Dabei wurde eine Genauigkeit von ungefähr $\pm 0.5^\circ$ erreicht, was dem in Abbildung 5.9 gezeigten Ausschnitt entspricht. Es wurde außerdem überprüft, daß an der eingestellten ϕ -Position bei allen fünf Energien keine anderen Reflexe angeregt wurden. Die ϕ -Position muß daher in einem Bereich von 44.55° bis 44.7° liegen. Die in Abbildung 5.9 eingezeichnete ϕ -Position entspricht dem Mittelwert dieses Bereichs. Im Vergleich zu Abbildung 5.4 erkennt man, daß die Reflexe weniger eng zusammen liegen. Aus diesem Grund ist die Abweichung vom theoretischen Wert deutlich kleiner. Am deutlichsten ist dies bei 11 keV zu erkennen: Hier sind alle benachbarten Reflexe fast 0.5° entfernt, was zur Folge hat, daß die Abweichung vom theoretischen Wert bei dieser Energie am geringsten ist.

Benutzt man die Datensätze bei 11 keV und 11.46 keV zur Bestimmung von kohärenter Fraktion und Position der Gallium-Atome, so erhält man $f_c = 0.91 \pm 0.06$ und $\Phi_c = -0.005 \pm 0.002$. Dieser Wert stimmt recht gut mit den theoretischen Werten $f_c = 0.96$ und $\Phi_c = 0$ überein, wobei hier für die kohärente Fraktion der Debye-Waller-Faktor mitberücksichtigt wurde.

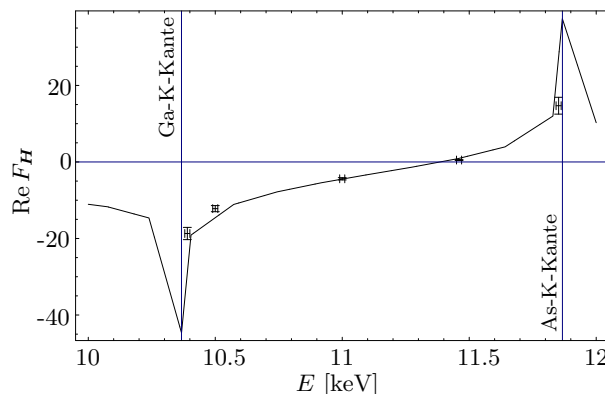


Abbildung 5.8: Realteil von $F_{(002)}$: Experimentelle Werte (Fehlerbalken) und theoretische Werte (durchgezogene Linie). Die vertikalen Linien markieren die Gallium- und Arsen-K-Absorptionskanten.

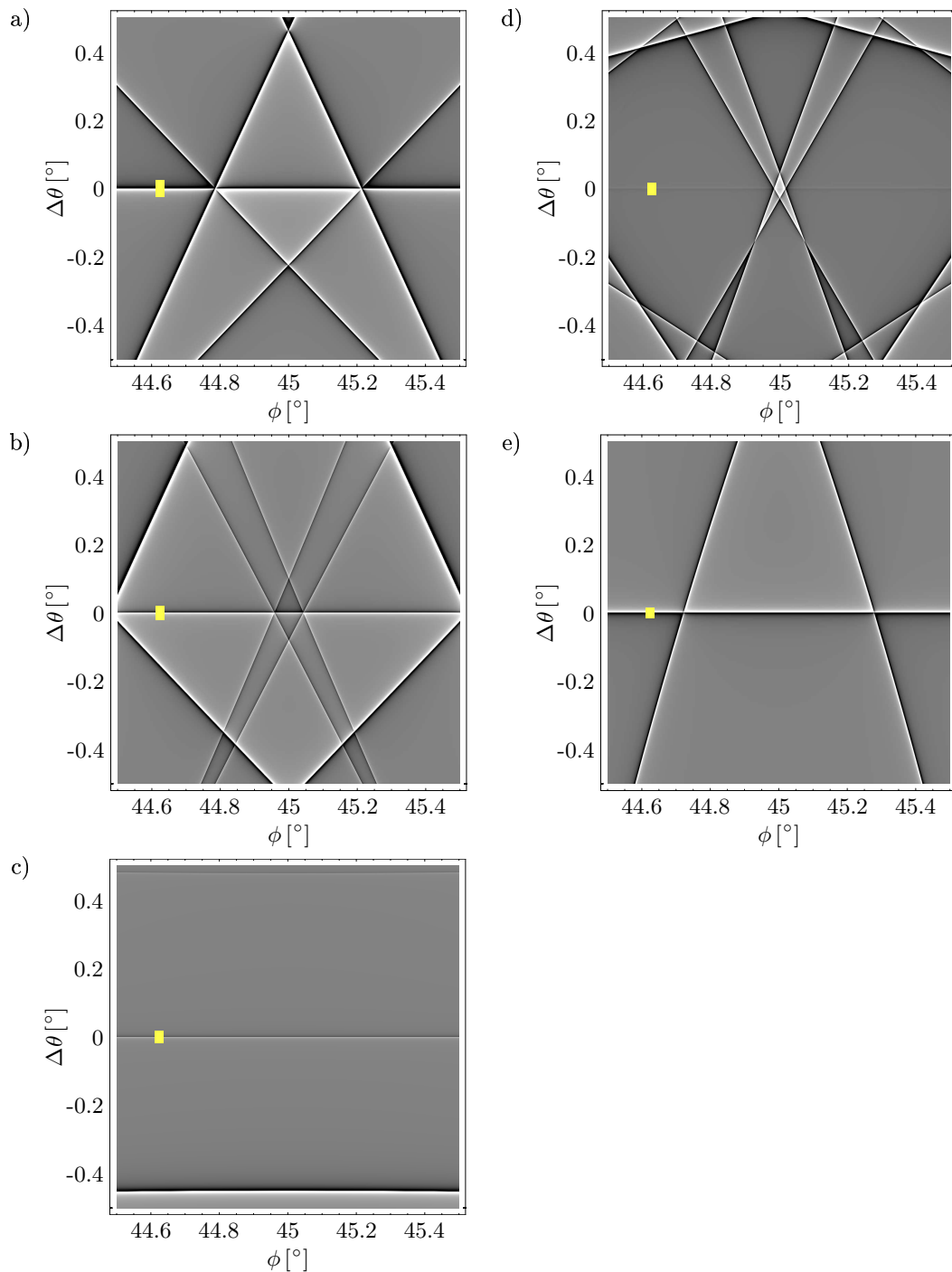


Abbildung 5.9: Simulation der Gallium- $K\alpha$ -Fluoreszenz eines GaAs-Kristalls bei einer Energie der einfallenden Strahlung von a) 10.39 keV, b) 10.5 keV, c) 11 keV, d) 11.46 keV, e) 11.852 keV und einem Ausfallswinkel $\alpha = 1^\circ$. Dargestellt ist jeweils eine Ausschnittsvergrößerung des (002)-Reflexes bei $\phi = 45^\circ$. Der Nullpunkt der ϕ -Skala entspricht der [100]-Richtung. Das für die KXSW-Messung betrachtete θ -Intervall ist durch einen gelben Balken hervorgehoben. Die Breite des Balkens entspricht der horizontalen Divergenz des einfallenden Strahls.

5.2 Vergleich dynamischer und kinematischer XSW

Nachdem im vorigen Abschnitt das Fluoreszenzsignal aus dem Volumen von perfekten Kristallen mit Hilfe von KXSW untersucht wurde, wird hier ein Experiment an einer Oberflächenschicht auf einem perfekten Kristall durchgeführt. Dieses Experiment wird dazu verwendet, die Ergebnisse der KXSW-Auswertung mit den Ergebnissen einer konventionellen, auf der dynamischen Theorie beruhenden XSW-Auswertung [2] zu vergleichen. Als Probe wurde hierzu ein (111)-orientierter Silizium-Kristall verwendet, auf den mit Hilfe von Molekularstrahlepitaxie 18 Monolagen Calciumdifluorid (CaF_2) aufgewachsen wurden [42]. Für die Struktur dieses Interfaces existieren zwei verschiedene Modelle, die sich durch den Abstand zwischen der untersten Calcium-Atomlage und der obersten Silizium-Atomlage unterscheiden [43]. Man spricht vom *kurzen* beziehungsweise *langen Interface*. Eine Skizze des langen Interface ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Welches Interface von beiden vorliegt, hängt von den Präparationsbedingungen ab und läßt sich gut durch XSW-Messungen des Silizium(111)-Reflexes bestimmen [44, 45].

Für beide Modelle erwartet man unterschiedliche Werte für die kohärente Position der Calcium-Atome. Dieser Unterschied ist so groß, daß sich beide Modelle bereits durch das Vorzeichen des Parameters Υ_c unterscheiden. Es ist daher nicht erforderlich, KXSW-Messungen bei verschiedenen Energien durchzuführen, um zwischen langem und kurzem Interface zu unterscheiden. Die Kenntnis von f_c ist dazu nicht notwendig. Es wurde deswegen nur eine Messung des (111)-Reflexes bei einer Energie der einfallenden Strahlung von 8 keV an der Strahlführung BW1 durchgeführt. Diese Energie ist weit oberhalb der Absorptionskanten von Silizium, Calcium und Fluor, so daß der Strukturfaktor sehr genau mit Hilfe der Henke-Datenbank [30] berechnet werden kann. Aufgrund der Diamantstruktur des Siliziums und der niedrigen Energie der einfallenden Strahlung sind sehr viel weniger Reflexe erlaubt als bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Experimenten an GaSb und GaAs. Der Einfluß benachbarter Reflexe kann daher vernachlässigt werden. Anhand der in Abbildung 5.11 dargestellten Simulation der Silizium-Fluoreszenz sieht man, daß eine genaue Justage des ϕ -Winkels nicht erforderlich ist. Es wurde lediglich vor der Messung überprüft, daß an der gewählten ϕ -Position während eines θ -Scans keine anderen Reflexe angeregt wurden.

Das stehende Röntgenwellenfeld wird durch Bragg-Reflexion am nahezu perfekten Silizium-Substrat erzeugt und erstreckt sich über die dünne CaF_2 -Schicht. Als Se-

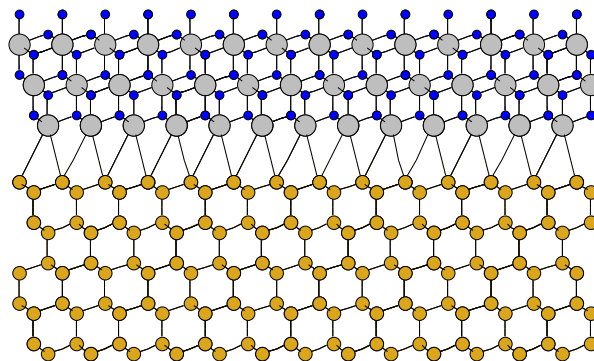


Abbildung 5.10: Skizze der Struktur eines $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ Schichtsystems. Dargestellt ist das lange Interface [43].

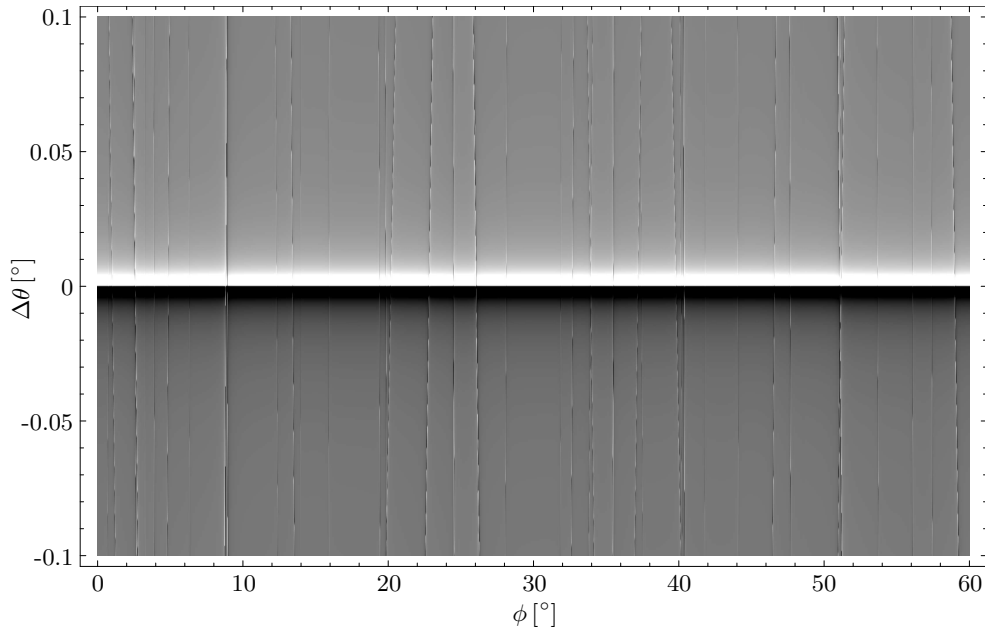


Abbildung 5.11: Simulation der Silizium-K α -Fluoreszenz in der Umgebung des (111)-Reflexes bei 8 keV. Der Nullpunkt der ϕ -Skala entspricht der $[11\bar{2}]$ -Richtung.

kundärsignal wurde die Calcium-K α -Fluoreszenz gemessen. Aufgrund der niedrigen Energie dieser Emissionslinie, die bei 3.69168 keV liegt [46], wird die Fluoreszenz stark von Luft absorbiert. Der Detektor mußte daher möglichst nah an der Probe aufgestellt werden. Der Ausfallswinkel betrug $\alpha = 3^\circ \pm 1^\circ$. Der Fehler von α ist aufgrund des geringeren Abstands zur Probe größer als bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Experimenten. Dies hat jedoch keinen Einfluß auf die Genauigkeit von Υ_c , da es sich um ein Signal der Oberfläche handelt, das nach Gleichung (3.56) als

$$Y(\Delta\theta) = Y_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_c \frac{1}{\Delta\theta} \right) \quad (5.9)$$

beschrieben werden kann und nicht von α abhängt. Die Absorption und die Bragg-Streuung der dünnen CaF₂-Schicht selbst kann vernachlässigt werden. Im Gegensatz zu den Experimenten an GaSb und GaAs war es für die Auswertung der Calcium-Fluoreszenz nicht nötig, einen linearen Untergrund wie in Gleichung (5.5) einzuführen. Die Messung wurde also nicht von anderen Reflexen beeinflusst.

Die gemessene Sekundärsignalkurve ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Der zentrale Bereich der Kurve um das Bragg-Maximum wurde für eine konventionelle XSW-Auswertung verwendet. Diese wurde mit dem Softwarepaket *lsxsw* [47] durchgeführt. Auf den äußeren Bereich der Fluoreszenzkurve wurde die KXSW-Auswertung angewendet. Obwohl die statistische Qualität der Daten in den Flanken der Kurve deutlich schlechter ist als im zentralen Bereich, liefert die KXSW-Auswertung einen Wert für Υ_c , der sehr gut mit dem Ergebnis der konventionellen XSW-Auswertung übereinstimmt. Die Ergebnisse beider Auswertungen sind zusammen mit theoretischen Werten für die verschiedenen Modelle in Tabelle 5.3 dargestellt. Der gemessene Wert von Υ_c stimmt gut mit dem theoretischen Wert für das lange Interface überein.

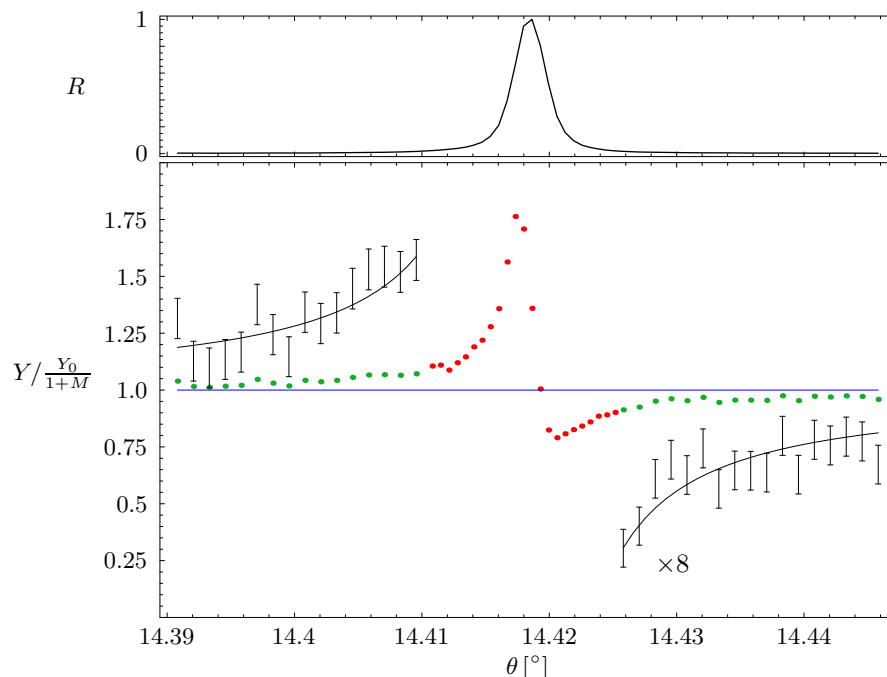


Abbildung 5.12: Gemessene Calcium-K-Fluoreszenz und Reflektivität des Silizium(111)-Reflexes bei 8 keV. Dargestellt ist jeweils die normierte Reflektivität R im oberen Graphen und das normierte Sekundärsignal Y im unteren. Die Meßpunkte, die zur χ^2 -Minimierung herangezogen wurden (grüne Punkte), sind zusätzlich zusammen mit der Theoriefunktion (schwarze Linie) um einen Faktor acht vergrößert dargestellt.

Obwohl der Parameter Υ_c nur bei einer Energie bestimmt wurde, und so nicht die kohärente Position und die kohärente Fraktion bestimmt werden konnten, ist diese Information völlig ausreichend, um zwischen beiden Modellen zu unterscheiden. Die Genauigkeiten, mit denen Υ_c mit beiden Methoden bestimmt wurde, ist trotz der deutlich besseren Zählstatistik im zentralen Bereich vergleichbar. Die KXSW-Methode läßt sich also gut auf die Flanken von Bragg-Reflexen anwenden und liefert für perfekte Kristalle dieselben Ergebnisse für Υ_c wie die konventionelle XSW-Methode.

	f_c	Φ_c	Υ_c
KXSW			-40 ± 1
dynamische XSW	0.657 ± 0.005	0.53 ± 0.002	-39.7 ± 0.3
langes Interface		0.46	-38.6
kurzes Interface		0.93	36.2

Tabelle 5.3: Vergleich der Ergebnisse für $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ aus kinematischer und konventioneller XSW-Auswertung mit den theoretischen Werten für langes und kurzes Interface [43]. Die theoretischen Werte für Υ_c wurden dabei mit der gemessenen kohärenten Fraktion f_c berechnet.

5.3 Mosaikkristalle

Die Ergebnisse der vorigen Abschnitte zeigen, daß sich die in Kapitel 3.2 hergeleitete Theorie gut zur Beschreibung des Sekundärsignals bei großen Abweichungen vom Bragg-Winkel verwenden läßt. In Kapitel 5.2 wurde gezeigt, daß die Ergebnisse der auf dieser Theorie basierenden KXSW-Methode mit den Ergebnissen der konventionellen XSW-Methode gut übereinstimmen. Um f_c und Φ_c zu bestimmen, müssen jedoch KXSW-Messungen bei unterschiedlichen Energien durchgeführt werden. Für perfekte Kristalle ist daher die konventionelle XSW-Methode überlegen. Die KXSW-Methode kann jedoch auch auf nicht perfekte Kristalle angewendet werden, bei denen die Röntgenbeugung nicht mehr mit der dynamischen Theorie beschrieben werden kann und die konventionelle XSW-Methode nicht mehr angewendet werden darf. Dies wird in diesem Abschnitt durch Experimente an unterschiedlichen Mosaikkristallen demonstriert.

5.3.1 Cu_3Au

Als erste nicht perfekte Probe wurde ein (001)-orientierter mosaischer Cu_3Au -Einkristall verwendet. Cu_3Au kristallisiert in einem kubischen Gitter mit der Gitterkonstante $a = 3.75\text{\AA}$. Pro Elementarzelle gibt es eine Formeleinheit Cu_3Au . Legt man den Ursprung der Elementarzelle auf die Position des Gold-Atoms, so liegen die Kupfer-Atome auf den Flächenzentren der kubischen Elementarzelle. Eine Skizze der Elementarzelle ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Mit dieser Wahl des Ursprungs errechnen sich die Strukturfaktoren zu

$$F_{\mathbf{H}} = f_{\text{Au}} + f_{\text{Cu}} \left(e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)} \right) \quad (5.10)$$

$$= \begin{cases} f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}} & \text{falls alle } h, k, l \text{ gerade} \\ & \text{oder alle } h, k, l \text{ ungerade} \\ f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (5.11)$$

In dem hier beschriebenen Experiment wurden KXSW-Messungen des $\text{Cu}_3\text{Au}(002)$ -Reflexes durchgeführt. Als Sekundärsignal wurde die Kupfer- $\text{K}\alpha$ -Fluoreszenz betrachtet. Ziel des Experiments war es, die in Kapitel 3.3 beschriebene Reduktion der kohärenten Fraktion zu messen. Für einen perfekten Cu_3Au -Kristall wäre bei der oben beschriebenen Wahl des Ursprungs $f_c = 1$ und $\Phi_c = 0$. Um die Reduktion von f_c im

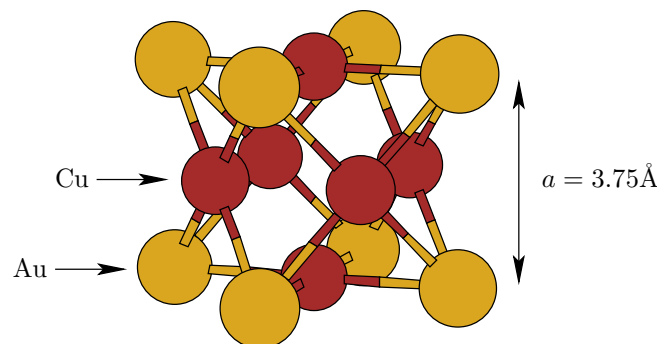


Abbildung 5.13: Elementarzelle von Cu_3Au .

mosaischen Cu_3Au zu messen, wäre also eine KXSW Messung ausreichend, da für den (002)-Reflex

$$\Upsilon_c = f_c \operatorname{Re} F_{(002)} \quad \text{und} \quad \Upsilon_\mu = \frac{\operatorname{Im} F_{(002)} F_{(00\bar{2})}}{2 \operatorname{Im} F_0} = \operatorname{Re} F_{(002)} \quad (5.12)$$

gilt. Um jedoch systematische Fehler auszuschließen, wurden KXSW-Messungen bei verschiedenen Energien durchgeführt. Beide Messungen wurden an der Strahlführung C1 durchgeführt.

Da es sich bei der Kupferfluoreszenz um ein Signal aus dem Volumen handelt, muß das Sekundärsignal mit Gleichung (5.5) beschrieben werden und mit der Mosaizitätsverteilung gefaltet werden. Nimmt man eine Lorentz-Verteilung mit Halbwertsbreite $2w$ an, so erhält man

$$Y(\Delta\theta) = \frac{Y_0}{1+M} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{\Delta\theta}{\Delta\theta^2 + w^2} + \tau \Delta\theta \right). \quad (5.13)$$

Der Parameter w kann dabei direkt aus der Halbwertsbreite der Reflektivitätskurve bestimmt werden. Im Fall der hier untersuchten Probe war $w = 0.09^\circ$. Die Reflektivitätskurve war also so stark verbreitert, daß die dynamische Theorie nicht mehr angewendet werden konnte. Ebenso ist das Fluoreszenzsignal im zentralen Bereich in der Umgebung des Bragg-Maximums stark verschmiert und kann nicht mehr zur Auswertung herangezogen werden. Das Signal bei großen Abweichungen vom Bragg-Maximum wird jedoch weniger stark von der Mosaizität beeinflusst und kann für eine KXSW-Auswertung verwendet werden. Abbildung 5.14 zeigt die gemessenen Sekundärsignalkurven zusammen mit der angepaßten, theoretischen Funktion.

Bei beiden Messungen sieht man, daß die Fluoreszenzkurve von anderen Reflexen beeinflusst wurde. Die Lage dieser Reflexe ist in Abbildung 5.14 durch Pfeile markiert. Da sich die $\Delta\theta$ -Position dieser Reflexe mit der Energie ändert, kann ausgeschlossen werden, daß es sich bei diesen Reflexen um (002)-Reflexe stark fehlorientierter Kristallite handelt. Da die Probe nicht in ϕ orientiert wurde, können die Reflexe nicht eindeutig indiziert werden. Dies ist jedoch nicht nötig, da es zur Auswertung des (002)-Reflexes ausreicht, den Einfluß der anderen Reflexe vom Signal abzuziehen. Hierzu muß an die Meßdaten eine Mehrstrahl-Theoriefunktion angepaßt werden:

$$Y(\Delta\theta) = \frac{Y_0}{1+M} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{\Delta\theta}{\Delta\theta^2 + w^2} + \tau \Delta\theta + \sum_j^n b_j \frac{\Delta\theta - \Delta\theta_j}{(\Delta\theta - \Delta\theta_j)^2 + w^2} \right), \quad (5.14)$$

wobei n die Anzahl der störenden Reflexe, $\Delta\theta_j$ deren Position und b_j die Amplitude des KXSW-Signals ist. Die Parameter $\Delta\theta_j$ und b_j können dabei über χ^2 -Minimierung bestimmt werden. Dazu wird genauso wie beim Hauptreflex der zentrale Bereich von der Auswertung ausgeschlossen, da dieser Bereich nicht mit der kinematischen Näherung beschrieben werden kann. Diese Auswertung kann nur angewendet werden, wenn der Abstand zwischen den Reflexen so groß ist, daß Mehrstrahlinterferenzeffekte wie Umweganregung vernachlässigt werden können. Dies ist bei den hier betrachteten Experimenten der Fall. Der Einfluß der Reflexe, die außerhalb des Meßintervalls liegen, wird in Gleichung (5.14) wie in Abschnitt 5.1 durch einen linearen Term der Form $\tau\Delta\theta$ beschrieben.

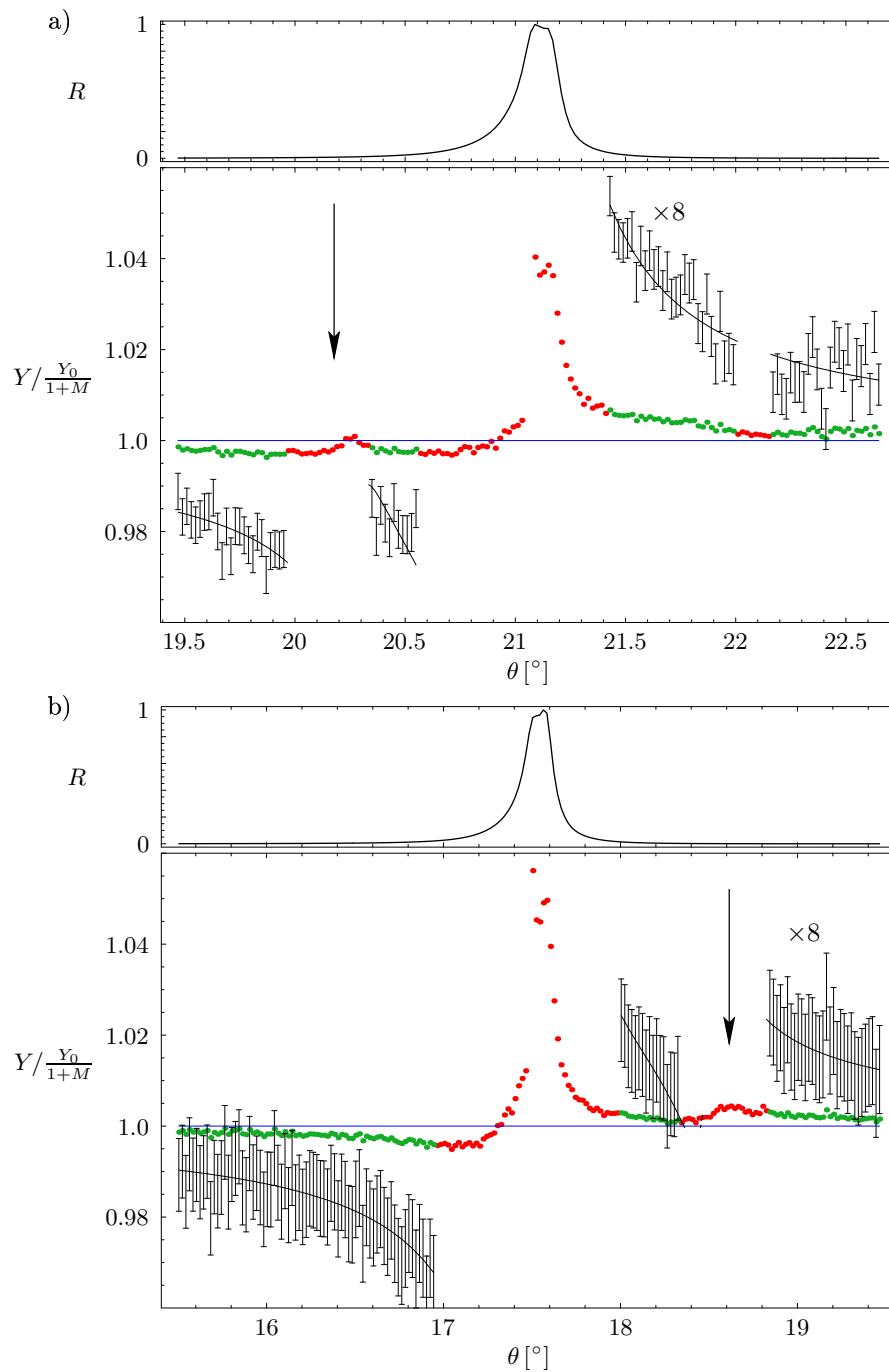


Abbildung 5.14: Gemessene Kupfer-K α -Fluoreszenz und Reflektivität des Cu₃Au(002)-Reflexes bei a) 9.2 keV und b) 11 keV. Dargestellt ist jeweils die normierte Reflektivität R im oberen Graphen und das normierte Sekundärsignal Y im unteren. Die Meßpunkte, die zur χ^2 -Minimierung herangezogen wurden (grüne Punkte), sind zusätzlich zusammen mit der Theoriefunktion (schwarze Linie) um einen Faktor acht vergrößert dargestellt. Die Pfeile markieren die Lagen von anderen Reflexen.

$E[\text{keV}]$	Υ_c	$\text{Re } F_{(002)}$	f_c
9.2	91 ± 2	111.0	0.82 ± 0.02
11	97 ± 2	116.5	0.83 ± 0.02

Tabelle 5.4: Ergebnisse der KXSW-Messungen des Cu_3Au -(002)-Reflexes. Die kohärente Fraktion f_c der Kupfer-Atome wurde gemäß (5.12) aus den theoretischen Werten von $\text{Re } F_{(002)}$ und den gemessenen Υ_c -Werten berechnet.

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Die Werte für die kohärente Fraktion der Kupfer-Atome stimmen innerhalb der statistischen Fehler gut überein. Eine Bestimmung von f_c und Φ_c aus den bei verschiedenen Energien gemessenen Werten für Υ_c liefert dagegen aufgrund der geringen Differenz der Strukturphasen von 0.014π , die bei den hier ausgewählten Energien erreicht wurde, einen deutlich schlechteren Wert für die kohärente Fraktion von $f_c = 0.9 \pm 0.26$. Innerhalb des Fehlerintervalls stimmt dieser Wert jedoch mit den in Tabelle 5.4 angegebenen Werten überein. Für die kohärente Position erhält man mit $\Phi_c = -0.05 \pm 0.09$ trotz der geringen Phasendifferenz der Strukturaktoren einen recht genauen Wert, der gut mit dem theoretischen Wert $\Phi_c = 0$ übereinstimmt. Der statistische Fehler entspricht dabei im Ortsraum einer Genauigkeit von 0.17\AA .

Anhand dieser Experimente sieht man, daß die Reduktion der kohärenten Fraktion des bekannten Substrats bereits durch eine KXSW-Messung gut bestimmt werden kann, obwohl die Messungen von anderen Reflexen beeinflusst wurden. In einer ähnlichen Probe mit Fremdatomen hätte man im Falle eines Einpositionsmodells aus einer KXSW-Messung die Position dieser Fremdatome bestimmen können, da die kohärente Fraktion der Fremdatome gleichermaßen wie die kohärente Fraktion der Atome des Wirtsgitters reduziert wird und für das Einpositionsmodell im perfekten Kristall $f_c = 1$ gilt. Im Falle eines Mehrpositionsmodells gilt für einen perfekten Kristall $f_c \leq 1$. Hier hätte man die kohärente Position und die kohärente Fraktion der Fremdatome aus beiden KXSW-Messungen bestimmen können, wie es beispielhaft für die Kupfer-Atome durchgeführt wurde. Die dabei erreichte Genauigkeit von Φ_c war bereits bei einer geringen Phasendifferenz des Strukturaktors mit der Genauigkeit vergleichbar, die bei konventionellen XSW-Messungen erreicht wird. Um für f_c eine ebenso gute Genauigkeit zu erreichen ist eine größere Phasendifferenz oder ein geringerer Fehler von Υ_c – also eine bessere Zählstatistik – erforderlich.

5.3.2 Lanthan-Strontium-Manganat

Als zweite nicht perfekte Probe wurde ein Lanthan-Strontium-Manganat-Kristall verwendet. Lanthan-Strontium-Manganat (LaSrMnO_4) kristallisiert in einem tetragonal innenzentrierten Gitter. Pro Elementarzelle gibt es zwei Formeleinheiten LaSrMnO_4 . Die Mangan-Atome besetzen die Ecken und das Zentrum der Elementarzelle und sind von Sauerstoff-Oktaedern umgeben. Die Lanthan- und die Strontium-Atome befinden sich auf Plätzen, die in $[001]$ -Richtung (entlang der c -Achse) relativ zu den Mangan-Atomen verschoben sind. Diese Plätze sind statistisch mit Lanthan und Strontium besetzt. Eine Skizze der Elementarzelle ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Eine genaue Beschreibung der Herstellung der hier verwendeten Probe sowie Ergebnisse einer Strukturverfeinerung findet man in [48]. Aus der Strukturverfeinerung erhält man jedoch nur die mittlere Position $\bar{d} = 0.356c$ der Lanthan- und Strontium-Atome. Es wird vermutet, daß Lanthan und Strontium unterschiedliche Positionen einnehmen, die leicht von der mittleren Position abweichen können [49].

An LaSrMnO_4 wurde eine KXSW-Messung des (110) -Reflexes bei einer Energie des einfallenden Strahls von 7.05 keV durchgeführt. Bei dieser Energie konnte gleichzeitig die Lanthan-L- und die Mangan-K-Fluoreszenz gemessen werden. Die Strontium- $L\alpha$ -Fluoreszenz liegt bei einer Energie von 1.806 keV [46], daher konnte sie aufgrund der starken Luftabsorption bei dieser Energie und den Eigenschaften des verwendeten Detektors nicht mit ausreichender Zählstatistik gemessen werden. Für die Mes-

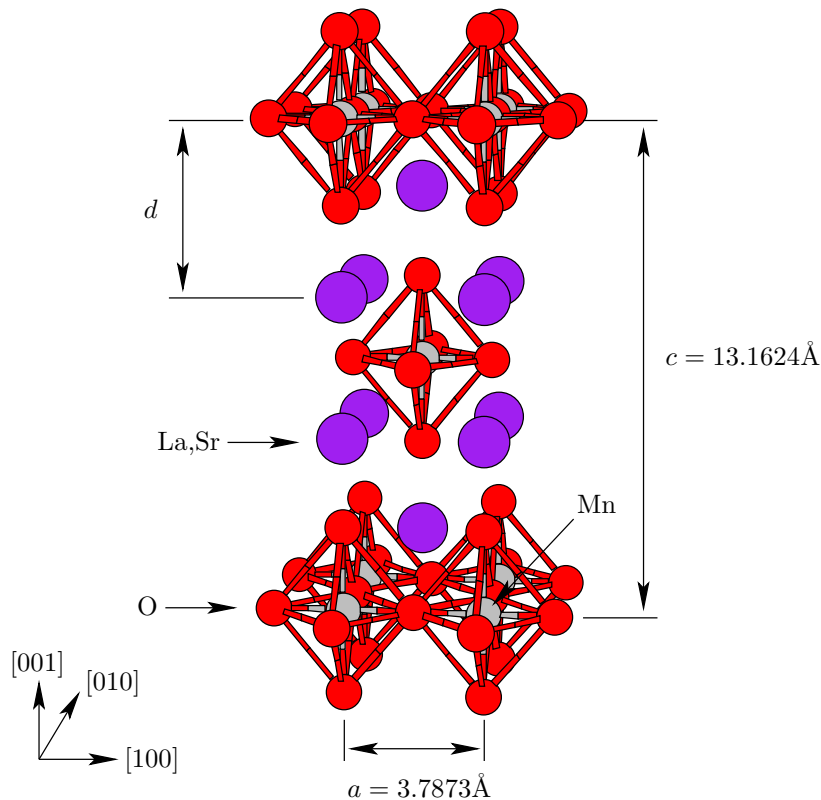


Abbildung 5.15: Elementarzelle von Lanthan-Strontium-Manganat

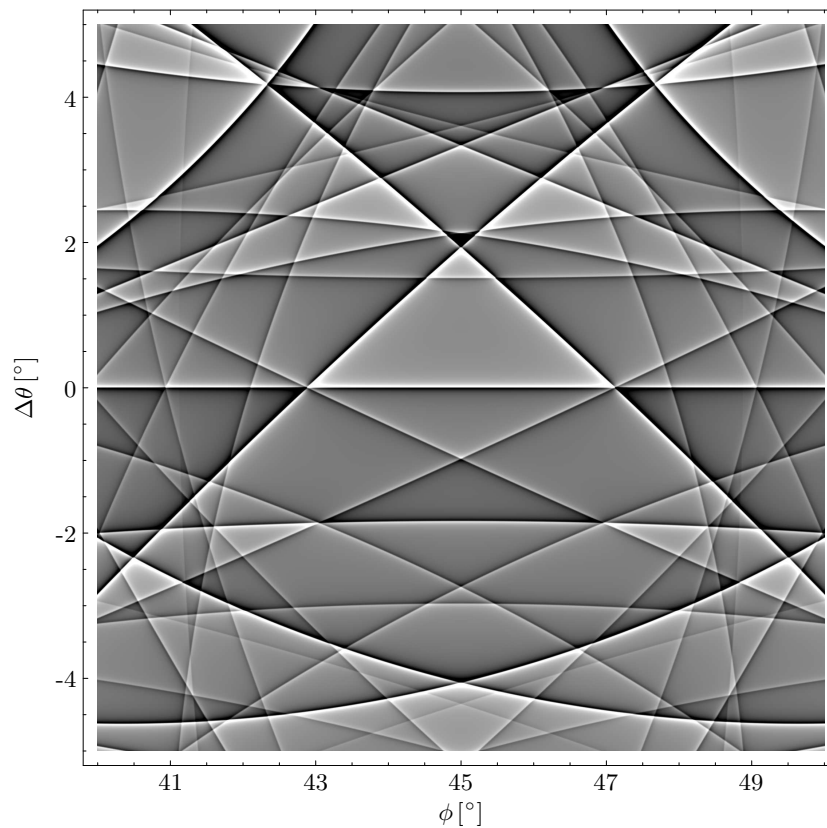


Abbildung 5.16: Simulation der Mangan-K α -Fluoreszenz in der Umgebung des LaSrMnO₄(110)-Reflexes bei 7.05 keV. Der Nullpunkt der ϕ -Skala entspricht der [001]-Richtung.

sung wurde die Probe so justiert, daß die [110]-Richtung parallel zur ϕ -Achse und die [001]-Richtung parallel zur θ -Achse stand. Dieser Winkelbereich ist gut für KXSW-Messungen geeignet, da der (110)-Reflex kaum von anderen Reflexen beeinflusst wird. Eine Simulation der Mangan-Fluoreszenz in der Umgebung dieses Meßbereichs ist in Abbildung 5.16 dargestellt.

Die Fluoreszenz wurde in diesem Experiment mit zwei Detektoren gemessen, von denen einer wie bei den vorangegangenen Experimenten seitlich unter einem Ausfallswinkel von $10^\circ \pm 1^\circ$ angebracht war. Der zweite Detektor war oberhalb der Probe in Verlängerung der ϕ -Achse positioniert (siehe Abbildung 4.3). Aufgrund des Fehlschnitts der Probe ergab sich für diesen Detektor ein Ausfallswinkel von $80.5^\circ \pm 0.5^\circ$. Dieser Ausfallswinkel wäre für eine konventionelle XSW-Messung ungeeignet, da das Sekundärsignal im zentralen Bereich um das Bragg-Maximum stark von Extinktionseffekten beeinflusst wird. Im Bereich großer Abweichungen vom Bragg-Winkel dagegen können die Extinktionseffekte vernachlässigt werden. Ein großer Ausfallswinkel α ist nun von Vorteil, da der Fehler von Υ_c von $\cos \alpha$ abhängt.

Die gemessenen Sekundärsignalkurven beider Detektoren sind in Abbildung 5.17 und 5.18 dargestellt. Die Kurven wurden auf den winkelabhängigen Untergrund

$$Y_0 \left(1 + \frac{\mu_2 \sin \theta}{\mu_0 \sin \alpha} \right)^{-1} \quad (5.15)$$

Detektorposition	Lanthan-L α		Mangan-K α	
	seitlich	oberhalb	seitlich	oberhalb
α [°]	10 ± 1	80.5 ± 0.5	10 ± 1	80.5 ± 0.5
z_{eff} [μm]	1.6 ± 0.1	3.74 ± 0.02	1.3 ± 0.1	3.76 ± 0.02
Υ_c	137 ± 5	153 ± 4	135 ± 5	151 ± 3
$\text{Re } F_{(110)}$	181.739		181.739	
f_c	0.75 ± 0.03	0.84 ± 0.02	0.75 ± 0.03	0.83 ± 0.02

Tabelle 5.5: Ergebnisse der KXSW-Messung des LaSrMnO₄(110)-Reflexes beider Detektoren. Der Wert für die effektive Dicke z_{eff} wurde mit Gleichung (3.8) aus dem Einfallswinkel und dem Ausfallswinkel berechnet, wobei der Fehlschnitt und die Orientierung der Probefläche mitberücksichtigt wurden. Die kohärente Fraktion f_c berechnet sich für Lanthan und Strontium als $\Upsilon_c/\text{Re } F_{(110)}$

normiert. Für die mit dem seitlichen Detektor gemessenen Kurven (Abbildung 5.17b und 5.18b) konnte der Parameter α auch über χ^2 -Minimierung bestimmt werden. Für die anderen Kurven wurde der aus dem Fehlschnitt berechnete Wert verwendet. Die starke Abnahme der Fluoreszenz im zentralen Bereich der mit dem oberen Detektor gemessenen Kurven (Abbildung 5.17a und 5.18a) wird durch Extinktionseffekte verursacht. Die Flanken der Kurven lassen sich jedoch wieder mit der kinematischen Näherung beschreiben. Da der seitliche Detektor in einem geringeren Abstand zur Probe angebracht war als der obere Detektor, wurde mit dem seitlichen Detektor eine bessere Zählstatistik erzielt. Dadurch ergeben sich die kleineren Fehlerbalken in Abbildung 5.17b und 5.18b. Der Fehler von Υ_c ist jedoch für beide Detektoren vergleichbar.

Die Ergebnisse der KXSW-Messung sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Für die Auswertung wurde wie in Abschnitt 5.3.1 Gleichung (5.13) verwendet. Der Parameter w wurde durch Anpassen einer Lorentz-Verteilung mittels χ^2 -Minimierung an die gemessene Reflektivitätskurve zu $w = 0.0147^\circ \pm 0.0003^\circ$ bestimmt. Die gemessenen Werte für Υ_c wurden wie im vorangegangenen Abschnitt zur Bestimmung der Reduktion der kohärenten Fraktion f_c verwendet. Für Lanthan und Mangan wird im Falle des (110)-Reflexes für einen perfekten LaSrMnO₄-Kristall ein theoretischer Wert von $f_c = 1$ und $\Phi_c = 0$ erwartet. Die reduzierte kohärente Fraktion kann daher wie bei Cu₃Au durch den Zusammenhang $f_c = \Upsilon_c/\text{Re } F_H$ bestimmt werden.

Für beide Detektoren erkennt man jeweils eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten für Lanthan und Mangan. Die kohärenten Fraktionen werden also für beide Atomsorten aufgrund der Mosaizität gleichermaßen reduziert. Man beobachtet jedoch eine Abhängigkeit dieser Reduktion vom Ausfallswinkel. Bei großem Ausfallswinkel wurden größere Werte für Υ_c und damit auch größere kohärente Fraktionen gemessen. Diese Abweichung kann auf die unterschiedliche effektive Dicke z_{eff} zurückgeführt werden, die ebenfalls in Tabelle 5.5 angegeben ist und im wesentlichen vom Ausfallswinkel α bestimmt wird (siehe Gleichung (3.8)). Bei kleineren effektiven Dicken hängt das gemessene Signal stärker von den oberflächennahen Schichten ab. Eine stärkere Reduktion der kohärenten Fraktion bei kleinen Ausfallswinkeln bedeutet daher eine schlechtere Qualität dieser Schichten.

Durch die KXSW-Messung des (110)-Reflexes wurde gezeigt, daß die kohärente Fraktion verschiedener Atomsorten durch die Mosaizität gleichermaßen reduziert wird. Das bedeutet, daß es möglich ist, die eingangs erwähnte Abweichung der Lanthan- und der Strontium-Atome von der mittleren Position durch eine KXSW-Messung zu bestimmen. Bezeichnet man die Abstände der Lanthan- beziehungsweise der Strontium-Atome von den Mangan-Atomen mit d_{La} beziehungsweise d_{Sr} und berücksichtigt man

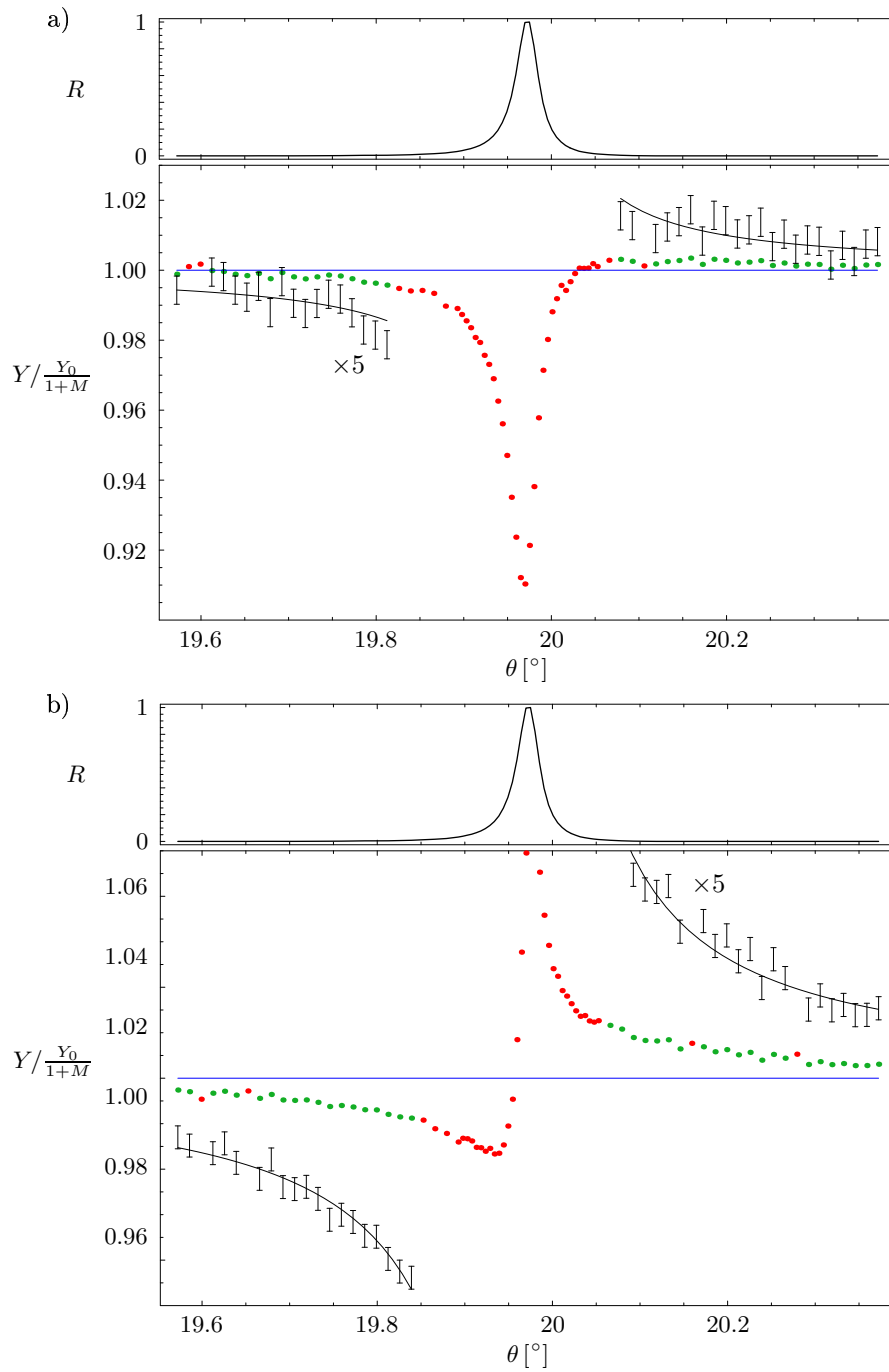


Abbildung 5.17: Unter einem Ausfallswinkel von a) $10^\circ \pm 1^\circ$ und b) $80.5^\circ \pm 0.5^\circ$ gemessene Mangan- $K\alpha$ -Fluoreszenz und Reflektivität des $\text{LaSrMnO}_4(110)$ -Reflexes bei 7.05 keV. Dargestellt ist jeweils die normierte Reflektivität R im oberen Graphen und das normierte Sekundärsignal Y im unteren. Die Meßpunkte, die zur χ^2 -Minimierung herangezogen wurden (grüne Punkte), sind zusätzlich zusammen mit der Theoriefunktion (schwarze Linie) um einen Faktor fünf vergrößert dargestellt.

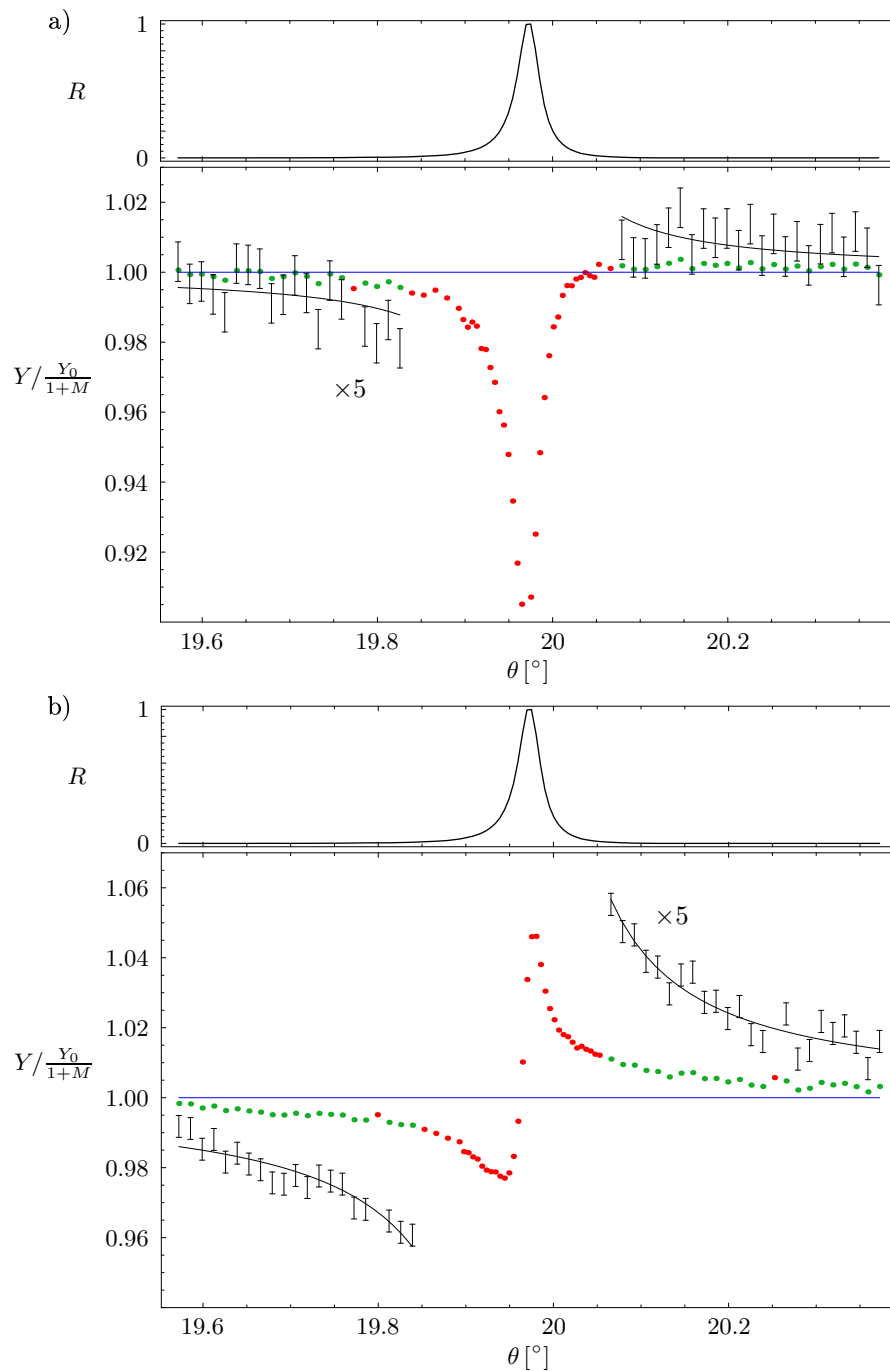


Abbildung 5.18: Unter einem Ausfallswinkel von a) $10^\circ \pm 1^\circ$ und b) $80.5^\circ \pm 0.5^\circ$ gemessene Lanthan- $L\alpha$ -Fluoreszenz und Reflektivität des $\text{LaSrMnO}_4(110)$ -Reflexes bei 7.05 keV. Dargestellt ist jeweils die normierte Reflektivität R im oberen Graphen und das normierte Sekundärsignal Y im unteren. Die Meßpunkte, die zur χ^2 -Minimierung herangezogen wurden (grüne Punkte), sind zusätzlich zusammen mit der Theoriefunktion (schwarze Linie) um einen Faktor fünf vergrößert dargestellt.

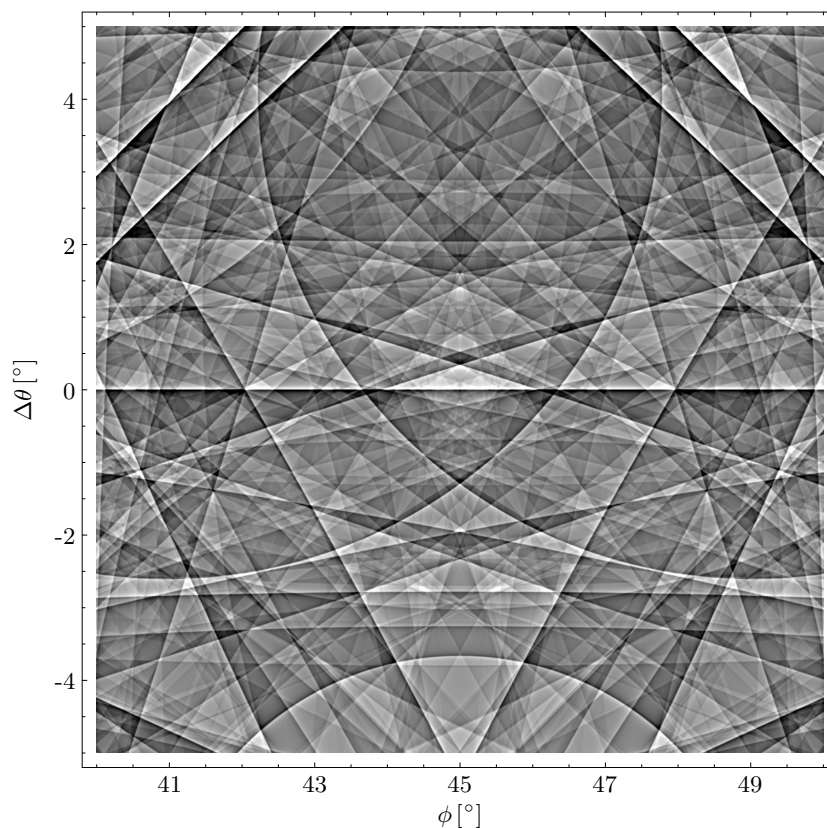


Abbildung 5.19: Simulation der Mangan-K α -Fluoreszenz in der Umgebung des LaSrMnO₄(110)-Reflexes bei 17 keV. Der Nullpunkt der ϕ -Skala entspricht der [001]-Richtung.

die Spiegelsymmetrie der Elementarzelle, so erhält man allgemein für den (hkl)-Reflex

$$\Upsilon_{cLa,Sr} = g \cos \left(2\pi \frac{d_{La,Sr}}{c} l \right) \operatorname{Re} F_{(hkl)} \quad (5.16)$$

$$\Upsilon_{cMn} = g \operatorname{Re} F_{(hkl)}, \quad (5.17)$$

wobei g die durch die Mosaizität verursachte Reduktion der kohärenten Fraktion bezeichnet. Daraus ergibt sich für die Position

$$d_{La,Sr} = \frac{c}{2\pi l} \arccos \left(\frac{\Upsilon_{cLa,Sr}}{\Upsilon_{cMn}} \right). \quad (5.18)$$

Aus dem Quotienten der Υ_c -Parameter kann also für $l \neq 0$ *direkt* die Position der Lanthan- beziehungsweise Strontium-Atome in der Elementarzelle bestimmt werden.

Um ein Sekundärsignal der Strontium-Atome zu erhalten, muß die Energie der einfallenden Strahlung mindestens 16.105 keV betragen, damit die Strontium-K-Fluoreszenz angeregt wird. Da Gleichung (5.18) nicht explizit vom Strukturfaktor abhängt, ist dessen genaue Kenntnis für die Bestimmung von d_{La} und d_{Sr} nicht erforderlich. Die KXSW-Messungen können daher auch in Energiebereichen durchgeführt werden, für die die Henke-Datenbank [30] keine genauen Werte liefert, wie zum Beispiel die

Umgebung von Absorptionskanten. Es können also auch, um einen optimalen Wirkungsquerschnitt zu erzielen, KXSW-Messungen direkt oberhalb von Absorptionskanten durchgeführt werden.

Da bei höheren Energien deutlich mehr Reflexe erlaubt sind, ist es fast unmöglich, eine Winkelposition zu finden, an der ein Reflex nicht von benachbarten Reflexen beeinflusst wird. Dies wird durch Abbildung 5.19 verdeutlicht, in der eine Simulation der Mangan-Fluoreszenz bei einer Energie der einfallenden Strahlung von 17 keV in einer vergleichbaren Umgebung des (110)-Reflexes gezeigt wird, wie sie in Abbildung 5.16 dargestellt ist. Bei der Auswertung müssen also benachbarte Reflexe mitberücksichtigt werden. Dies kann durch Messung eines größeren Raumwinkelintervalls oder im Idealfall durch Messung der gesamten Hemisphäre erfolgen. Der Vorteil einer solchen Messung ist, daß gleichzeitig die Υ_c -Werte mehrerer Reflexe bestimmt werden. Da für solche Messungen ein vertikal und horizontal kollimierter Strahl mit ausreichender Intensität erforderlich ist, konnten diese nicht an der Strahlführung BW1 durchgeführt werden. Auf die erste Messung dieser Art, die an der Strahlführung 9-ID an der APS durchgeführt wurde, wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

5.4 Bestimmung mehrerer Phasen aus einer Messung

Eine erste Messung eines größeren Raumwinkelbereichs wurde an einem GaSb-Wafer bei einer Energie von 12.5 keV an der Strahlführung 9-ID an der APS durchgeführt. Die Ergebnisse der Messung sind zusammen mit einer Simulation desselben Raumwinkelbereichs in Abbildung 5.20 dargestellt. Als Winkelbereich wurde eine Umgebung des Kreuzungspunktes des (006)-Reflexes und des ($\bar{1}13$)-Reflexes ausgewählt. Zusätzlich dazu befinden sich weitere Reflexe im Meßbereich. Diese sind jedoch deutlich schwächer und sind in den experimentellen Daten kaum sichtbar. Aus meßtechnischen Gründen dauerte die Aufnahme einer Fluoreszenzkurve recht lange. Daher konnte der ausgewählte Bereich nur in recht groben Schritten vermessen werden. Um den (006)-Reflex möglichst gut aufzulösen, wurde θ in 0.001° Schritten verändert. Der Winkel ϕ wurde dann in 0.2° Schritten verändert, damit die Messung innerhalb einiger Stunden durchgeführt werden konnte. Die ϕ -Positionen, an denen gemessen wurde, sind in Abbildung 5.20b durch gelbe Linien dargestellt, deren Breite der horizontalen Divergenz des einfallenden Strahls entspricht. In Abbildung 5.20a ist die entlang dieser Linien gemessene Gallium- $K\alpha$ -Fluoreszenz dargestellt. Es handelt sich dabei um die Daten einer einzelnen Messung. Eine Summierung mehrerer Kurven, wie sie bei den in den vorigen Abschnitten vorgestellten Experimenten zur Verbesserung der Zählstatistik durchgeführt wurde, war aufgrund von Strahllageschwankungen nicht möglich. Für eine quantitativ auswertbare Messung ist eine bessere Langzeitstabilität unbedingt erforderlich.

In Abbildung 5.20a erkennt man deutlich die Lage des (006)- und des ($\bar{1}13$)-Reflexes. Aus dieser Lage kann die genaue Orientierung der Probe bestimmt werden. Trotz der schlechten Zählstatistik erkennt man weiterhin den (208)-Reflex. Die übrigen Reflexe sind zu schwach beziehungsweise haben einen zu niedrigen Υ_c -Wert, um sich vom Untergrund zu unterscheiden. Bei besserer Zählstatistik hätte mit einer χ^2 -Minimierung eine Theoriefunktion, wie sie in Abbildung 5.20b dargestellt ist, an die Meßdaten angepaßt werden können.

Auf diese Weise kann man die Υ_c -Werte der beobachteten Reflexe gleichzeitig und unter Berücksichtigung der benachbarten Reflexe bestimmen. Mit solchen Daten ist die Bestimmung der Phasen aller beobachteter Reflexe und eine dreidimensionale Rekonstruktion der Gallium-Atompositionen in der Elementarzelle möglich.

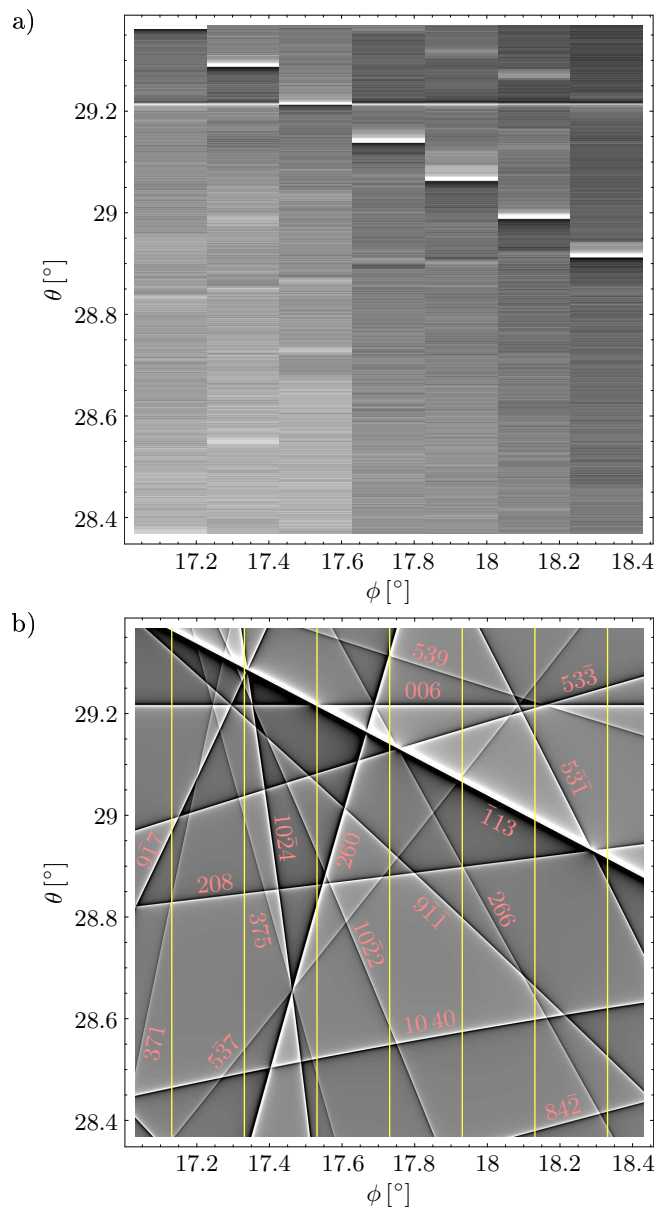


Abbildung 5.20: a) Gemessene Gallium- $K\alpha$ -Fluoreszenz und b) Simulationsrechnung eines GaSb-Kristalls bei einer Energie von 12.5 keV. Die Helligkeit ist proportional zum Sekundärsignal Y .

5.5 Zusammenfassung

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente war es, die Ausbildung stehender Wellenfelder bei großen Abweichungen vom Bragg-Winkel in perfekten und nicht perfekten Kristallen zu untersuchen. Dazu wurden zunächst KXSW-Experimente an perfekten Kristallen mit bekannter Struktur durchgeführt. Dabei wurde als Sekundärsignal die Fluoreszenz der Atome des Kristallgitters benutzt, um den Realteil des Strukturfaktors zu bestimmen. Ein Vergleich mit den theoretischen Werten zeigte eine

gute Übereinstimmung. Das bedeutet, daß sich das stehende Wellenfeld bei großen Abweichungen vom Bragg-Winkel mit der in Kapitel 3 hergeleiteten Theorie beschreiben läßt. Dies zeigte auch eine KXSW-Messung einer Oberflächenschicht auf einem perfekten Silizium-Substrat, deren Ergebnisse mit einer konventionellen XSW-Messung verglichen werden konnten.

Abschließend wurden zwei Experimente an Mosaikkristallen vorgestellt, die durch das Modell des ideal nicht perfekten Kristalls beschrieben wurden. An diesen Proben wurde wieder die Fluoreszenz der Atome des Kristallgitters betrachtet. Die gemessenen Υ_c -Werte wurden zur Berechnung der durch die Mosaizität verursachten Reduktion der kohärenten Fraktion verwendet. Es wurde gezeigt, daß diese Reduktion für alle Atome des Kristallgitters gleich ist. Dadurch ist es möglich, aus dem Verhältnis von Υ_c -Werten verschiedener Atomsorten Strukturinformationen der Elementarzelle zu erhalten. Außerdem wurde gezeigt, daß bei verschiedenen Energien gemessene Υ_c -Werte zur Berechnung der kohärenten Position benutzt werden können. Bei diesen Messungen konnte die Fluoreszenz trotz störender Einflüsse benachbarter Reflexe gut durch die kinematische Näherung beschrieben werden. Es wurde damit gezeigt, daß sich die KXSW-Methode auf nicht perfekte Kristalle anwenden läßt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die theoretische und experimentelle Entwicklung einer neuen Methode zur Untersuchung nicht perfekter Kristalle mit stehenden Röntgenwellenfeldern.

Die Ausbildung stehender Röntgenwellen in Kristallen wird üblicherweise mit Hilfe der dynamischen Theorie der Röntgenbeugung beschrieben. Ihre Anwendung zur Strukturanalyse ist daher im wesentlichen auf perfekte Kristalle beschränkt. Für die Anwendung der Methode der stehenden Röntgenwellen auf nicht perfekte Kristalle muß bisher auf spezielle Verfahren, wie zum Beispiel die Rückstreuungsmethode (*englisch*: „normal incidence x-ray standing waves“, NIXSW) [7], zurückgegriffen werden. Die NIXSW-Methode kann jedoch nur bei bestimmten Energien und Reflexen angewendet werden. Es besteht daher ein großes Interesse an einer Methode, die ohne diese Einschränkungen auskommt.

Eine solche Methode konnte in dieser Arbeit mit Hilfe der kinematischen Näherung hergeleitet werden. Die kinematische Näherung kann im allgemeinen zur Beschreibung der Röntgenbeugung an schwach streuenden Objekten verwendet werden. In dieser Arbeit wurde sie zum ersten Mal zur Beschreibung stehender Röntgenwellen in Kristallen herangezogen. Die Voraussetzung der schwachen Streuung wurde dabei durch die Einschränkung auf große Abweichungen vom Bragg-Winkel erfüllt. Die so entwickelte Methode wurde als Methode der kinematischen stehenden Röntgenwellen (*englisch*: „kinematical x-ray standing waves“, KXSW) bezeichnet [50].

Für perfekte Kristalle wurde gezeigt, daß die kinematische Theorie als Näherung der dynamischen Theorie für große Winkel $\Delta\theta$ beschrieben werden kann. Damit stimmt die hier entwickelte kinematische Beschreibung stehender Wellen für große Abweichungen vom Bragg-Winkel mit der konventionellen, auf der dynamischen Theorie beruhenden Beschreibung überein. Experimentell wurde dies durch KXSW-Messungen an perfekten Kristallen gezeigt. Bei diesen Experimenten wurde zunächst die Fluoreszenz der Gallium-Atome eines Galliumantimonid- beziehungsweise eines Galliumarsenid-Wafers gemessen. Aus den gemessenen Werten konnte der Realteil des Strukturfaktors berechnet werden. Ein Vergleich mit theoretischen Werten zeigte eine gute Übereinstimmung. Ebenso zeigte der Vergleich einer konventionellen XSW-Messung und einer KXSW-Messung an einer epitaktischen Calciumfluorid-Schicht auf einem perfekten Silizium-Substrat gute Übereinstimmungen.

Im Bereich großer Abweichungen vom Bragg-Winkel sind Effekte, wie diffuse Streuung und *crystal truncation rods*, stark ausgeprägt. Es wurde daher der Einfluß dieser Effekte auf die Ausbildung des stehenden Wellenfeldes theoretisch untersucht. Es wurde festgestellt, daß der Einfluß dieser Effekte auf die Intensität des stehenden Wellenfeldes und damit das meßbare Sekundärsignal durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben werden kann. Die Form der Sekundärsignalkurve wird nicht verändert. Dies wurde auch experimentell bestätigt, da die gemessenen Fluoreszenzkurven bei großen Werten von $\Delta\theta$ gut durch die Theorie beschrieben wurden.

Ein Vorteil von Experimenten bei großen Abweichungen vom Bragg-Winkel ist,

daß in diesem Winkelbereich sowohl primäre als auch sekundäre Extinktionseffekte vernachlässigbar sind. Dies ist insbesondere für die Messung von Sekundärsignalen aus dem Volumen der Probe interessant und ermöglicht es, KXSW-Messungen bei großen Ausfallswinkeln der sekundären Strahlung durchzuführen. Auf diese Weise kann zum einen eine höhere Zählrate erreicht werden und zum anderen wird die Genauigkeit der Messung weniger stark von der Meßgenauigkeit des Ausfallswinkels beeinflusst.

Bei den oben genannten Experimenten an perfekten Kristallen wurde festgestellt, daß das Sekundärsignal von benachbarten Reflexen beeinflusst wird. Liegen diese Reflexe weit außerhalb des Meßbereichs, macht sich dies durch einen zusätzlichen linearen Untergrund bemerkbar. Dieser Untergrund kann zu einer Verfälschung der Υ_c -Werte führen. Dieses Problem kann umgangen werden, indem eine Winkelposition ausgewählt wird, in der andere Reflexe weit entfernt sind. Bei den Experimenten an nicht perfekten Kristallen ist dies nicht immer möglich, da aufgrund der durch die Mosaizität verbreiterten Reflexionskurve ein größeres Meßintervall benutzt werden muß als bei perfekten Kristallen.

Bei den in dieser Arbeit an Cu_3Au durchgeführten Experimenten wurde innerhalb des Meßintervalls die Bragg-Bedingung für mehrere Reflexe erfüllt. Es wurden zwei KXSW-Messungen des (002)-Reflexes bei verschiedenen Energien durchgeführt. Aus den Messungen wurde jeweils die durch die Mosaizität verursachte Reduktion der kohärenten Fraktion bestimmt. Die so ermittelten Werte stimmten im Rahmen der Meßgenauigkeit überein.

In einem weiteren Experiment an einer nicht perfekten LaSrMnO_4 -Probe wurde ein Winkelbereich ausgewählt, in dem die Messung nicht durch benachbarte Reflexe beeinflusst wird. Bei diesem Experiment wurde das Sekundärsignal unter verschiedenen Ausfallswinkeln gemessen. Dabei wurde gezeigt, daß bei der KXSW-Methode im Gegensatz zur konventionellen XSW-Methode ein bei fast senkrechtem Ausfall gemessenes Signal zur Auswertung herangezogen werden kann. Aufgrund der unterschiedlichen effektiven Dicken wurden bei den verschiedenen Ausfallswinkeln geringfügig unterschiedliche Werte für die Reduktion der kohärenten Fraktion gemessen. Dies wurde auf die schlechtere Qualität der oberflächennahen Schichten zurückgeführt. Von besonderem Interesse ist bei dieser Probe die Position der Lanthan- und Strontium-Atome in Projektion auf die [001]-Richtung. Um ein Fluoreszenzsignal der Strontium-Atome zu erhalten, wäre eine KXSW-Messung bei einer Energie oberhalb der Strontium-K-Kante erforderlich gewesen, da die Strontium-L-Fluoreszenz zu niederenergetisch ist, um Messungen an Luft durchzuführen. Eine KXSW-Messung oberhalb der Strontium-K-Kante war jedoch aufgrund des starken Einflusses benachbarter Reflexe in diesem Energiebereich nicht möglich.

Im allgemeinen liegen bei hohen Energien und großen Gitterkonstanten die Reflexe sehr eng zusammen, sodaß es insbesondere bei nicht perfekten Proben schwierig ist, eine Winkelposition zu finden, an der ein Reflex alleine gemessen werden kann. Es müssen daher mehrere Reflexe gleichzeitig gemessen werden. Dies wird jedoch dadurch erschwert, daß die Sekundärsignalkurven der zusätzlich angeregten Reflexe insbesondere bei einer hohen horizontalen Divergenz des einfallenden Strahls stark verbreitert sein können, wenn ihre Beugungsebenen nicht senkrecht auf der θ -Achse des Diffraktometers stehen. Um dieses Problem zu lösen, ist ein in beiden Ebenen kollimierter einfallender Strahl notwendig, und es muß ein größerer Raumwinkelbereich gemessen werden. Eine erste Messung dieser Art wurde an der Strahlführung 9-ID an der APS an einer Galliumantimonid-Probe durchgeführt. Trotz meßtechnischer Probleme zeigte dieses Experiment eine deutliche Übereinstimmung mit einer Simulationsrechnung.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde also gezeigt, daß sich stehende Röntgenwel-

len bei großen Abweichungen vom Bragg-Winkel gut mit der kinematischen Näherung beschreiben lassen. Diese Tatsache bildet die Grundlage für die Methode der *kinematischen stehenden Röntgenwellen*, die eine Untersuchung von nicht perfekten Kristallen ermöglicht. Erste KXSW-Messungen wurden in dieser Arbeit vorgestellt und lieferten gute Ergebnisse.

Die KXSW-Methode stellt eine neue Möglichkeit zur Untersuchung von natürlichen Mineralien, metallischen und organischen Einkristallen und Oberflächenprozessen auf nicht perfekten Substraten, wie zum Beispiel Katalysatoren, dar. Im Gegensatz zur NIXSW-Methode kann die Energie der einfallenden Strahlung frei gewählt werden. Dies ist insbesondere bei komplizierten Probenumgebungen, wie zum Beispiel Gasreaktoren oder elektrolytischen Zellen, von großem Vorteil. KXSW ist somit eine vielversprechende, neue, direkte Methode zur Strukturanalyse nicht perfekter Kristalle und Oberflächenschichten.

Anhang A

Zerlegung der Kugelwelle

Eine wichtige Konstruktion bei der Berechnung gestreuter Wellen an Kristallen ist die Zerlegung der Kugelwelle $\Psi(\mathbf{r}) = \frac{e^{-ikr}}{r}$ in ebene Wellen. Ein naiver Ansatz hierzu ist die Berechnung der Fouriertransformation von Ψ . Dieser Ansatz scheitert jedoch, da das Integral

$$\widehat{\Psi}(\mathbf{q}) := \int_{\mathbb{R}^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{e^{-ikr}}{r} d^3r \quad (\text{A.1})$$

für $k \in \mathbb{R}$ nicht existiert. Eine solche Fouriertransformation kann lediglich für gedämpfte Kugelwellen, d.h. für $\text{Im } k < 0$ durchgeführt werden. In diesem Fall erhält man nach wenigen elementaren Umformungen

$$\widehat{\Psi}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{q^2 - k^2} =: \Phi_k(\mathbf{q}). \quad (\text{A.2})$$

Die Funktion Φ_k läßt sich nun leicht für beliebige $k \in \mathbb{C}$ definieren und invers fouriertransformieren:

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Phi_k(\mathbf{q}) d^3q = \frac{1}{r} \begin{cases} e^{ikr} & \text{Im } k > 0 \\ \cos(kr) & \text{Im } k = 0 \\ e^{-ikr} & \text{Im } k < 0. \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Auf diese Weise gewinnt man zunächst nur eine Zerlegung der gedämpften Kugelwelle. Für $k, \mu \in \mathbb{R}$ und $\mu > 0$ gilt:

$$\frac{e^{-ikr - \mu r}}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{q^2 - (k - i\mu)^2} d^3q. \quad (\text{A.4})$$

Bildet man nun den Grenzwert für kleine Dämpfungen μ so gilt offensichtlich

$$\frac{e^{-ikr}}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \lim_{\mu \rightarrow 0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{q^2 - (k - i\mu)^2} d^3q. \quad (\text{A.5})$$

Anhang B

Die Maxwell'schen Gleichungen

Die Maxwell'schen Gleichungen bilden die Grundlage für die kinematische und die dynamische Theorie der Röntgenbeugung. Es soll daher ein kurzer Überblick gegeben werden. Für eine ausführliche Darstellung sei auf das Buch von Jackson [9] verwiesen.

Die Maxwell'schen Gleichungen beschreiben das elektrische und das magnetische Feld der Ladungsverteilung ρ und einer Stromdichte \mathbf{J} . Sie lassen sich als System gekoppelter partieller Differentialgleichungen schreiben:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho \qquad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \qquad (\text{B.1})$$

$$\nabla \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{J} \qquad \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \qquad (\text{B.2})$$

Um innerhalb von polarisierbarer und magnetisierbarer Materie ein Gleichungssystem zu erhalten, das nur von freien Ladungsträgern abhängt, führt man folgende Felder ein:

$$\mathbf{D} := \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \qquad \mathbf{H} := \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}, \qquad (\text{B.3})$$

mit der Polarisierung \mathbf{P} und der Magnetisierung \mathbf{M} . Es gilt dann

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{\text{frei}} \qquad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \qquad (\text{B.4})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J}_{\text{frei}} \qquad \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0, \qquad (\text{B.5})$$

wobei

$$\rho_{\text{frei}} := \rho + \nabla \cdot \mathbf{P} \qquad \mathbf{J}_{\text{frei}} := \mathbf{J} - \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} - \nabla \times \mathbf{M}. \qquad (\text{B.6})$$

Diese Gleichungen erfüllen automatisch die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0. \qquad (\text{B.7})$$

Schreibt man weiter

$$\mathbf{E} := -\nabla \phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \qquad \mathbf{B} := \nabla \times \mathbf{A}, \qquad (\text{B.8})$$

so erhält man bei der Lorentz-Eichung $\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ eine inhomogene Wellengleichung für die Potentiale ϕ und \mathbf{A} :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} - \Delta \phi = \rho \qquad (\text{B.9})$$

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} - \Delta \mathbf{A} = \mathbf{J}. \qquad (\text{B.10})$$

Dies wird gelöst durch

$$\phi(\mathbf{x}, t) = \int \int G^+(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}', t') \rho(\mathbf{x}', t') \, d\mathbf{x} \, dt \quad (\text{B.11})$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = \int \int G^+(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}', t') \mathbf{J}(\mathbf{x}', t') \, d\mathbf{x} \, dt, \quad (\text{B.12})$$

wobei die retardierte Green-Funktion G^+ durch

$$G^\pm(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}', t') = \frac{\delta\left(t' - \left[t \mp \frac{\|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|}{c}\right]\right)}{\|\mathbf{x} - \mathbf{x}'\|} \quad (\text{B.13})$$

definiert ist.

Anhang C

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

C.1 Abkürzungen

ADC	Analog to Digital Converter
APS	Advanced Photon Source
CTR	Crystal Truncation Rods
GPIB	General Purpose Instrument Bus
KXSW	Kinematical X-ray Standing Waves
MCA	Multi Channel Analyzer
MOSTAB	Monochromator-Stabilisierung
NIXSW	Normal Incidence X-ray Standing Waves
SCA	Single Channel Analyzer
TDS	Thermische Diffuse Streuung
VFC	Voltage to Frequency Converter
XSW	X-ray Standing Waves

C.2 Symbole

a_j	Basisvektor des direkten Gitters
a_j^*	Basisvektor des reziproken Gitters
A	Vektorpotential
b	Symmetriefaktor
B	magnetisches Feld
C	geordneter Anteil
d_{hkl}	Netzebenenabstand der (hkl)-Netzebenenschar
D_H	Debye-Waller-Faktor zum reziproken Gittervektor H
E	elektrisches Feld
E_{\perp}	senkrecht zur Beugungsebene stehende Komponente von E
E_P	elektrisches Feld der Dipoldichte P
F_L	Lorentzkraft
$f(H)$	Atomformfaktor
f_c	kohärente Fraktion
F_H	Strukturfaktor
g	Reduktion der kohärenten Fraktion
G	direktes Gitter
G^*	reziprokes Gitter
hkl	Millersche Indizes
H	reziproker Gittervektor
I	Intensität
J	Stromdichte

\mathbf{k}	Wellenvektor
\mathbf{K}	Wellenvektor im Kristall
\mathbf{K}_H	Wellenvektor der reflektierten Welle im Kristall
$k = \omega/c$	Wellenzahl
n	Brechungsindex
\mathbf{p}	Dipolmoment
\mathbf{P}	Dipoldichte
P	Polarisierungsfaktor
\mathbf{q}	Impulsübertrag
\mathbf{r}	Ortsvektor mit Komponenten r_x, r_y, r_z und $\mathbf{n} := \mathbf{r}/\ \mathbf{r}\ $
R	Reflektivität
\mathbf{T}	Gittertranslation
$\mathbf{u}_{s,\gamma}$	Abweichung des γ -ten Atoms der s -ten Elementarzelle von der Idealposition
V	Volumen der Elementarzelle
w	halbe Halbwertsbreite der Mosaizitätsverteilung W
Y	Sekundärsignal
z_{eff}	effektive Dicke
α	Ausfallwinkel der sekundären Strahlung
$\Delta\theta, \Delta\theta'$	Abweichung vom (brechungskorrigierten) Bragg-Winkel
η	verallgemeinerte Winkelvariable
θ	Einfallswinkel
θ_B	Bragg-Winkel
λ	Wellenlänge
$\mu(\theta)$	Abschwächungskoeffizient der einfallenden Strahlung
μ_2	Absorptionskoeffizient der sekundären Strahlung
ν	Phasenverschiebung der reflektierten Welle
ξ_0, ξ_H	Parameter zur Beschreibung der Dispersionsfläche
ρ	Elektronendichte
σ_x	Messfehler der Größe x
τ	Koeffizient des linearen Untergrunds
ϕ	Azimuth-Winkel
Φ_c	kohärente Position
χ	Polarisierbarkeit
ω	Kreisfrequenz
\bar{x}	Das konjugiert Komplexe der Größe x
m_e	Elektronenmasse
e_0	Elementarladung
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
μ_0	Permeabilitätskonstante des Vakuums
c	Lichtgeschwindigkeit
r_e	Thomson-Streulänge

C.3 Wichtige Definitionen und Formeln

Berechnung von Struktur Faktoren:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\begin{aligned} F_{\mathbf{H}} &= \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} d^3r \\ &= \sum_j f_j(\mathbf{H}) e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} \end{aligned}$$

Parameter der dynamischen Theorie der Röntgenbeugung:

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{4\pi r_e}{k^2 V} \\ \eta &= \frac{b\Delta\theta \sin 2\theta_B + \frac{1}{2}\Gamma F_0(1-b)}{\Gamma |p| \sqrt{|b| F_{\mathbf{H}} F_{-\mathbf{H}}}} \\ \xi_0 &= \frac{1}{2} k\Gamma |p| \sqrt{|b|} \sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{-\mathbf{H}}} \left(\eta \pm \sqrt{\eta^2 + \frac{b}{|b|}} \right) \\ \xi_{\mathbf{H}} &= \frac{1}{2} k\Gamma |p| \frac{1}{\sqrt{|b|}} \sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{-\mathbf{H}}} \left(\eta \pm \sqrt{\eta^2 + \frac{b}{|b|}} \right)^{-1} \end{aligned}$$

Intensität der stehenden Welle:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{r}) &\propto 1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \times \left(\frac{\Delta\theta' \operatorname{Re}(F_{\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}})}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} + \frac{\delta \operatorname{Im}(F_{\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}})}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} \right) \\ \Delta\theta' &= \Delta\theta + \Gamma F_0'(1-b)/(2b \sin 2\theta_B) \\ \delta &= \Gamma F_0'' \frac{1-b}{2b \sin 2\theta_B} = \frac{\mu_0}{k} \frac{1-b}{2b \sin 2\theta_B} \end{aligned}$$

Sekundärsignal aus dem Volumen:

$$\begin{aligned} Y(\Delta\theta) &= \frac{Y_0}{1+M} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} \right) \\ \Upsilon_c &= |F_{\mathbf{H}}| f_c \cos(2\pi\Phi_c - \arg F_{\mathbf{H}}) \\ \Upsilon_\mu &= \frac{\operatorname{Im}(F_{\mathbf{H}} F_{-\mathbf{H}})}{2 \operatorname{Im} F_0} \\ M &= \frac{\mu_2 \sin \theta}{\mu_0 \sin \alpha} \end{aligned}$$

Anhang D

Parameter der benutzten Strahlführungen

	C1	BW1	9-ID
Quellgröße horizontal [μm]	2390	3000	273
Quellgröße vertikal [μm]	251	250	10
horizontale Divergenz (Quelle) [mrad]	6.2	0.5	0.0126
vertikale Divergenz (Quelle) [mrad]	0.2	0.19	0.0066
horizontale Divergenz nach Blende [mrad]	0.9	0.5	0.0126

Literaturverzeichnis

- [1] B. W. Batterman und H. Cole, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 681 (1964).
- [2] J. Zegenhagen, *Surf. Sci. Rep.* **18**, 202 (1993).
- [3] M. von Laue, *Röntgenstrahlinterferenzen*, 3. Auflage (Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1960).
- [4] M. Drakopoulos, J. Zegenhagen, A. Snigirev, I. Snigireva, M. Hauser, K. Eberl, V. Aristov, L. Shabelnikov und V. Yunkin, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2279 (2002).
- [5] A. Caticha und S. Caticha-Ellis, *Phys. Rev. B* **25**, 971 (1982).
- [6] T. Ohta, Y. Kitajama, H. Kuroda, T. Takahashi und S. Kikuta, *Nucl. Instr. Meth. A* **246**, 760 (1986).
- [7] D. P. Woodruff, *Prog. Surf. Sci.* **57**, 1 (1998).
- [8] R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays* (Ox Bow Press, 1962).
- [9] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2. Auflage (Wiley, New York, 1975).
- [10] P. P. Ewald, *Annalen der Physik* **49**, 1 (1916).
- [11] Z. G. Pinsker, *Dynamical Scattering of X-Rays in Crystals* (Springer-Verlag, 1978).
- [12] M. J. Bedzyk und L. Cheng, *Rev. Min. Geochem.* **49**, 221 (2002).
- [13] M. J. Bedzyk und G. Materlik, *Phys. Rev. B* **31**, 4110 (1985).
- [14] J. I. Flege, Dissertation, Universität Hamburg (2003).
- [15] M. Siebert, J. I. Flege, T. Schmidt und J. Falta, *Physica B* **357**, 115 (2005).
- [16] A. Authier, *Dynamical Theory of X-Ray Diffraction*, 2. Auflage (Oxford University Press, 2001).
- [17] B. Dorner und A. Kollmar, *J. Appl. Cryst.* **7**, 38 (1974).
- [18] T. M. Sabine, in *International Tables For Crystallography*, herausgegeben von A. J. C. Wilson (Kluwer academic publishers, 1992), Vol. C, S. 530.
- [19] S. Kiele, Dissertation, Technische Universität Dresden (2005).
- [20] B. N. Dev und G. Materlik, in *Resonant Anomalous X-Ray Scattering – Theory and Applications*, herausgegeben von G. Materlik, C. J. Sparks und K. Fischer (Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1998), S. 119.

-
- [21] M. A. Krivoglaz, *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals* (Springer-Verlag, 1995).
- [22] M. A. Krivoglaz, *Diffuse Scattering of X-Rays and Neutrons by Fluctuations* (Springer-Verlag, 1995).
- [23] H. Spalt, A. Zounek, B. N. Dev und G. Materlik, Phys. Rev. Lett. **60**, 1868 (1988).
- [24] A. Zounek, H. Spalt und G. Materlik, Z. Phys. B **92**, 21 (1993).
- [25] I. K. Robinson, Phys. Rev. B **33**, 3830 (1986).
- [26] A. M. Afanas'ev, P. A. Aleksandrov, S. S. Fanchenko, V. A. Chaplanov und S. S. Yakimov, Acta Cryst. A **42**, 116 (1986).
- [27] K. Levenberg, Quart. Appl. Math. **2**, 164 (1944).
- [28] D. Marquardt, SIAM J. Appl. Math. **11**, 431 (1963).
- [29] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, 1989).
- [30] B. Henke, E. Gullikson und J. Davis, At. Data Nucl. Data Tables **54**, 181 (1993).
- [31] RÖNTEC Röntgenanalyse-Technik GmbH, Rudower Chaussee 6, D-12489 Berlin, *Instruction Manual* (1996).
- [32] T. Gog, P. M. Len, G. Materlik, D. Bahr, C. S. Fadley und C. Sanchez-Hanke, Phys. Rev. Lett. **76**, 3132 (1996).
- [33] T. C. Hiort, Dissertation, Universität Hamburg (2000).
- [34] S. L. Chang, *Multiple Diffraction on X-Rays in Crystals* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1984).
- [35] T. Kracht, *Online: A Program Package for Data Acquisition and Beamline Control at HASYLAB*, <http://www.hASYLAB.de/services/computing/online/online.html> (2005).
- [36] R. Frahm, J. Weigelt, G. Meyer und G. Materlik, Rev. Sci. Instruments **66**, 1677 (1995).
- [37] N. I. Silin, CERN Program Library D **510**, FUMILI (1983).
- [38] S. N. Dymov, V. S. Kurbatov, N. I. Silin und S. V. Yaschenko, Nucl. Instrum. Methods A **440**, 431 (2000).
- [39] S. Wolfram, *Mathematica: A System for Doing Mathematics by Computer*, 2. Auflage (Addison Wesley, 1991).
- [40] M. J. Bedzyk und G. Materlik, Phys. Rev. B **32**, 6456 (1985).
- [41] O. Madelung, *Physics of III-V Compounds* (Wiley, New York, 1964).
- [42] C. R. Wang, B. H. Müller und K. R. Hofmann, Thin Solid Films **410**, 72 (2002).
- [43] Y. Itoh, I. Takahashi, A. Ichimiya, J. Harada und N. S. Sokolov, J. Cryst. Growth **166**, 61 (1996).

- [44] J. Zegenhagen und J. R. Patel, Phys. Rev. B **41**, 5315 (1990).
- [45] A. Klust, M. Bierkandt, J. Wollschläger, B. H. Müller, T. Schmidt und J. Falta, Phys. Rev. B **65**, 193404 (2002).
- [46] J. A. Bearden, Rev. Mod. Phys. **39**, 78 (1967).
- [47] T. Gog, *XSW Software* (1994).
- [48] P. Reutler, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2003).
- [49] S. Kiele, Persönliche Mitteilung (2004).
- [50] M. Tolkiehn, D. Novikov und S. Fanchenko, Phys. Rev. B **71**, 165404 (2005).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich während der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben:

- Prof. Dr. B. Sonntag, PD Dr. E. Weckert und Prof. Dr. R. L. Johnson für die Betreuung der Arbeit und die Übernahme der Gutachtertätigkeit.
- Prof. Dr. J. R. Schneider, der durch meine Einstellung am HASYLAB diese Arbeit ermöglicht und mich durch Gewährung von Reisemitteln unterstützt hat.
- Dr. D. V. Novikov für die Vergabe dieses äußerst interessanten Themas, die optimale Betreuung der Arbeit, das 24 Stunden am Tag offene Ohr für Fragen, zahlreiche Diskussionen, die Versorgung mit Äpfeln und die sehr angenehme Zusammenarbeit.
- Prof. Dr. G. Materlik, Dr. W. Drube und Dr. S. S. Fanchenko für hilfreiche Diskussionen über Holographie, stehende Wellen und Tiefpaßfiltern.
- Dr. P. Korecki für die lustige und effektive Zusammenarbeit bei gemeinsamen Holographie-Meßzeiten am C1, interessante Einblicke in die Weißstrahlholographie und zahlreiche Diskussionen über Extinktionseffekte und andere *Dinge*.
- Dr. K. Rickers für die Leihgabe einer Saphirin-Probe, Diskussionen über die Anwendung von KXSW auf mineralogische Proben und das Korrekturlesen meiner Arbeit.
- Meinen Bürokollegen Dr. S. Bocharov, Dr. J. I. Flege, Dr. A. Schley und Dipl. Phys. M. Siebert sowie allen Mitarbeitern am HASYLAB und der GKSS, die zur angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben.
- Prof. Dr. J. Wollschläger, Dipl. Phys. C. Deiter, Prof. Dr. K. R. Hofmann und Dr. C. R. Wang für die Leihgabe der CaF_2/Si -Probe.
- Dipl. Phys. S. Kiele, Dr. M. von Zimmermann, Dr. P. Reutler für die Leihgabe der LaSrMnO_4 -Probe.
- Dr. T. Kracht und J. Medved für die Hilfestellung bei allen Computerproblemen an den HASYLAB-Meßrechnern.
- R. Nowak und H. G. Schmidt für die technische Unterstützung an den Meßplätzen BW1 und C1.
- K. Hagemann für die sorgfältige Politur der Proben.
- Der HASYLAB-Werkstatt für die schnelle und zuverlässige Anfertigung der Probenumgebung.

- Dr. T. Gog, Dr. I. Kuzmenko, Dr. D. Casa für die freundliche und kompetente Betreuung während der Strahlzeit an der APS.

„Use of the Advanced Photon Source was supported by the U. S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. W-31-109-Eng-38.“

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und Bente.