

UNIVERSITÄT HAMBURG
DEPARTMENT PHYSIK

**Untersuchung von Fremdatomen
in kristallinen Materialien
mit kinematischen stehenden Röntgenwellen**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Department Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Bente Walz
aus Nürnberg

Hamburg
2011

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. B. Sonntag Prof. Dr. R. L. Johnson
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. B. Sonntag Prof. Dr. E. Weckert
Datum der Disputation:	28. September 2011
Vorsitzende des Prüfungsausschusses:	Prof. Dr. C. Hagner
Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. P. H. Hauschildt
Dekan der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften:	Prof. Dr. H. Graener

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die neuesten Weiterentwicklungen der Methode der stehenden Röntgenwellen in kinematischer Näherung (KXSW), mit deren Hilfe die Atompositionen und Auslenkungsparameter in nicht perfekten kristallinen Materialien bestimmt werden können.

Die Weiterentwicklung der Methode beruht auf der Berücksichtigung von drei wesentlichen Aspekten:

- Die Einbeziehung des Beitrags von schwachen Mehrstrahlfällen.
- Die sekundäre Anregung von Fluoreszenz in Proben mit mehreren Elementen.
- Der Einfluss der Mosaizität eines Kristalls auf die Fluoreszenzausbeute.

Diese Verbesserungen ermöglichen die erfolgreiche Anwendung der Methode auf komplexe oxidische Materialien, die von gegenwärtigem Interesse für die Entwicklung neuartiger Bauelemente sind.

Die thermisch induzierte Interdiffusion einer dünnen Kobalt- beziehungsweise Manganschicht auf Zinkoxid wurde untersucht, um zu bestimmen, welcher Gitterplatz bevorzugt besetzt wird. Die Datenauswertung zeigte, dass die Adsorbatatome nach thermischer Diffusion den Zink-Gitterplatz im Wirtsgitter einnehmen. Die mittlere Abweichung der Atomposition von Kobalt ist vergleichbar mit dem thermischen Auslenkungsparameter der Zink-Atome. Im Falle von Mangan wurde zusätzlich eine sekundäre Phase auf der Oberfläche gefunden.

An LaSrMnO_4 durchgeführte Messungen liefern einerseits ein neues Verständnis bezüglich der Verzerrung und der Verkipfung der Sauerstoffoktaeder, die die Mangan-Atome umgeben. Zusätzlich werden Informationen über die Auslenkung der Strontium- und Lanthan-Atome gewonnen. Es wurde festgestellt, dass die Sauerstoffoktaeder um $4,5^\circ$ um die $[100]$ -Richtung verkippt sind.

Die in Transmissionsgeometrie an Titandioxid (Rutil) durchgeführten Messungen zeigten, dass KXSW in Laue-Geometrie anwendbar ist. Bei der Durchführung von KXSW-Messungen unter streifenden Beugungsbedingungen ist es möglich eine Tiefenauflösung zu erzielen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die erweiterte KXSW-Methode eine vielseitige Methode zur Charakterisierung von komplexen Materialsystemen ist.

Abstract

Determination of Dopant Atomic Positions with Kinematical X-Ray Standing Waves

Recent advances in the kinematic X-ray standing wave technique (KXSW) for the determination of the atomic coordinates and displacement parameters in nonperfect crystalline materials are described in this thesis.

The methodology has been improved by considering three significant aspects:

- The inclusion of weak multiple beam contributions
- The excitation of secondary fluorescence in multiple-element samples
- The influence of the crystal mosaicity on the fluorescence yield

The improvements allowed to successfully apply the method to investigate complex oxide materials of current interest for potential device applications. The thermally-induced interdiffusion of cobalt and manganese thin films on zinc oxide single crystals has been studied to determine which lattice sites are occupied preferentially. The data analysis revealed that after thermal diffusion the adsorbed atoms occupied zinc sites in the host lattice. The mean deviation of the cobalt atomic position from the zinc lattice site was comparable to the thermal displacement parameter of the zinc atoms. In the case of manganese a secondary phase was found on the surface.

Measurements performed on LaSrMnO_4 provided new insight concerning the rotation of the oxygen octahedron around the manganese atoms and the concomitant displacements of the strontium and lanthanum atoms. It was found that the oxygen octahedra are rotated around the $[100]$ -direction by $4,5^\circ$.

The measurements in transmission geometry performed on titanium dioxide (rutile) demonstrated that KXSW measurements in the Laue geometry is a viable technique. By performing KXSW under grazing-incidence conditions it is possible to achieve depth resolution. The results clearly show that the extended KXSW technique is a versatile method for characterizing complex material systems.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung/Abstract	iii
Abbildungsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Stehende Röntgenwellen in kinematischer Näherung	5
2.1 Grundbegriffe der Kristallografie	5
2.2 Thomson Streuung	9
2.3 Streuung an Ladungsverteilungen in 1. Bornscher Näherung .	10
2.4 Streuung an Mosaikkristallen	13
2.5 Stehende Röntgenwellen	18
2.6 Stehende Röntgenwellen in kinematischer Näherung	19
2.7 Einfluss des Fehlschnitts	24
2.8 KXSW in Laue-Geometrie	25
2.9 Einfluss von Mehrstrahlfällen	35
2.10 Sekundäre Anregung	36
3 Experimente	41
3.1 Aufbau der Experimente	41
3.2 Justage der Probe	43
3.3 Die Messelektronik	48
3.4 Das Messprogramm	48
3.5 Messplatz Römo I	50
3.6 Messplatz BW1	51
3.7 Messplatz ID32 an der ESRF	51
3.8 Die Auswertprogramme	52
4 Ergebnisse und Diskussion	57
4.1 KXSW an LaSrMnO_4	57
4.1.1 (002) Bragg-Reflex bei 7,35 keV	61
4.1.2 (004) Bragg-Reflex bei 7 keV	65
4.1.3 Diskussion der Ergebnisse der LaSrMnO_4 -Probe	68
4.2 KXSW an ZnO	69
4.2.1 Natives ZnO	71
4.2.2 Mangan beziehungsweise Kobalt dotiertes ZnO	74

4.3	KXSW unter streifendem Einfall	80
4.4	KXSW in Laue-Geometrie an TiO_2	83
5	Zusammenfassung und Ausblick	87
5.1	Zusammenfassung und Ausblick	87
5.2	Wichtigste Entwicklungen im Überblick	89
Anhang		
A	Absorptionskoeffizient für einen Kristall mit Fehlschnitt	91
A.1	Definition der Winkel und Vektoren	91
A.2	Berechnung der Absorption entlang der Oberflächennormalen \mathbf{n}	92
B	Sekundäre Anregung	97
B.1	Primäre Anregung	97
B.2	Sekundäre Anregung	100
B.3	Übersicht	104
C	LaSrMnO_4 – Strukturfaktor, $\Upsilon_{\text{c,Mn}}$ und $\Upsilon_{\text{c,La}}$	105
C.1	Strukturfaktor	105
C.2	$\Upsilon_{\text{c,Mn}}$ und $\Upsilon_{\text{c,La}}$	106
D	Absorptionskoeffizient eines nicht perfekten Kristalls	109
E	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	113
E.1	Abkürzungen	113
E.2	Symbole	113
E.3	Wichtige Definitionen und Formeln	115
Literaturverzeichnis		117
Danksagung		123

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bragg-Reflexion an Gitterebenen und Ewald-Kugel	7
2.2	Stehendes Röntgenwellenfeld in einem Mosaikkristall	20
2.3	Definition der Vektoren \mathbf{d}_j , \mathbf{D}_j und $\tilde{\mathbf{d}}_j$	22
2.4	Fehlschnitt einer Kristalloberfläche	25
2.5	Beugungsgeometrie für den symmetrischen Laue-Fall	26
2.6	Titan-K α -Fluoreszenz im Laue-Fall bei einer Kristalldicke von $d=32,77 \mu\text{m}$	31
2.7	Berechnete Titan-K α -Fluoreszenzausbeutekurven für den Laue-Fall für verschiedene Kristalldicken	33
2.8	Vergleich zwischen dynamischer und kinematischer Theorie im Laue-Fall	34
2.9	Simulation der Mangan-K α -Fluoreszenz am (004) Bragg-Reflex von LaSrMnO ₄ bei 7 keV	36
2.10	Primäre und gesamte Anregung der Lanthan-L α -Fluoreszenz	39
3.1	Messaufbau für KXSW-Experimente	42
3.2	Messgeometrie für KXSW-Experimente unter streifendem Einfall	43
3.3	Simulation der Mangan-K α -Fluoreszenz von LaSrMnO ₄ bei 7 keV	44
3.4	Kosselkegel des (004)- und des (110)-Reflexes von LaSrMnO ₄	45
3.5	Gemessene und simulierte Titan-K α -Fluoreszenzausbeute von Rutil in einem Raumwinkelbereich von 90° mal 54° bei 6 keV	46
3.6	Messelektronik	49
3.7	Probenumgebung am Messplatz BW1	52
3.8	Probenumgebung an der Strahlführung ID32 an der ESRF	53
3.9	Ausschnitt aus einem MCA-Spektrum von TiO ₂	54
3.10	Gemessene Titan-K α -Fluoreszenz und Reflektivität des TiO ₂ (1 $\bar{1}$ 0)-Reflexes bei 8,9 keV	55
4.1	Einheitszelle von LaSrMnO ₄	58
4.2	Laue-Aufnahmen von (110) und (001)-orientiertem LaSrMnO ₄	61
4.3	Simulation der Mangan-K α -Fluoreszenz in der Nähe des LaSrMnO ₄ (002) Bragg-Reflexes bei 7,35 keV	62
4.4	Mangan-K α - und Lanthan-L α -Fluoreszenzausbeutekurven für den (002) Bragg-Reflex bei 7,35 keV	63
4.5	Simulation der Mangan-K α -Fluoreszenz in der Nähe des LaSrMnO ₄ (004) Bragg-Reflexes bei 7 keV	65

4.6	Mangan- $K\alpha$ - und Lanthan- $L\alpha$ -Fluoreszenzausbeutekurven für den (004) Bragg-Reflex bei 7 keV	66
4.7	LaSrMnO ₄ mit verkippten Sauerstoff-Oktaedern	69
4.8	Struktur eines ZnO-Kristalls	71
4.9	Simulation der Zink- $K\alpha$ -Fluoreszenz in der Nähe des ZnO (002) Bragg-Reflexes bei 9,1 keV	72
4.10	Kupfer- $K\alpha$ -Fluoreszenz für den (002) Bragg-Reflex von ZnO	73
4.11	Simulation der Zink- $K\alpha$ -Fluoreszenz in der Nähe des ZnO (002) Bragg-Reflexes bei 9,7 keV	75
4.12	Zink-Fluoreszenz für den (002) Bragg-Reflex von ZnO bei 9,7 keV	76
4.13	Simulation der Zink- $K\alpha$ -Fluoreszenz in der Nähe des ZnO (002) Bragg-Reflexes bei 8,65 keV	77
4.14	Mangan- $K\alpha$ -Fluoreszenz für den Mn:ZnO (002) Bragg-Reflex	78
4.15	Kobalt- $K\alpha$ -Fluoreszenz für den Co:ZnO (002) Bragg-Reflex	79
4.16	Rutil-Struktur von TiO ₂	81
4.17	Titan- $K\alpha$ -Fluoreszenzausbeute bei KXSW in streifender Beugungsgeometrie	82
4.18	Titan- $K\alpha$ -Fluoreszenz für den (1 $\bar{1}$ 0) Bragg-Reflex vor der Probe gemessen	84
4.19	Titan- $K\alpha$ -Fluoreszenzausbeute für den (1 $\bar{1}$ 0) Bragg-Reflex von Rutil	85
A.1	Fehlschnitt eines Kristalls	91
B.1	Primäre Anregung	98
B.2	Sekundäre Anregung	100

1. Einleitung

In der modernen Technologie besteht das Bestreben darin, immer kleinere Bauteile zu entwickeln. Zusätzlich zu dieser Miniaturisierung werden jedoch immer mehr Anforderungen, wie zum Beispiel höhere Speicherdichte und geringere Leistungsaufnahme, an elektronische Bauelemente gestellt. Aufgabe der Forschung ist es zum einen geeignete Materialien zu finden. Zum anderen ist es unerlässlich die Struktur dieser Materialien genau zu erforschen und zu verstehen, bevor diese in der Praxis eingesetzt werden können.

Die Methode der stehenden Röntgenwellen (*englisch*: „X-ray Standing Waves“; XSW) ist ein etabliertes Verfahren, um die Struktur von Kristallen auf atomarer Ebene zu untersuchen. Das stehende Röntgenwellenfeld entsteht durch kohärente Interferenz des einfallenden und des Bragg-reflektierten Röntgenstrahls. Die räumliche Periodizität dieses Wellenfeldes entspricht dem Abstand der ausgewählten Beugungsebenen. Die Phasenverschiebung zwischen der reflektierten und der einfallenden Welle ist direkt abhängig von der Abweichung von der Bragg-Bedingung. Das bedeutet, dass eine Veränderung des Einfallswinkels eine Veränderung der Lage der Intensitätsmaxima und -minima des stehenden Wellenfeldes relativ zu den Beugungsebenen bewirkt. Diese winkelabhängige Intensität des stehenden Röntgenwellenfeldes kann durch die sekundäre Strahlung der Atome eines Kristalles beobachtet werden. Umgekehrt können Strukturinformationen über die Position von Fremdatomen in Kristallen durch das Messen der Fluoreszenzausbeute dieser Atome gewonnen werden, während der Einfallswinkel durch die Bragg-Bedingung des Wirtsgitters bewegt wird. Bei einer solchen Messung bewegt sich das stehende Röntgenwellenfeld kontinuierlich um einen halben Beugungsebenenabstand senkrecht zur Beugungsebene. Dementsprechend hängt die Variation der Fluoreszenzausbeute der Fremdatome von der Position dieser Atome relativ zur ausgewählten Beugungsebene ab.

Mit der dynamischen Theorie der Röntgenbeugung kann die genaue Intensität des stehenden Wellenfeldes berechnet werden [1]. Allerdings kann die dynamische Theorie nur auf perfekte Kristalle angewendet werden, was die Einsetzbarkeit der klassischen XSW-Methode deutlich einschränkt. In nicht perfekten Kristallen sind die Reflektivitätskurve und die Fluoreszenzausbeutekurve im Bereich des Bragg-Maximums verschmiert, so dass sie nicht mit der dynamischen Theorie beschrieben werden können. Allerdings wirkt sich bei großen Abweichungen von der Bragg-Bedingung diese Verbreiterung der Kurven kaum aus. In diesem Winkelbereich ist die Intensität der elastisch

gestreuten Welle klein gegenüber der Intensität der einfallenden Welle, das heißt die kinematische Theorie kann angewendet werden. Obwohl bei großen Abweichungen von der Bragg-Bedingung die Reflektivität sehr klein ist, entsteht durch Interferenz des reflektierten mit dem einfallenden Strahl dennoch eine periodische Feldverteilung, die mit der kinematischen Theorie beschrieben werden kann. Mit Hilfe dieses sogenannten *kinematischen stehenden Röntgenwellenfeldes* kann der Bereich fern vom Bragg-Winkel zur Untersuchung von perfekten und insbesondere von *nicht perfekten* Kristallstrukturen eingesetzt werden [2, 3]. In der Dissertation von M. Tolkiehn [2] wurde an Modellsystemen gezeigt, dass die Methode der kinematischen stehenden Röntgenwellen zur Untersuchung von nicht perfekten Kristallen sehr gut geeignet ist. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Methode der kinematischen stehenden Röntgenwellen erstmals auf Probensysteme mit teilweise unbekanntem Strukturen anzuwenden.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Kristalle sind Materialien, die für die zukünftige Entwicklung der Mikroelektronik sehr interessant sind. Vielversprechende Ansätze, um den steigenden Anforderungen an elektronischen Bauelementen gerecht zu werden, liefern die Forschungszweige Magnetoelektronik und Spintronik. In beiden Fällen wird zusätzlich zur Ladung, auch der Spin eines Elektrons als Informationsträger in elektronischen Bauelementen genutzt.

Im Hinblick auf die Anwendbarkeit des kolossalen Magnetwiderstands auf elektronische Bauteile wurden pseudo-kubische Perowskit-Manganate synthetisiert, um den Effekt des kolossalen Magnetwiderstands mit kleinen externen Magnetfeldern zu erreichen [4]. Die Physik dieser geschichteten Manganate ist jedoch sehr vielfältig. Aufgrund seiner vergleichsweise einfachen Struktur, wird das in der vorliegenden Arbeit untersuchte einfach-geschichtete LaSrMnO_4 häufig als Modellsystem für die komplexen Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen betrachtet und ausführlich erforscht. Allerdings gibt es noch offene Fragen bezüglich der Kristallstruktur. So ist beispielsweise der Abstand der Lanthan- und Strontium-Atome von den Mangan-Atomen noch nicht genau bekannt. Dies ist eine Aufgabe, die für eine Untersuchung mit der Methode der kinematischen stehenden Röntgenwellen sehr gut geeignet ist.

Für die praktische Anwendung der Spintronik ist es zweckmäßig, verdünnte magnetische Halbleiter zu erzeugen, die bei Raumtemperatur ferromagnetisch sind. Sowohl ZnO als auch Rutil (TiO_2) sind hierfür geeignete Kandidaten. Bei beiden handelt es sich um oxidische Halbleiter mit großer Bandlücke, die nach Dotierung mit Kobalt eine Curie-Temperatur zeigen, die größer als Raumtemperatur ist. Im Gegensatz zu TiO_2 sind die Eigenschaften von dotiertem ZnO als semimagnetischer Halbleiter jedoch noch sehr stark von der Probenpräparation abhängig. Hier ist es wichtig herauszufinden, auf welchen Gitterpositionen sich Verunreinigungen, die bei der Kristallzüchtung auftreten, und Dotieratome im ZnO -Kristall befinden.

Bevor die an LaSrMnO_4 , an nativem und dotiertem ZnO und an TiO_2 durchgeführten KXSW-Messungen beschrieben und diskutiert werden (Kapitel 4), wird ein ausführlicher Überblick über die für die Auswertung notwendige Theorie gegeben (Kapitel 2). In diesem Kapitel wird neben der Betrachtung von stehenden Röntgenwellen in kinematischer Näherung auch der Einfluss von Mehrstrahlfällen und von dem Fehlschnitt eines Kristalls untersucht. Zusätzlich wurde eine theoretische Beschreibung von kinematischen stehenden Röntgenwellen im Laue-Fall hergeleitet. Im Anschluss daran wird der für eine KXSW-Messung benötigte experimentelle Aufbau, sowie die verwendeten Mess- und Auswertprogramme beschrieben (Kapitel 3). Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf weitere interessante Experimente gegeben.

2. Stehende Röntgenwellen in kinematischer Näherung

Aufgabe dieses Kapitels ist es, die Theorie der stehenden Röntgenwellen in kinematischer Näherung¹ zu erklären. Dafür werden zunächst die notwendigen Grundbegriffe der Kristallografie eingeführt. Anschließend wird die Streuung einer ebenen elektromagnetischen Welle an einem Elektron und an einer periodischen Ladungsverteilung erläutert. Im darauf folgenden Abschnitt wird näher auf die Streuung an einem nicht perfekten Kristall eingegangen, bevor schließlich die Methode der kinematischen stehenden Röntgenwellen beschrieben wird.

2.1 Grundbegriffe der Kristallografie

Unter einem Kristall versteht man eine zeitinvariante, dreidimensionale periodische Anordnung von Atomen im Raum. Diese lässt sich durch ein dreidimensionales Kristallgitter

$$G = \{n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}\} \quad (2.1)$$

beschreiben, mit den linear unabhängigen Translationsvektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ und \mathbf{a}_3 .

Die Beträge der Basisvektoren $a_1 = |\mathbf{a}_1|, a_2 = |\mathbf{a}_2|$ und $a_3 = |\mathbf{a}_3|$ und die eingeschlossenen Winkel $\alpha = \sphericalangle(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3), \beta = \sphericalangle(\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1)$ und $\gamma = \sphericalangle(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ werden als *Gitterparameter* bezeichnet.

Streng genommen beinhaltet der Begriff *Kristallgitter* nur die dreidimensionale Periodizität, die der atomaren Struktur von Kristallen im Allgemeinen anhaftet. Die *Elementarzelle*, durch deren dreidimensionale Wiederholung ein Kristall aufgebaut wird, kann unterschiedlich viele Atome enthalten. Die Anordnung der Atome in der Elementarzelle wird durch den Begriff *Kristallstruktur* beschrieben [5].

Im Dreidimensionalen gibt es 14 verschiedene eindeutig definierte Gittertypen, die *Bravais-Gitter* genannt werden [6], die in sieben *Kristallklassen* eingeteilt werden, siehe Tabelle 2.1. Die Symmetrie eines Kristalls wird durch eine *Raumgruppe* beschrieben. Im Gegensatz zu den *Punktgruppen* können in

¹kurz: kinematische stehende Röntgenwellen (*englisch*: „Kinematical X-ray Standing Waves“; KXSW)

Kristallsystem	Bravais-Gitter	Eigenschaften der Gitterparameter
triklin	triklin	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklin	monoklin-primitiv monoklin-basiszentriert	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
orthorhombisch	rhombisch-primitiv rhombisch-basiszentriert rhombisch-raumzentriert rhombisch-flächenzentriert	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	tetragonal-primitiv tetragonal-raumzentriert	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
kubisch	kubisch-primitiv kubisch-raumzentriert kubisch-flächenzentriert	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
rhomboedrisch (trigonal)	rhomboedrisch	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
hexagonal	hexagonal-primitiv	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Tabelle 2.1: Die 14 Bravais-Gitter im Dreidimensionalen, nach [6].

Raumgruppen zusätzlich Translationen, sowie Kombinationen aus Translation und Punktsymmetrieoperationen auftreten. Im Dreidimensionalen gibt es 32 Punktgruppen und 230 Raumgruppen, die man hinsichtlich der 14 Bravais-Gitter klassifizieren kann.

Für die Strukturuntersuchung von Kristallen spielt das *reziproke Gitter* eine wichtige Rolle. Das reziproke Gitter wird durch folgende primitive Vektoren aufgespannt:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1^* &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\
 \mathbf{a}_2^* &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \\
 \mathbf{a}_3^* &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Die Vorfaktoren 2π sind in der Festkörperphysik gängig, werden in der Kristallografie allerdings nicht verwendet². Jeder der in Gleichung (2.3) darge-

²In dieser Arbeit wird die Nomenklatur der Festkörperphysik verwendet.

stellten Vektoren steht senkrecht auf zwei der Basisvektoren des Kristallgitters. Deshalb gilt

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.3)$$

mit $\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$ und $\delta_{ij} = 1$ für $i = j$. Das reziproke Gitter ist definiert als

$$G^* = \{h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*, h, k, l \in \mathbb{Z}\}, \quad (2.4)$$

wobei die Werte h, k, l *Millersche Indizes* genannt werden. Jedem reziproken Gittervektor $\mathbf{H} \in G^*$ kann eine Schar von Gitterebenen im Realraum zugeordnet werden. Eine Kristallebene oder Gitterebene ist definiert als eine Ebene, die mindestens drei nicht kollineare Punkte des Bravais-Gitters enthält [7]. Als *Gitterebnenschar* wird eine Menge von parallelen äquidistanten Gitterebenen bezeichnet. Der reziproke Gittervektor \mathbf{H} steht senkrecht auf dieser Ebenenschar und hat eine Länge $|\mathbf{H}| = 2\pi/d_{hkl}$, wobei d_{hkl} dem Abstand benachbarter Gitterebenen entspricht. Da es üblich ist, die Orientierung einer Ebene durch die Angabe eines Normalenvektors zu beschreiben, ist der Zusammenhang zwischen reziproken Gittervektoren und Gitterebnenscharen im Realraum eine praktische Möglichkeit, die Orientierung von Gitterebenen zu spezifizieren. Eine Ebenenschar wird mit dem Symbol (hkl) und die Richtung senkrecht dazu mit dem Symbol $[hkl]$ beschrieben.

Die Struktur von Kristallen kann mit Hilfe der Beugung von Röntgenstrahlen untersucht werden. Die Beugung an Kristallen kann als Reflexion von Röntgenstrahlen an einer Gitterebnenschar interpretiert werden. In Abbildung 2.1 wird dargestellt, wie man durch einfache geometrische Überlegungen bestimmen kann, unter welchen Bedingungen Röntgenstrahlen reflektiert werden. Eine Reflexion tritt nur bei dem Einfallswinkel θ_B auf, bei dem die

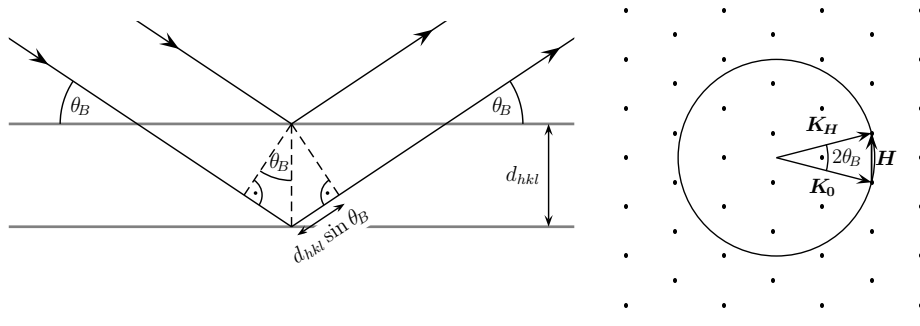


Abbildung 2.1: links: Veranschaulichung der Bragg-Reflexion an Gitterebenen, vergleiche Gleichung (2.5); rechts: Ewald-Konstruktion

an den Ebenen reflektierten Strahlen konstruktiv interferieren. Dafür muss der Gangunterschied $2d_{hkl} \sin \theta_B$ der reflektierten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung betragen:

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda \quad \text{mit } n \in \mathbb{N} \quad (2.5)$$

Dies ist die *Bragg-Bedingung*, die lediglich aus dem periodischen Aufbau des Kristallgitters folgt und sich nicht auf die Kristallstruktur bezieht.

Eine andere, allerdings äquivalente Beschreibung der Beugungsbedingungen liefert der Ansatz von von Laue, der sich das Konzept des reziproken Gitters zur Hilfe nimmt. Demnach tritt konstruktive Interferenz der reflektierten Strahlen nur dann auf, wenn die durch die Streuung auftretende Änderung des Wellenvektors einem reziproken Gittervektor entspricht. Dies lässt sich anschaulich durch die *Ewald-Konstruktion*, siehe Abbildung 2.1 rechts, verdeutlichen. Hierbei trifft der Wellenvektor der einfallenden Welle im Kristall \mathbf{K}_0 auf einen beliebigen Punkt des reziproken Gitters. Nun wird eine Kugel mit dem Radius $|\mathbf{K}_0|$ um den Ursprung von \mathbf{K}_0 gezeichnet. Bei elastischer Streuung gilt $|\mathbf{K}_0| = |\mathbf{K}_H|$, das heißt einfallende und reflektierte Welle haben dieselbe Wellenlänge und unterscheiden sich lediglich in ihrer Ausbreitungsrichtung. Das bedeutet, dass alle Wellenvektoren der reflektierten Wellen \mathbf{K}_H ebenfalls auf der Kugeloberfläche enden. Für das Auftreten eines Beugungsmaximums muss die Laue-Bedingung

$$\mathbf{H} = \mathbf{K}_H - \mathbf{K}_0 \quad (2.6)$$

erfüllt sein. Dies ist genau für die gestreuten Wellenvektoren \mathbf{K}_H der Fall, die auf reziproke Gitterpunkte zeigen, also auf die Gitterpunkte, die auf der Oberfläche der Ewald-Kugel liegen. Befinden sich mehrere reziproke Gitterpunkte auf der Ewald-Kugel, dann tritt ein sogenannter *Mehrstrahlfall* auf. Dies bedeutet, dass die Bragg-Bedingung für mehrere Gitterebenen (hkl) gleichzeitig erfüllt ist.

Aus $|\mathbf{K}_0| = |\mathbf{K}_H|$ folgt, dass beide Vektoren denselben Winkel θ_B mit einer Ebene senkrecht zum reziproken Gittervektor \mathbf{H} einschließen. Aus

$$|\mathbf{H}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.7)$$

und aus Abbildung 2.1

$$|\mathbf{H}| = 2|\mathbf{K}_0| \sin \theta_B \quad (2.8)$$

folgt

$$2|\mathbf{K}_0| \sin \theta_B = \frac{2\pi}{d_{hkl}}. \quad (2.9)$$

Mit $|\mathbf{K}_0| = 2\pi/\lambda$ erkennt man an Gleichung (2.9), dass die Formulierungen von Bragg und von von Laue äquivalent sind.

Bevor im weiteren Verlauf des Kapitels auf den Einfluss der Kristallstruktur auf die Beugungseigenschaften eines Kristalls eingegangen wird, werden zunächst die Grundlagen der Streuung von Röntgenstrahlen an Ladungsverteilungen genauer erläutert.

2.2 Thomson Streuung

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen mit sehr kurzer Wellenlänge (0,01 nm - 10 nm). Wechselwirken diese mit Materie, so lenken sie die Elektronen aus ihrer Ruhelage aus, so dass diese mit dem Atomkern einen Dipol bilden. Angeregt durch die Röntgenwellen beginnen die Elektronen zu schwingen, wodurch man einen oszillierenden Dipol erhält, der in genau definierter Phasenbeziehung mit der einfallenden Welle schwingt.

Man betrachte eine einlaufende ebene Röntgenwelle $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$, die auf ein (quasi-) freies Elektron, mit der Ladung $-e$ und der Masse m_e fällt. Das Elektron wird daraufhin beschleunigt und emittiert infolgedessen Strahlung. Diese Strahlung hat für nicht-relativistische Bewegungen des Teilchens die gleiche Frequenz wie die einfallende Strahlung. Der gesamte Prozess kann daher als Streuung der einfallenden Strahlung betrachtet werden. Die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit geladenen Teilchen beinhaltet eine elektrische und eine magnetische Wechselwirkung. Allerdings ist die magnetische Wechselwirkung schwach und kann vernachlässigt werden [8]. Die durch die einlaufende Welle vermittelte Kraft ist gegeben durch

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = -e\mathbf{E}_0 e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}. \quad (2.10)$$

Die daraus resultierende Oszillation des Elektrons wird durch die Bewegungsgleichung

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -m_e \omega_0^2 \mathbf{r} - m_e \alpha \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \mathbf{F} \quad (2.11)$$

beschrieben. Hierbei ist \mathbf{r} der Auslenkungsvektor relativ zur Ruhelage \mathbf{x}_0 des Elektrons, das heißt $\mathbf{r} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$, α eine Dämpfungskonstante und ω_0 die Resonanzfrequenz, mit der das Elektron um seine Ruhelage schwingen kann. Für ein freies Elektron sind $\omega_0 = 0$ und $\alpha = 0$. Die Lösung der Bewegungsgleichung ist gegeben durch:

$$\mathbf{r} = \frac{-e}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\alpha} \frac{\mathbf{E}_0}{m_e} e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_0}. \quad (2.12)$$

Daraus folgt ein induziertes Dipolmoment

$$\mathbf{p}(t) = -e\mathbf{r} = \frac{e^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\alpha} \frac{\mathbf{E}_0}{m_e} e^{i\omega t - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_0}. \quad (2.13)$$

Der so erzeugte oszillierende Dipol emittiert Röntgenwellen. In der sogenannten Fern- oder Wellenzone, das heißt bei großen Entfernungen vom Streukörper ($r \gg \lambda$), ist das gestreute Strahlungsfeld $\mathbf{E}_S(\mathbf{R}, t)$ am Ort des Detektors \mathbf{R} gegeben durch

$$\mathbf{E}_S(\mathbf{R}, t) = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{-ikR}}{R} [(\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n}] \quad (2.14)$$

$$= - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}}_{r_e} \frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\omega\alpha} (\mathbf{n} \times \mathbf{E}(\mathbf{x}_0, t)) \times \mathbf{n} \frac{e^{-ikR}}{R},$$

wobei $k = \omega/c$, \mathbf{n} ein Einheitsvektor in Beobachtungsrichtung und $R = |\mathbf{R}|$ der Abstand vom Streukörper ist. Der Vorfaktor r_e hat die Dimension einer Länge und wird als *Thomson-Streulänge* oder *klassischer Elektronenradius* bezeichnet.

Für Röntgenstrahlen, deren Energie deutlich über den Absorptionskanten der Atome, an denen sie gestreut werden, liegt, gilt $\omega \gg \omega_0$. In Gleichung (2.14) können im Nenner deshalb bis auf ω^2 alle Terme vernachlässigt werden. Daraus ergibt sich die an einem Elektron gestreute elektromagnetische Welle zu:

$$\mathbf{E}_S(\mathbf{R}, t) \approx -r_e (\mathbf{n} \times \mathbf{E}(\mathbf{x}_0, t)) \times \mathbf{n} \frac{e^{-ikR}}{R}. \quad (2.15)$$

2.3 Streuung an Ladungsverteilungen in erster Bornscher Näherung

Betrachtet man nun die Streuung an einer Ladungsverteilung, so verwendet man anstelle des Dipolmoments \mathbf{p} die Polarisierung \mathbf{P}

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \chi(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \quad (2.16)$$

mit der Polarisierbarkeit

$$\chi(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\epsilon_0 m_e \omega^2} \rho(\mathbf{r}), \quad (2.17)$$

wobei $\rho(\mathbf{r})$ der Elektronendichte entspricht. Für den Spezialfall eines einzelnen Elektrons gilt $\rho(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$ mit der Dirac-Distribution $\delta(\mathbf{r})$. Für die Berechnung des Vektorpotentials des von der oszillierenden Polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ emittierten Wellenfeldes muss zunächst die zugehörige Stromdichte $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ ermittelt werden:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = i\omega \epsilon_0 \chi(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t). \quad (2.18)$$

Daraus erhält man das Vektorpotential [9]

$$\mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) = \frac{\mu_0}{4\pi} e^{i\omega t} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\mathbf{J}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (2.19)$$

$$= -\frac{i r_e}{\omega} e^{i\omega t} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r'. \quad (2.20)$$

Mit Hilfe der Maxwell'schen Gleichung $\nabla \times \mathbf{B} - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mu_0 \mathbf{J}$ und mit $\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = i\omega \mathbf{E}$ und $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ erhält man schließlich das elektrische Feld der

gestreuten Welle

$$\mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t) = -\frac{i}{\omega} e^{i\omega t} \left(c^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{A}_S(\mathbf{r}) - \frac{1}{\epsilon_0} \mathbf{J}(\mathbf{r}) \right). \quad (2.21)$$

Der Term $1/\epsilon_0 \mathbf{J}(\mathbf{r})$ ist außerhalb der Probe Null und wird deshalb meist nicht berücksichtigt. Für das stehende Wellenfeld innerhalb der Probe kann er jedoch nicht vernachlässigt werden. Mit Hilfe der Gleichung (2.21) kann die an einer beliebigen Ladungsverteilung gestreute elektromagnetische Welle berechnet werden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Gleichung nur gültig ist, wenn die Intensität der einfallenden Welle deutlich größer ist als die der reflektierten Welle. Diese Bedingung ist erforderlich, da in der Berechnung sowohl die Abschwächung der Intensität des einfallenden Strahls aufgrund von Extinktions- und Absorptionseffekten als auch Mehrfachstreuung nicht berücksichtigt werden. Diese Näherung wird als *erste Bornsche Näherung* oder *kinematische Näherung* bezeichnet. Sie kann vor allem bei schwach streuenden oder dünnen Kristallen angewendet werden [10].

Für die Streuung von Röntgenwellen an Kristallen spielt die in Abschnitt 2.1 beschriebene Translationsymmetrie des Gitters eine wichtige Rolle. Insbesondere ist die Elektronendichte ρ invariant gegenüber einer Gittertranslation \mathbf{T} :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad \forall \mathbf{T} \in \mathbf{G}. \quad (2.22)$$

Aus dieser Periodizität ergibt sich, dass die Elektronendichte als Fourier-Reihe

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{S(\mathbf{r})}{V} \sum_{\mathbf{H} \in \mathbf{G}^*} F_{\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.23)$$

dargestellt werden kann, mit der *Gestaltfunktion* $S(\mathbf{r})$, die innerhalb der Probe den Wert Eins hat und ansonsten Null ist, und $V := \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_3$ dem Volumen der Elementarzelle. Die Fourier-Koeffizienten $F_{\mathbf{H}}$ sind gegeben durch

$$F_{\mathbf{H}} = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} d^3r. \quad (2.24)$$

Die Elektronendichteverteilung an einem Ort \mathbf{r} ist die Summe aus den einzelnen Elektronendichteverteilungen der s Atome einer Elementarzelle, also

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^s \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (2.25)$$

wobei \mathbf{r}_j die Position von Atom j in der Elementarzelle ist. Somit kann man

$F_{\mathbf{H}}$ schreiben als

$$\begin{aligned}
 F_{\mathbf{H}} &= \sum_{j=1}^s \int_{\mathbb{R}^3} \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}} d^3r \\
 &= \sum_{j=1}^s e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} \int_{\mathbb{R}^3} \rho_j(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}'} d^3r' \\
 &= \sum_{j=1}^s f_j e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j}
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

mit $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$ und dem *Atomformfaktor* f_j , welcher ein Maß für die Streukraft des j -ten Atoms liefert. Bei der Berechnung von f_j wird sowohl die Anzahl Z und Verteilung der Elektronen ρ_j des Atoms, als auch Energie und Streuwinkel θ der Strahlung berücksichtigt. Der Atomformfaktor ist definiert als

$$f_j = \int_{\mathbb{R}^3} \rho_j(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}'} d^3r. \tag{2.27}$$

Wäre die Elektronendichte eines Atoms auf einen Punkt $r = 0$ konzentriert, so würde gelten $f_j = Z$. Der Atomformfaktor entspräche also der Zahl der Elektronen des Atoms j .

In obiger Berechnung des Atomformfaktors wurden Absorptionseffekte vernachlässigt. Dies ist eine gerechtfertigte Näherung für Energien, die weit von Absorptionskanten entfernt sind. Um den Atomformfaktor in der Nähe der Absorptionskanten zu bestimmen, müssen weitere energieabhängige Korrekturterme berücksichtigt werden, die allerdings nicht mit der hier beschriebenen klassischen Näherung berechnet werden können. Diese sogenannten *optischen Korrekturen* können entweder quantenmechanisch berechnet [11] oder aus experimentellen Daten interpoliert werden [12]. Der Atomformfaktor setzt sich also zusammen aus einem nicht-dispersiven und einem dispersiven Teil:

$$f(\theta, \omega) = f_0(\theta) + f'(\omega) + if''(\omega) \tag{2.28}$$

In dieser Arbeit wurden die Werte von f_0 den Tabellen [13] oder [14] entnommen und die Werte für $f' + if''$ mit Hilfe des Programms von Brennan und Cowan [15] berechnet, das auf dem Algorithmus von Cromer und Liberman [11, 16] basiert.

Im folgenden Abschnitt soll die Streuung von Röntgenstrahlen an nicht perfekten Kristallen erklärt werden. Zur Beschreibung eines nicht perfekten Kristalls wird die Näherung des *ideal imperfekten Kristalls* [8] verwendet, die auf dem Modell des *Mosaikkristalls* basiert.

2.4 Streuung an Mosaikkristallen

Unter einem Mosaikkristall versteht man einen Kristall, der aus vielen kleinen Mosaikblöcken nahezu perfekter Kristallite besteht [17]. Diese Kristallite sind gegeneinander verschoben und um kleine Winkel verkippt.

Betrachtet man Röntgenbeugung an einem solchen Mosaikkristall tritt neben der Absorption auch Extinktion auf. Unter *Extinktion* versteht man eine Schwächung des reflektierten Strahls dadurch, dass ein Teil des einfallenden Strahls im oberen Kristallbereich reflektiert wird, und somit die Intensität des einfallenden Strahls für die darunterliegenden Gitterebenen verringert. Es werden zwei Arten von Extinktion unterschieden, die als physikalisch unabhängige Größen betrachtet werden: Aufgrund der Energieerhaltung muss die Intensität des einfallenden Strahls bei zunehmender Eindringtiefe durch Streuung an aufeinanderfolgenden Gitterebenen eines Mosaikblockes abnehmen (*primäre Extinktion*). Mit *sekundärer Extinktion* wird der Effekt beschrieben, dass an zwei aufeinanderfolgenden, nahezu parallelen Mosaikblöcken ein Teil der Intensität des einfallenden Strahls von dem ersten Block Bragg-reflektiert wird, bevor er den zweiten Kristalliten erreicht. Das bedeutet also, dass primäre Extinktion innerhalb der einzelnen Mosaikblöcke auftritt, wohingegen sekundäre Extinktion in allen Mosaikblöcken entlang des Pfades des einfallenden Strahls stattfindet [18].

Die Beschreibung der Streuung von Röntgenstrahlen an nicht perfekten Kristallen soll mit Hilfe des Modells des *ideal imperfekten Kristalls* erfolgen. Unter einem ideal imperfekten Kristall versteht man einen Mosaikkristall, bei welchem die Extinktionseffekte vernachlässigt werden können. Die primäre Extinktion kann vernachlässigt werden, wenn die Extinktionslänge größer als die durchschnittliche Kristallitgröße ist. Dies ist bei sehr dünnen Kristalliten oder Kristallen mit sehr kleinem Strukturfaktor $|F_H|$ erfüllt. Damit die sekundäre Extinktion vernachlässigbar ist, müssen zwei benachbarte Blöcke soweit gegeneinander verkippt sein, dass ein Teil der einfallenden Intensität nicht bereits am ersten Block reflektiert wird, bevor sie den zweiten Block erreicht. Dafür muss die Verkipfung zwischen benachbarten Blöcken so groß sein, dass diese unterschiedliche Anteile des einfallenden Strahls reflektieren. Dies hat zur Folge, dass die von benachbarten Mosaikblöcken reflektierten Strahlen voneinander unabhängig sind und die Gesamtintensität eines Reflexes aus der Summe der reflektierten Intensitäten der einzelnen Kristallite besteht. Hierbei ist die Breite der Reflexionskurve von den Verkipfungen der einzelnen Kristallite abhängig und ist im Allgemeinen deutlich breiter als bei perfekten Kristallen.

Die Reflexionskurve eines ideal imperfekten Kristalls kann als Faltung der Reflexionskurve eines Kristallites mit der Mosaizitätsverteilung des Kristalls beschrieben werden. Die Mosaizitätsverteilung ist ein Maß für die Häufigkeit einer bestimmten Winkelabweichung und wird im Rahmen dieser Arbeit als Lorentz-förmig angenommen [19, 20].

Die Elektronendichte eines Mosaikkristalls kann im Prinzip wie die Elektronendichte eines perfekten Kristalls, siehe Kapitel 2.3, beschrieben werden. Es müssen nur zusätzlich die Verschiebung und Verkippung der einzelnen Kristallite gegeneinander berücksichtigt werden. Somit ergibt sich die Elektronendichte eines Mosaikkristalls zu [21]:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N S_j(\mathbf{r}) \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{H} \cdot R_j^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_j)}. \quad (2.29)$$

Hierbei ist S_j die Gestaltsfunktion des Kristallits j , R_j entspricht einer Rotationsmatrix, die die Verkippung des Kristallits beschreibt und \mathbf{d}_j ist die Abweichung des Gitters des Kristallits von einem globalen Koordinatensystem, siehe Abbildung 2.3 auf Seite 22.

Setzt man die Elektronendichteverteilung aus Gleichung (2.29) und eine einfallende monochromatische Welle $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t - i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}}$ in Gleichung (2.20) ein, so erhält man für das Vektorpotential des an einem Mosaikkristall gestreuten Wellenfeldes:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) = & -e^{i\omega t} \frac{ir_e}{\omega} \mathbf{E}_0 \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{j=1}^N S_j(\mathbf{r}') \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} \\ & e^{-i\mathbf{H} \cdot R_j^{-1}(\mathbf{r}' - \mathbf{d}_j)} \frac{e^{-i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}' - ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r'. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Nimmt man an, dass k einen kleinen Imaginärteil besitzt (aufgrund von Absorption), so kann die Kugelwelle aus Gleichung (2.30) als Fouriertransformierte geschrieben werden [2]

$$\frac{e^{-ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{2\pi^2} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{|\mathbf{q}|^2 - k^2} d^3 q. \quad (2.31)$$

Damit ergibt sich³

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) = & -e^{i\omega t} \frac{ir_e}{2\pi^2 \omega V} \mathbf{E}_0 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{j=1}^N S_j(\mathbf{r}') \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} \\ & e^{-iR_j \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{d}_j) - i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}'} \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{|\mathbf{q}|^2 - k^2} d^3 q d^3 r' \\ = & -e^{i\omega t} \frac{ir_e}{2\pi^2 \omega V} \mathbf{E}_0 \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} e^{iR_j \mathbf{H} \cdot \mathbf{d}_j} \\ & \underbrace{\int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} S_j(\mathbf{r}') e^{-i(R_j \mathbf{H} + \mathbf{K}_0 - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}'} d^3 r'}_{\hat{S}_j(\mathbf{q} - \mathbf{K}_0 - R_j \mathbf{H})} \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{|\mathbf{q}|^2 - k^2} d^3 q. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Das innere Integral in Gleichung (2.32) kann als Fouriertransformierte von $S_j(\mathbf{r}')$ betrachtet werden, die mit \widehat{S}_j gekennzeichnet wird. Somit folgt weiterhin

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) = & -e^{i\omega t} \frac{ir_e}{2\pi^2\omega V} \mathbf{E}_0 \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} e^{iR_j \mathbf{H} \cdot \mathbf{d}_j} \\ & \int_{\mathbb{R}^3} \widehat{S}_j(\mathbf{q} - \mathbf{K}_0 - R_j \mathbf{H}) \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{|\mathbf{q}|^2 - k^2} d^3q. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Nimmt man an, dass alle Kristallite dieselbe Form haben, dann gilt

$$\widehat{S}_j(\mathbf{q}) = \widehat{S}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{d}_j}. \quad (2.34)$$

Für eine große Zahl N von Kristalliten hat die Summe über j , siehe Gleichung (2.33), einen ähnlichen Effekt wie eine Faltung mit der Mosaizitätsverteilungsfunktion. In der Praxis ist die Mosaizitätsverteilung eines nicht perfekten Kristalls deutlich größer als die Verbreiterung, die aufgrund von Größeneffekten der Kristallite auftritt [22]. In diesem Fall ist es möglich folgende Näherung anzuwenden:

$$\widehat{S}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q}). \quad (2.35)$$

Der Normierungsfaktor $1/N$ stellt dabei sicher, dass $\sum_{j=1}^N S_j(\mathbf{r}) = 1$ gilt, was für unendlich große Proben gelten muss. Aus dieser Forderung folgt $\sum_{j=1}^N \widehat{S}_j(\mathbf{q}) = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q})$. Setzt man hier (2.34) ein, folgt sofort (2.35). Setzt man dies in Gleichung (2.33) ein, dann erhält man nach Integration über \mathbf{q}

$$\mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \frac{4\pi r_e \mathbf{E}_0}{i\omega V} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} F_{\mathbf{H}} \sum_{j=1}^N e^{iR_j \mathbf{H} \cdot \mathbf{d}_j} \frac{e^{i\omega t - i(\mathbf{K}_0 + R_j \mathbf{H}) \cdot \mathbf{r}}}{|\mathbf{K}_0 + R_j \mathbf{H}|^2 - k^2}. \quad (2.36)$$

Setzt man nun $\phi_j = e^{iR_j \mathbf{H} \cdot \mathbf{d}_j}$, $\mathbf{q}_j = \mathbf{K}_0 + R_j \mathbf{H}$ und $\Gamma = \frac{4\pi r_e}{k^2 V}$ mit $k = \frac{\omega}{c}$, so ergibt sich für das Vektorpotential des gestreuten Wellenfeldes

$$\mathbf{A}_S(\mathbf{r}, t) = \frac{k^2}{N} \frac{\mathbf{E}_0}{i\omega} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} \Gamma F_{\mathbf{H}} \sum_{j=1}^N \phi_j \frac{e^{i\omega t - i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}}}{|\mathbf{q}_j|^2 - k^2} \quad (2.37)$$

und mit (2.17), (2.18) und (2.29) für die Stromdichte

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -i\omega \epsilon_0 \sum_{j=1}^N S_j(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{H} \in G^*} \Gamma F_{\mathbf{H}} \mathbf{E}_0 \phi_j e^{i\omega t - i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.38)$$

³Aufgrund der Eigenschaften eines Skalarproduktes gilt $\mathbf{H} \cdot R_j^{-1}(\mathbf{r}' - \mathbf{d}_j) = R_j \mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{d}_j)$, wobei R_j^{-1} die adjungierte Matrix der unitären Rotationsmatrix R_j ist.

Mit den Gleichungen (2.37) und (2.38) sowie mit Hilfe der Maxwellschen Gleichung, wie bereits in Gleichung (2.21) gezeigt, kann man das elektrische Feld des gestreuten Wellenfeldes berechnen. Mit $\nabla \times \nabla \times \mathbf{v} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\nabla \cdot \nabla) \mathbf{v}$ erhält man [23]:

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t) &= \sum_{\mathbf{H} \in G^*} \Gamma_{F\mathbf{H}} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left(\phi_j(\mathbf{q}_j(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{E}_0) - \mathbf{E}_0|\mathbf{q}_j|^2) \frac{e^{i\omega t - i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}}}{|\mathbf{q}_j|^2 - k^2} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{j=1}^N S_j(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{H} \in G^*} \Gamma_{F\mathbf{H}} \phi_j \mathbf{E}_0 e^{i\omega t - i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} \right) \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} \Gamma_{F\mathbf{H}} \sum_{j=1}^N \phi_j \left(\frac{\mathbf{q}_j(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{E}_0) - \mathbf{E}_0|\mathbf{q}_j|^2}{|\mathbf{q}_j|^2 - k^2} + N S_j(\mathbf{r}) \mathbf{E}_0 \right) e^{i\omega t - i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} \\
&= e^{i\omega t} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} \Gamma_{F\mathbf{H}} \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \phi_j \frac{\mathbf{q}_j(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{E}_0) - \mathbf{E}_0|\mathbf{q}_j|^2}{|\mathbf{q}_j|^2 - k^2} e^{-i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N N S_j(\mathbf{r}) \phi_j \mathbf{E}_0 e^{-i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} \right) \\
&= e^{i\omega t} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} \Gamma_{F\mathbf{H}} \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \phi_j \left(-\mathbf{E}_{\perp j} - \frac{k^2 \mathbf{E}_{\perp j}}{|\mathbf{q}_j|^2 - k^2} \right) e^{-i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} + \phi_{j_0} \mathbf{E}_0 e^{-i\mathbf{q}_{j_0} \cdot \mathbf{r}} \right),
\end{aligned}$$

wobei j_0 der Index für den Kristalliten ist, für den $S_{j_0}(\mathbf{r}) = 1$ gilt, das heißt in welchem \mathbf{r} liegt. Der Term für den Kristalliten j_0 wird im Folgenden durch den Ensemblemittelwert genähert:

$$\phi_{j_0} \mathbf{E}_0 e^{-i\mathbf{q}_{j_0} \cdot \mathbf{r}} \approx \mathbf{E}_0 \langle \phi_j e^{-i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} \rangle_j = \mathbf{E}_0 \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \phi_j e^{-i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.39)$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t) &\approx e^{i\omega t} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} \Gamma_{F\mathbf{H}} \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \phi_j \left(\frac{k^2 \mathbf{E}_{\perp j}}{k^2 - |\mathbf{q}_j|^2} - \mathbf{E}_{\perp j} \right) e^{-i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{E}_0 \langle \phi_j e^{-i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} \rangle_j \right) \\
&= e^{i\omega t} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} \Gamma_{F\mathbf{H}} \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \phi_j \left(\frac{k^2 \mathbf{E}_{\perp j}}{k^2 - |\mathbf{q}_j|^2} - \mathbf{E}_{\perp j} \right) e^{-i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{E}_0}{N} \sum_{j=1}^N \phi_j e^{-i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} \right) \\
&= \frac{e^{i\omega t}}{N} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} \Gamma_{F\mathbf{H}} \sum_{j=1}^N \phi_j \left(\frac{k^2 \mathbf{E}_{\perp j}}{k^2 - |\mathbf{q}_j|^2} + \mathbf{E}_0 - \mathbf{E}_{\perp j} \right) e^{-i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}}
\end{aligned}$$

mit $\mathbf{E}_{\perp j} = \mathbf{E}_0 - \mathbf{q}_j(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{E}_0)/|\mathbf{q}_j|^2$. Der Term $\mathbf{E}_0 - \mathbf{E}_{\perp j}$ ist Null für σ -Polarisation und für π -Polarisation ist es die Komponente des elektrischen

Feldes, die parallel zu dem Wellenvektor \mathbf{q}_j ist, und üblicherweise vernachlässigt werden kann [8, 24]. Damit gilt:

$$\mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t) = \frac{k^2}{N} \sum_{\mathbf{H} \in G^*} \Gamma F_{\mathbf{H}} \sum_{j=1}^N \phi_j \left(\frac{\mathbf{E}_{\perp j}}{k^2 - |\mathbf{q}_j|^2} \right) e^{i\omega t - i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} \quad (2.40)$$

In der Nähe eines Bragg-Reflexes mit dem reziproken Gittervektor \mathbf{H}' wird die Summe von den Termen $\mathbf{H} = 0$ und $\mathbf{H} = \mathbf{H}'$ dominiert. Man erhält:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t) = \frac{k^2}{N} \left(\Gamma F_0 \sum_{j=1}^N \phi_j \frac{\mathbf{E}_0}{k^2 - |\mathbf{K}_0|^2} e^{i\omega t - i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}} \right. \\ \left. + \Gamma F_{\mathbf{H}'} \sum_{j=1}^N \phi_j \frac{\mathbf{E}_{\perp j}}{k^2 - |\mathbf{q}_j|^2} e^{i\omega t - i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} \right) \end{aligned}$$

und mit $|\mathbf{K}_0| = k\sqrt{1 - \Gamma F_0}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t) = \frac{k^2}{N} \left(\Gamma F_0 \sum_{j=1}^N \phi_j \frac{\mathbf{E}_0}{k^2 - k^2(1 - \Gamma F_0)} e^{i\omega t - i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}} \right. \\ \left. + \Gamma F_{\mathbf{H}'} \sum_{j=1}^N \phi_j \frac{\mathbf{E}_{\perp j}}{k^2 - |\mathbf{q}_j|^2} e^{i\omega t - i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} \right). \end{aligned}$$

Nähert man hier $k^2 - |\mathbf{q}_j|^2 \approx 2k^2 \Delta\theta_j \sin 2\theta_B$, wobei $\Delta\theta_j$ die Abweichung des j -ten Kristallits vom zugehörigen Bragg-Winkel θ_B ist, so ergibt sich schließlich das von der oszillierenden Polarisation abgestrahlte Wellenfeld:

$$\mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t - i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}} + \Gamma F_{\mathbf{H}'} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \phi_j e^{i\omega t - i\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r}} \frac{\mathbf{E}_{\perp j}}{2\Delta\theta_j \sin 2\theta_B}. \quad (2.41)$$

Dieses Wellenfeld setzt sich aus der einfallenden und der reflektierten Welle zusammen. Für σ -Polarisation, das heißt es gilt $\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_{\perp j}$, und mit $\mathbf{q}_j = \mathbf{K}_0 + R_j \mathbf{H}'$ erhält man:

$$\mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t - i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}} \left(1 + \Gamma F_{\mathbf{H}'} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \phi_j e^{-iR_j \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}} \frac{1}{2\Delta\theta_j \sin 2\theta_B} \right). \quad (2.42)$$

Im Überlappbereich von einfallender und Bragg-reflektierter Welle bildet sich ein stehendes Wellenfeld aus. Dessen Intensität ist in der kinematischen Näherung durch $|\mathbf{E}_S(\mathbf{r}, t)|^2$ gegeben.

Im folgenden Abschnitt wird kurz die klassische Methode der stehenden Röntgenwellen erläutert, die auf der dynamischen Theorie der Röntgenbeugung beruht. Anschließend wird die obige Rechnung wieder aufgegriffen und die Methode der kinematischen stehenden Röntgenwellen ausführlich erklärt.

2.5 Stehende Röntgenwellen

In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick über die Methode der stehenden Röntgenwellen (*englisch*: „X-ray Standing Waves“; XSW) gegeben werden. Dies folgt in groben Zügen dem Artikel von Woodruff [25].

Bei einer Bragg-Reflexion an einem perfekten Kristall hat man eine einfallende Röntgenwelle und eine reflektierte Röntgenwelle mit derselben Wellenlänge und einer wohldefinierten Phasenbeziehung. Diese beiden laufenden Wellen überlagern sich kohärent und bilden ein stehendes Wellenfeld, dessen Periode dem Abstand d_{hkl} der zugehörigen Streuebenen entspricht. Die Intensität des Wellenfeldes ist gegeben durch

$$I(\mathbf{r}, t) = |\mathbf{E}_0|^2 (1 + 2\sqrt{R} \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r} - \nu) + R) \quad (2.43)$$

mit der Phasenverschiebung ν und der Reflektivität R , die beide von $\Delta\theta$ abhängen und mit Hilfe der dynamischen Theorie der Röntgenbeugung berechnet werden können [24]. Die Position der Maxima des Wellenfeldes wird durch die Phase ν bestimmt. Bei $\Delta\theta < 0$ liegen die Maxima des Wellenfeldes zwischen den Beugungsebenen. Beim Überschreiten des Reflexes werden sie auf die Beugungsebenen verschoben. Befindet sich das zu untersuchende Atom beispielsweise auf einem Zwischengitterplatz auf halber Strecke zwischen zwei Beugungsebenen, dann liegt das Atom bei $\Delta\theta < 0$ im Maximum der stehenden Welle und nach Überqueren des Reflexes in deren Minimum. Durch die Energie des stehenden Wellenfeldes werden die Atome im Kristall angeregt. Dies führt zur Emission eines Sekundärsignals, dessen Intensität proportional zur Intensität des Wellenfeldes am Ort des jeweiligen Atoms und somit abhängig von $\Delta\theta$ ist.

Zur Strukturuntersuchung mit Hilfe der Methode der stehenden Röntgenwellen muss also die Intensität des Sekundärsignals der zu untersuchenden Atome in Abhängigkeit vom Einfallswinkel um die Bragg-Bedingung gemessen werden. Bei diesen sekundären Effekten handelt es sich beispielsweise um die Emission von Röntgenfluoreszenz, Photoelektronen oder Auger-Elektronen. Die Energie dieser emittierten Photonen beziehungsweise Elektronen ist elementspezifisch, was bedeutet, dass mit einer Messung gleichzeitig die Positionen verschiedener Elemente bestimmt werden können. Durch den Vergleich des gemessenen Signals mit theoretischen Kurven kann man so die Position eines Atoms relativ zu den Beugungsebenen ermitteln.

Befinden sich mehrere gleiche Atome auf verschiedenen nicht-äquivalenten Positionen, dann besteht das gemessene Sekundärsignal aus der Summe der Signale der einzelnen Atome. Damit erhält man als Sekundärsignal

$$\begin{aligned} Y(\Delta\theta) &\propto \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left(1 + 2\sqrt{R} \cos(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j - \nu) + R \right) \\ &= 1 + 2\sqrt{R} f_c \cos(2\pi\Phi_c - \nu) + R \end{aligned} \quad (2.44)$$

wobei f_c und Φ_c als *kohärente Fraktion* und *kohärente Position* bezeichnet werden und definiert sind als

$$f_c e^{2\pi i \Phi_c} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (2.45)$$

wobei N die Anzahl der Atome in der Einheitszelle ist [8], die ein entsprechendes Messsignal liefern. Somit können f_c und Φ_c als Betrag und Phase der Fourier-Komponente der atomaren Verteilungsfunktion der betrachteten Atome interpretiert werden. Anschaulich gesprochen ist f_c der Anteil der Atome, die sich auf der kohärenten Position Φ_c , das heißt der Projektion des Ortes \mathbf{r} auf den reziproken Gittervektor \mathbf{H} , befinden.

2.6 Stehende Röntgenwellen in kinematischer Näherung

Die klassische Methode der stehenden Röntgenwellen (XSW), die auf der dynamischen Theorie basiert, ist sehr gut geeignet zur direkten Bestimmung der Position von (Dotier-)Atomen in *perfekten* Kristallen. Die Methode basiert auf der Analyse der Form der Sekundärsignalkurve in der Nähe eines Bragg-Reflexes und erfordert eine genaue Kenntnis der Phasenbeziehung zwischen der einfallenden und der gebeugten Welle. In Mosaikkristallen ist die Reflektivitätskurve und die Fluoreszenzausbeutekurve im Bereich des Bragg-Maximums verschmiert, so dass man sie nicht mit der dynamischen Theorie beschreiben kann. Bei großen Abweichungen von der Bragg-Bedingung wirkt sich diese Verbreiterung der Kurven jedoch kaum aus. In diesem Winkelbereich ist die Intensität der elastisch gestreuten Welle klein gegenüber der einfallenden Welle, das heißt die kinematische Theorie kann angewendet werden. Obwohl bei großen Abweichungen von der Bragg-Bedingung die Reflektivität sehr klein ist, entsteht durch Interferenz des reflektierten mit dem einfallenden Strahl dennoch eine periodische Feldverteilung, die mit der kinematischen Theorie beschrieben werden kann. Mit Hilfe dieses sogenannten kinematischen stehenden Röntgenwellenfeldes kann der Bereich fern vom Bragg-Winkel zur Untersuchung von perfekten und insbesondere von *nicht perfekten* Kristallstrukturen eingesetzt werden. In einem Mosaikkristall kann die reflektierte Welle jedes Kristallits mit der einfallenden Welle interferieren, so dass in jedem Kristallit ein stehendes Wellenfeld entsteht. Wie in Abbildung 2.2 gezeigt wird, kann sich das in einem Kristalliten erzeugte Wellenfeld auch über mehrere Kristallite erstrecken. Da die einzelnen Kristallite gegeneinander verkippt und verschoben sind, haben Atome, die sich im Wellenfeld zweier Kristallite befinden bezüglich dieser Kristallite unterschiedliche kohärente Positionen. Da die Verschiebung benachbarter Mosaikblöcke zufällig ist, bewirkt dieser Effekt eine Reduzierung der kohärenten Fraktion. Werden von diesem stehenden Wellenfeld Atome angeregt, dann erhält man im

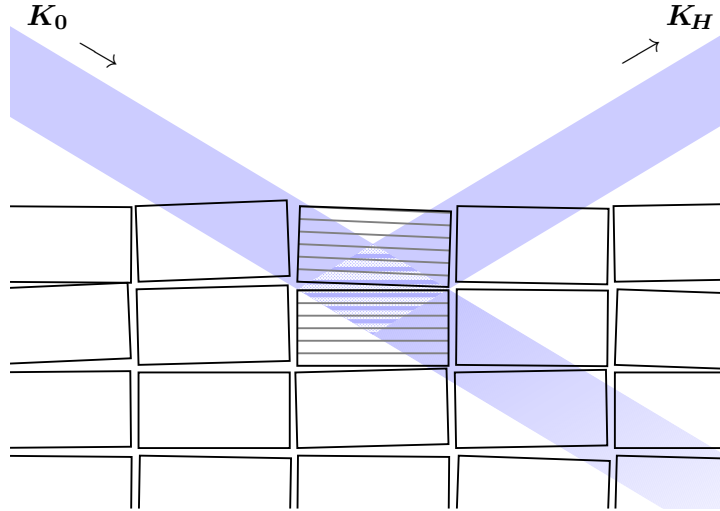


Abbildung 2.2: Stehendes Röntgenwellenfeld in einem Mosaikkristall; \mathbf{K}_0 ist der Wellenvektor der einfallenden Welle und \mathbf{K}_H der der Bragg-reflektierten Welle.

Detektor ein Signal, das einer Überlagerung der Sekundärsignale aller Kristallite entspricht. Dies wird im Folgenden theoretisch beschrieben.

Für σ -Polarisation erhält man innerhalb eines Mosaikkristalls ein stehendes Wellenfeld mit der Intensität

$$\mathbf{I}(\mathbf{r}) \propto |\mathbf{E}_S|^2 \approx |\mathbf{E}_0|^2 \left(1 + \operatorname{Re} \left(\Gamma F_{\mathbf{H}'} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{\phi_j e^{-iR_j \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}}}{\Delta \theta_j \sin 2\theta_B} \right) \right), \quad (2.46)$$

wobei die quadratischen Terme von $\Gamma/\Delta\theta$ nicht berücksichtigt wurden, siehe dazu auch [2] und Gleichung (2.42).

Daraus erhält man die Gesamtintensität des Sekundärsignals $Y(\Delta\theta)$ der untersuchten Atome, indem man über die Fluoreszenzausbeuten aller Kristallite mittelt. Für ein Einpositionsmodell in einem idealen Kristallite, das heißt $f_c = 1$, wird die Fluoreszenzausbeute an der Atomposition \mathbf{r}_0 , das

heißt an der kohärenten Position $\Phi_c = \mathbf{H}' \cdot \mathbf{r}_0/2\pi$, beschrieben durch:

$$Y(\Delta\theta) \propto \sum_{m=1}^N I(R_m \mathbf{r}_0 + \mathbf{d}_m) \propto 1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \operatorname{Re} \left(F_{\mathbf{H}'} \frac{e^{-i2\pi\Phi_c}}{N^2} \sum_{j,m=1}^N \frac{e^{iR_j \mathbf{H}' \cdot (\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_m + R_j \mathbf{r}_0 - R_m \mathbf{r}_0)}}{\Delta\theta_j} \right). \quad (2.47)$$

Vernachlässigt man im Exponenten den Einfluss der Rotationsmatrizen R_j und R_m , dann kann man folgendermaßen nähern:

$$Y(\Delta\theta) \approx 1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} [w * f](\Delta\theta) \operatorname{Re}(g F_{\mathbf{H}'} e^{-i2\pi\Phi_c}), \quad (2.48)$$

wobei w die Lorentz-förmige Mosaizitätsverteilung

$$w(\Delta\theta) = \frac{1}{\pi} \frac{\sigma_m}{\Delta\theta^2 + \sigma_m^2} \quad (2.49)$$

mit der Halbwertsbreite $2\sigma_m$ und $f(x) := 1/x$ ist. Der Faktor

$$g = \langle e^{i\mathbf{H}' \cdot (\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_m)} \rangle$$

beschreibt den Ensemblemittelwert des Phasenfaktors, der aufgrund der Verschiebung der Kristallite zusätzlich auftritt. Für jeden Kristallit kann ein Gittervektor \mathbf{D}_j gefunden werden, so dass $|\mathbf{H}' \cdot (\mathbf{d}_j - \mathbf{D}_j)| < 2\pi$ erfüllt ist, wie es in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Für normalverteilte Differenzvektoren $\tilde{\mathbf{d}}_j := \mathbf{d}_j - \mathbf{D}_j$ mit einem Mittelwert $\langle \tilde{\mathbf{d}}_j \rangle = 0$, erhält man nach dem Baker-Hausdorff Theorem

$$g = \langle e^{i\mathbf{H}' \cdot (\mathbf{d}_j - \mathbf{d}_m)} \rangle = \langle e^{i\mathbf{H}' \cdot (\tilde{\mathbf{d}}_j - \tilde{\mathbf{d}}_m)} \rangle = e^{-\langle (\mathbf{H}' \cdot \tilde{\mathbf{d}}_j)^2 \rangle}. \quad (2.50)$$

Der so verallgemeinerte Parameter g beschreibt die aufgrund der Mosaizität zusätzlich auftretende Unordnung. Der Parameter g reduziert die kohärente Fraktion und hängt nur von der Unordnung der Kristallite in der Probe ab und ist einem statischen Debye-Waller-Faktor ähnlich. Er hat denselben Wert für alle Atome eines Kristalls.

Befinden sich mehrere Detektoratome gleichen Elements auf unterschiedlichen nicht äquivalenten Positionen, so führt man f_c und Φ_c , wie es in Kapitel 2.5 definiert wurde, ein und erhält somit für das Sekundärsignal

$$Y(\Delta\theta) \propto 1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \frac{\Delta\theta}{\Delta\theta^2 + \sigma_m^2} g \underbrace{|F_{\mathbf{H}'}| f_c \cos(2\pi\Phi_c - \arg F_{\mathbf{H}'})}_{=: \Upsilon_c}. \quad (2.51)$$

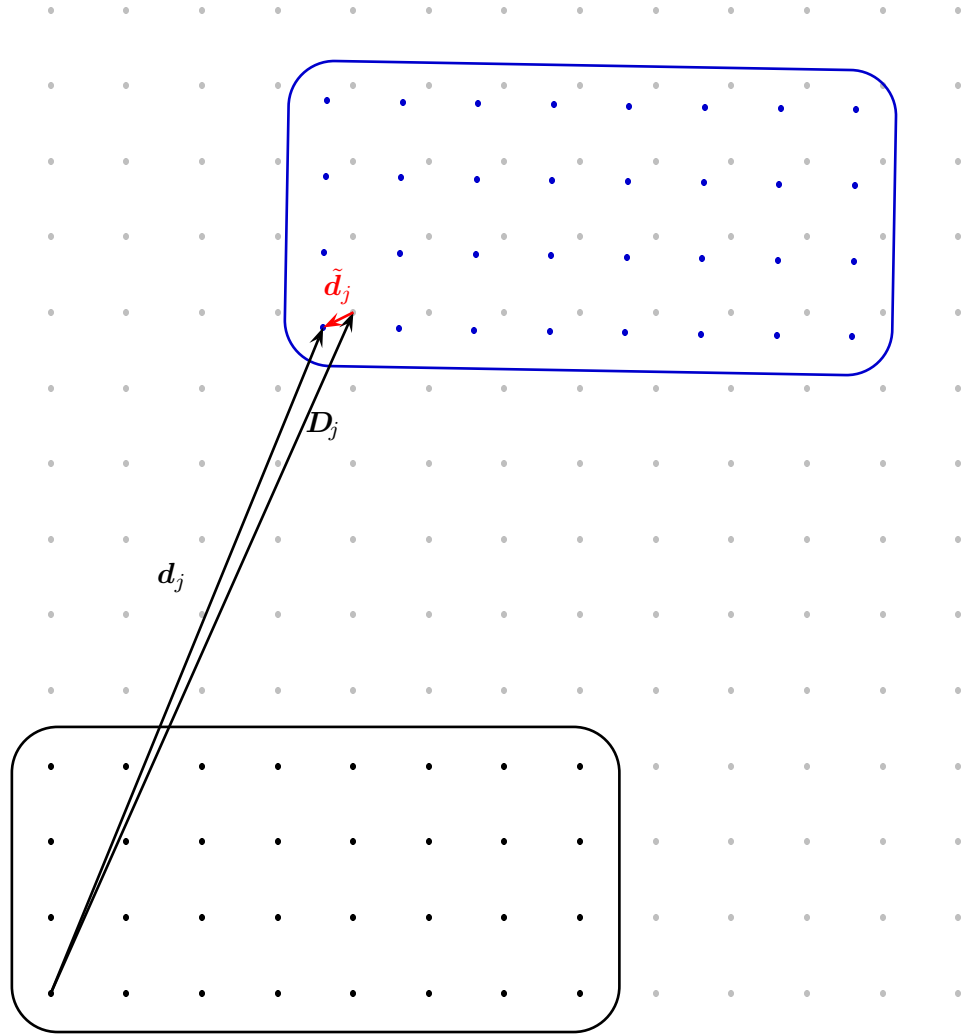


Abbildung 2.3: Definition der Vektoren \mathbf{d}_j , \mathbf{D}_j und $\tilde{\mathbf{d}}_j$.

Für Volumenkristalle ist Gleichung (2.51) nur an den Flanken der Bragg-Reflexionskurve gültig, da sie mit der kinematischen Theorie hergeleitet wurde. In der Veröffentlichung von Tolkihn et al. [3] wurde gezeigt, dass man dasselbe Ergebnis erhält, wenn man die dynamische Theorie für große Abweichungen $\Delta\theta$ vom Bragg-Winkel nähert. Der dimensionslose Parameter Υ_c ist vom Strukturfaktor $F_{\mathbf{H}'}$ abhängig, was zur Folge hat, dass eine KXSW-Messung nur durch Veränderung des Einfallswinkels und nicht durch Verfahren der Energie durchgeführt werden kann. Im Gegensatz zu klassischen XSW-Messungen muss über einen sehr weiten Energiebereich gescannt wer-

den, so dass die Änderung des Strukturfaktors mit der Energie nicht mehr vernachlässigt werden kann. Will man jedoch aus dem Wert von Υ_c die kohärente Position und die kohärente Fraktion bestimmen, dann muss man Messungen bei mindestens zwei unterschiedlichen Energien durchführen. Durch Variation der Energie verändert sich die Phase des Strukturfaktors $\arg F_{\mathbf{H}'}$, f_c und Φ_c bleiben jedoch gleich, so dass man sie leicht berechnen kann. Zur Bestimmung der Position von Atomen im Volumen eines Kristalls müssen winkelabhängige Absorptionskorrekturen berücksichtigt werden. Das geschieht normalerweise durch Definition der *effektiven Dicke*

$$z_{\text{eff}} = \int_0^\infty \frac{e^{-\mu(\theta)\frac{z}{\sin\theta} - \mu_2\frac{z}{\sin\alpha}}}{\sin\theta} dz = \left(\mu(\theta) + \mu_2 \frac{\sin\theta}{\sin\alpha} \right)^{-1}, \quad (2.52)$$

die die winkelabhängigen Ein- und Ausdringtiefen berücksichtigt. Die effektive Dicke hängt ab vom Einfallswinkel θ , vom Austrittswinkel α der detektierten Sekundärstrahlung und den Absorptionskoeffizienten der einfallenden und der sekundären Strahlung $\mu(\theta)$ und μ_2 .

Die totale Absorption des einfallenden Wellenfeldes ist wiederum von θ abhängig und ist gegeben durch

$$\Delta I(\theta) = \int_{\mathbb{R}^3} I(\mathbf{r}, \Delta\theta) \sigma_d(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.53)$$

mit dem Dipol-Absorptionswirkungsquerschnitt $\sigma_d(\mathbf{r})$ am Ort \mathbf{r} . Für nicht perfekte Kristalle kann man die Absorption abschätzen, indem man die Intensität an einem beliebigen Kristalliten einsetzt und an den Atompositionen eines anderen Kristalliten auswertet und über alle möglichen Verschiebungen mittelt. Eine ausführliche Beschreibung dieser Rechnung befindet sich in Anhang D. Daraus erhält man für den Absorptionskoeffizienten der einfallenden Strahlung

$$\mu(\theta) \approx \mu_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} g \underbrace{\frac{\text{Im}(F_{\mathbf{H}'} F_{\mathbf{H}'})}{2\text{Im}F_0}}_{=: \Upsilon_\mu} \frac{1}{\Delta\theta} \right), \quad (2.54)$$

wobei g dem Unordnungsparameter aus Gleichung (2.50) entspricht. Die Fluoreszenzausbeute der Atome im Volumen ist damit gegeben durch:

$$Y_{\text{Vol}}(\Delta\theta) = z_{\text{eff}} Y(\Delta\theta) \quad (2.55)$$

mit $Y(\Delta\theta)$ aus Gleichung (2.51). Somit ergibt sich mit Berücksichtigung von Absorptionseffekten die Fluoreszenzausbeute für große Abweichungen $\Delta\theta$ von der Bragg-Bedingung zu

$$Y_{\text{Vol}}(\Delta\theta) \propto \frac{1}{1+M} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} g \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} \right) \quad (2.56)$$

mit $M = (\mu_2 \sin\theta)/(\mu_0 \sin\alpha)$. Für große Werte von μ_2 , wie sie beispielsweise bei der Verwendung von Auger- oder Photoelektronen als Sekundärsignal

auftreten, wird auch M groß und somit kann der strukturabhängige Absorptionskorrekturterm $\Upsilon_\mu/(1+M)$ vernachlässigt werden. Dies kann auch bei streifendem Ausfall $\alpha \approx 0$ des Sekundärsignals erreicht werden. Für ein Experiment ist das jedoch ziemlich ungünstig, da die Genauigkeit des Ergebnisses stark vom experimentellen Fehler von α abhängt. Für KXSW-Messungen sollten deshalb Detektoren bevorzugt bei einem Ausfallswinkel $\alpha = 90^\circ$ positioniert werden. Dies steht im Gegensatz zu den „gewöhnlichen“ XSW-Messungen, bei denen Extinktionseffekte für große α die Auswertung deutlich erschweren. Für die bei KXSW-Messungen üblichen großen Werte von $\Delta\theta$ ist die Extinktion jedoch vernachlässigbar. Ein weiterer Vorteil eines großen Wertes von α ist durch den größeren Vorfaktor $1/(1+M)$ begründet. Werden Dotieratome in einem Substrat mit bekannter Struktur untersucht, dann kann Υ_μ aus dem Strukturfaktor des Substrats berechnet werden. Für unbekannte Strukturen kann Υ_μ bestimmt werden, indem die winkelabhängige Absorption $\mu(\theta)$ oder $Y_{\text{Vol}}(\Delta\theta)$ für verschiedene Winkel α gemessen werden. Diese Daten können zur Strukturbestimmung herangezogen werden, da Υ_μ von der Phase des Strukturfaktors abhängt. Für einen zentrosymmetrischen Kristall kann man beispielsweise nutzen:

$$\Upsilon_\mu = \frac{|F_{\mathbf{H}'}|^2 \sin(2 \arg F_{\mathbf{H}'})}{2\text{Im}F_0}. \quad (2.57)$$

Die in diesem Abschnitt hergeleitete Beschreibung der Fluoreszenzausbeute für Atome im Kristallvolumen in Gleichung (2.56) unterscheidet sich wesentlich von der bisher verwendeten Gleichung. Hier wird berücksichtigt, dass der Unordnungsparameter g nicht nur Υ_c sondern genauso stark den Absorptionskoeffizienten Υ_μ beeinflusst.

2.7 Einfluss des Fehlschnitts

Weist ein Kristall einen Fehlschnitt in beliebiger Richtung auf, siehe Abbildung 2.4, wird dadurch das Absorptionsverhalten des Kristalls beeinflusst. An dieser Stelle sollen nur die Ergebnisse der Berechnung des Absorptionskoeffizienten $\mu_{\mathbf{n}}(\theta)$ des stehenden Wellenfeldes entlang der Oberflächennormalen \mathbf{n} gezeigt werden. In Anhang A befinden sich alle Definitionen und die ausführliche Rechnung, die mit Hilfe der dynamischen Theorie durchgeführt wurde. Der Absorptionskoeffizient $\mu_{\mathbf{n}}(\theta)$ des stehenden Wellenfeldes entlang der Oberflächennormalen ist gegeben durch

$$\mu_{\mathbf{n}}(\theta) = \frac{\mu_0}{\gamma_0} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_\mu \frac{\Delta\theta'}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} \right) \quad (2.58)$$

mit

$$\gamma_0 = \frac{1}{K} \mathbf{K}_0^i \cdot \mathbf{n} \approx \cos \beta (\Delta\theta \cos(\theta_B + \varepsilon) + \sin(\theta_B + \varepsilon)) \quad (2.59)$$

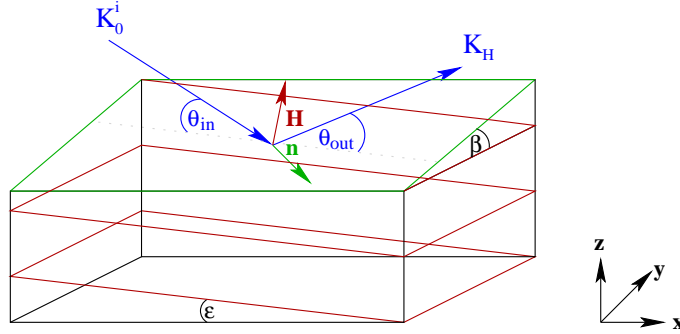


Abbildung 2.4: Definition der Winkel und Vektoren für einen Kristall, der einen Fehlschnitt in zwei zueinander senkrechten Richtungen aufweist: ε und β sind die beiden Fehlschnitt-Winkel, θ_{in} , θ_{out} Einfallswinkel beziehungsweise Ausfallswinkel, \mathbf{K}_0^i und \mathbf{K}_H Vektoren der einfallenden und Bragg-reflektierten Welle, \mathbf{n} die Oberflächennormale und \mathbf{H} der reziproke Gittervektor.

und die Fehlschnitt-korrigierte Fluoreszenzausbeute durch

$$Y(\Delta\theta) = \frac{Y_0}{1+M} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{\Delta\theta'}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} \right), \quad (2.60)$$

wobei gilt

$$M = \frac{\mu_2 \gamma_0}{\mu_0 \sin \alpha}. \quad (2.61)$$

Hierbei ist μ_2 der Absorptionskoeffizient der sekundären Strahlung und α deren Ausfallswinkel.

2.8 KXSW in Laue-Geometrie

Die Laue-Beugungsgeometrie wird auch als Transmissions-Geometrie bezeichnet. Im Gegensatz zum Bragg-Fall verlässt der reflektierte Röntgenstrahl hier den Kristall durch eine andere Oberfläche als durch die der einfallende Strahl in ihn eingedrungen ist [24]. Im symmetrischen Laue-Fall liegen die Gitterebenen senkrecht zur Kristalloberfläche, so dass Einfallswinkel und Ausfallswinkel gleich groß sind. Eine Skizze der Laue-Geometrie ist in Abbildung 2.5 zu sehen.

Das bedeutsamste Merkmal für Röntgenbeugung im Laue-Fall ist die Tatsache, dass in einem Kristall zwei Arten von stehenden Wellen gebildet werden [26]. Zum einen wird ein Wellenfeld erzeugt, dessen Knoten auf den Gitterebenen liegen. Dieses Feld wird im Kristall nur schwach absorbiert und wird als α -Zweig bezeichnet. Zusätzlich existiert ein Feld, dessen Maxima auf den Gitterebenen liegen. Dieses Feld wird stark absorbiert und wird β -Zweig genannt. Im Gegensatz zum Bragg-Fall, bewegen sich die stehenden Wellenfelder nicht relativ zu den Gitterebenen, wenn der Kristall durch die

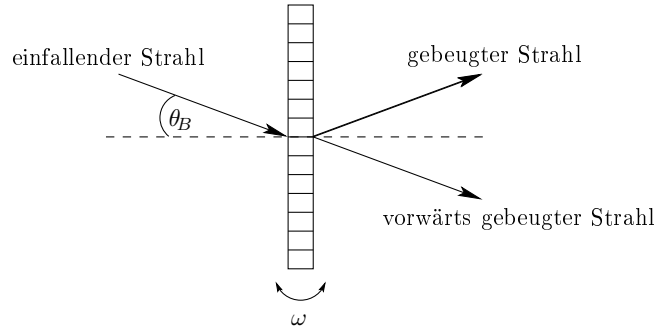


Abbildung 2.5: Beugungsgeometrie für den symmetrischen Laue-Fall.

Reflektionsbedingung bewegt wird. Im Laue-Fall verändern sich lediglich die Intensitäten der Wellenfelder.

Die Wellenfelder für den α - und den β -Zweig sind gegeben durch:

$$\mathbf{E}_\alpha(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{0\alpha} e^{-i\mathbf{K}_{0\alpha} \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{E}_{H\alpha} e^{-i(\mathbf{K}_{0\alpha} + \mathbf{H}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.62)$$

$$\mathbf{E}_\beta(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{0\beta} e^{-i\mathbf{K}_{0\beta} \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{E}_{H\beta} e^{-i(\mathbf{K}_{0\beta} + \mathbf{H}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.63)$$

Die Amplituden der einzelnen Wellen können mit Hilfe der Randbedingungen an der Eintrittsfläche [24]

$$\mathbf{E}_0^i = \mathbf{E}_{0\alpha} + \mathbf{E}_{0\beta} \quad (2.64)$$

und

$$0 = \mathbf{E}_{H\alpha} + \mathbf{E}_{H\beta} \quad (2.65)$$

bestimmt werden. Es gilt:

$$\mathbf{E}_{0\alpha} = \frac{\mathbf{E}_0^i}{2} \left(1 - \frac{\eta}{\sqrt{\eta^2 + 1}} \right) \quad (2.66)$$

$$\mathbf{E}_{0\beta} = \frac{\mathbf{E}_0^i}{2} \left(1 + \frac{\eta}{\sqrt{\eta^2 + 1}} \right) \quad (2.67)$$

und

$$\mathbf{E}_{H\alpha} = -\frac{\mathbf{E}_0^i}{2} \frac{1}{\sqrt{\eta^2 + 1}} \cdot \frac{\sqrt{F_H F_{\bar{H}}}}{F_{\bar{H}}} \quad (2.68)$$

$$\mathbf{E}_{H\beta} = \frac{\mathbf{E}_0^i}{2} \frac{1}{\sqrt{\eta^2 + 1}} \cdot \frac{\sqrt{F_H F_{\bar{H}}}}{F_{\bar{H}}}. \quad (2.69)$$

Für σ -Polarisation und im symmetrischen Fall ($b = 1$) ist η gegeben durch

$$\eta = \frac{\Delta\theta \sin 2\theta_B}{\Gamma \sqrt{F_H F_{\bar{H}}}}. \quad (2.70)$$

Die Randbedingungen für die Intensitäten an der Austrittsfläche [24], wenn sich die Felder *nicht* überlappen, sind:

$$|\mathbf{E}_{He}|^2 = |\mathbf{E}_{H\alpha}|^2 + |\mathbf{E}_{H\beta}|^2 \quad (2.71)$$

$$|\mathbf{E}_{0e}|^2 = |\mathbf{E}_{0\alpha}|^2 + |\mathbf{E}_{0\beta}|^2 \quad (2.72)$$

und die Randbedingungen für die Intensitäten an der Austrittsfläche, wenn sich die Felder überlappen:

$$|\mathbf{E}_{He}|^2 = |\mathbf{E}_{H\alpha} + \mathbf{E}_{H\beta}|^2 \quad (2.73)$$

$$|\mathbf{E}_{0e}|^2 = |\mathbf{E}_{0\alpha} + \mathbf{E}_{0\beta}|^2. \quad (2.74)$$

Für die Messung der Fluoreszenz an der Rückseite der Probe kann dies vernachlässigt werden. Für die Anregung sekundärer Strahlung ist nur das Wellenfeld innerhalb der Probe von Bedeutung. Die Intensität dieses Wellenfeldes ist gegeben durch

$$\begin{aligned} I(\mathbf{r}) &= |E_\alpha(\mathbf{r}) + E_\beta(\mathbf{r})|^2 \quad (2.75) \\ &= \frac{|\mathbf{E}_0^i|^2}{4|\eta^2 + 1|} \left| \left((\sqrt{\eta^2 + 1} - \eta) e^{-i\mathbf{K}_{0\alpha} \cdot \mathbf{r}} - \frac{\sqrt{F_H F_{\bar{H}}}}{F_{\bar{H}}} e^{-i(\mathbf{K}_{0\alpha} + \mathbf{H}) \cdot \mathbf{r}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (\sqrt{\eta^2 + 1} + \eta) e^{-i\mathbf{K}_{0\beta} \cdot \mathbf{r}} + \frac{\sqrt{F_H F_{\bar{H}}}}{F_{\bar{H}}} e^{-i(\mathbf{K}_{0\beta} + \mathbf{H}) \cdot \mathbf{r}} \right)^2 \right|. \end{aligned}$$

Nach wenigen elementaren Umformungen erhält man

$$\begin{aligned} I(\mathbf{r}) &= \frac{|\mathbf{E}_0^i|^2}{4|\eta^2 + 1|} \left(|f|^2 (e^{-\mu_\alpha z} - 2 \cos(\Delta K z) e^{-\bar{\mu} z} + e^{-\mu_\beta z}) \right. \\ &\quad + |\Pi^-|^2 (e^{-\mu_\alpha z} + 2 \operatorname{Re} (\Pi^+ f e^{-iHr} (e^{i\Delta K z} e^{-\bar{\mu} z} - e^{-\mu_\alpha z}))) \\ &\quad + |\Pi^+|^2 (e^{-\mu_\beta z} + 2 \operatorname{Re} (\Pi^- f e^{-iHr} (e^{-\mu_\beta z} - e^{-i\Delta K z} e^{-\bar{\mu} z}))) \\ &\quad \left. + (2(|\eta^2 + 1| - |\eta^2|) \cos(\Delta K z) + 4 \sin(\Delta K z) \operatorname{Im}(\bar{\eta} \sqrt{\eta^2 + 1})) e^{-\bar{\mu} z} \right), \quad (2.76) \end{aligned}$$

mit $f := \frac{\sqrt{F_H F_{\bar{H}}}}{F_{\bar{H}}}$, $\Pi^\pm = \sqrt{\eta^2 + 1} \pm \eta$ und

$$\begin{aligned}
\Delta K &= \frac{1}{\gamma_0} \operatorname{Re} (\xi_{0\alpha} - \xi_{0\beta}) \\
&= \frac{1}{\gamma_0} \operatorname{Re} \left(\frac{K\Gamma}{2} \sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{\bar{\mathbf{H}}}} (\Pi^+ + \Pi^-) \right) \\
&= \frac{K\Gamma}{\gamma_0} \operatorname{Re} \left(\sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{\bar{\mathbf{H}}}} \sqrt{\eta^2 + 1} \right) \\
&= \frac{K}{\gamma_0} \operatorname{Re} \sqrt{\Delta\theta^2 \sin^2 2\theta_B + F_{\mathbf{H}} F_{\bar{\mathbf{H}}} \Gamma^2}, \tag{2.77}
\end{aligned}$$

wobei die Pendellösungslänge Λ gegeben ist durch $\Lambda = 2\pi/\Delta K$. Die Definition für $\xi_{0\alpha}$ und $\xi_{0\beta}$ ist in Anhang A in Gleichung (A.19) zu finden.

Der mittlere Absorptionskoeffizient $\bar{\mu}$ eines Kristalls ist gegeben durch:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_0}{\gamma_0} = \frac{\mu_0}{\cos(\theta_B + \Delta\theta)} \tag{2.78}$$

Der Absorptionskoeffizient für den α -Zweig ergibt sich zu

$$\mu_\alpha = \bar{\mu} - 2 \frac{\operatorname{Im} \xi_{0\alpha}}{\gamma_0} = \bar{\mu} - \frac{K\Gamma}{\gamma_0} \operatorname{Im} \sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{\bar{\mathbf{H}}}} \Pi^+ \tag{2.79}$$

und der Absorptionskoeffizient für den β -Zweig

$$\mu_\beta = \bar{\mu} - 2 \frac{\operatorname{Im} \xi_{0\beta}}{\gamma_0} = \bar{\mu} + \frac{K\Gamma}{\gamma_0} \operatorname{Im} \sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{\bar{\mathbf{H}}}} \Pi^-. \tag{2.80}$$

Für $\Delta\theta \sin 2\theta_B \gg |\sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{\bar{\mathbf{H}}}}| \Gamma$ gilt folgende Näherung

$$\Delta K \approx \frac{K}{\gamma_0} |\Delta\theta \sin 2\theta_B| \approx K |\Delta\theta 2 \sin \theta_B|. \tag{2.81}$$

Für große Abweichungen $\Delta\theta$ vom Bragg-Winkel, das heißt für $|\eta| \gg 1$, gilt:

$$\Pi^- \approx \frac{1}{2\eta} \quad \text{für } \operatorname{Re} \eta \gg 1 \tag{2.82}$$

$$\Pi^+ \approx -\frac{1}{2\eta} \quad \text{für } \operatorname{Re} \eta \ll -1 \tag{2.83}$$

$$\frac{|\Pi^-|^2}{|1 + \eta^2|} = \begin{cases} 0 + O(\frac{1}{\Delta\theta^2}) & \text{für } \Delta\theta \ll 0 \\ 1 & \text{für } \Delta\theta = 0 \\ 4 - O(\frac{1}{\Delta\theta^4}) & \text{für } \Delta\theta \gg 0 \end{cases} \tag{2.84}$$

$$\frac{|\Pi^+|^2}{|1 + \eta^2|} = \begin{cases} 4 - O(\frac{1}{\Delta\theta^4}) & \text{für } \Delta\theta \ll 0 \\ 1 & \text{für } \Delta\theta = 0 \\ 0 + O(\frac{1}{\Delta\theta^2}) & \text{für } \Delta\theta \gg 0 \end{cases} \tag{2.85}$$

$$\frac{|\eta^2 + 1| - |\eta^2|}{|\eta^2 + 1|} \approx O\left(\frac{1}{\Delta\theta^2}\right). \quad (2.86)$$

Mit Gleichung (2.83) und (2.82) erhält man für μ_α beziehungsweise μ_β

$$\begin{aligned} \mu_\alpha &\approx \bar{\mu} - \frac{K\Gamma}{\gamma_0} \operatorname{Im} \sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{\bar{\mathbf{H}}}} \frac{1}{2\eta} \\ &\approx \bar{\mu} - \frac{K\Gamma^2}{\gamma_0} \frac{\operatorname{Im} F_{\mathbf{H}} F_{\bar{\mathbf{H}}}}{2\Delta\theta \sin 2\theta_B} \\ &\approx \frac{\mu_0}{\gamma_0} \left(1 - \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \Upsilon_\mu\right) \end{aligned} \quad (2.87)$$

$$\mu_\beta \approx \frac{\mu_0}{\gamma_0} \left(1 + \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \Upsilon_\mu\right). \quad (2.88)$$

Setzt man die Gleichungen (2.83) - (2.86) in Gleichung (2.76) ein, so ergibt sich für die Intensität des Wellenfeldes in der Probe:

$$I(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}_0^i|^2 \begin{cases} e^{-\mu_\alpha z} \left(1 + \operatorname{Re} \frac{1}{\eta} f e^{-iHr}\right) - e^{-\bar{\mu}z} \operatorname{Re} \frac{1}{\eta} f e^{-iHr+i\Delta Kz} & \text{für } \Delta\theta \ll 0 \\ e^{-\mu_\beta z} \left(1 + \operatorname{Re} \frac{1}{\eta} f e^{-iHr}\right) - e^{-\bar{\mu}z} \operatorname{Re} \frac{1}{\eta} f e^{-iHr-i\Delta Kz} & \text{für } \Delta\theta \gg 0 \end{cases}$$

Daraus erhält man:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}_0^i|^2 &\left(e^{-\frac{\mu_0}{\gamma_0} \left(1 + \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \Upsilon_\mu\right) z} \left(1 + \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \Upsilon_c\right) \right. \\ &\left. - e^{-\frac{\mu_0}{\gamma_0} z} \operatorname{Re} \frac{\Gamma F_{\mathbf{H}}}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} e^{-iHr-i\Delta Kz} \right). \end{aligned} \quad (2.89)$$

Die Fluoreszenzausbeute Y_v an der *Probenvorderseite* wird ähnlich wie bei der Herleitung der effektiven Dicke z_{eff} im Bragg-Fall in Gleichung (2.52) Abschnitt 2.6 berechnet. Details zur Rechnung können auch in Anhang B gefunden werden. Um im Laue-Fall die endliche Dicke d des Kristalls zu berücksichtigen, wird hier statt bis unendlich nur bis d integriert. Für die Intensität $I(z)$ wird Gleichung (2.89) eingesetzt. Somit erhält man:

$$Y_v = \int_0^d \frac{I(z) e^{-\mu_2 \frac{z}{\sin \alpha}}}{\gamma_0} dz = \frac{|\mathbf{E}_0^i|^2}{\mu_0(1+M)} (Y_{1v} + Y_{2v}) \quad (2.90)$$

mit

$$Y_{1v} = \left(1 - e^{-\frac{\mu_0}{\gamma_0} \left(1+M + \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \Upsilon_\mu\right) d}\right) \left(1 + \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M}\right)\right)$$

$$\begin{aligned}
&\approx \left(1 - e^{-\frac{\mu_0}{\gamma_0}(1+M)d} \left(1 - \frac{\mu_0}{\gamma_0} \frac{\Gamma \Upsilon_\mu d}{\Delta\theta \sin 2\theta_B}\right) \left(1 + \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M}\right)\right)\right) \\
&\approx \left(1 - e^{-\frac{\mu_0}{\gamma_0}(1+M)d}\right) \\
&\quad \cdot \left[1 + \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \left\{ \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M}\right) - \underbrace{\frac{\mu_0}{\gamma_0} \frac{\Upsilon_\mu d}{1 - e^{\frac{\mu_0}{\gamma_0}(1+M)d}}}_{A_v} \right\}\right] \quad (2.91)
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
Y_{2v} = & - \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \frac{1}{1 + \left(\frac{\gamma_0 \Delta K}{\mu_0(1+M)}\right)^2} \left\{ \Upsilon_c - e^{-\frac{\mu_0}{\gamma_0}(1+M)d} |F_{\mathbf{H}}| \cos(\Omega + \Delta K d) \right. \\
& \left. - \frac{\gamma_0 |F_{\mathbf{H}}|}{\mu_0(1+M)} \Delta K \left(\sin \Omega - e^{-\frac{\mu_0}{\gamma_0}(1+M)d} \sin(\Omega + \Delta K d) \right) \right\} \quad (2.92)
\end{aligned}$$

mit $\Omega = 2\pi\Phi_c - \arg F_{\mathbf{H}}$. Der Term Y_{1v} beschreibt das stehende Wellenfeld von α - beziehungsweise β -Zweig, je nachdem ob $\Delta\theta < 0$ oder $\Delta\theta > 0$ ist. Der Term Y_{2v} entspricht der Interferenz zwischen den elektrischen Feldern von α - und β -Zweig. Der Interferenzterm fällt mit $\propto \frac{\Gamma}{\Delta\theta^3}$ ab. Dementsprechend ist $Y_{2v} \ll Y_{1v}$ und kann deshalb gegenüber Y_{1v} vernachlässigt werden. In Y_{1v} kann der zusätzliche Absorptionsterm A_v für $d \gg z_{\text{eff}}$ mit $z_{\text{eff}} = \left(\mu_0 \left(1 + M + \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \Upsilon_\mu\right)\right)^{-1}$, siehe Gleichung (2.52), vernachlässigt werden, da der Term im Nenner schneller anwächst als der im Zähler. Auch der Exponentialterm $e^{-\frac{\mu_0}{\gamma_0}(1+M)d}$ ist für $d \gg z_{\text{eff}}$ annähernd Null und kann in diesem Fall ebenfalls außer Acht gelassen werden. Beides führt dazu, dass an der Vorderseite die Fluoreszenzausbeute ab einer gewissen Dicke nicht weiter zunimmt. Für Kristalldicken $d < z_{\text{eff}}$ können diese beiden Terme nicht vernachlässigt werden.

Analog zur Berechnung von Y_v wird die Fluoreszenzausbeute Y_h an der *Probenrückseite* bestimmt zu:

$$Y_h = \int_0^d \frac{I(z) e^{-\mu_2 \frac{d-z}{\sin \alpha}}}{\gamma_0} dz = \frac{|\mathbf{E}_0^i|^2}{\mu_0(1-M)} (Y_{1h} + Y_{2h}) \quad (2.93)$$

mit

$$\begin{aligned}
Y_{1h} = & e^{-\frac{\mu_2}{\sin \alpha} d} \left(1 - e^{-\frac{\mu_0}{\gamma_0}(1-M + \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \Upsilon_\mu) d} \right) \left(1 + \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1-M}\right)\right) \\
& \approx \left(e^{-\frac{\mu_2}{\sin \alpha} d} - e^{-\frac{\mu_0}{\gamma_0} d}\right) \\
& \quad \cdot \left[1 + \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \left\{ \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1-M}\right) - \underbrace{\frac{\mu_0}{\gamma_0} \frac{\Upsilon_\mu d}{1 - e^{\frac{\mu_0}{\gamma_0}(1-M)d}}}_{A_h} \right\}\right] \quad (2.94)
\end{aligned}$$

und

$$Y_{2h} = - \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin 2\theta_B} \frac{e^{-\frac{\mu_2}{\sin \alpha} d}}{1 + \left(\frac{\gamma_0 \Delta K}{\mu_0(1-M)}\right)^2} \left\{ \Upsilon_c - e^{-\frac{\mu_0}{\gamma_0}(1-M)d} |F_{\mathbf{H}}| \cos(\Omega + \Delta K d) \right. \\ \left. - \frac{\gamma_0}{\mu_0} \frac{|F_{\mathbf{H}}|}{1-M} \Delta K \left(\sin \Omega - e^{-\frac{\mu_0}{\gamma_0}(1-M)d} \sin(\Omega + \Delta K d) \right) \right\}. \quad (2.95)$$

Im Unterschied zu der Fluoreszenzausbeute Y_v vor der Probe, weist die Fluoreszenzausbeute *hinters* der Probe einen zusätzlichen Exponentialterm $e^{-\frac{\mu_2}{\sin \alpha} d}$ auf, der eine Abschwächung des Signals beschreibt. Auch sind alle $(1+M)$ -Terme in Y_v in Y_h durch $(1-M)$ ersetzt. Dies lässt sich auf den unterschiedlichen Einfluss der Absorption auf die an der Kristallvorder- beziehungsweise -rückseite gemessene Fluoreszenz zurückführen. Für kleine Ausfallwinkel α oder auch $\sin \alpha \ll \sin \theta$ kann M Werte annehmen, die größer als eins sind. Dies führt dazu, dass in diesem Fall $(1-M) < 0$ gilt. Eine zusätzliche Verringerung des Signals geschieht mit zunehmender Kristalldicke d . Wenn $\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1-M} = A_h$ gilt, dann tritt keine stehende Welle auf. Dies ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

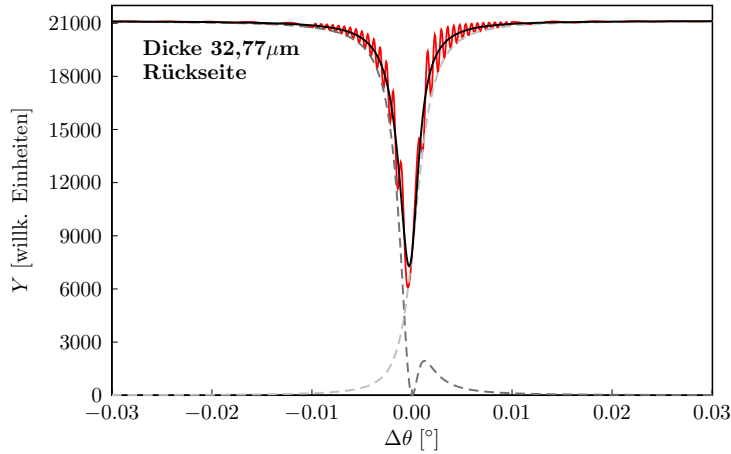


Abbildung 2.6: Mit der dynamischen Theorie berechnete Titan-K α -Fluoreszenzausbeute für den Laue-Fall. Es wurde für den $(1\bar{1}0)$ -Reflex von Rutil bei einer Energie von 8,9 keV die Fluoreszenzausbeute hinter dem Kristall für eine Dicke von $d = 32,77 \mu\text{m}$ berechnet. Bei dieser Dicke ist $\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1-M} = A_h$. Die rote Kurve beschreibt die Fluoreszenzausbeute unter Berücksichtigung der Pendellösung, die hellgraue Kurve stellt den Beitrag des α -Zweigs und die dunkelgraue Kurve den Beitrag des β -Zweigs zur Fluoreszenzausbeute dar. Die schwarze Kurve ist die Summe aus α - und β -Zweig, wobei die Pendellösung vernachlässigt wurde.

Es ist hier gut zu erkennen, dass die Flanken der Kurve sehr flach verlaufen und keine stehende Welle zeigen. Bei noch größeren Dicken, kehrt sich das Signal um, siehe Abbildung 2.7. Bei sehr dicken Kristallen kann nur dann ein vorwärts gebeugter Strahl und ein gebeugter Strahl gemessen werden, wenn

die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Im Interferenzterm Y_{2h} können die Terme, die den Vorfaktor $\frac{\gamma_0}{\mu_0} \frac{|F_H|}{1-M} \Delta K$ aufweisen, nicht vernachlässigt werden. Diese Terme fallen mit $\propto \frac{\Gamma}{\Delta K^2}$ ab und beschreiben die durch die Interferenz auftretenden Oszillationen. Die Frequenz der Oszillationen nimmt mit steigender Kristalldicke zu. Bei großen Kristalldicken können diese schnellen Oszillationen nicht mehr aufgelöst werden. Bei Experimenten trägt die Divergenz des einfallenden Röntgenstrahls zusätzlich dazu bei, dass die Oszillationen, gerade bei dicken Kristallen, nicht aufgelöst werden können.

In Abbildung 2.7 sind mit Hilfe der dynamischen Theorie berechnete Titan-K α -Fluoreszenzausbeutekurven für den Laue-Fall dargestellt. Für den (1 $\bar{1}$ 0)-Reflex bei einer Energie von 8,9 keV wurden jeweils die Fluoreszenzausbeute vor und hinter der Probe für verschiedene Kristalldicken berechnet. Die rote Kurve beschreibt jeweils die Fluoreszenzausbeute unter Berücksichtigung der Pendellösung, die hellgraue Kurve stellt den Beitrag des α -Zweigs und die dunkelgraue Kurve den Beitrag des β -Zweigs zur Fluoreszenzausbeute dar. Die schwarze Kurve ist die Summe aus α - und β -Zweig, wobei die Interferenz zwischen α - und β -Zweig vernachlässigt wurde.

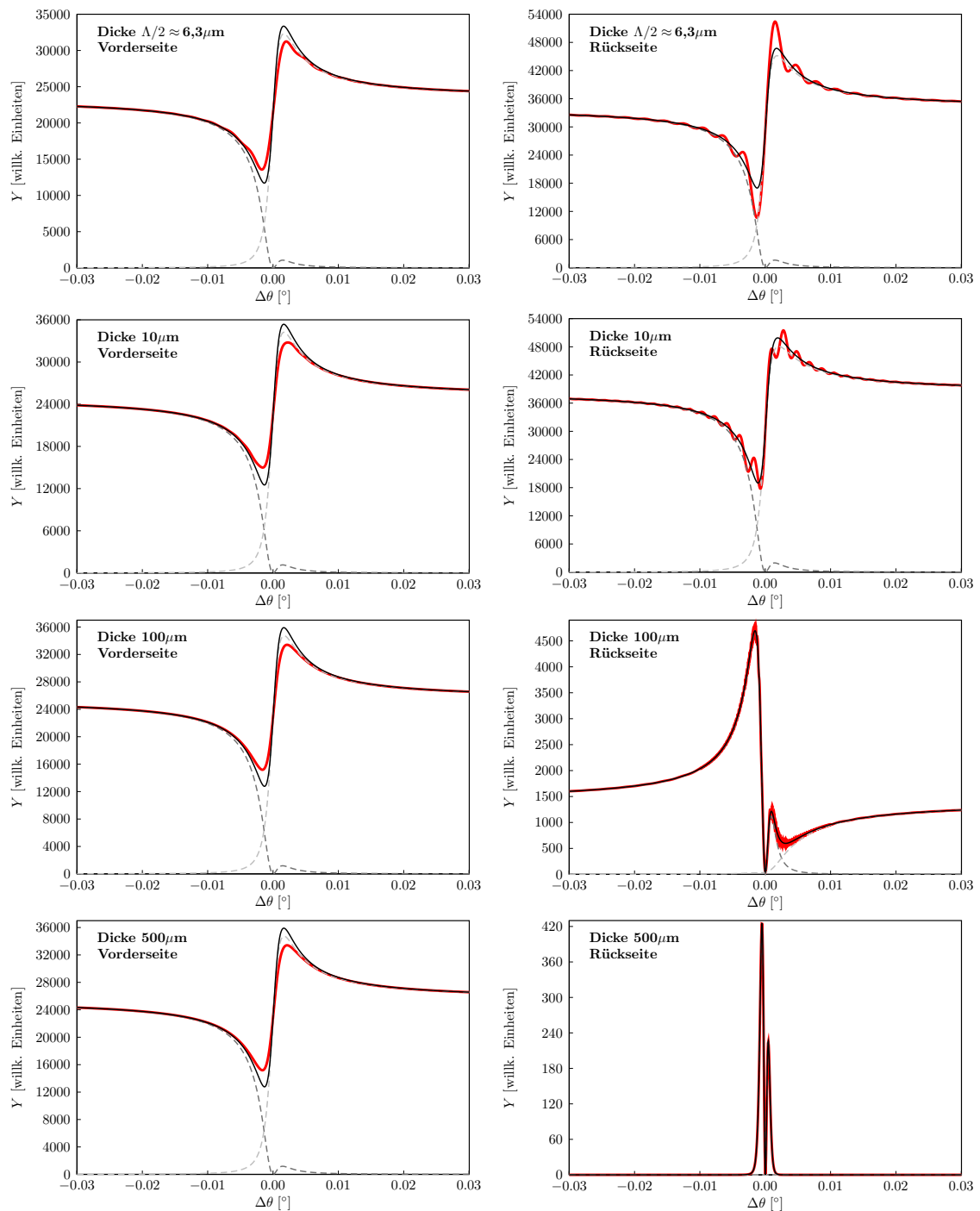
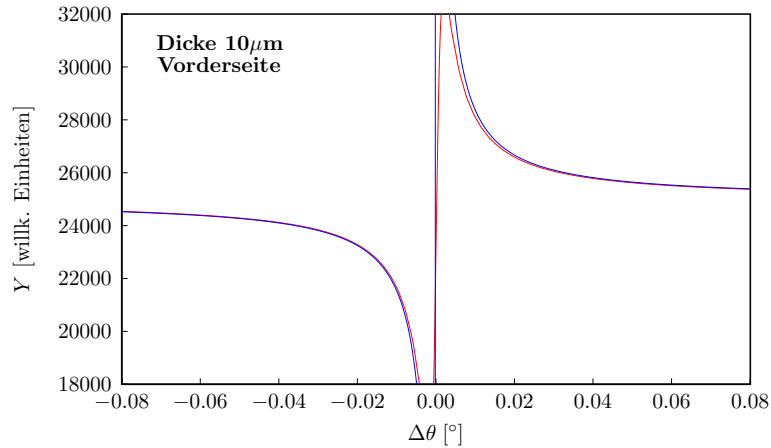
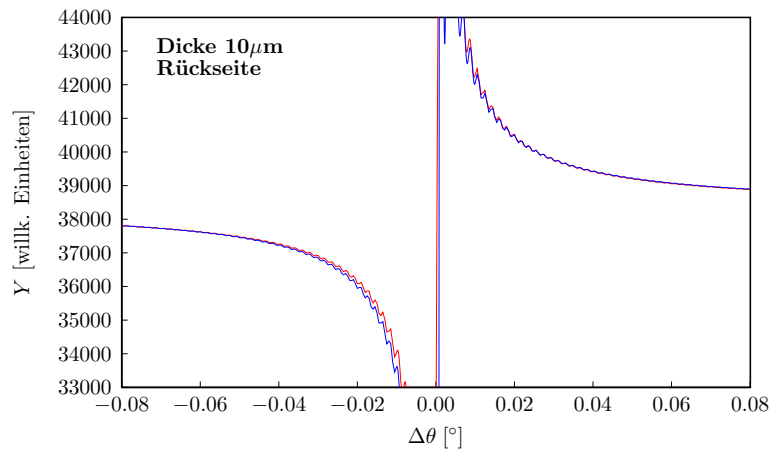


Abbildung 2.7: Berechnete Titan- $K\alpha$ -Fluoreszenzausbeutekurven für den Laue-Fall. Es wurden für den $(1\bar{1}0)$ -Reflex von Rutil bei einer Energie von 8,9 keV jeweils die Fluoreszenzausbeute an der Probenvorderseite (linke Spalte) und an der Probenrückseite (rechte Spalte) für verschiedene Kristalldicken berechnet. Die rote Kurve beschreibt die Fluoreszenzausbeute unter Berücksichtigung der Pendellösung, die hellgraue Kurve stellt den Beitrag des α -Zweigs und die dunkelgraue Kurve den Beitrag des β -Zweigs zur Fluoreszenzausbeute dar. Die schwarze Kurve ist die Summe aus α - und β -Zweig, wobei die Pendellösung vernachlässigt wurde.

Die in diesem Kapitel hergeleitete Näherung für große Abweichungen $\Delta\theta$ von der Bragg-Bedingung stimmen in den Flanken der Fluoreszenzausbeute-Kurven sehr gut mit den nach der dynamischen Theorie berechneten Kurven überein. Dies ist in Abbildungen 2.8 für die Fluoreszenzausbeute an der Vorderseite beziehungsweise der Rückseite eines Rutil-Kristalls dargestellt.



(a) Titan-K α -Fluoreszenzausbeute an der Probenvorderseite.



(b) Titan-K α -Fluoreszenzausbeute an der Probenrückseite.

Abbildung 2.8: Vergleich zwischen dynamischer und kinematischer Theorie im Laue-Fall. Es wurden für den $(\bar{1}\bar{1}0)$ -Reflex von Rutil bei einer Energie von 8,9 keV jeweils die Titan-K α -Fluoreszenzausbeute vor 2.8(a) und hinter 2.8(b) einem Kristall der Dicke $d = 10 \mu\text{m}$ berechnet. Die blaue Kurve beschreibt die in der Näherung für große Winkel berechnete Titan-K α -Fluoreszenzausbeute. Die rote Kurve beschreibt die mit dynamischer Theorie berechnete Titan-K α -Fluoreszenzausbeute.

2.9 Einfluss von Mehrstrahlfällen

Bei einer KXSW-Messung wird die Abweichung der Flanken der Fluoreszenzausbeute-Kurve vom Untergrund bestimmt. Daraus wird der Strukturparameter Υ_c und die Unordnung g des Kristalls ermittelt. An den Flanken ist das Signal, das von der stehenden Welle erzeugt wird, im Vergleich zum Untergrund klein. Typischerweise beträgt das Signal nur wenige Prozent des Untergrunds. Deshalb ist es für eine KXSW-Messung wichtig, den Untergrund der Messung möglichst genau zu kennen. Ein Anteil des Untergrunds wird durch den Einfluss benachbarter Reflexe verursacht. Selbst wenn sich im ausgewählten Messbereich nur der zu untersuchende Reflex befindet, wird die Messung dennoch durch die Ausläufer dieser schwachen Mehrstrahlfälle beeinflusst.

Der durch die Ausläufer der benachbarten Reflexe verursachte Untergrund einer Messung kann theoretisch berechnet und somit in der Datenauswertung berücksichtigt werden. Mit Hilfe eines Mathematica-Programms werden zunächst für einen Kristall alle erlaubten Reflexe bestimmt. Für diese Reflexe wird für eine ausgewählte Energie jeweils F_H , Υ_c , Υ_μ und θ_B berechnet. Daraus wird die gesamte Fluoreszenzausbeute für alle möglichen Reflexe bestimmt:

$$Y(\theta, \phi) = 1 + \Gamma \sum_{hkl \neq 0} \frac{1}{\sin(2\theta_{B,hkl})} \left(\Upsilon_{c,hkl} - \frac{\Upsilon_{\mu,hkl}}{1 + M \sin \theta} \right) \frac{\Delta\theta_{hkl}}{\Delta\theta_{hkl}^2 + \delta^2}. \quad (2.96)$$

Die Abhängigkeit von θ und ϕ ist in der Abweichung vom Bragg-Winkel $\Delta\theta_{hkl}$ zu finden:

$$\Delta\theta_{hkl}(\theta, \phi) = \arcsin((n_x \cos \phi + n_y \sin \phi) \cos \theta + n_z \sin \theta) - \theta_{B,hkl} \quad (2.97)$$

mit der Oberflächennormalen $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$. Mit diesen beiden Gleichungen kann die Fluoreszenzausbeutekurve für beliebige Atome eines Kristalls berechnet werden.

Zur Bestimmung des Untergrunds wird in einem Winkelbereich $\theta_B \pm \Delta\theta$ um den betrachteten Reflex die Fluoreszenzausbeute des untersuchten Atoms berechnet, wobei dieser Reflex von der Berechnung ausgeschlossen wird. In Abbildung 2.9 ist das Resultat einer Simulationsrechnung des Sekundärsignals der Mangan-Atome eines LaSrMnO_4 -Kristalls dargestellt. Es wurde die Mangan- $K\alpha$ -Fluoreszenzausbeutekurve, siehe Gleichung (2.96), am (004) Bragg-Reflex bei einer Energie von 7 keV für einen Winkelbereich von $\Delta\theta = \pm 0,5^\circ$ um den Bragg-Reflex und bei $\phi = 45^\circ$ berechnet. Die blaue Kurve zeigt die normierte Fluoreszenzausbeute am (004)-Reflex ohne Berücksichtigung des Einflusses anderer Reflexe. Der Untergrund, der durch die benachbarten Reflexe hervorgerufen wird, wird durch die grüne Kurve beschrieben. Die schwarze Kurve beschreibt die Gesamtfluoreszenzausbeute, wie sie auch im Experiment bestimmt wird. Für die Berücksichtigung des Untergrunds

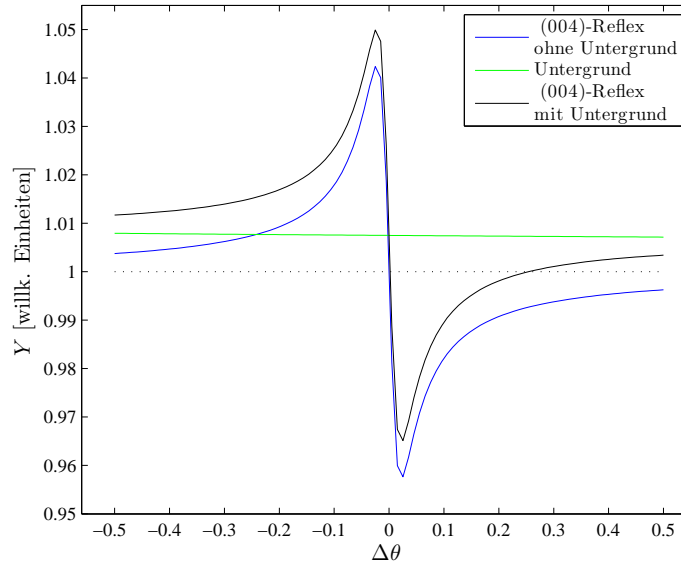


Abbildung 2.9: Simulation der Mangan-K α -Fluoreszenz am (004) Bragg-Reflex von LaSrMnO₄ bei 7 keV für $\phi = 45^\circ$. Die blaue Kurve zeigt die normierte Fluoreszenzausbeute am (004)-Reflex ohne Berücksichtigung des Einflusses anderer Reflexe, die grüne Kurve beschreibt den Untergrund, der durch die benachbarten Reflexe hervorgerufen wird. Die gesamte Fluoreszenzausbeute wird durch die schwarze Kurve beschrieben.

bei der Datenauswertung (siehe Kapitel 4) wird die grüne Kurve durch ein Polynom dritter Ordnung angepasst.

2.10 Sekundäre Anregung

Befinden sich in einem Kristall Atome verschiedener Elemente, so kann neben der *primären Anregung* von Röntgenfluoreszenz durch den einfallenden Röntgenstrahl auch *sekundäre Anregung* auftreten. Darunter versteht man die Anregung eines Elementes B durch die von einem der koexistenten Elemente A emittierte Röntgenfluoreszenz mit der Energie E_A . Dafür muss die Energie E_A der von A emittierten Fluoreszenz größer als die Bindungsenergie der Elektronen des Elements B sein. Die Berechnung der sekundären Anregung ist angelehnt an die Herleitung von Shiraiwa und Fujino [27]. Für die Berechnung der Intensität der sekundären Fluoreszenz wird in der vorliegenden Arbeit monochromatische Röntgenstrahlung betrachtet und die Intensität des stehenden Röntgenwellenfeldes berücksichtigt.

An dieser Stelle soll nur das Ergebnis der Berechnung der sekundären Anregung gegeben werden. Die ausführliche Rechnung ist im Anhang B notiert. Die Intensität der Röntgenfluoreszenz eines Elementes B , die durch primäre

Anregung entsteht, ist gemäß Gleichung (2.56) gegeben durch:

$$I_1 = \frac{Y_0}{1+M} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_{c,B} - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} \right). \quad (2.98)$$

Die Intensität der durch sekundäre Anregung entstandenen Röntgenfluoreszenz wurde bestimmt als

$$I_2 = \frac{Y_1}{(1+M)} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_{c,A} - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} \right) \cdot \left(\frac{\sin \alpha}{\mu_B} \log \left(1 + \frac{\frac{\mu_B}{\sin \alpha}}{\mu_A} \right) + \frac{\sin \theta}{\mu(\theta)} \log \left(1 + \frac{\frac{\mu(\theta)}{\sin \theta}}{\mu_A} \right) \right)$$

mit

$$Y_1 = Y_0 \frac{\sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^\lambda}{2\sigma_B^\lambda}. \quad (2.99)$$

Dabei sind λ, λ_A die Wellenlängen der einfallenden beziehungsweise der von Atom A emittierten Welle, $\mu(\theta), \mu_A, \mu_B$ sind die Absorptionskoeffizienten der einfallenden Strahlen beziehungsweise der von A oder B emittierten Fluoreszenz. Und $\sigma_B^{\lambda_A}$ und σ_A^λ sind die Wirkungsquerschnitte zur Anregung von Element B durch Wellenlänge λ_A beziehungsweise zur Anregung von Element A durch die Wellenlänge λ . Die Gesamtintensität der von Element B emittierten Röntgenfluoreszenz ergibt sich als Summe von I_1 und I_2 :

$$\begin{aligned} I_{B,gesamt} &= I_1 + I_2 \\ &= \frac{Y_0}{(1+M)} \left[\left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_{c,B} - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^\lambda}{2\sigma_B^\lambda} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_{c,A} - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} \right) \cdot \right. \\ &\quad \left. \cdot \left(\frac{\sin \alpha}{\mu_B} \log \left(1 + \frac{\frac{\mu_B}{\sin \alpha}}{\mu_A} \right) + \frac{\sin \theta}{\mu(\theta)} \log \left(1 + \frac{\frac{\mu(\theta)}{\sin \theta}}{\mu_A} \right) \right) \right]. \end{aligned}$$

Als Beispiel sind hier am (004)-Reflex von LaSrMnO_4 bei 7 keV die primäre und sekundäre Anregung der Lanthan-L α -Fluoreszenz berechnet. Die primäre Anregung erfolgt durch den einfallenden Röntgenstrahl, der auch die Mangan-Atome zur Emission von Fluoreszenz anregt. Die Energie der Mangan-K α -Linie ist 5,899 keV und somit groß genug, um die L $_{II}$ - und L $_{III}$ -Kante der Lanthan-Atome anzuregen. Der durch die sekundäre Anregung erzeugte Anteil zur Gesamtfluoreszenzausbeute beträgt in den Flanken zirka 5,3%, wie es in Abbildung 2.10(a) zu sehen ist.

In Abbildung 2.10(b) sind zwei theoretische Lanthan-L α -Fluoreszenzausbeutekurven dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt die Anregung der Lanthan-L α -Fluoreszenz durch den einfallenden Röntgenstrahl. Die rote Kurve beschreibt die gesamte, also durch primäre und sekundäre Anregung erzeugte

Lanthan-L α -Fluoreszenzausbeute. Beide Kurven sind normiert auf den Grenzwert für $|\Delta\theta| \rightarrow \infty$, dadurch beträgt die maximale Abweichung der beiden normierten Kurven rein rechnerisch 5%. Dieses Maximum liegt jedoch in einem Bereich, in welchem die kinematische Näherung nicht mehr anwendbar ist. In dem für KXSW relevanten Bereich beträgt die Abweichung weniger als 1%. Diese nimmt mit steigendem $|\Delta\theta|$ ab und ist bei $|\Delta\theta|=0,3^\circ$ bereits kleiner als 0,2%. Der relative Messfehler beträgt im gesamten Winkelbereich typischerweise 1%. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit bei der Auswertung der Daten die sekundäre Anregung der Lanthan-L α -Fluoreszenz durch die Mangan-K α -Fluoreszenz vernachlässigt.

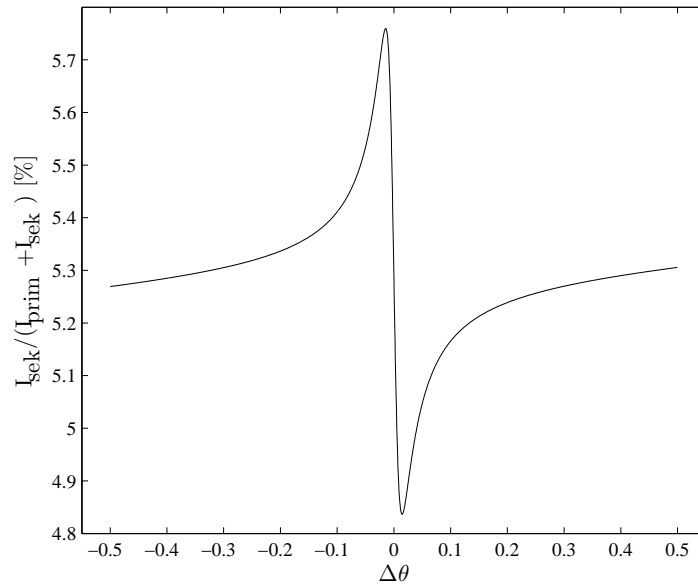
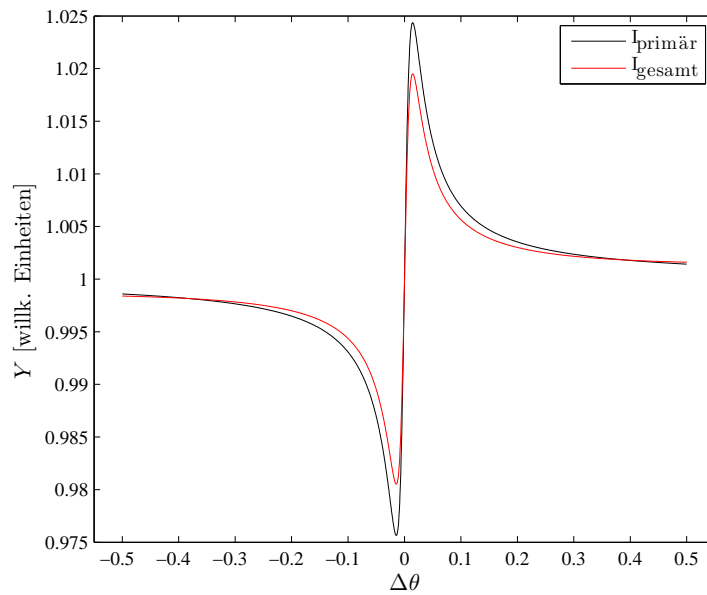
(a) Anteil der sekundären Fluoreszenz I_{sek} an der gesamten Fluoreszenzausbeute.(b) Normierte primäre und gesamte Anregung der Lanthan-L α -Fluoreszenz.

Abbildung 2.10: In Abbildung 2.10(a) ist der Anteil der sekundären Fluoreszenz I_{sek} an der gesamten Fluoreszenzausbeute dargestellt.

Abbildung 2.10(b) zeigt die primäre und gesamte Anregung der Lanthan-L α -Fluoreszenz. Die schwarze Kurve zeigt die Fluoreszenzausbeute durch primäre Anregung der Lanthan-L α durch den einfallenden Röntgenstrahl der Energie 7 keV. Die rote Kurve beschreibt die Lanthan-L α -Fluoreszenzausbeute, die durch primäre und sekundäre Anregung erzeugt wird. Beide Kurven wurden jeweils auf den Grenzwert für $|\Delta\theta| \rightarrow \infty$ normiert.

3. Experimente

In diesem Kapitel werden alle für die Datenaufnahme und Datenauswertung benötigten Komponenten erläutert. Zunächst wird der prinzipielle Aufbau für KXSW-Experimente beschrieben, bevor etwas näher auf die einzelnen Messplätze, an denen die in dieser Arbeit gezeigten Messungen (siehe Kapitel 4) durchgeführt wurden, eingegangen wird. Abschließend werden die zur Auswertung der experimentellen Daten verwendeten Programme dargelegt.

3.1 Aufbau der Experimente

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Positionen von (Fremd-)Atomen relativ zur Beugungsebene eines Kristalles bestimmt werden. Da die Kristallqualität der untersuchten Materialien nicht ausreicht für eine Auswertung mit der dynamischen Theorie der Röntgenbeugung, ist die Untersuchung mit klassischer XSW nicht möglich und somit die Anwendung der Methode der kinematischen stehenden Wellen erforderlich. Näheres dazu ist im Kapitel 4 beispielsweise in den Abschnitten 4.1 und 4.2.2 zu finden.

Bei einer KXSW-Messung wird der Einfallswinkel ω (beziehungsweise ϕ unter streifendem Einfall, siehe Abbildungen 3.1 und 3.2) in einem Bereich von etwa $\pm 0,5^\circ$ um ein Bragg-Maximum verfahren. Dabei wird bei vorher festgelegten Winkelpositionen die Reflektivität der Probe und als Sekundärsignal ein Fluoreszenzspektrum aufgenommen. An den Flanken setzt sich das gemessene Fluoreszenzsignal im Wesentlichen aus zwei Komponenten zusammen: Der überwiegende Anteil der Fluoreszenzausbeute wird durch die strukturunabhängige Komponente der Absorption der einfallenden Röntgenstrahlung hervorgerufen und bildet den Untergrund der Messung. Der zweite, strukturabhängige Anteil wird durch das stehende Wellenfeld erzeugt.

Bei einer KXSW-Messung wird die Abweichung der Flanken der Fluoreszenzausbeutekurve vom Untergrund bestimmt, um daraus den Strukturparameter Υ_c und die Unordnung g des Kristalls zu bestimmen. Das Signal, das von der stehenden Welle erzeugt wird, ist im Vergleich zum Untergrund klein, das heißt $\sim 10^{-2}$. Deshalb ist eine sehr gute Messstatistik notwendig, um die Messung zuverlässig auswerten zu können.

Bei einigen Proben wurde die Position von Fremdatomen in einem Kristall untersucht, wobei die Menge der Fremdatome sehr gering¹ ist. Deshalb wei-

¹Die Größenordnung liegt hier im Bereich weniger Monolagen. Im Falle einer Monolage Kobalt auf ZnO beträgt die Konzentration der Kobalt-Atome $1,1 \cdot 10^{15}$ Atome/cm².

sen sie nur eine niedrige Zählrate des Emissionssignals, hier der Röntgenfluoreszenz, auf. Um dennoch in angemessener Zeit eine für die KXSW-Messungen ausreichende Zählstatistik zu erhalten, ist es notwendig die Experimente an einer Synchrotronstrahlungsquelle durchzuführen. Die in dieser Arbeit dargestellten Messungen wurden am Speicherring DORIS III am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY einem Forschungszentrum der Helmholtz-Gemeinschaft in Hamburg und an der *European Synchrotron Radiation Facility* ESRF in Grenoble durchgeführt. Eine schematische Dar-

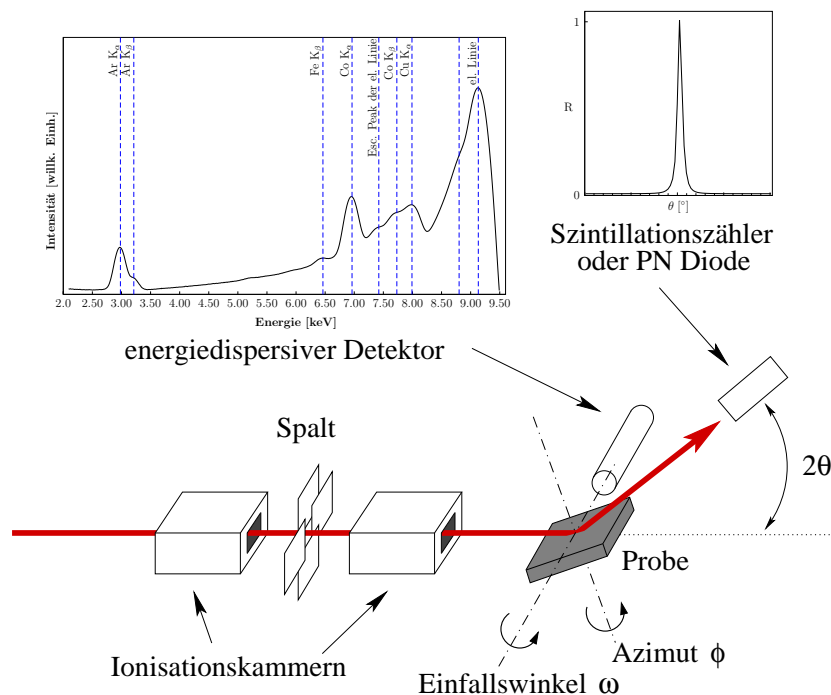


Abbildung 3.1: Skizze des Messaufbaus für KXSW-Experimente: die Intensität des Primärstrahls (roter Pfeil) wird mit Ionisationskammern gemessen. Durch das Spaltsystem wird der Strahl auf der Probe definiert. Die Intensität des reflektierten Strahls wird mit einer PN-Diode oder einem Szintillationszähler gemessen. Die Röntgenfluoreszenz wird mit einem energieauflösenden Siliziumdriftdetektor aufgezeichnet.

stellung des Messaufbaus für KXSW-Messungen befindet sich in Abbildung 3.1. Aus dem Speicherring kommt zunächst weißes Röntgenlicht, welches in der Ringebene horizontal polarisiert ist. Daraus wird mit Hilfe eines Doppelkristallmonochromators die für das jeweilige Experiment benötigte Wellenlänge herausgefiltert. Hinter dem Monochromator befindet sich ein Intensitätsmonitor (beispielsweise eine Ionisationskammer), mit dem die Intensität des monochromatischen Strahls gemessen wird. Bevor der Röntgenstrahl auf die Probe trifft, wird sein Strahl auf der Probe durch ein Spaltsystem definiert und anschließend nochmals mit einer Ionisationskammer die Strahl-

intensität gemessen. Die Messgeometrie für KXSW-Experimente unter streifendem Einfall ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Die Intensität des an der Probe

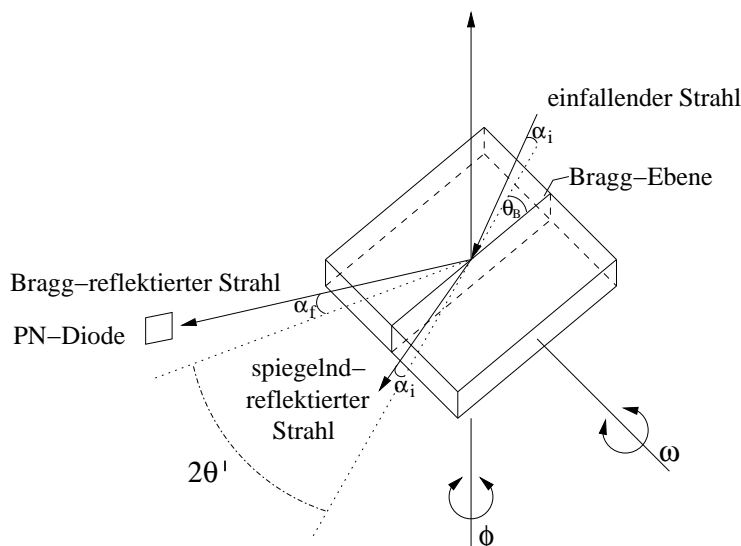


Abbildung 3.2: Messgeometrie für KXSW-Experimente unter streifendem Einfall; hierbei ist α_i der Glanzwinkel zwischen dem einfallenden beziehungsweise dem spiegelnd-reflektierten Strahl und der Oberfläche, α_f der Glanzwinkel zwischen dem Bragg-reflektierten Strahl und der Oberfläche und θ_B der Bragg-Winkel.

reflektierten Strahls wird mit einer PN-Diode oder einem Szintillationszähler gemessen. Die Röntgenfluoreszenz wird mit einem energieauflösenden Siliziumdriftdetektor aufgezeichnet. Dadurch ist es möglich, gleichzeitig das Signal verschiedener Atomsorten aufzunehmen. Da in dieser Arbeit nur die hochenergetischen K- und L- Emissionslinien betrachtet werden, können alle Messungen an Luft durchgeführt werden.

3.2 Justage der Probe

Bei der Justage der Probe für eine KXSW-Messung ist es wichtig, den Einfluss von Mehrstrahlfällen, das heißt dem gleichzeitigen Auftreten verschiedener Reflexe bei gleichen Anregungsbedingungen, weitestgehend zu minimieren (siehe hierzu auch Kapitel 2.1). Ein Beispiel für einen derartigen Messbereich ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Abbildung zeigt das Resultat einer Simulationsrechnung des Sekundärsignals der Mangan-Atome eines (001)-orientierten LaSrMnO_4 -Kristalls bei einer Energie des einfallenden Röntgenstrahls von 7 keV. Es wurde die Fluoreszenzausbeutekurve, siehe Gleichung (2.56), für einen bestimmten Winkelbereich von ω und ϕ berechnet. Die Abhängigkeit von ω und ϕ ist in der Abweichung vom Bragg-Winkel

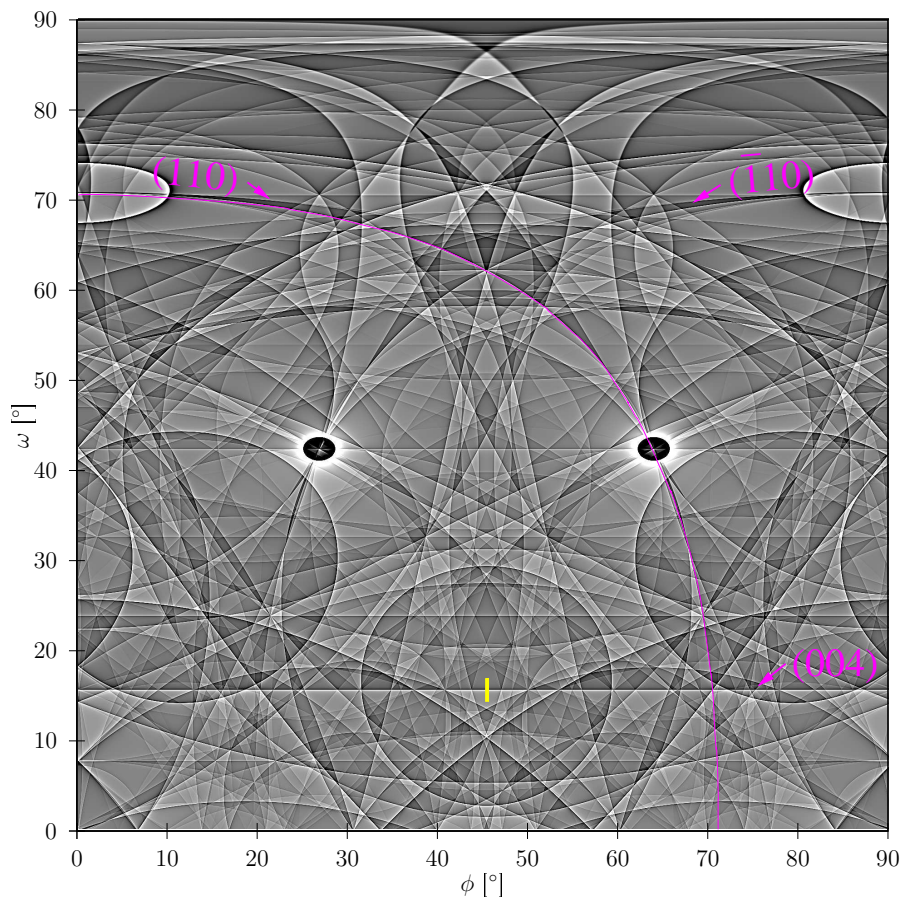


Abbildung 3.3: Simulation der Mangan-K α -Fluoreszenz eines LaSrMnO $_4$ -Kristalls bei einer Energie der einfallenden Strahlung von 7 keV. Die Helligkeit ist proportional zur Intensität des Fluoreszenzsignals. Der Nullpunkt der ϕ -Achse entspricht der [110]-Richtung. Das für die KXSW-Messung betrachtete ω -Intervall befindet sich bei $\phi = 45^\circ$ und ist durch ein gelbes Rechteck gekennzeichnet.

$\Delta\theta$ zu finden und wird beschrieben durch:

$$\Delta\theta = \arcsin((n_x \cos \phi + n_y \sin \phi) \cos \omega + n_z \sin \omega) - \theta_B \quad (3.1)$$

mit der Oberflächennormalen $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$. Bei der Berechnung wurden alle bei der entsprechenden Energie erlaubten Reflexe berücksichtigt. Die Simulation wurde für alle Einfallswinkel ω auf der Hemisphäre oberhalb der Probenoberfläche durchgeführt. Der Nullpunkt der ϕ -Achse entspricht der [110]-Richtung. Da LaSrMnO $_4$ eine tetragonale Kristallstruktur und somit bei der Drehung um die ϕ -Achse (hier: [001]-Richtung) eine vierzählige Symmetrie aufweist, wurde der Winkel ϕ lediglich bis 90° berechnet. Die Helligkeit der Linien ist proportional zur Intensität des Sekundärsignals.

Die Abbildung zeigt eine Projektion der Kosselkegel aller erlaubten Reflexe

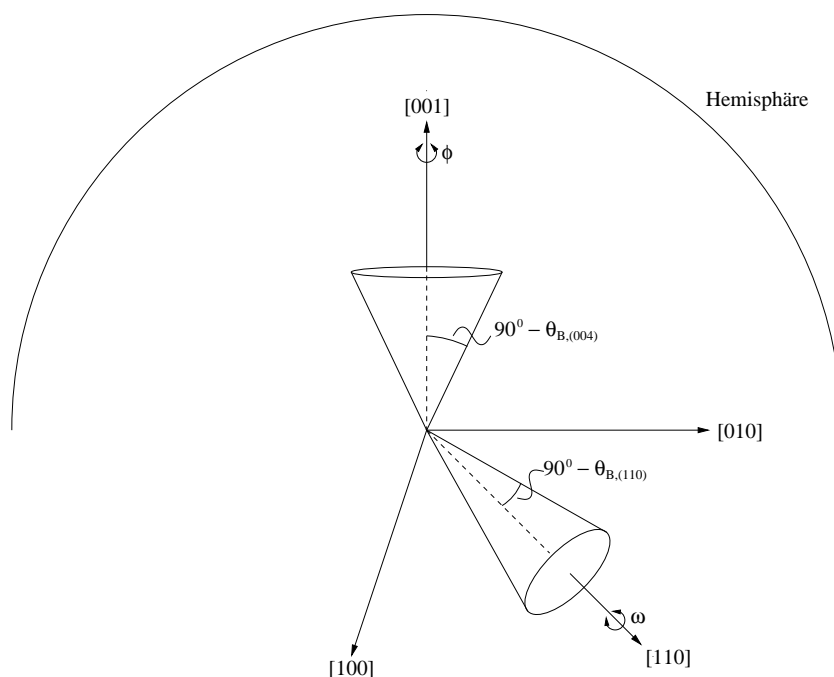
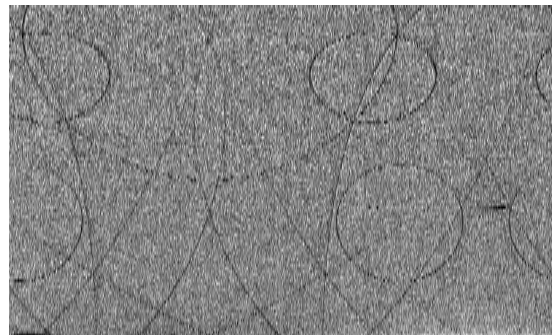


Abbildung 3.4: Kosselkegel des (004)- und des (110)-Reflexes von LaSrMnO_4 .

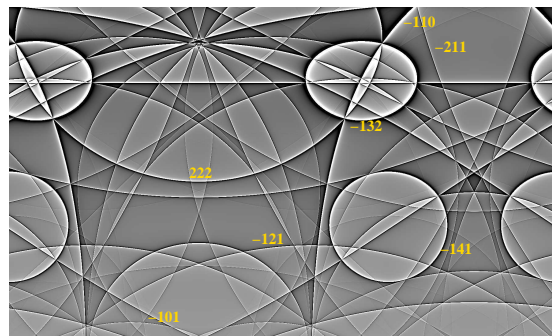
auf die Hemisphäre oberhalb der Probenoberfläche. Dies wird in Abbildung 3.4 am Beispiel zweier Kosselkegel, des (004)- und des (110)-Reflexes, veranschaulicht. Für die Messung, zum Beispiel des (004)-Reflexes, wird vorzugsweise ein Bereich ausgewählt, der möglichst wenig durch andere Reflexe beeinflusst wird - dieser ist in der Abbildung durch einen gelben Balken bei $\phi = 45^\circ$ markiert. Dies bedeutet, dass der Abstand zu anderen Reflexen größer als der Abstand $\Delta\omega$ zum Bragg-Winkel des untersuchten Reflexes sein muss. Doch selbst wenn die anderen Reflexe im ausgewählten Messbereich nicht überquert werden, beeinflussen deren Ausläufer die eigentliche Messung. Da die Auswirkungen von Mehrstrahlfällen bei KXSW-Messungen nicht vernachlässigbar sind, ist es sehr wichtig, die Probe sehr genau zu justieren. Nur so kann der durch die Ausläufer benachbarter Reflexe beeinflusste Untergrund einer Messung theoretisch berücksichtigt werden, wie es in Kapitel 2.9 dargestellt ist.

Andererseits kann man mehrere Reflexe gleichzeitig auswerten, wenn man ein Raumwinkelintervall von ϕ und ω misst. Der Vorteil einer solchen Messung besteht darin, dass man die Υ_c -Werte der beobachteten Reflexe gleichzeitig und unter Berücksichtigung des Einflusses benachbarter Reflexe bestimmen kann. Ein Beispiel für eine derartige Messung ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Diese Messung wurde am Messplatz ID32 an der ESRF an einem

(001)-orientierten Rutil-Einkristall bei 6 keV durchgeführt. Als Sekundärsignal wurde die Titan-K α -Fluoreszenz mit einem Siliziumdrift-detektor (der Firma Ketek) gemessen. Für die Messung wurde eine verbesserte Version des in [28] vorgestellten Aufbaus verwendet. Es wurde ein 2-Kreis-Diffraktometer verwendet, das aus einem Huber 410 1-Kreis Goniometer und einer schnellen Drehachse (Aerotech ADRS 1000) besteht. In Abbildung 3.5(a) ist die gemessene und in Abbildung 3.5(b) die simulierte Titan-K α -Fluoreszenzausbeute von Rutil in einem Raumwinkelbereich von 90° mal 54° dargestellt. Aus der-



(a) Gemessene Titan-K α -Fluoreszenzausbeute.



(b) Berechnete Titan-K α -Fluoreszenzausbeute.

Abbildung 3.5: (a) Gemessene und (b) simulierte Titan-K α -Fluoreszenzausbeute von Rutil in einem Raumwinkelbereich von 90° mal 54° bei (a) 6 keV und (b) 6,02 keV. Bei beiden Bildern ist die Helligkeit proportional zur Intensität des Fluoreszenzsignals.

artigen Daten ist die Bestimmung der Phasen aller beobachteten Reflexe und eine dreidimensionale Rekonstruktion der Atompositionen in der Elementarzelle möglich. Um eine gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem theoretischen Bild zu erhalten, muss die Simulation bei einer Energie von 6,02 keV durchgeführt werden. Diese liegt 20 eV über der im Experiment angenommenen Energie, was sich auf eine Fehlkalibration des Monochromators zurückführen lässt. Für dynamische XSW-Messungen würde eine solche

Genauigkeit ausreichen, für KXSW macht es sich jedoch aufgrund der Winkelverschiebung der Mehrstrahlfälle bemerkbar. Mit den momentan kommerziell erhältlichen Detektoren, die nur bis zirka 10^5 Ereignisse pro Sekunde linear sind, kann innerhalb der üblicherweise bei ID32 zur Verfügung stehenden Tage an Messzeit keine ausreichende Zählstatistik erzielt werden, um ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, das eine Anpassung mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus zulässt. Allerdings zeigt bereits eine vorläufige Auswertung der Daten einige charakteristische Kossellinien, die man auch in der Simulation sehen kann.

Die normalen, eindimensionalen KXSW-Messungen werden an einem Mehr-Kreis-Diffraktometer, mit der Hauptdrehachse ω und der dazu senkrechten Drehachse ϕ durchgeführt. Die zugehörigen Detektor-Drehkreise des Diffraktometers sollen hier für die vertikale Bewegung mit 2θ beziehungsweise für die horizontale Bewegung mit $2\theta'$ bezeichnet werden, siehe Abbildungen 3.1 respektive 3.2. Auf dem ϕ -Drehkreis ist ein Aufbau, aus einem Hubtisch, zwei Translationstischen und einem Doppelgoniometer, angebracht, auf welchem die Probe befestigt ist. Damit wird die Probenoberfläche so justiert, dass sie sich im Kreuzungspunkt der Diffraktometer ω - und ϕ -Achsen befindet. Auf diesem Punkt trifft auch der einfallende Röntgenstrahl auf. Bei einem κ -Diffraktometer, wie es sich am Messplatz ID32 an der ESRF befindet, wird die Probe zunächst in den Röntgenstrahl gebracht, der im Drehpunkt des Diffraktometers auftrifft. Zur weiteren Justage werden mit den Hauptkreisen des Diffraktometers mehrere linear unabhängige Reflexe angefahren und mit deren Hilfe die Orientierungsmatrix der Probe bestimmt.

Für die Messungen werden bevorzugt Reflexe ausgewählt, deren Gitterebenen möglichst parallel zur Oberfläche liegen. In solchen Fällen wird die Probe so ausgerichtet, dass die ϕ -Achse parallel zu dem reziproken Gittervektor (hkl) liegt, der der Oberflächennormalen \mathbf{n} am nächsten ist. Zur exakten Orientierung der Probe wird anschließend ein zweiter Reflex gesucht, dessen reziproker Gittervektor nicht parallel zu (hkl) verläuft. Da in dieser Arbeit alle Proben entweder kubische oder hexagonale Gittersymmetrie aufwiesen, war es immer möglich diesen zweiten Reflex so zu wählen, dass sein reziproker Gittervektor senkrecht zu (hkl) liegt. Das erlaubt, dessen Orientierung durch Rotation um die ϕ -Achse durchzuführen, siehe Abbildung 3.2. Ein Beispiel für die Vorgehensweise bei der Probenjustage ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Der simulierte LaSrMnO_4 -Kristall hat die Oberflächenorientierung (001) . Die Messung wird an dem (004) -Reflex durchgeführt. Zur exakten Ausrichtung in der ϕ -Richtung wird unter streifendem Einfall der (110) -Reflex gesucht. Von dessen ϕ -Position aus, ist die für die Messung benötigte ϕ -Position eindeutig bestimmt.

Der Fluoreszenzdetektor wurde bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen entweder im streifenden Ausfall (annähernd parallel zur ω -Achse) oder im senkrechten Ausfall (annähernd parallel zur ϕ -Achse) angebracht.

Bei der Ausrichtung des Fluoreszenzdetektors parallel zur ω -Achse, wird die emittierte Fluoreszenz bei einem Ausfallswinkel $\alpha \approx 0^\circ$ gemessen. In dieser Position gelangt aufgrund der Polarisierung des Röntgenstrahls kaum elastisch gestreute Strahlung in den Detektor und verhindert so eine Überlastung des Detektors. Zusätzlich können Absorptions- und Extinktionseffekte minimiert werden. Befindet sich der Detektor parallel zur ϕ -Achse, so wird die Fluoreszenz unter einem Ausfallswinkel $\alpha \approx 90^\circ$ betrachtet. Da die effektive Dicke z_{eff} , siehe Gleichung (2.52), nur von $\sin \alpha$ abhängt, hat das den Vorteil, dass sich Fehler beim Ausfallswinkel α , die bei der Positionierung des Detektors auftreten können, kaum auf die Messung auswirken.

3.3 Die Messelektronik

Eine Skizze der verwendeten Messelektronik ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Die Intensität des einfallenden monochromatischen Röntgenstrahles wird mit einer Ionisationskammer und die Intensität des reflektierten Strahls mit einer PN-Diode gemessen. Für die Messung der Stromsignale der Ionisationskammern und der PN-Diode werden 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 werden. Das von diesen Verstärkern ausgegebene Spannungssignal wird mit einem Spannungs-Frequenz-Wandler (*englisch*: „voltage to frequency converter“, VFC) in TTL-Pulse umgewandelt, die mit einem Zähler registriert werden. Das bereits vorverstärkte Signal des Siliziumdriftdetektors wird mit einem Spektroskopieverstärker weiter verstärkt, bevor es mit einem Analog-Digital-Wandler (*englisch*: „Analog-Digital-Converter“, ADC) digitalisiert und mit einem Vielkanalanalysator (*englisch*: „Multi-Channel-Analyzer“, MCA) gemessen wird. Ein Zeitgeber („Timer“) legt die Zeitintervalle, in welchen sowohl die Zähler als auch der MCA aktiv sind, fest. Die Zählzeiten lagen im Allgemeinen zwischen 1 s und 10 s pro Messpunkt. Die Zähler und der MCA werden vom Messrechner ausgelesen. Von diesem Computer aus, wird auch der gesamte Messplatz gesteuert. Als Steuersoftware wurde bei den Strahlführungen am HASYLAB *Online* [29] und bei ID32 an der ESRF *specTM* [30] verwendet.

3.4 Das Messprogramm

Die KXSW-Messungen wurden mit Hilfe eines speziellen ONLINE-Skriptprogramms durchgeführt. Ziel der Messung ist es, die winkelabhängige Fluoreszenzausbeute eines oder mehrerer Elemente eines Kristalls zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird während einer Messung der Einfallswinkel ω in einem Intervall um den Bragg-Winkel θ_B des untersuchten Reflexes verfahren. An vorher festgelegten Messpunkten im Winkelbereich werden jeweils ein Fluoreszenzspektrum und das Reflektivitätssignal der Probe aufgenommen.

geordnete Rolle. Hier werden die Schwankungen durch eine Bewegung der Probe und Positionierungenauigkeiten der Mechanik erzeugt. Zusätzlich ist bei der Wahl der Zählzeit zu beachten, dass ein Vielkanalanalysator nur eine bestimmte Anzahl an Ereignissen registrieren kann. Bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Vielkanalanalysatoren können pro Kanal maximal $2^{32} \approx 4,3 \cdot 10^9$ Ereignisse registriert werden. Bei der maximal möglichen Zählrate des Vortex-90EX[®]-Siliziumdriftdetektors von 100 kHz [31, 32] stellt dies jedoch keine Einschränkung dar.

Der Winkelbereich in welchem die Messung stattfindet wird in drei Bereiche untergliedert: ein zentraler Bereich um das Bragg-Maximum, der etwa drei Halbwertsbreiten der Reflektivitätskurve breit ist und die beiden „Flanken“, also die Winkelbereiche, die stärker von der Bragg-Bedingung abweichen. Das Messsignal im Zentrum dient hauptsächlich zur Überprüfung und Korrektur der Position des Bragg-Maximums: Nach jedem Scan wird der Schwerpunkt der gemessenen Reflektivitätskurve mit dem einer Referenzkurve verglichen. Weichen die Schwerpunkte um weniger als 1% der Halbwertsbreite der Reflektivitätskurve voneinander ab, so werden die ω -Werte entsprechend dieser Differenz verschoben. Für den folgenden Scan wird die verschobene Winkelskala verwendet. Weicht die Differenz der Schwerpunktspositionen um mehr als 1% ab oder findet während eines Scans eine Injektion statt, so wird dieser Datensatz verworfen. Für die KXSW-Auswertung ist der Messbereich in den Flanken, in denen die kinematische Theorie angewendet werden kann, von zentraler Bedeutung. Eine Messung wird so häufig wiederholt, bis eine ausreichend gute Zählstatistik, siehe dazu [2], erreicht wurde. Dies dauert bei den gezeigten Messungen von einigen Stunden bis zu einem Tag.

3.5 Messplatz Römo I

Der Messplatz Römo I befindet sich an der Ablenkmagnet-Strahlführung E2 am DORIS III Positronen-Speicherring am DESY. Die einfallende Röntgenstrahlung ist unfokussiert und trifft auf einen Doppelkristallmonochromator mit symmetrisch geschnittenen Si(111)-Kristallen, der in He-Atmosphäre betätigt wird. Der erste Kristall wird indirekt mit Wasser gekühlt. Beide Monochromatorkristalle sind auf einem Goniometer-Kreis angebracht [33], mit welchem der Bragg-Winkel für die gewünschte Energie eingestellt wird. Um den Einfluss höherer Harmonischer des einfallenden Strahls zu reduzieren, kann der erste Kristall leicht gegen den zweiten verstimmt werden, das heißt die beiden Kristalle sind nicht ganz parallel zueinander. Diese Verstimmung der beiden Monochromatorkristalle kann durch einen analogen Regelungskreis (MOSTAB) mittels eines piezoelektrischen Wandlers, der den ersten Kristall verkippt, stabilisiert werden. Ebenfalls erlaubt die Monochromatorgeometrie an der Strahlführung E2 eine feste Austrittshöhe des monochromatischen Strahls.

3.6 Messplatz BW1

Die Undulator-Strahlführung BW1 am DESY liefert eine hohe Intensität für eine Vielfalt an Beugungs- und Absorptionsexperimenten [34]. Mit Hilfe der ersten und dritten Harmonischen des Undulators kann die Photonenenergie zwischen 3 - 6 keV und 9 - 15 keV variiert werden. Die Grundlage für einen derartigen Messplatz ist ein sehr präziser Monochromator, der die hohe Wärmelast der aus dem Undulator kommenden, sehr intensiven weißen Strahlung bewältigen kann.

Die Strahlführung BW1 wird in [34] ausführlich beschrieben, weshalb an dieser Stelle nur die für KXS-W-Messungen wesentlichen Eigenschaften des Messplatzes dargestellt werden sollen. Es wird ein Doppelkristallmonochromator mit symmetrisch geschnittenen Si(111)-Kristallen verwendet. Beide Kristalle sind an separaten Goniometern angebracht, die vertikal und entlang des Strahls bewegt werden können, und so eine feste Austrittshöhe des monochromatischen Röntgenstrahls beibehalten. Um Störungen durch die Wärmelast des weißen Strahls zu reduzieren, wird der erste Monochromatorkristall direkt mit Wasser gekühlt. Mit Hilfe von Blendensystemen vor dem ersten und hinter dem zweiten Spiegel kann die Größe des Röntgenstrahls eingegrenzt werden.

Für die KXS-W-Messung wird senkrecht zu dem ω -Kreis des 8-Kreis Diffraktometers mittels X95-Profilen ein „Huber-Turm“ angebaut. Dieser besteht aus einem Huber 410 Drehkreis, der für die ϕ -Bewegung (azimutale Bewegung) zuständig ist, auf welchem ein Doppelgoniometer, ein Hubtisch und ein Translationstisch (für Bewegungen parallel und senkrecht zum Röntgenstrahl) angebracht sind, siehe Abbildung 3.7. In dem gezeigten Aufbau kann jeweils ein Siliziumdriftdetektor unter streifendem Ausfallswinkel, das heißt bei $\alpha \approx 0^\circ$, und einer bei $\alpha = 90^\circ$ angebracht werden. Letzterer ist in der Abbildung nicht sichtbar.

3.7 Messplatz ID32 an der ESRF

Der horizontal polarisierte Röntgenstrahl wird durch relativistische Elektronen erzeugt, die im ESRF Speicherring mit einer Energie von 6 GeV kreisen, wobei sie Undulatoren durchqueren. An der Strahlführung ID32 sind drei Undulatoren mit einer Länge von jeweils 1,6 m installiert. Durch Anpassung des Undulatorspalts und Einstellen des ersten Monochromators kann eine Photonenenergie von 2,5 - 30 keV ausgewählt werden. Bei dem Monochromator handelt es sich um einen Si(111) Doppelkristallmonochromator, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird und eine relative Energieauflösung von $\Delta E/E = 1,3 \cdot 10^{-4}$ aufweist. Die Wärmelast auf dem ersten Siliziumkris-

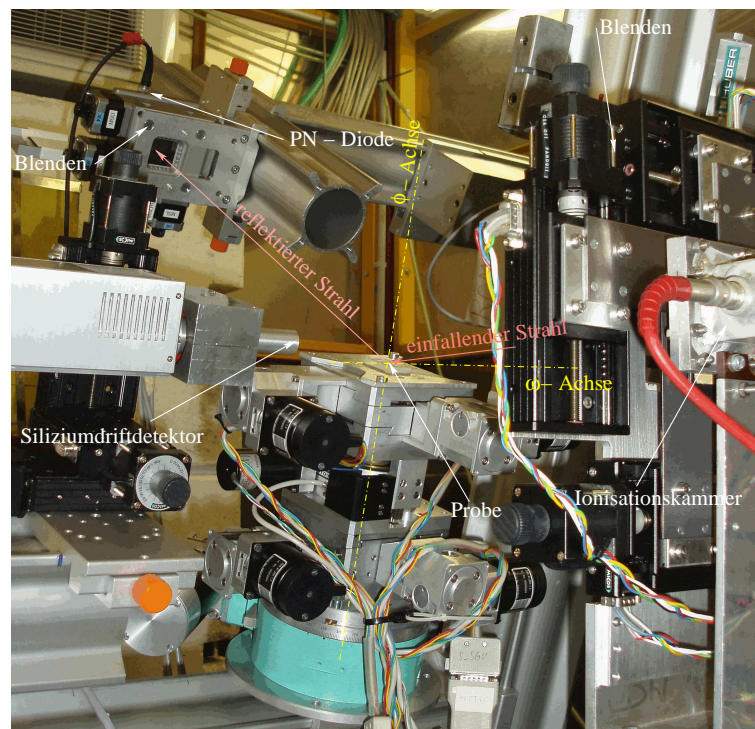


Abbildung 3.7: Probenumgebung für KXSW-Experimente am Messplatz BW1.

tall wird mittels eines Spaltsystems begrenzt. Die spektrale Bandbreite des Röntgenstrahls kann durch einen zweiten Monochromator reduziert werden. Der unfokussierte Strahl ist üblicherweise $0,8 \times 1,2$ mm groß. Zur vertikalen Fokussierung des Strahls und zur Unterdrückung von höheren Harmonischen steht ein Spiegel zur Verfügung, der drei Streifen mit unterschiedlichen Beschichtungen (SiO_2 , Cr und Pt) besitzt. Um den Szintillationszähler vor Sättigung zu schützen befindet sich ein automatisches Filtersystem im Strahlengang.

Die KXSW-Experimente wurden an einem Huber 6-Kreis κ -Diffraktometer durchgeführt, die Probenumgebung ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Die Anordnung der Kreise wird beispielsweise in [35] näher erläutert. Als Steuerungssoftware für das Diffraktometer wurde *specTM* verwendet.

3.8 Die Auswertprogramme

Wie in Abschnitt 3.4 bereits erwähnt, besteht ein KXSW-Rohdatensatz aus einer Liste mit ω -Winkelpositionen, an denen jeweils die Reflektivität und ein Fluoreszenzspektrum der Probe aufgenommen wurde. Man hat also je Winkelposition ein MCA-Spektrum und Messwerte der Intensität des einfal-

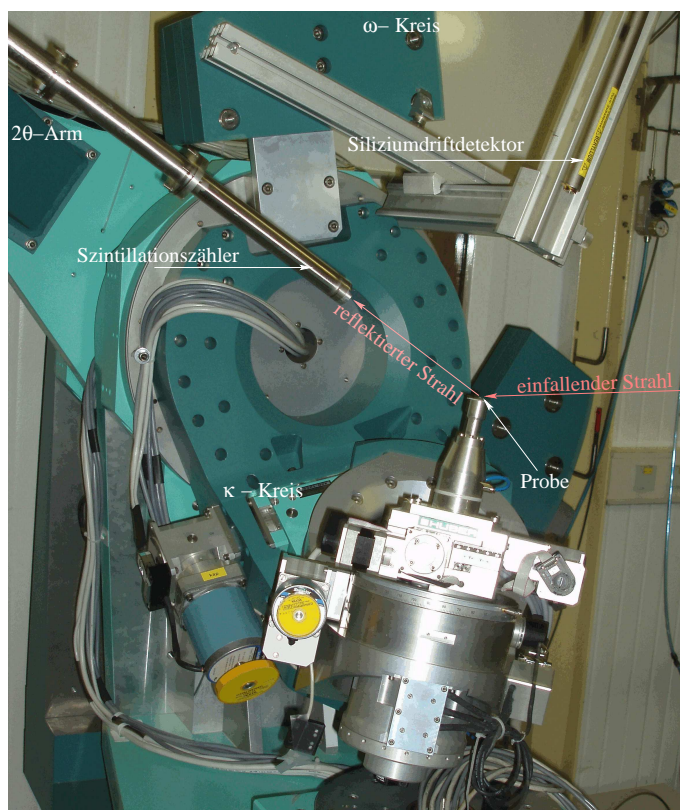


Abbildung 3.8: Probenumgebung für KXSW-Experimente an der Strahlführung ID32 an der ESRF.

lenden und des reflektierten Röntgenstrahls.

Im ersten Auswertungsschritt werden die Fluoreszenzspektren auf die Intensität des einfallenden Strahls normiert. Als nächstes werden die Intensitäten der (interessierenden) Fluoreszenzlinien bestimmt. Dies wird mit Hilfe eines Mathematica-Programms [36] ermittelt, indem Gauß-Kurven an die einzelnen Fluoreszenzlinien angepasst werden. Der Untergrund wird häufig ausreichend gut mit einer quadratischen Funktion berücksichtigt.

Bei Verwendung eines Siliziumdriftdetektors sind im MCA-Spektrum im gesamten Energiebereich deutliche „Stufen“ zu sehen. In Abbildung 3.9 ist beispielhaft ein Ausschnitt aus dem Fluoreszenzspektrum von Rutil (TiO_2) bei einer Energie des einfallenden Röntgenstrahls von 8,9 keV zu sehen.

Dieser Untergrund eines Fluoreszenzspektrums entsteht im Detektor und ist bei allen Fluoreszenzlinien des MCA-Spektrums zu erkennen. Der Ursprung dieses Untergrunds sind Ereignisse mit nur teilweiser Ladungssammlung (*englisch*: „partial events“). Dies bedeutet, dass nur ein Teil, des durch ein Röntgenphoton erzeugten Ladungspulses, dessen Höhe proportional zur Energie des einfallenden Photons ist, in das aktive Volumen des Detektors

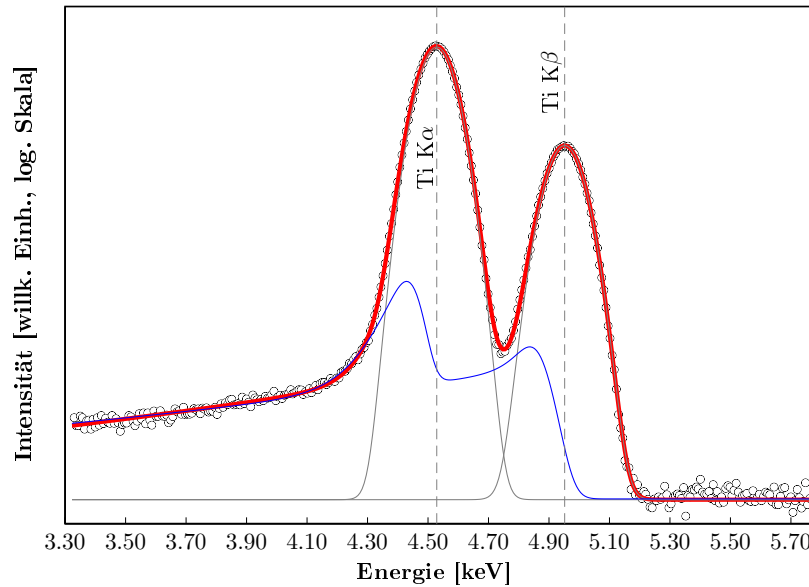


Abbildung 3.9: Ausschnitt aus einem MCA-Spektrum von TiO_2 aufgenommen mit einem Vortex-90EX Siliziumdrift detektor. Es sind die Messpunkte (schwarze Punkte) zusammen mit der angepassten Kurven (rote Linie) dargestellt. Die rote Kurve ist eine Summe aus den angepassten Gauß-Kurven (graue Linien) und dem angepassten Untergrund, der sich aus zwei Stufenfunktionen zusammensetzt (blaue Linie).

driftet und registriert wird. Für eine detaillierte Erläuterung der partiellen Ladungssammlung und der analytischen Auswertung von Fluoreszenzspektren sei auf [37] verwiesen. Die dort hergeleitete analytische Fit-Funktion kann mittels Stufenfunktionen genähert werden. Die Stufenfunktion wird hierbei beschrieben als

$$\frac{A}{2} e^{-\frac{xb}{B}} \left(\operatorname{erf} \left(\frac{x-X}{B} \right) + 1 \right), \quad (3.2)$$

mit der Fehler-Funktion erf , die definiert ist durch

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt. \quad (3.3)$$

Der Term $e^{-\frac{xb}{B}}$ trägt der Wahrscheinlichkeit Rechnung, dass kleine Ladungsverluste häufiger auftreten als große Ladungsverluste. Die Parameter A , b , B und X werden, wie unten beschrieben, an die experimentellen Daten angepasst. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Fluoreszenzlinien in einem selbstgeschriebenen Mathematica-Programm mit Hilfe von Gauß- und Stufenfunktionen angepasst, wie es in Abbildung 3.9 dargestellt ist.

Die Anpassung der Gaußkurven samt Untergrund an die Fluoreszenzspektren erfolgt mittels χ^2 -Minimierung nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus

[38, 39], der von Mathematica zur Verfügung gestellt wird. Somit erhält man schließlich die Intensität der Fluoreszenz eines Elements in Abhängigkeit vom Winkel ω , also das eigentliche KXSW-Signal. Eine typische Fluoreszenzausbeutekurve ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Als Beispiel wurde hier die Titan-Fluoreszenz des TiO_2 ($1\bar{1}0$)-Reflexes bei 8,9 keV ausgewählt.

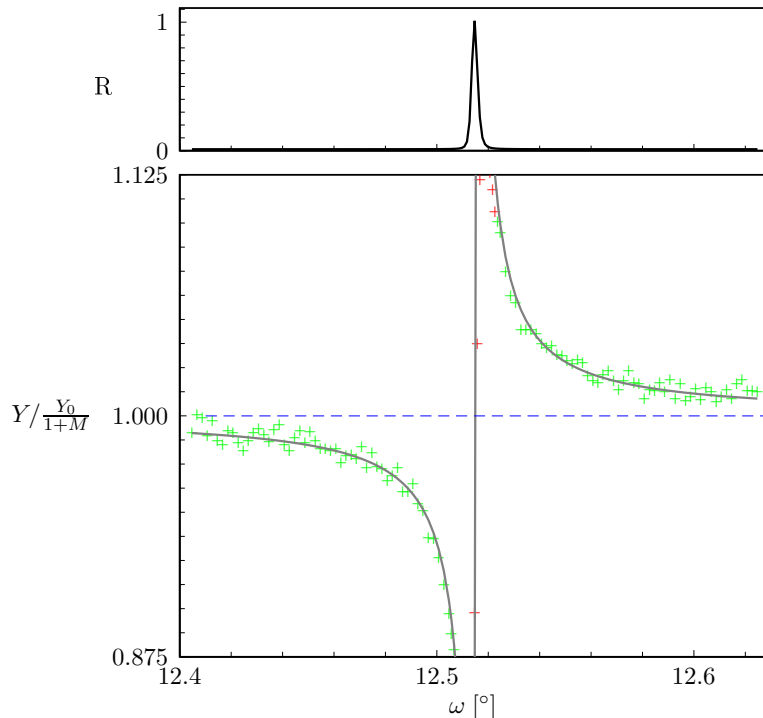


Abbildung 3.10: Gemessene Titan- $K\alpha$ -Fluoreszenz und Reflektivität des TiO_2 ($1\bar{1}0$)-Reflexes bei 8,9 keV. Im oberen Graphen ist die normierte Reflektivität R und im unteren Graphen das normierte Sekundärsignal Y abgebildet. Die zur χ^2 -Minimierung herangezogenen Messpunkte (grüne Punkte) sind zusammen mit der Theoriefunktion (graue Linie) dargestellt, die roten Datenpunkte wurden von der Auswertung ausgeschlossen.

Im nächsten Schritt der Auswertung wird an die gemessene Fluoreszenzausbeute die KXSW-Theoriefunktion angepasst, woraus man schließlich Werte für Υ_c und die durch die Mosaizität des Kristalls hervorgerufene Unordnung g des Kristalls bekommt. Dieser Teil der Auswertung wird mit einem selbst geschriebenen Matlab-Programm durchgeführt. Mit Hilfe dieses Programms kann der Einfluss von Mehrstrahlfällen² berücksichtigt werden, siehe Abschnitt 2.9. Zusätzlich wird, wenn notwendig, auch der Einfluss von sekundärer Anregung in die Auswertung mit einbezogen, vergleiche Kapitel 2.10. Desweiteren können Grenzen für die Fitparameter eingestellt werden, so dass die Parameter nicht gegen ein lokales Minimum konvergieren, das außerhalb des physikalisch sinnvollen Bereiches liegt. Die Anpassung erfolgt

²Der theoretische Untergrund wird mittels eines (von mir erweiterten) Mathematica-Programms [36] simuliert und in das Matlab-Programm integriert.

ebenfalls mittels χ^2 -Minimierung nach Levenberg-Marquardt. Da die Auswertung nach der kinematischen Theorie erfolgt, werden nur die Messpunkte zur Auswertung herangezogen, deren Reflektivität kleiner als ein bestimmter Prozentsatz der maximal gemessenen Reflektivität ist (grüne Punkte in Abbildung 3.10). Dieser Prozentsatz muss für jeden gemessenen Datensatz separat ausgewählt werden, da er von verschiedenen Faktoren, wie Messstatistik, Absorptionseffekten und Stärke des betrachteten Reflexes abhängig ist. Nach der ersten χ^2 -Minimierung wird die angepasste Theoriekurve mit der Messung verglichen. Weicht die angepasste Kurve im zentralen Bereich der Messkurve, in welchem die kinematische Theorie nicht gilt, stark von den Messdaten ab, ist es notwendig, diesen Abschnitt der Kurve, der von der Auswertung ausgeschlossen ist (rote Punkte in Abbildung 3.10), zu erweitern. Ziel ist es, den Winkelbereich der Messdaten zu ermitteln, für den die kinematische Theorie gültig ist. In diesem Fall werden alle Messpunkte, die weiter als der experimentelle Fehler von der theoretischen Kurve abweichen, von der weiteren Auswertung ausgenommen. Als Nebeneffekt können hierbei zusätzlich auch in den Flanken einzelne Ausreißer in den Messdaten von den folgenden Auswerteschritten ausgeschlossen werden. Im Rahmen dieser Arbeit trat dies jedoch für alle analysierten Daten nicht auf, das heißt alle Messpunkte in den Flanken der Fluoreszenzausbeutekurven wurden zur Datenauswertung herangezogen. Die Größe des Fehlers wird durch die Messstatistik der jeweiligen Messung bestimmt. Dabei entspricht der Fehler der Einzelmessung der Quadratwurzel $\sqrt{Y(\Delta\omega)}$ des Messwertes $Y(\Delta\omega)$, wenn man eine Poisson-Statistik zugrunde legt. Anschließend werden die verbleibenden Messpunkte für eine erneute χ^2 -Minimierung herangezogen. Der Algorithmus wird solange wiederholt, bis alle verbleibenden Messpunkte innerhalb der Fehlergrenzen liegen, das heißt bis der Gültigkeitsbereich der kinematischen Näherung erreicht ist. Meistens konvergiert die Anpassung der Theoriefunktion bereits nach drei- oder viermaliger Wiederholung des Auswertalgorithmus, so dass nur wenige Messwerte von der Auswertung ausgeschlossen werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die KXSW-Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, vorgestellt. In [2] wurde an bekannten Strukturen gezeigt, dass die Methode der kinematischen stehenden Röntgenwellen auf nicht perfekte Kristalle angewendet werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Messungen an Probensystemen mit teilweise unbekannter Struktur durchgeführt.

Zunächst wurde, in Ergänzung zu den Ergebnissen aus [2], der antiferromagnetische Isolator LaSrMnO_4 untersucht, wobei der Frage nachgegangen wurde, ob die Lanthan- und Strontium-Atome, wie vermutet, von der theoretischen mittleren Position abweichen.

Weitere Messungen wurden an reinen und dotierten ZnO-Proben durchgeführt. Bei der Züchtung von ZnO-Kristallen kann eine Verunreinigung mit Fremdatomen nicht vermieden werden. Daraus ergibt sich die Frage, wo sich diese Verunreinigungen im Kristallgitter befinden. Dies wurde am Beispiel von Kupfer-Atomen untersucht. ZnO ist ein vielversprechendes Material für Spintronik-Anwendungen. Eine Möglichkeit zur Herstellung verdünnter magnetischer Halbleiter ist die thermische Diffusion von magnetischen Materialien, wie beispielsweise Kobalt oder Mangan, von der Oberfläche in den Kristall. Hierbei ist die Position der Dotieratome im Kristall nach der thermischen Behandlung von Interesse. An Rutil (TiO_2) wurde schließlich erfolgreich eine Testmessung zur Anwendung der KXSW-Methode in Laue-Geometrie durchgeführt.

4.1 KXSW an LaSrMnO_4

An pseudo-kubischen Perowskit-Manganaten wurde seit der Entdeckung des *Riesenmagnetwiderstands* und des *kolossalen Magnetwiderstands* (*englisch*: „giant magnetoresistance“ und „colossal magnetoresistance“, GMR und CMR) intensiv geforscht [4, 40–42]. Im Gegensatz zur Physik der pseudo-kubischen Perowskit-Manganate ist die Beschreibung des einfach geschichteten *Lanthan-Strontium-Manganats* (LaSrMnO_4) aufgrund seiner relativ einfachen Struktur deutlich übersichtlicher. Deshalb wird LaSrMnO_4 häufig als Modellsystem für die Eigenschaften von Übergangsmetallverbindungen [43, 44] betrachtet.

LaSrMnO_4 ist ein antiferromagnetischer Isolator [43] und zeigt erst bei hohen magnetischen Feldern (zirka 30 T) einen großen Magnetwiderstand [45].

Dieses große Übergangsfeld weist darauf hin, dass der komplexe Ordnungszustand von einfach-geschichteten Manganaten besonders stabil ist. LaSrMnO_4 kristallisiert in einer tetragonal innenzentrierten Struktur (K_2NiF_4 -Struktur) mit der Raumgruppe $I4/mmm$. In Abbildung 4.1 ist eine Einheitszelle von LaSrMnO_4 dargestellt. Hier lässt sich auch die Schichtstruktur des Materials, das heißt das in $[001]$ -Richtung auftretende „Aufeinanderstapeln“ von abwechselnd einem MnO_6 -Oktaeder und einer $(\text{La,Sr})\text{O}$ -Ebene [46], erkennen. Noch deutlicher ist dies allerdings in der Projektion in Abbildung 4.7 zu sehen. Die Lanthan- und die Strontium-Atome besitzen dieselben kris-

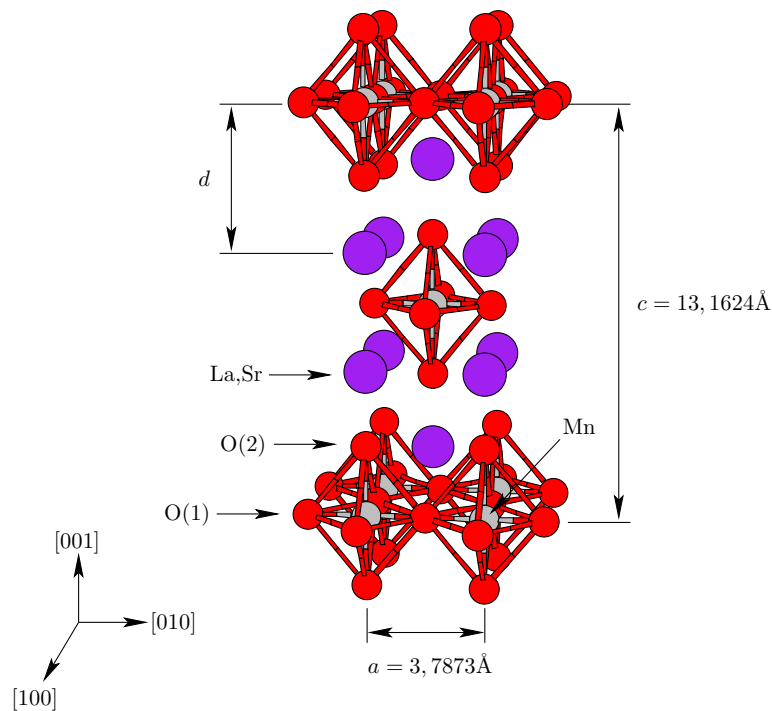


Abbildung 4.1: Einheitszelle von LaSrMnO_4 .

tallografischen Positionen und besetzen diese statistisch zu jeweils 50%. Im Rahmen der Strukturbestimmung wird bei einer Strukturverfeinerung die mittlere Position der Lanthan- und Strontium-Atome des Kristalls ermittelt. Es wird jedoch vermutet, dass beide Atomsorten leicht von dieser mittleren Position abweichen [2]. Dies war der Ausgangspunkt für die Untersuchung einer LaSrMnO_4 -Probe in der vorliegenden Arbeit. Details zur Herstellung der verwendeten Probe und die Ergebnisse einer Strukturverfeinerung dafür sind in der Dissertation von P. Reutler [47] zu finden.

Zur Bestimmung der Position von (Dotier-)Atomen eines Kristalls wird bei der KXSW-Methode der dimensionslose Parameter Υ_c für das jeweilige Atom bestimmt. Bei LaSrMnO_4 sind die untersuchten Atome jeweils Teil des Git-

ters. Dies bedeutet, dass durch Variation der Position dieser Atome, der Betrag und insbesondere auch die Phase des Strukturfaktors des Kristalls verändert wird. Welche Auswirkungen dies auf die Bestimmung der Atompositionen hat, wird im Folgenden beschrieben.

Der Parameter Υ_c , der in Gleichung (2.51) für ein Einpositionsmodell und mit $f_c = 1$, definiert wurde, ist gegeben durch:

$$\Upsilon_c = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \text{Re} (F_{\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j}). \quad (4.1)$$

Für $\mathbf{H} = \frac{2\pi}{c} t(00l)$ und $|\mathbf{H}| = \frac{2\pi}{d_{00l}} = \frac{2\pi}{c} l$ mit der Gitterkonstante c erhält man aufgrund der Gittersymmetrie für die Mangan-Atome:

$$\Upsilon_{c,Mn} = \begin{cases} 0 & \forall l \text{ ungerade} \\ \text{Re} (F_{(00l)}) & \forall l \text{ gerade.} \end{cases} \quad (4.2)$$

Und analog für die Lanthan-Atome:

$$\Upsilon_{c,La} = \begin{cases} 0 & \forall l \text{ ungerade} \\ \text{Re} (F_{(00l)}) \cos(\frac{2\pi}{c} l \cdot d_{La}) & \forall l \text{ gerade,} \end{cases} \quad (4.3)$$

wobei $d_{La} = d + d_z$ mit der Auslenkung d_z aus der mittleren Position d . Die ausführliche Rechnung zur Bestimmung von $F_{(00l)}$, $\Upsilon_{c,Mn}$ und $\Upsilon_{c,La}$ ist in Anhang C zu finden. Da der Strukturfaktor von der Position aller Atome eines Kristalls abhängig ist, siehe Gleichungen (2.26) und (C.5), verändert sich durch die Variation der Position der Lanthan-Atome nicht nur $\Upsilon_{c,La}$ sondern auch $\Upsilon_{c,Mn}$. Da bei der Untersuchung der LaSrMnO_4 -Probe der Frage nachgegangen wird, ob die Lanthan-Atome von der mittels Strukturverfeinerung bestimmten mittleren Position abweichen, kann aus diesem Grund nicht, wie bei den anderen untersuchten Kristallen, Υ_c ermittelt werden. Es wird stattdessen direkt die Auslenkung d_{La} der Lanthan-Atome bestimmt und daraus der Strukturfaktor $F_{(00l)}$ und der Absorptionsparameter $\Upsilon_\mu = \frac{\text{Im}(F_{\mathbf{H}} F_{\bar{\mathbf{H}}})}{2\text{Im}F_0}$ berechnet. Mit diesen neuen Werten wird die χ^2 -Minimierung wiederholt.

Ein weiterer Parameter für die χ^2 -Minimierung ist der Unordnungsparameter g . Dieser setzt sich zusammen aus einem Unordnungsparameter g_{Mosaik} , der aufgrund der Mosaizität auftritt, wie in Kapitel 2.6 erläutert wurde, und einem Atomsorten-spezifischen Unordnungsparameter g_{Atom} . Der Unordnungsparameter g_{Mosaik} ist für alle Atomsorten eines Mosaikkristalls gleich und kann als ein statischer Debye-Waller-Faktor interpretiert werden:

$$g_{\text{Mosaik}} = e^{-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_{\text{Mosaik}})^2 \rangle}. \quad (4.4)$$

Daraus kann die mittlere Auslenkung $\sqrt{\langle u_{\text{Mosaik}}^2 \rangle}$ der Kristallite eines Mosaikkristalls gegeneinander bestimmt werden. Der Atomsorten-spezifische Unordnungsparameter g_{Atom} bewirkt eine Reduzierung der kohärenten Fraktion f_c , beispielsweise durch thermische Oszillationen um die Atompositionen

r_j . Beide Unordnungsparameter können nicht unabhängig voneinander bestimmt werden und werden deshalb zu dem Unordnungsparameter g zusammengefasst, der dementsprechend für die verschiedenen Atomsorten eines Kristalls unterschiedlich sein kann.

Ein zusätzlicher Parameter für die χ^2 -Minimierung ist der konstante Untergrund Y_0 , der dem nur von der einlaufenden Röntgenwelle erzeugten Anteil der Fluoreszenzausbeute Rechnung trägt, siehe Kapitel 3.1. Erstmals wurde in der vorliegenden Arbeit zur Berücksichtigung des Einflusses benachbarter Reflexe der dem Messbereich entsprechende theoretische Untergrund berechnet und in die Auswertefunktion integriert. Auch darf der Fehlschnitt der LaSrMnO₄-Probe nicht vernachlässigt werden, da dadurch das Absorptionsverhalten des Kristalles verändert wird, wie es in Kapitel 2.7 beschrieben wurde. Die Werte für die Fehlschnittwinkel wurden experimentell ermittelt. Somit ergibt sich die für die χ^2 -Minimierung verwendete Funktion

$$Y = \frac{Y_0}{1+M} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} g \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} + b_{\text{th}}(\Delta\theta) \right) \quad (4.5)$$

mit dem theoretisch berechneten Untergrund $b_{\text{th}}(\Delta\theta)$ und $M = \mu_2\gamma_0/\mu_0 \sin \alpha$ mit $\gamma_0 \approx \cos \beta (\Delta\theta \cos(\theta_B + \varepsilon) + \sin(\theta_B + \varepsilon))$ mit den Fehlschnittwinkeln β und ε .

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum ersten Mal die Fluoreszenzausbeutekurven zweier Atome in *einer* Anpassungsroutine ausgewertet. Anstatt, wie üblich den Parameter Υ_c für die beiden Atomsorten zu bestimmen, wird hier direkt die Auslenkung der Lanthan- und Strontium-Atome aus ihrer mittleren Position ermittelt. Diese Auslenkung d_z beeinflusst den Strukturfaktor des Kristalls, siehe Gleichung (C.5), und damit auch $\Upsilon_{c,Mn}$ und kann deshalb als gemeinsamer Optimierungsparameter für beide Kurven gewählt werden. Alle anderen Parameter, wie der konstante und der theoretisch berechnete Untergrund (Y_0 und $b_{\text{th}}(\Delta\theta)$) und der Unordnungsparameter g , werden elementspezifisch verwendet. Die Annahme zweier unabhängiger Unordnungsparameter g_{Mn} und g_{La} wird durch [44, 47] gestützt, die für verschiedene Temperaturen (zwischen 20 K und 300 K) jeweils unterschiedliche thermische Parameter U_{ij} für Mangan und Lanthan erhielten. Die Parameter U_{ij} sind sogenannte anisotrope Debye-Waller-Faktoren (*englisch*: „anisotropic atomic displacement parameter“, ADP) und sind eng mit einer mittleren Atomauslenkung $U = \langle u_{Atom}^2 \rangle$ verbunden, wobei u_{Atom} eine unmittelbare Atomauslenkung ist.

Die Messungen wurden an einer (001)-orientierten LaSrMnO₄-Probe durchgeführt. Die Probe wies ursprünglich nur eine (110)-orientierte Oberfläche auf. Nach einer Bestimmung der genauen Orientierung des Kristalls mittels Laue-Aufnahmen, siehe Abbildung 4.2, wurde zusätzlich eine (001)-orientierte Oberfläche poliert. Allerdings weist diese Oberfläche einen Fehlschnitt auf. Die Fehlschnittwinkel, siehe Gleichung (4.5), wurden vor der KXSW-Messung am Messplatz E2 bestimmt zu $\beta = 3,14^\circ$ und $\varepsilon = -4,27^\circ$.

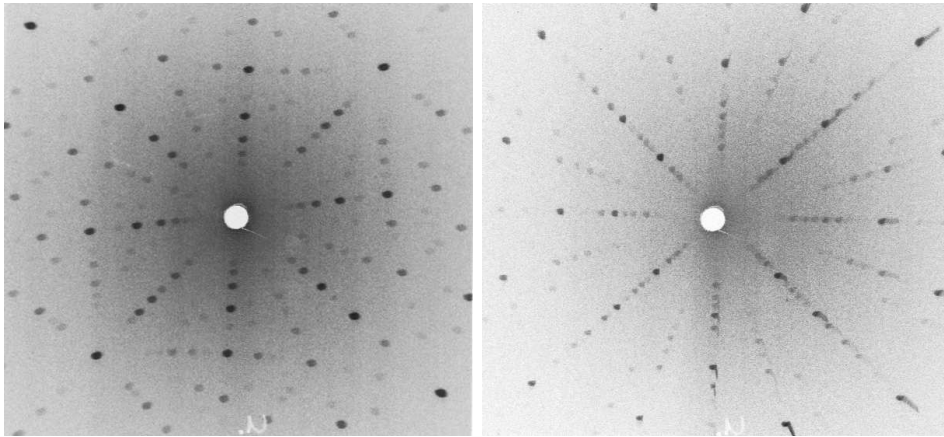


Abbildung 4.2: Laue-Aufnahmen einer *links:* (110)- und *rechts:* (001)-orientierten LaSrMnO_4 -Probe.

Bei der Messung des (004)-Reflexes bei 7 keV ergab sich eine Halbwertsbreite der Reflektivitätskurve von $0,029^\circ$. Betrachtet man die Halbwertsbreite eines idealen LaSrMnO_4 -Kristalls, so erhält man unter Berücksichtigung der Strahldivergenz und der Breite des Monochromator-Reflexes eine obere Abschätzung der Halbwertsbreite von zirka $0,018^\circ$. Dies ergibt eine Differenz zur gemessenen Halbwertsbreite von etwa $0,011^\circ$, die alleine von der Mosaizität herrührt. Diese ist im Vergleich zur Halbwertsbreite eines perfekten Kristalls ohne Berücksichtigung experimenteller Gegebenheiten $0,0027^\circ$, um eine Größenordnung größer. Diese Verbreiterung der Reflektivitätskurve hat zur Folge, dass die gemessenen Daten nicht mit Hilfe der dynamischen Theorie ausgewertet werden können und somit die kinematische Datenauswertung notwendig ist.

4.1.1 (002) Bragg-Reflex bei 7,35 keV

Die KXSW-Messung des (002) Bragg-Reflexes bei einer Energie des einfallenden Röntgenstrahls von 7,35 keV wurde am Messplatz ID32 an der ESRF in Grenoble durchgeführt. Die Probe wurde, wie es in Kapitel 3.2 beschrieben wurde, justiert. Die Energie wurde so gewählt, dass zum einen sowohl die Lanthan- als auch die Mangan-Atome angeregt werden und zum anderen keine benachbarten Reflexe in den Messbereich fallen. In Abbildung 4.3 ist eine Simulation des für diese Messung genutzten Messbereichs (gekennzeichnet durch einen gelben Balken) und die benachbarten Reflexe gezeigt. Der zur Messung der Fluoreszenz verwendete Siliziumdriftdetektor (der Firma KETEK) wurde annähernd senkrecht zur Probenoberfläche angebracht. Typische Sekundärsignalkurven sind in Abbildung 4.4 zu sehen. Die Halbwertsbreite der gemessenen Reflektivitätskurve entspricht $0,024^\circ$. Zur kinemati-

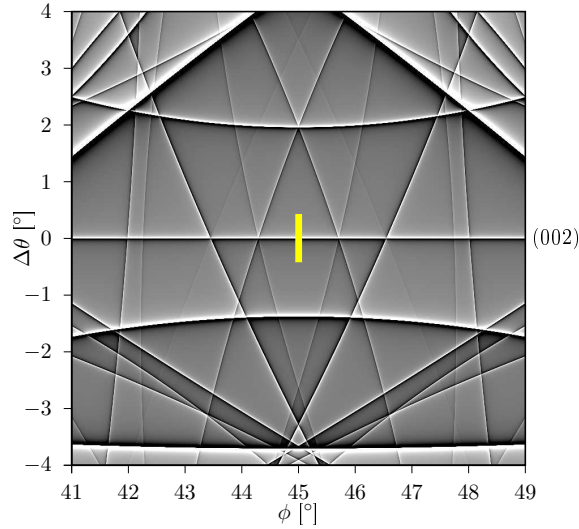


Abbildung 4.3: Simulation der Mangan-K α -Fluoreszenz in der Nähe des LaSrMnO₄ (002) Bragg-Reflexes bei 7,35 keV. Das für die KXSW-Messung betrachtete $\Delta\theta$ -Intervall befindet sich bei $\phi = 45^\circ$ und ist durch ein gelbes Rechteck gekennzeichnet. Die Helligkeit ist proportional zur Intensität des Fluoreszenzsignals.

schen Auswertung der Messdaten wurden alle Messpunkte herangezogen, bei welchen die Reflektivität kleiner als 2% war (in der Abbildung gekennzeichnet durch grüne „+“-Symbole). Die Fluoreszenzausbeutekurven von Mangan (mittleres Bild) und von Lanthan (unteres Bild) wurden auf den von der einlaufenden Welle erzeugten Anteil der Fluoreszenzausbeute normiert, das heißt

$$\tilde{Y} = Y(\Delta\theta) / \frac{Y_0}{1+M}. \quad (4.6)$$

Bei der Auswertung musste zur vollständigen Beschreibung der Daten ergänzend ein linearer Untergrund als Optimierungsparameter angenommen werden. Die hier zur χ^2 -Minimierung verwendete Funktion ist gegeben durch

$$Y = \frac{Y_0}{1+M} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} g \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} + b_{th}(\Delta\theta) \right) \cdot (1-l\Delta\theta) \quad (4.7)$$

mit dem zusätzlichen Optimierungsparameter l . Mit Hilfe dieses linearen Untergrundes können in erster Näherung experimentelle Begleiterscheinungen, wie beispielsweise nichtlineares Verhalten der Ionisationskammern, die zu einer fehlerhaften Normierung der Messdaten führen, korrigiert werden. Weiterhin wurde bei der Auswertung berücksichtigt, dass die Fluoreszenzausbeuten der Mangan- und Lanthan-Atome unterschiedlich groß sind. Die Mangan-K α -Fluoreszenz ist ungefähr 3,63 Mal stärker als die Lanthan-L α -Fluoreszenz, was auch die stärkere Streuung der Lanthan-Messdaten erklärt. Durch einen entsprechenden Gewichtungsfaktor wurde dies in die Auswertung mit einbezogen.

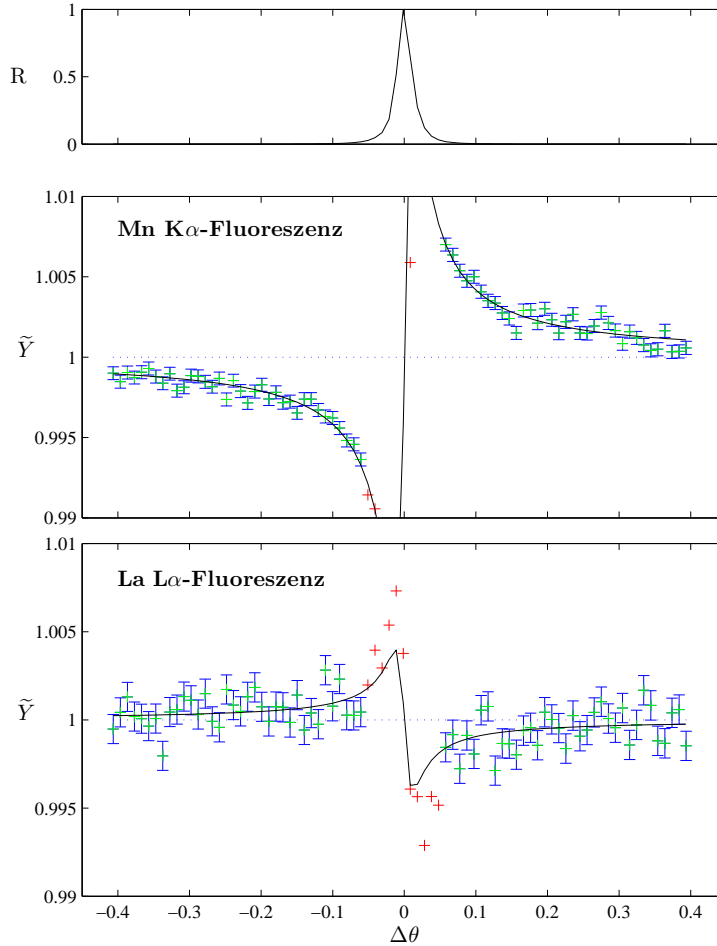


Abbildung 4.4: Mangan- und Lanthan-Fluoreszenz für den (002) Bragg-Reflex bei einer Energie des einfallenden Strahls von 7,35 keV. Die obere Kurve zeigt die normierte Reflektivitätskurve. Die mittlere Kurve zeigt die normierte Mangan-K α - und die untere Kurve die normierte Lanthan-L α -Fluoreszenzausbeute \tilde{Y} („+“-Symbole) und die theoretischen Kurven (durchgezogene Linien); die grünen Datenpunkte wurden für die kinematische Datenauswertung herangezogen.

Neben der Vermutung, dass die Position der Lanthan-Atome leicht vom theoretischen Wert abweicht, gibt es Hinweise darauf, dass die die Mangan-Atome umgebenden Sauerstoff-Oktaeder verkippt sind, [44, 47]. In [47] konnte nicht unterschieden werden, ob die Verkipfung um die [110]- oder die [100]-Achse erfolgt. In [48] wurde eine Verkipfung um die [110]-Achse ermittelt. Um festzustellen, welche Struktur das hier untersuchte LaSrMnO_4 aufweist, wurde die Datenauswertung für drei verschiedene Modelle für LaSrMnO_4 durchgeführt:

1. **ohne** Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder, siehe Abbildung 4.1
2. Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder um die **[110]**-Achse
3. Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder um die **[100]**-Achse

Für die Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder wurde, wie es in [48] bestimmt wurde, ein Rotationswinkel von $4,5^\circ$ festgelegt. Die Ergebnisse der χ^2 -Minimierungen für die verschiedenen Modelle sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die

Rotation	d_z (La)	g_{Mn}	g_{La}
0° um [100]	$0,076 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$0,86 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,01$
$4,5^\circ$ um [110]	$0,01 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$0,79 \pm 0,01$	$0,92 \pm 0,01$
$4,5^\circ$ um [100]	$0,078 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$0,86 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,01$

Tabelle 4.1: Liste der mittels χ^2 -Minimierung bestimmten Parameter der KXSW-Messungen an LaSrMnO_4 für verschiedene Kristall-Modelle: d_z ist die Auslenkung der Lanthan-Atome relativ zur theoretischen Position, g_{Mn} der Unordnungsparameter der Mangan-Atome und g_{La} der Unordnungsparameter der Lanthan-Atome.

Güte Q der Anpassung einer Modellfunktion an die Messdaten ist definiert als die Norm des Residuums:

$$Q = |Y_{gemessen} - Y|.$$

Dieser Wert gibt Auskunft darüber, wie weit die einzelnen Messpunkte von der Modellfunktion abweichen. Die Güte Q_{Mn} der Anpassung der Theoriefunktion an die Mangan- $K\alpha$ -Fluoreszenzausbeute lieferte bei allen drei Anpassungsroutinen denselben Wert von $Q_{Mn} = 0,004$. Die Güte Q_{La} der Anpassung der KXSW-Theoriefunktion an die Lanthan- $L\alpha$ -Fluoreszenzausbeute ist gegeben durch $Q_{La} = 0,029$. In beiden Fällen beschreiben die Theoriefunktionen die Daten also sehr gut.

In Tabelle 4.1 kann man sehen, dass bei allen drei Modellen für LaSrMnO_4 die Lanthan-Atome etwas weiter als die mittlere Position der Lanthan- und Strontium-Atome von den Mangan-Atomen entfernt sind. Die Ergebnisse für das „einfache“ Modell und die Struktur mit den um die [100]-Achse verkipperten Sauerstoff-Oktaeder stimmen innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut überein. Beide zeigen eine Auslenkung $d_z \approx 0,08 \text{ \AA}$ relativ zur mittleren Position, was etwa 0,6% der Gitterkonstante c entspricht, und Unordnungsparameter $g_{Mn} = 0,86$ und $g_{La} = 0,88$. Aufgrund dieser nahezu identischen Werte kann nicht unterschieden werden, welches dieser Modelle zutrifft. Die Resultate für das Modell mit Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder um die [110]-Achse weichen von den bisherigen Werten deutlich ab. Hier ergibt die χ^2 -Minimierung eine deutlich kleinere Auslenkung von $d_z = 0,01 \text{ \AA}$ und auch die Unordnungsparameter unterscheiden sich wesentlich ($g_{Mn} = 0,79$ und $g_{La} = 0,92$). Allerdings sind auch diese Resultate plausibel.

Die Entscheidung welches der drei oben beschriebenen Modelle für LaSrMnO_4

gilt, kann an dieser Stelle noch nicht getroffen werden. Erst durch die zusätzliche Betrachtung der Ergebnisse der KXSW-Messungen am (004) Bragg-Reflex bei 7 keV kann dies begründet werden. Deshalb werden zunächst diese Resultate gezeigt, bevor die Ergebnisse beider KXSW-Messungen an LaSrMnO_4 diskutiert werden.

4.1.2 (004) Bragg-Reflex bei 7 keV

Die KXSW-Messung des (004) Bragg-Reflexes bei einer Energie des einfallenden Röntgenstrahls von 7 keV wurde am Messplatz Römo I am HASYLAB durchgeführt. Eine Simulation des für diese Messung genutzten Messbereichs (gelber Balken) samt umgebender Reflexe ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Der

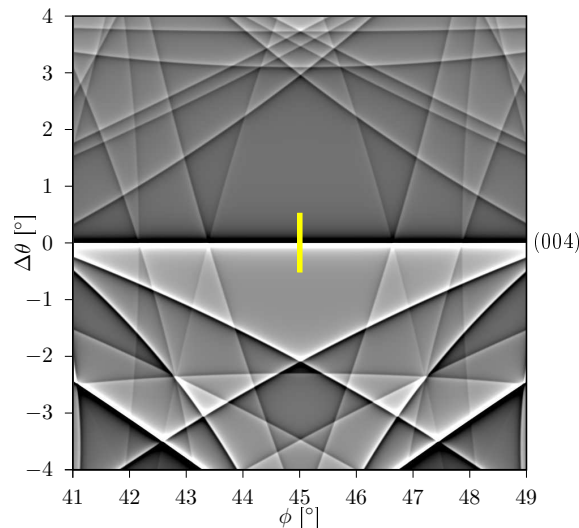


Abbildung 4.5: Simulation der Mangan-K α -Fluoreszenz in der Nähe des LaSrMnO_4 (004) Bragg-Reflexes bei 7 keV. Das für die KXSW-Messung betrachtete $\Delta\theta$ -Intervall befindet sich bei $\phi = 45^\circ$ und ist durch ein gelbes Rechteck gekennzeichnet. Die Helligkeit ist proportional zur Intensität des Fluoreszenzsignals.

zur Messung der Fluoreszenz verwendete Siliziumdrift-detektor (der Firma Vortex) wurde annähernd senkrecht zur Probenoberfläche angebracht. Typische Sekundärsignalkurven sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Halbwertsbreite der gemessenen Reflektivitätskurve entspricht $0,029^\circ$. Zur kinematischen Auswertung der Messdaten wurden alle Messpunkte herangezogen, bei welchen die Reflektivität kleiner als 2% war (in der Abbildung gekennzeichnet durch grüne „+“-Symbole). Die Fluoreszenzausbeutekurven von Mangan (mittleres Bild) und von Lanthan (unteres Bild) wurden auf den von der einlaufenden Welle erzeugten Anteil der Fluoreszenzausbeute normiert. Für die Auswertung dieser Messergebnisse wurde kein zusätzlicher linearer Untergrund berücksichtigt. Aber auch hier wurden die unterschiedlich starken Fluoreszenzausbeuten der Mangan- und Lanthan-Atome beachtet.

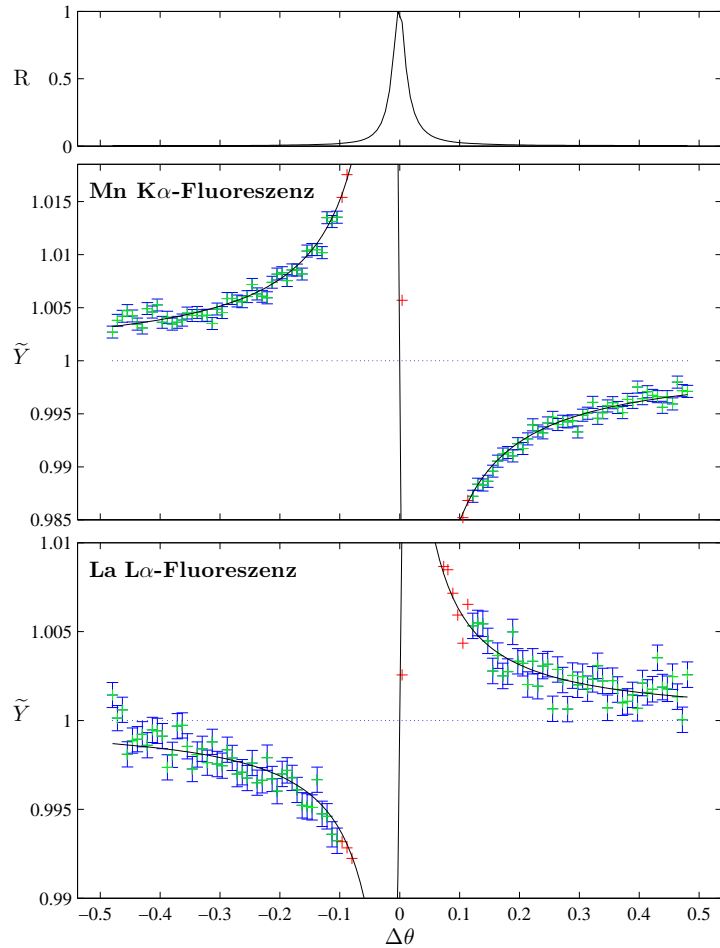


Abbildung 4.6: Mangan- und Lanthan-Fluoreszenz für den (004) Bragg-Reflex bei einer Energie des einfallenden Strahls von 7 keV. Die obere Kurve zeigt die gemessene Reflektivitätskurve. Die mittlere Kurve zeigt die Mangan-K α - und die untere Kurve die Lanthan-L α -Fluoreszenzausbeute („+“-Symbole) und die theoretischen Kurven (durchgezogene Linien); die grünen Datenpunkte wurden für die kinematische Datenauswertung herangezogen.

Die Mangan-K α -Fluoreszenz ist zirka 1,63 Mal stärker als die Lanthan-L α -Fluoreszenz. Dies wurde durch einen entsprechenden Gewichtungsfaktor in die Auswertung mit einbezogen. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der χ^2 -Minimierung für die verschiedenen Modelle für LaSrMnO₄ dargestellt. Die Güte Q_{Mn} der Anpassung der Theoriefunktion an die gemessene Mangan-K α -Fluoreszenzausbeute ergibt sich für alle Modelle zu $Q_{\text{Mn}} = 0,0056$. Die Güte Q_{La} der Anpassung der KXSW-Theoriefunktion an die Lanthan-L α -Fluoreszenzausbeute ist gegeben durch $Q_{\text{La}} = 0,01$. Auch hier beschreiben

Rotation	d_z (La)	g_{Mn}	g_{La}
0° um [100]	$0,079 \pm 0,016 \text{ \AA}$	$0,82 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,01$
$4,5^\circ$ um [110]	$0,075 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$0,77 \pm 0,01$	$1,06 \pm 0,01$
$4,5^\circ$ um [100]	$0,08 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$0,81 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,01$

Tabelle 4.2: Liste der mittels χ^2 -Minimierung bestimmten Parameter der KXSW-Messungen an LaSrMnO_4 für verschiedene Kristall-Modelle: d_z ist die Auslenkung der Lanthan-Atome relativ zur theoretischen Position, g_{Mn} der Unordnungsparameter der Mangan-Atome und g_{La} der Unordnungsparameter der Lanthan-Atome.

die Fitfunktionen die gemessenen Daten sehr gut.

Hier zeigen die Ergebnisse der χ^2 -Minimierung ebenfalls eindeutig eine kleine Abweichung der Lanthan-Position von der mittleren Position. Auch stimmen die Werte von $d_z \approx 0,08 \text{ \AA}$ mit den Ergebnissen der KXSW-Messung am (002)-Reflex überein. Unterschiede treten allerdings bei den Unordnungsparametern auf. Für das Modell mit den um die [110]-Achse verkippten Sauerstoff-Oktaedern ergibt sich der Unordnungsparameter $g_{\text{La}} > 1$. Dies würde bedeuten, dass die Lanthan-Atome in dem Mosaikkristall besser geordnet sind als in einem Idealkristall. Dies ist allerdings unmöglich, so dass daraus geschlossen werden kann, dass die Sauerstoff-Oktaeder nicht um die [110]-Achse verkippt sind.

Betrachtet man nun die Resultate der nicht verkippten beziehungsweise um die [100]-Achse verkippten Sauerstoff-Oktaeder, so stellt man fest, dass deren Werte für $d_z \approx 0,08 \text{ \AA}$, $g_{\text{Mn}} \approx 0,81$ und $g_{\text{La}} \approx 0,93$ innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Allerdings ist das Fehlerintervall für d_z bei dem „einfachen“ Modell fast doppelt so breit, wohingegen die Unordnungsparameter etwas größer sind, und damit auf geringere Schwankungen um die Atompositionen hinweisen. Die hier ermittelten Unordnungsparameter $g_{\text{Mn}} = 0,81$ und $g_{\text{La}} = 0,93$ für Mangan und Lanthan stimmen mit [44, 47] überein, die ebenfalls größere Auslenkungen der Mangan-Atome um die Ruheposition festgestellt haben¹. Die Tatsache, dass die U_{33} -Werte für die Mangan-Atome selbst bei tiefen Temperaturen relativ groß sind, weist auf eine strukturelle Unordnung hin. Vermutlich werden die Mangan-Atome leicht mit den Sauerstoff-Oktaedern zusammen verkippt. Eine zusätzliche Verringerung der Ordnung der Mangan-Atome kann durch Mangan-Fehlstellen im Kristall auftreten.

Aus den Ergebnissen der KXSW-Messungen an LaSrMnO_4 am (002)- und (004)-Reflex kann geschlossen werden, dass die Lanthan-Atome um etwa $0,08 \text{ \AA}$ aus der mittleren Position ausgelenkt sind. Das bedeutet, dass der Abstand zwischen den Mangan- und Lanthan-Atomen etwas größer als der theoretische Wert ist. Die Strontium-Atome sind dementsprechend in die entgegengesetzte Richtung aus der theoretischen Position ausgelenkt. Ihre

¹ U_{33} ist der ADP entlang der [001]-Richtung. Nach [47] ist bei Raumtemperatur $U_{33,\text{Mn}} = 68 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ und $U_{33,\text{La}} = 38 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$. Bei 20 K ist $U_{33,\text{Mn}} = 30 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$ und $U_{33,\text{La}} = 18 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^2$.

Auslenkung wurde berechnet zu $d_z = -0,12 \text{ \AA}$. Aufgrund des kleineren Fehlerintervalls für d_z beschreibt das Modell mit der Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder um die [100]-Achse die gemessenen Daten am besten.

4.1.3 Diskussion der Ergebnisse der LaSrMnO₄-Probe

Die Datenauswertung für den LaSrMnO₄-Mosaikkristall unterscheidet sich deutlich von der „üblichen“ KXSW-Analyse. Da die untersuchten Atome Teil des Kristallgitters sind, kann zur Positionsbestimmung nicht der dimensionslose Parameter Υ_c ermittelt werden. Weil eine Veränderung der Position der Gitteratome eine Änderung des Strukturfaktors bewirkt, wird hier direkt die Position der Lanthan-Atome bestimmt und die Variation des Strukturfaktors berücksichtigt.

Die Ergebnisse der KXSW-Messungen an LaSrMnO₄ zeigen, dass das in Abbildung 4.1 gezeigte „einfache“ Modell die experimentellen Daten nicht vollständig beschreibt. Aufgrund großer anisotroper Debye-Waller Faktoren der O(1) und O(2)-Sauerstoffe selbst bei tiefen Temperaturen wurde bereits in [44] und [47] eine Verkippung der das Mangan-Ion umgebenden Sauerstoff-Oktaeder vorgeschlagen. Allerdings konnte nicht zwischen einer Verkippung um die [110]- oder die [100]-Achse unterschieden werden. In [48] wurde in orthorhombischem LaSrMnO₄ eine Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder um die [110]-Achse gezeigt. Aufgrund dieser Veröffentlichungen ließ sich auch bei dem hier untersuchten tetragonalen LaSrMnO₄ eine Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder um die [110]-Achse vermuten. Bei der Auswertung ergaben sich hierfür jedoch keine physikalisch sinnvollen Werte. Mit der Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder um $4,5^\circ$ [48] um die [100]-Achse lassen sich die experimentellen Daten sehr gut beschreiben. Aus diesen Resultaten und dem Vergleich mit den Ergebnissen aus [44, 45, 47] ergibt sich für das tetragonal-innenzentrierte LaSrMnO₄ das in Abbildung 4.7 skizzierte Modell. In diesem Modell sind die Lanthan-Atome um $d_z = 0,08 \text{ \AA}$ ausgelenkt. Zur Übersichtlichkeit wurden in Abbildung 4.7 nur die Lanthan-Atome dargestellt. Allerdings sind 50% dieser kristallografischen Position statistisch durch Strontium-Atome besetzt. Zur Erhaltung des Schwerpunktes an der mittleren Position der Lanthan und Strontium-Atome, werden die Strontium-Atome mit der Atomzahl gewichtet in die entgegengesetzte Richtung ausgelenkt. Die Strontium-Atome sind dementsprechend um $d_z = -0,12 \text{ \AA}$ aus der theoretischen Position ausgelenkt, das heißt sie befinden sich näher an den „zugehörigen“ Mangan-Atomen.

In diesem Kapitel wurde am Beispiel von LaSrMnO₄ dargestellt, wie mit Hilfe der KXSW-Methode die Positionen von Atomen des Kristallgitters bestimmt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass Lanthan- und Strontium tatsächlich leicht aus ihrer mittleren Position ausgelenkt sind. Zusätzlich

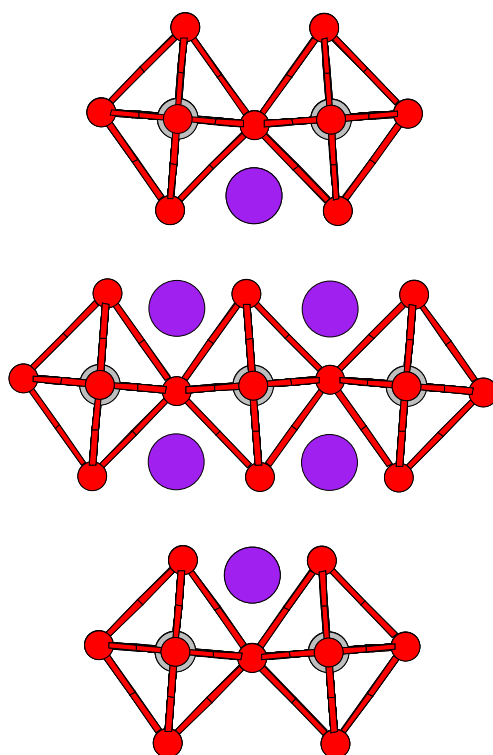


Abbildung 4.7: LaSrMnO_4 mit verkipperten Sauerstoff-Oktaedern. Die Blickrichtung ist entlang der $[100]$ -Achse.

konnte eine Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder bestätigt werden und die $[100]$ -Achse als bevorzugte Rotationsachse dieser Verkippung ermittelt werden.

Im folgenden Kapitel wird die Position von Fremdatomen in einem Wirtsgitter untersucht. Hierfür wird am Beispiel von ZnO zum einen die Position von Atomen, die bei der Kristallzüchtung als Verunreinigung in den Kristall gelangen, sowie die Position von Dotieratomen nach thermischer Diffusion von der Oberfläche bestimmt.

4.2 KXSW an ZnO

Zinkoxid (ZnO) ist ein oxidischer Halbleiter mit einer großen, direkten Bandlücke. Die Energielücke von $E_g \approx 3,3 \text{ eV}$ bei 300 K [49] macht ZnO für optische Anwendungen im blauen und ultravioletten Spektralbereich interessant [50]. Gerade für diesen Bereich sehr kurzer Wellenlängen besteht große Nachfrage nach Halbleiterlasern, wodurch ein dichteres Beschreiben von optischen Speichermedien möglich ist. Ein weiteres spannendes Forschungsgebiet, in welchem ZnO eine Rolle spielt, ist die Untersuchung von verdünnten

oder semimagnetischen Halbleitern (*englisch*: diluted magnetic semiconductors, DMS). Diese Materialien zeigen sowohl ferromagnetische als auch halbleitende Eigenschaften und sollen es ermöglichen zusätzlich zur Ladung auch den Spin des Elektrons als Informationsträger zu verwenden. Für diese sogenannten Spintronik-Anwendungen, sollte allerdings die Curie-Temperatur des Materials größer als 300 K sein. Hierfür ist ZnO ein aussichtsreicher Kandidat. Sowohl theoretische [51, 52] als auch experimentelle Studien [53–56] zeigten bei der Dotierung von ZnO mit Übergangsmetallen, vor allem bei Dotierung mit Kobalt beziehungsweise Mangan, Curie-Temperaturen, die größer sind als Raumtemperatur. Das Problem bei allen diesen Messungen ist die schlechte Reproduzierbarkeit der p-Dotierung, weil die magnetischen Eigenschaften sehr stark von den Herstellungsbedingungen abhängen [49]. Zwar ist es in den letzten Jahren gelungen hochwertige ZnO-Einkristalle mit einem Durchmesser von zwei Zoll zu züchten [57], aber eine hohe, homogene, stabile und reproduzierbare p-Dotierung konnte bisher noch nicht erreicht werden [49, 58].

ZnO kristallisiert in einer hexagonalen Wurtzit-Struktur mit der Raumgruppe $P6_3mc$. Die primitiven Translationsvektoren sind gegeben durch

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= \sqrt{3}a/2 \mathbf{x} + a/2 \mathbf{y} \\ \mathbf{a}_2 &= -\sqrt{3}a/2 \mathbf{x} + a/2 \mathbf{y} \\ \mathbf{a}_3 &= c \mathbf{z},\end{aligned}$$

mit den Gitterkonstanten a und c . Die Vektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 schließen in der xy -Ebene einen Winkel von 120° ein und der Translationsvektor \mathbf{a}_3 zeigt senkrecht dazu in die z -Richtung. In Abbildung 4.8 ist ein Ausschnitt aus einem ZnO-Kristall dargestellt. Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten ZnO-Kristalle wurden alle durch Erstarren aus der Schmelze („*pressurized melt growth*“, [59]) gewachsen. Zunächst wurde eine reine ZnO-Probe untersucht, die am Institut für Kristallzüchtung in Berlin gezüchtet wurde. Je nach Kristallzüchtungsmethode enthalten ZnO-Einkristalle viele Verunreinigungen (*englisch*: „*trace impurities*“), wie beispielsweise Lithium, Kobalt, Nickel, Gallium, Silber und Kupfer. Die chemische Zusammensetzung der hier untersuchten Probe wurde mit Plasmamassenspektrometrie bestimmt [60].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Frage nachgegangen, wo sich diese Verunreinigungen im Kristallgitter befinden. An der Verunreinigung mit Kupfer-Atomen besteht besonderes Interesse, da vermutet wird, dass diese die optischen Eigenschaften von ZnO beeinflussen. Bei der untersuchten Probe ist unklar, ob sich die Kupfer-Atome auf Gitterpositionen befinden oder ob sie in der Probe Cluster bilden. Bei Dotierung mit Kupfer wurden beide Möglichkeiten gefunden [61, 62], wobei in beiden Fällen eine Abhängigkeit von thermischer Behandlung besteht. Deshalb wurde das Verhalten der Kupfer-

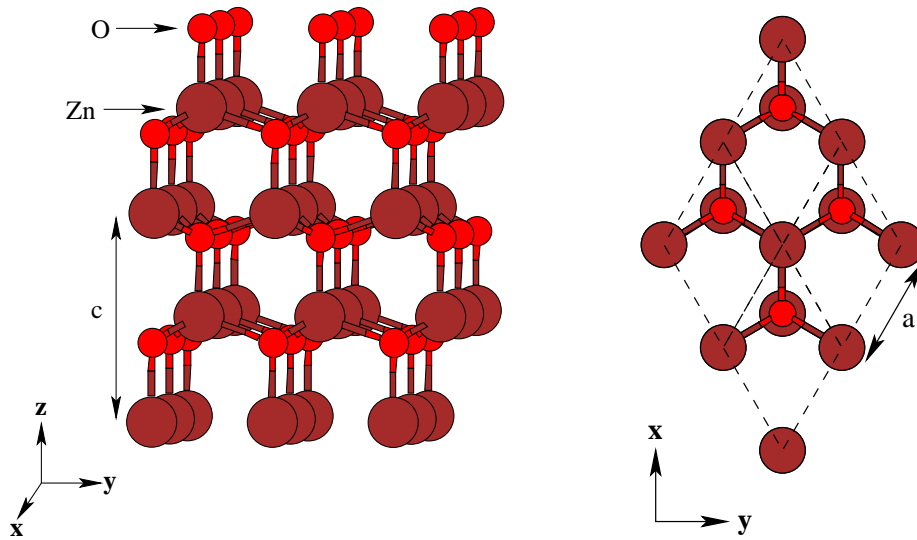


Abbildung 4.8: ZnO kristallisiert in der hexagonalen Wurtzitstruktur. Die Gitterkonstanten sind gegeben durch $a = b = 3,24992 \text{ \AA}$ und $c = 5,20658 \text{ \AA}$.

Atome im ZnO-Einkristall näher betrachtet.

Als weitere Probensysteme wurden ZnO-Einkristalle untersucht, die mittels thermischer Diffusion von der Oberfläche mit Mangan- beziehungsweise Kobalt-Atomen dotiert wurden. Durch thermische Diffusion kann möglicherweise eine stabile p-Dotierung für Spintronik-Anwendungen erzeugt werden. Es wird vermutet, dass hierbei Zink-Atome des Kristallgitters durch die Dotieratome ersetzt werden [63]. Diese These soll in der vorliegenden Arbeit überprüft werden.

4.2.1 Natives ZnO

Der am Institut für Kristallzüchtung hergestellte ZnO-Kristall „B13“ weist eine (001)-orientierte Oberfläche auf. In [60] wurde gezeigt, dass der untersuchte Kristall in mehrere makroskopische Kristallite zerfallen ist, die leicht gegeneinander verkippt und durch Versetzungswände an den Korngrenzen voneinander separiert sind. Dies macht eine Auswertung mit der dynamischen Theorie unmöglich. Die KXSW-Messungen am (002) Bragg-Reflex bei einer Energie des einfallenden Strahls von 9,1 keV fanden am Messplatz BW1 statt. Um eine Sättigung des Detektors durch die starken Zink-Fluoreszenzlinien zu vermeiden, wurden die Messungen bei einer Energie unterhalb der Zink K-Kante durchgeführt. Bei der Energie von 9,1 keV werden zum einen die Kupfer-Atome angeregt und zum anderen kann ein Messbereich gefunden werden, der nicht durch benachbarte Reflexe beeinflusst wird. In Abbildung 4.9 ist eine Simulation des für diese Messung ge-

nutzten Messbereichs (gekennzeichnet durch einen gelben Balken) und die benachbarten Reflexe gezeigt. Der zur Messung der Fluoreszenz verwendete

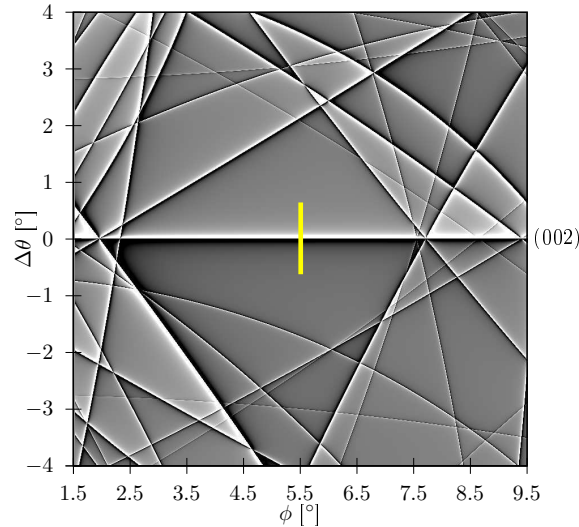


Abbildung 4.9: Simulation der Zink-K α -Fluoreszenz in der Nähe des ZnO (002) Bragg-Reflexes bei 9,1 keV. Der Nullpunkt der ϕ -Achse entspricht der $[2\bar{1}0]$ -Richtung. Das für die KXSW-Messung betrachtete $\Delta\theta$ -Intervall befindet sich bei $\phi = 5,5^\circ$ und ist durch ein gelbes Rechteck gekennzeichnet. Die Helligkeit ist proportional zur Intensität des Fluoreszenzsignals.

Siliziumdriftdetektor (der Firma Vortex) wurde seitlich, unter einem Ausfallswinkel von $26^\circ \pm 1^\circ$, zur Probenoberfläche angebracht. Eine typische Sekundärsignalkurve der Kupfer-K α -Fluoreszenz ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Bereits die Form der Fluoreszenzausbeutekurve weist darauf hin, dass sich die Kupfer-Atome (zum großen Teil) geordnet im ZnO-Kristall befinden und keine Cluster bilden. Würden sich die Kupfer-Atome beispielsweise auf der Sauerstoff-Position befinden, dann würde die Fluoreszenzausbeutekurve in die andere Richtung verlaufen, das heißt sie würde mit wachsendem $\Delta\theta$ zunächst zunehmen und nach Überqueren des Reflexes wieder abnehmen. Deshalb wird nun der Vermutung nachgegangen, dass die Kupfer-Atome im ZnO-Gitter die Position von Zink-Atomen einnehmen. Hierfür erhält man einen theoretischen Wert $\Upsilon_{c,theo} = 44,9468$.

Die Halbwertsbreite der gemessenen Reflektivitätskurve entspricht $0,0234^\circ$, ein perfekter Kristall würde eine Halbwertsbreite von etwa $0,0035^\circ$ aufweisen. Für die kinematische Auswertung der Messdaten wurden alle Messpunkte herangezogen, bei welchen die Reflektivität kleiner als 0,5% war (in der Abbildung gekennzeichnet durch grüne „+“-Symbole). Die Fluoreszenzausbeutekurve von Kupfer (unteres Bild) wurde auf den von der einlaufenden Welle erzeugten Anteil der Fluoreszenzausbeute normiert. Die χ^2 -Minimierung ergab für die Position der Kupfer-Atome $\Upsilon_c = 32,14 \pm 0,86$. Die Güte der Anpassung der KXSW-Theoriefunktion an die Messdaten entspricht $Q = 0,0068$. Das heißt, dass die Daten sehr gut durch die Theoriefunktion beschrieben

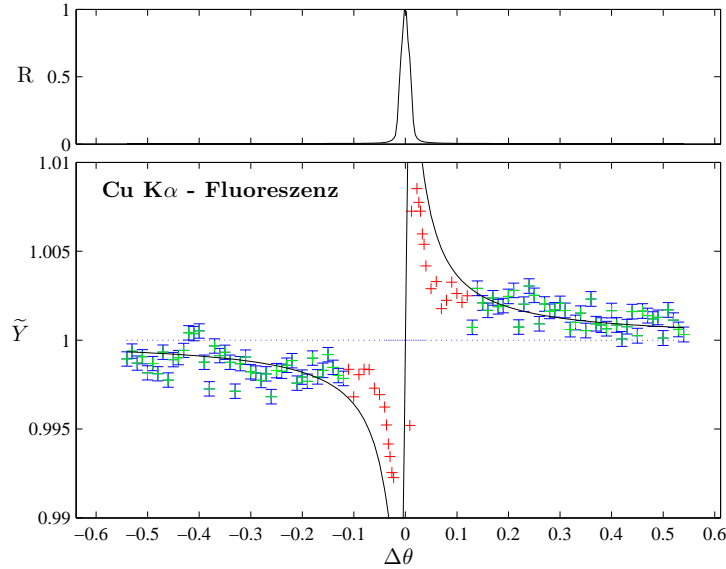


Abbildung 4.10: Kupfer-K α -Fluoreszenz für den (002) Bragg-Reflex bei einer Energie des einfallenden Strahls von 9,1 keV. Die obere Kurve zeigt die gemessene Reflektivitätskurve. Die untere Kurve zeigt die Kupfer K α -Fluoreszenzausbeute („+“-Symbole) und die theoretische Kurve (durchgezogene Linie); die grünen Datenpunkte wurden für die kinematische Datenauswertung herangezogen.

werden. Allerdings weicht der gemessene Wert für Υ_c deutlich vom theoretischen Wert ab. Geht man davon aus, dass die Kupfer-Atome nur Zink-Positionen im Kristallgitter besetzen, dann kann man aus $\Upsilon_c/\Upsilon_{c,theo}$ den Unordnungsparameter g berechnen. Für Kupfer erhält man dementsprechend einen Unordnungsparameter $g_{Cu} = 0,72 \pm 0,02$. Dies kann einerseits bedeuten, dass die Kupfer-Atome stark um die Zink-Position schwanken, die mittlere Auslenkung kann man berechnen als $\sqrt{\langle u_z^2 \rangle} = 0,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist deutlich größer als man für thermische Schwankungen erwarten würde und würde daher eher einem statischen Debye-Waller-Faktor entsprechen. Dies bedeutet, dass die Kupfer-Atome mit der Auslenkung $\sqrt{\langle u_z^2 \rangle}$ statistisch um die ideale Zink-Position verteilt sind. Mit „Emission-Channeling“ [64] wurden Werte von 0,35 - 0,5 \AA für die Auslenkung der Kupfer-Atome aus der Zink-Position gefunden, nachdem ein mit Kupfer dotierter ZnO-Einkristall bei 700 K getempert wurde [61]. Dieses Modell ist also realistisch.

Andererseits können die Ergebnisse der KXSW-Messungen auch bedeuten, dass zwar der größte Teil der Kupfer-Atome Zink-Positionen besetzt, aber ein kleiner Anteil ungeordnet im Kristall verteilt ist beziehungsweise kleine Cluster bildet. Dies wird von den in [65] gewonnenen Ergebnissen von EXAFS-Messungen gestützt. Aus dem Verhältnis von g_{Cu}/g_{Zn} kann man

den Anteil der Kupfer-Atome, die sich geordnet auf der idealen Zink-Position befinden, bestimmen. Aus dem Verhältnis $g_{Cu}/g_{Zn} = 0,75$ kann in diesem Fall geschlossen werden, dass mindestens 25% der Kupfer-Atome ungeordnet im Kristall verteilt sind.

Sowohl in [61] als auch in [65] wird gezeigt, dass sich die Position von Kupfer in einem ZnO-Kristall durch thermische Behandlung bei Temperaturen oberhalb von 700 K verändert. Während sich Kupfer bei niedrigen Temperaturen auf der idealen Zink-Position befindet, treten bei höheren Temperaturen deutliche Abweichungen hiervon auf. Eine KXSW-Referenzmessung am (002)-Reflex bei 9,7 keV an den Zink-Atomen ergab $\Upsilon_c = 38,38 \pm 1,3$, wobei der theoretische Wert gegeben ist durch $\Upsilon_{c,theo} = 39,9257$. Hieraus folgt ein Unordnungsparameter $g_{Zn} = 0,96 \pm 0,02$, der durch einen Debye-Waller-Faktor erklärt werden kann, und einer mittleren Auslenkung der Zink-Atome aus ihrer Ruhelage um $\sqrt{\langle u_z^2 \rangle} = 0,14 \pm 0,04 \text{ \AA}$ entspricht.

Kupfer-Atome im ZnO-Kristall sind hauptsächlich interessant für optische Eigenschaften von ZnO. Allerdings wurde sowohl bei der Dotierung von reinem ZnO mit Kupfer als auch bei der zusätzlichen Dotierung von Eisen-dotiertem ZnO mit Kupfer Raumtemperatur-Ferromagnetismus gefunden [61, 66]. Für die Herstellung von verdünnten magnetischen Halbleitern findet die Dotierung allerdings hauptsächlich mit magnetischen Materialien statt. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der KXSW-Messungen an Kobalt- und Mangan-dotierten ZnO-Einkristallen dargestellt.

4.2.2 Mangan beziehungsweise Kobalt dotiertes ZnO

Beide hier gezeigten Proben wurden von J. A. Dumont und M. C. Mugmaoderha von der Universität Namur präpariert. An dieser Stelle soll nur ein kurzer Überblick über die Herstellung der Proben gegeben werden. Genaueres dazu ist in den Veröffentlichungen [67, 68] zu finden.

Mangan dotiertes ZnO

Auf die atomar glatte, Sauerstoff-terminierte (00 $\bar{1}$) orientierte Oberfläche eines ZnO-Einkristalls wurde im Ultrahochvakuum (UHV) mittels Elektronenstrahlverdampfung eine 1 nm dicke Schicht hochreines Mangan aufgebracht. Anschließend wurde die Probe bei 630 K und bei 800 K jeweils 25 Minuten getempert. Beim ersten Schritt der thermischen Behandlung entsteht Manganoxid (MnO), das beim weiteren Tempern vermutlich Cluster bildet [69]. Im zweiten Schritt beginnt Mangan in den ZnO-Kristall zu diffundieren [70, 71]. Nach [69, 71] besetzen die Mangan-Atome Zink-Plätze im Kristallgitter. Es gibt Hinweise darauf, dass erst ab einer bestimmten Mangan-Menge eine sekundäre MnO-Phase entsteht, Mangan aber im Allgemeinen von Gebieten hoher Konzentration zu Regionen niedrigerer Konzentration diffundiert [71]. Bei der hier untersuchten Probe soll mit Hilfe

der KXSW-Methode bestimmt werden, wo sich die Mangan-Atome nach der thermischen Behandlung befinden. Zunächst wurde eine Referenzmessung am Zink-Untergitter durchgeführt. Hierfür wurde am Messplatz Römo I am HASYLAB eine KXSW-Messung am (002)-Reflex von Mn:ZnO bei einer Energie des einfallenden Röntgenstrahles von 9,7 keV durchgeführt. Eine Simulation des ausgewählten Messbereichs ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Der

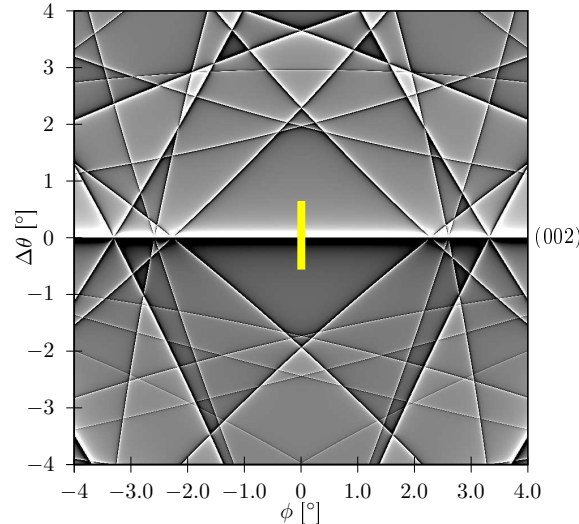


Abbildung 4.11: Simulation der Zink-K α -Fluoreszenz in der Nähe des ZnO (002) Bragg-Reflexes bei 9,7 keV. Der Nullpunkt der ϕ -Achse entspricht der $[2\bar{1}0]$ -Richtung. Das für die KXSW-Messung betrachtete $\Delta\theta$ -Intervall befindet sich bei $\phi = 0^\circ$ und ist durch ein gelbes Rechteck gekennzeichnet. Die Helligkeit ist proportional zur Intensität des Fluoreszenzsignals.

zur Messung der Fluoreszenz verwendete Siliziumdrift-detektor (der Firma Vortex) wurde streifend zur Probenoberfläche angebracht, mit einem Ausfallswinkel $\alpha = 5,1^\circ \pm 0,2^\circ$. Eine typische Fluoreszenzausbeutekurve ist in Abbildung 4.12 zu sehen. Die Halbwertsbreite der gemessenen Reflektivitätskurve entspricht $0,0125^\circ$, ein perfekter Kristall würde eine Halbwertsbreite von etwa $0,004^\circ$ aufweisen. In der in Abbildung 4.12 dargestellten Reflektivitätskurve sind mehrere sehr schmale Maxima zu erkennen. Dies bedeutet, dass sich mehrere nahezu perfekte Kristallite, im Strahlfleck befinden. Dies macht eine Auswertung mit der dynamischen Theorie unmöglich. Für die kinematische Auswertung der Daten wurden alle Messpunkte verwendet, bei welchen die Reflektivität kleiner als 2,9% war (in der Abbildung markiert durch grüne „+“-Symbole). Die Fluoreszenzausbeutekurve von Zink (unteres Bild) wurde auf den von der einlaufenden Welle erzeugten Anteil der Fluoreszenzausbeute normiert. Die χ^2 -Minimierung ergab für die Position der Zink-Atome $\Upsilon_c = 38,58 \pm 0,26$. Die Güte der Anpassung der KXSW-Theriefunktion an die Messdaten entspricht $Q = 0,0012$. Die Daten werden also sehr gut durch die Theriefunktion beschrieben. Den theoretischen Wert für Zink in einem idealen ZnO-Kristall kann man berechnen als $\Upsilon_{c,theo} = 39,9257$. Man erhält

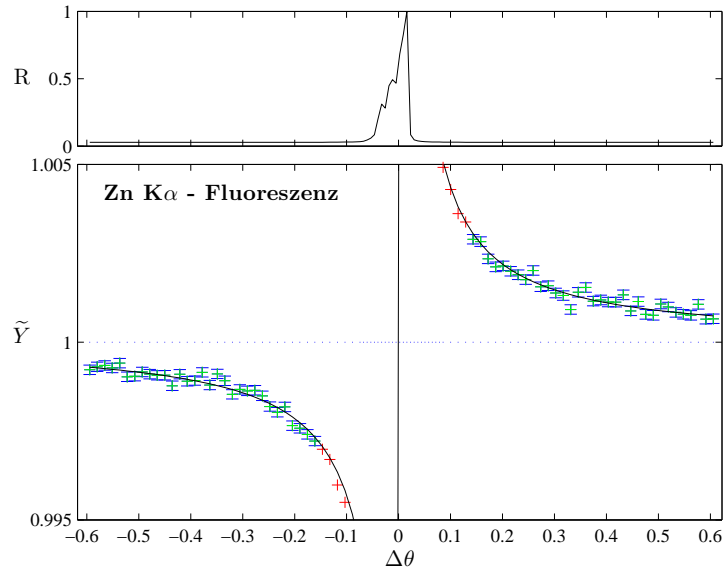


Abbildung 4.12: Zink-Fluoreszenz für den (002) Bragg-Reflex bei einer Energie des einfallenden Strahls von 9,7 keV. Die obere Kurve zeigt die gemessene Reflektivitätskurve. Die untere Kurve zeigt die Zink-K α -Fluoreszenzausbeute („+“-Symbole) und die theoretische Kurve (durchgezogene Linie); die grünen Datenpunkte wurden für die kinematische Datenauswertung herangezogen.

daraus einen Unordnungsparameter $g_{Zn} = 0,97 \pm 0,01$. Der Unordnungsparameter kann durch einen thermischen Debye-Waller-Faktor erklärt werden. Dies entspricht einer mittleren Auslenkung der Zink-Atome aus ihrer Ruhelage $\sqrt{\langle u_z^2 \rangle} = 0,13 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Im Anschluss wurde die Position der Mangan-Atome gemessen. Hierzu wurde, ebenfalls am Messplatz Römo I, eine KXSW-Messung am (002)-Reflex bei einer Energie des einfallenden Strahls von 8,65 keV durchgeführt. Die Energie wurde so ausgewählt, dass die Mangan-Atome angeregt werden, eine Übersättigung des Fluoreszenzdetektors durch die starken Zink-Linien vermieden und ein Messbereich gefunden wird, der nicht von benachbarten Reflexen beeinflusst wird. Eine Simulation für den ausgewählten Messbereich ist in Abbildung 4.13 zu sehen. Der Messaufbau der vorangegangenen Messung wurde beibehalten, so dass der Fluoreszenzdetektor unter demselben Winkel streifend auf die Probenoberfläche gerichtet ist. Eine typische Mangan-K α -Fluoreszenzausbeutekurve ist in Abbildung 4.14 zu sehen. Die Halbwertsbreite der gemessenen Reflektivitätskurve entspricht $0,0379^\circ$. Für die kinematische Auswertung der Daten wurden alle Messpunkte verwendet, bei welchen die Reflektivität kleiner als 3% war (in der Abbildung markiert durch grüne „+“-Symbole). Die Fluoreszenzausbeutekurve von Mangan (un-

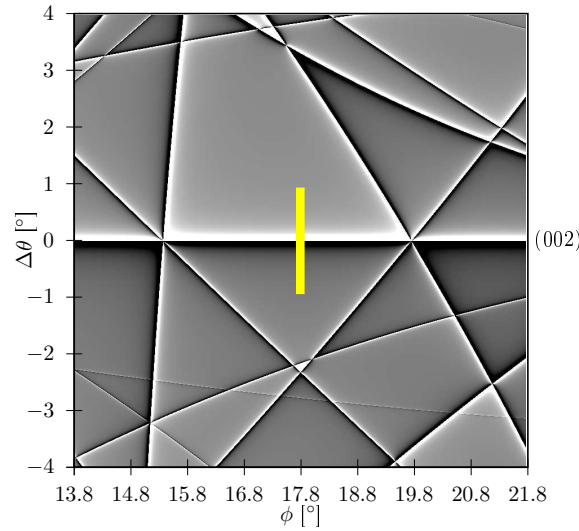


Abbildung 4.13: Simulation der Zink-K α -Fluoreszenz in der Nähe des ZnO (002) Bragg-Reflexes bei 8,65 keV. Der Nullpunkt der ϕ -Achse entspricht der $[2\bar{1}0]$ -Richtung. Das für die KXSW-Messung betrachtete $\Delta\theta$ -Intervall befindet sich bei $\phi = 17,8^\circ$ und ist durch ein gelbes Rechteck gekennzeichnet. Die Helligkeit ist proportional zur Intensität des Fluoreszenzsignals.

teres Bild) wurde auf den von der einlaufenden Welle erzeugten Anteil der Fluoreszenzausbeute normiert. Die χ^2 -Minimierung ergab für die Position der Mangan-Atome $\Upsilon_c = 27,6 \pm 0,9$. Die Güte der Anpassung der KXSW-Theriefunktion an die Messdaten entspricht $Q = 0,006$. Die Daten werden also sehr gut durch die Theriefunktion beschrieben. Die Form der Sekundärsignalkurve lässt vermuten, dass sich Mangan auf den Zink-Positionen im ZnO-Kristall befinden. Hierfür kann man für einen perfekten ZnO-Kristall den theoretischen Wert berechnen als $\Upsilon_{c,theo} = 46,0043$. Der gemessene Wert für Υ_c weicht jedoch deutlich vom theoretischen Wert ab. Das Verhältnis beider Werte ergibt sich zu $g_{Mn} = 0,6 \pm 0,02$. Diese große Abweichung könnte darauf beruhen, dass die Mangan-Atome statistisch mit einer Auslenkung von $\sqrt{\langle u_z^2 \rangle} = 0,51 \pm 0,02 \text{ \AA}$ um die Zink-Position schwanken. Dieser Wert ist sehr groß und ist deshalb wenig realistisch.

Die wahrscheinlichste Erklärung beruht darauf, dass sich die in den Kristall diffundierten Mangan-Atome auf Zink-Positionen befinden. Allerdings ist nicht die gesamte ursprünglich auf der Oberfläche deponierte Mangan-Menge in den Kristall diffundiert, sondern ein kleiner Teil hiervon ist als Mangan- oder Manganoxid-Inseln auf der Oberfläche geblieben. Diese Vermutung wird von [68, 71] gestützt. Das Verhältnis von $g_{Mn}/g_{Zn} = 0,62$ weist darauf hin, dass mindestens 38% der Mangan-Atome ungeordnet auf der Kristalloberfläche verteilt sind. Aufgrund des Einflusses der sekundären Phase von MnO-Clustern auf der Oberfläche auf das gemessene Sekundärsignal können Effekte der Diffusionstiefe vernachlässigt werden.

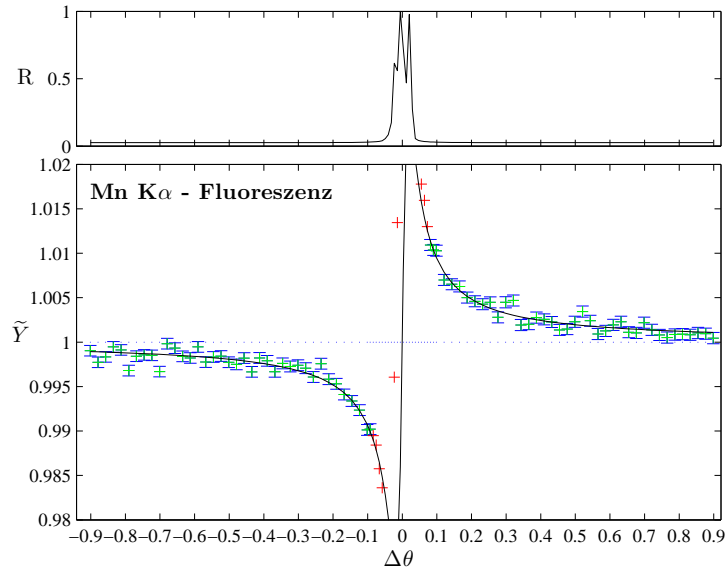


Abbildung 4.14: Mangan- $K\alpha$ -Fluoreszenz für den (002) Bragg-Reflex bei einer Energie des einfallenden Strahls von 8,65 keV. Die obere Kurve zeigt die gemessene Reflektivitätskurve. Die untere Kurve zeigt die Mangan- $K\alpha$ -Fluoreszenzausbeute („+“-Symbole) und die theoretische Kurve (durchgezogene Linie); die grünen Datenpunkte wurden für die kinematische Datenauswertung herangezogen.

Kobalt dotiertes ZnO

Auf die atomar glatte Sauerstoff-terminierte (00 $\bar{1}$) orientierte Oberfläche eines ZnO-Einkristalls wurde im UHV mittels Elektronenstrahlverdampfung eine 1 nm dicke Schicht hochreines Kobalt aufgebracht. Anschließend wurde die Probe in mehreren Temperatur-Schritten von 600 K bis 970 K jeweils 30 Minuten lang getempert. Zwischen 700 K und 850 K oxidiert Kobalt allmählich vollständig. Ab einer Temperatur von 850 K beginnt das Kobalt tiefer in den ZnO-Kristall zu diffundieren. Dabei ist es noch unklar, wo sich Kobalt nach der thermischen Behandlung befindet. Aus diesem Grund wurde die Co:ZnO-Probe mit der KXSW-Methode untersucht.

Die KXSW-Messung am (002)-Reflex bei einer Energie des einfallenden Strahls von 9,1 keV wurde am Messplatz ID32 an der ESRF durchgeführt. Die Energie wurde so ausgewählt, dass sowohl die Kobalt-Atome angeregt werden, als auch ein Messbereich gefunden wird, der nicht von benachbarten Reflexen beeinflusst wird. Eine Simulation für den ausgewählten Messbereich ist in Abbildung 4.9 zu sehen.

Der zur Messung der Fluoreszenz verwendete Siliziumdrift-detektor (der Firma Vortex) wurde annähernd senkrecht zur Probenoberfläche angebracht. In Abbildung 4.15 ist eine typische Sekundärsignalkurve dargestellt. Die

im Vergleich zu Abbildung 4.14 stärkere Streuung der Datenpunkte beruht auf der schlechteren Statistik dieser Messung. Die Halbwertsbreite der ge-

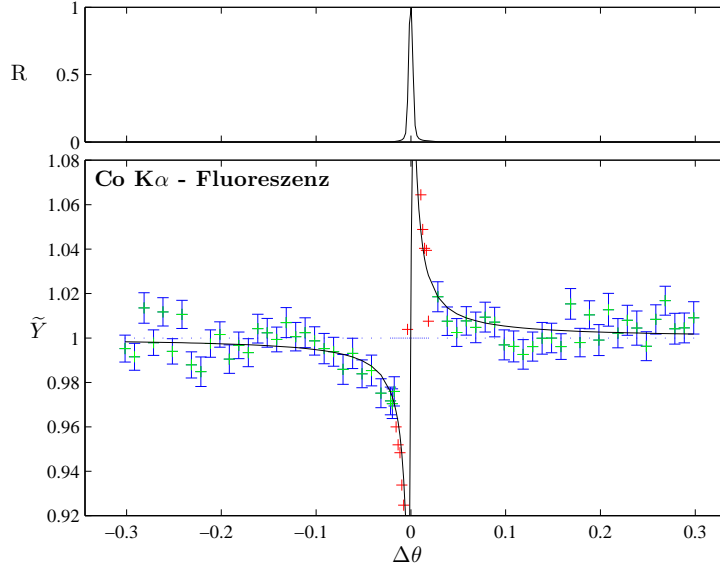


Abbildung 4.15: Kobalt-Fluoreszenz für den (002) Bragg-Reflex bei einer Energie des einfallenden Strahls von 9,1 keV. Die obere Kurve zeigt die gemessene Reflektivitätskurve. Die untere Kurve zeigt die Kobalt-K α -Fluoreszenzausbeute („+“-Symbole) und die theoretische Kurve (durchgezogene Linie); die grünen Datenpunkte wurden für die kinematische Datenauswertung herangezogen.

messenen Reflektivitätskurve entspricht $0,0047^\circ$. Für die kinematische Auswertung der Messdaten wurden alle Messpunkte herangezogen, bei welchen die Reflektivität kleiner als 0,25% war (in der Abbildung gekennzeichnet durch grüne „+“-Symbole). Die Fluoreszenzausbeutekurve von Kobalt (unteres Bild) wurde auf den von der einlaufenden Welle erzeugten Anteil der Fluoreszenzausbeute normiert. Die χ^2 -Minimierung ergab für die Position der Kobalt-Atome $\Upsilon_c = 42,1 \pm 2,8$. Die Güte der Anpassung der KXSW-Theoriefunktion an die Messdaten entspricht $Q = 0,0529$. Die Daten werden also gut durch die Theoriefunktion beschrieben. Nach [53, 55, 63, 72] befinden sich die Kobalt-Atome auf den Zink-Positionen im ZnO-Kristall. Hierfür kann man für einen perfekten ZnO-Kristall den theoretischen Wert bestimmen als $\Upsilon_{c,theo} = 44,9468$. Das Verhältnis von gemessenen zu theoretischen Wert ist gegeben durch $\Upsilon_c / \Upsilon_{c,theo} = 0,94 \pm 0,06$. Dieser Unordnungsparameter kann, wenn man für Kobalt ein Einpositionsmodell annimmt, mit einem Debye-Waller-Faktor erklärt werden. Daraus kann die mittlere Auslenkung $\sqrt{\langle u_z^2 \rangle} = 0,18 \pm 0,08$ Å, der Kobalt-Atome von der Zink-Position bestimmt werden. Damit kann ausgeschlossen werden, dass sich die Kobalt-Atome auf Sauerstoff-

Positionen befinden.

Eine Referenzmessung am Zink-Untergitter bei 9,7 keV ergab einen Wert von $\Upsilon_c = 40,04 \pm 0,62$, und zeigt eine sehr gut Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert $\Upsilon_{c,theo} = 39,9257$. Das Verhältnis beider Werte ergibt $g_{Zn} = 1,0 \pm 0,02$. Daraus kann man folgern, dass bei der Messung der Kobalt-Position die kleine Abweichung des gemessenen vom theoretischen Wert als eine lokale atomare Unordnung betrachtet werden kann. Die gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment weist auch darauf hin, dass das auf der ZnO-Oberfläche deponierte Kobalt vollständig in die Probe diffundiert ist.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass ZnO-Kristalle recht gut das Modell des idealen Mosaikkristalls beschreiben. Der Kristall ist also aus vielen nahezu perfekten Kristalliten aufgebaut, die leicht gegeneinander verschoben und verkippt sind. Besonders gut kann man dies an den Reflektivitätskurven der Mangan dotierten ZnO-Kristalle, siehe Abbildungen 4.12 und 4.14, erkennen. Die Ergebnisse der KXSW-Messungen am Zink-Untergitter zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie.

Weiterhin wurde in diesem Kapitel dargelegt, dass sowohl Kupfer-Atome, die bei der Kristallzüchtung in den ZnO-Einkristall gelangen, als auch die durch thermische Diffusion von einer dünnen Oberflächenschicht in den ZnO-Kristall eingedrungene Mangan- und Kobalt-Atome Zink-Positionen im Kristallgitter besetzen. Hierbei zeigen sowohl die Kupfer-Atome als auch die Mangan-Atome eine relativ große Abweichung vom theoretischen Wert, was sich entweder durch teilweise ungeordnet im Kristall verteilte Atome oder durch eine große thermische Schwankung um die Zink-Position erklären lässt.

4.3 KXSW unter streifendem Einfall

Gerade die Ergebnisse des mittels thermischer Diffusion mit Mangan dotierten ZnO-Kristalls, die in Kapitel 4.2.2 beschrieben wurden, zeigen, dass eine genaue Untersuchung der Oberflächenschicht erforderlich ist, um detailliertere Aussagen über die Verteilung der Dotieratome treffen zu können, was mit Hilfe von KXSW in streifender Beugungsgeometrie erreicht werden kann.

Zur Untersuchung der Oberflächenschicht von perfekten Kristallen wurde die klassische Methode der stehenden Röntgenwellen erfolgreich in streifender Beugungsgeometrie angewendet [73, 74]. Zur Untersuchung von nicht perfekten Kristallen wurden im Rahmen dieser Arbeit erste Testexperimente mit kinematischen stehenden Röntgenwellen unter streifenden Beugungsbedingungen durchgeführt. Eine schematische Darstellung der Messgeometrie für KXSW-Experimente unter streifendem Einfall ist in Abbildung 3.2 in Kapitel 3.1 zu finden. Unter diesen Bedingungen kann die Komponente der Atomposition gemessen werden, die parallel zur Oberfläche liegt. Des Wei-

teren kann eine Tiefenauflösung erreicht werden, indem der Einfallswinkel α variiert und damit die Eindringtiefe des einfallenden Röntgenstrahls verändert wird [75, 76]. Als Probe wurde ein (001)-orientierter TiO_2 -Einkristall mit Rutil-Struktur mit einer Mosaizität von zirka $0,01^\circ$ verwendet.

Wie ZnO ist auch TiO_2 ein Halbleiter mit großer Bandlücke $E_g = 3,03 \text{ eV}$ bei 0 K [6, 77]. Bei Dotierung mit Kobalt weist TiO_2 Raumtemperaturferromagnetismus auf [78, 79]. Im Gegensatz zu ZnO sind die Ergebnisse der Dotierung von TiO_2 mit Übergangsmetallen reproduzierbar und die ferromagnetischen Eigenschaften variieren systematisch mit den Probenparametern [79]. Es ist bekannt, dass TiO_2 in drei verschiedenen Kristallstrukturen auftritt. Bei diesen Strukturen handelt es sich um den orthorhombischen Brookit, den tetragonalen Anatas und um Rutil [77, 80]. Letzterer wird in dieser Arbeit untersucht. Die zugehörigen Raumgruppen und Gitterkonstanten sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Rutil ist die thermodynamisch stabilste Konfiguration

Struktur	Raumgruppe	Gitterkonstanten
Brookit	Pcab	$a = 9,16 \text{ \AA}$, $b = 5,43 \text{ \AA}$, $c = 5,13 \text{ \AA}$
Anatas	I4 ₁ /amd	$a = b = 3,7842 \text{ \AA}$, $c = 9,5145 \text{ \AA}$
Rutil	P4 ₂ /mm	$a = b = 4,59373 \text{ \AA}$, $c = 2,95812 \text{ \AA}$

Tabelle 4.3: Die drei Kristallstrukturen von TiO_2 , [77, 80].

und kristallisiert in einer tetragonalen Kristallstruktur mit der Raumgruppe P4₂/mm, wie in Abbildung 4.16 dargestellt ist. Die KXSW-Messungen am

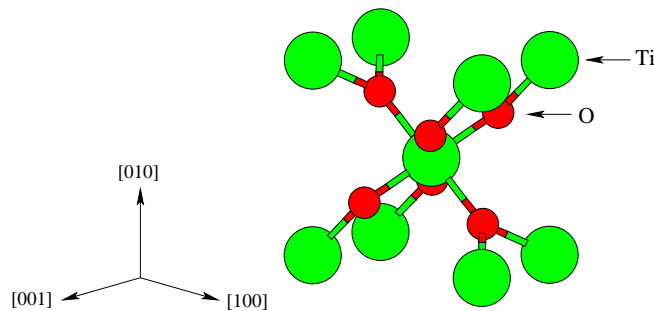


Abbildung 4.16: TiO_2 kristallisiert in einer tetragonalen Kristallstruktur mit der Raumgruppe P4₂/mm.

(110)-Reflex von Rutil wurden für verschiedene Einfallswinkel α bei einer Energie des einfallenden Röntgenstrahles von 8,9 keV am Messplatz Römo I am HASYLAB durchgeführt. Die Titan-K α -Fluoreszenz wurde mit einem Siliziumdrift-detektor (der Firma Vortex) gemessen und die Intensität des einfallenden Röntgenstrahls wurde mit einer Ionisationskammer aufgezeichnet. Dieses Monitorsignal wurde zur Normierung des Fluoreszenzsignals verwendet. In Abbildung 4.17 ist die Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von

der Rotation θ um die Oberflächennormale für verschiedene Einfallswinkel α gezeigt. Die Energie des einfallenden Strahls von 8,9 keV wurde sorgfältig

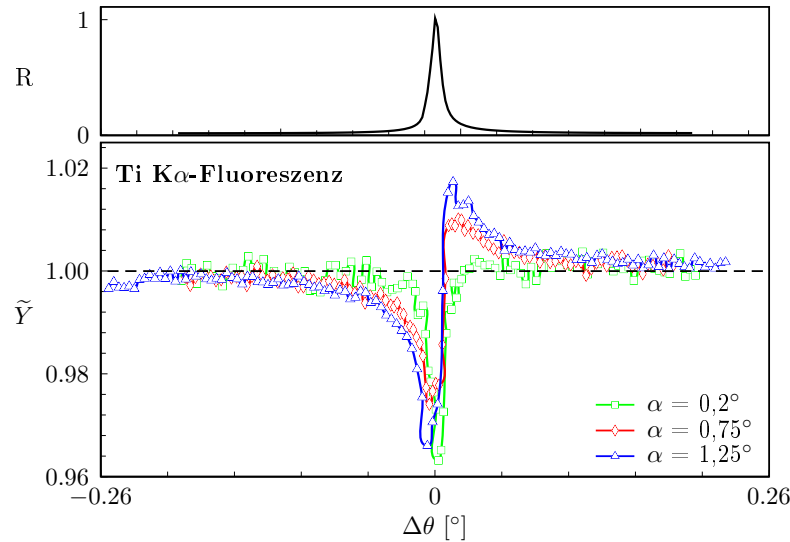


Abbildung 4.17: Titan- $K\alpha$ -Fluoreszenz für den (110) Bragg-Reflex von TiO_2 bei 8,9 keV. Die obere Kurve zeigt die gemessene Reflektivitätskurve. Die untere Kurve zeigt für verschiedene Einfallswinkel α die normierte Titan- $K\alpha$ -Fluoreszenzausbeute \tilde{Y} . Der kritische Winkel α_c beträgt $0,266^\circ$.

ausgewählt, so dass Mehrstrahlfälle für einen großen Bereich des Einfallswinkels α um den kritischen Winkel $\alpha_c = 0,266^\circ$ von Rutil bei dieser Energie vermieden werden konnten. Für Einfallswinkel α , die kleiner sind als der kritische Winkel α_c , ist die Intensität der Sekundärstrahlung sehr schwach und es kann in Abhängigkeit von θ fast keine Variation in der Fluoreszenzausbeute beobachtet werden. Es kann nur ein kleiner Abfall beim Bragg-Winkel beobachtet werden. Wird der Einfallswinkel auf einen Winkel, der größer ist als der kritische Winkel, vergrößert, so nimmt auch die Eindringtiefe zu und es wird somit ein größeres Probenvolumen ausgeleuchtet. Deshalb kann ein stärkeres Fluoreszenzsignal beobachtet werden und zusätzlich kann eine stärkere Variation des Sekundärsignals beobachtet werden. Dies ist direkt gekoppelt an die Qualität des Kristallgitters in unterschiedlichen Tiefen des Kristalls. Bei Rutil handelt es sich um eine bekannte Struktur, wobei die Titan-Atome die kohärente Position $\Phi_c = 1$ besitzen. Deshalb ist bei großen Abweichungen von der Bragg-Bedingung die Amplitude des Sekundärsignals direkt proportional zur kohärenten Fraktion f_c der Titan-Atome. Die kohärente Fraktion ist ein Maß für die Qualität des Gitters. Die Abhängigkeit der kohärenten Fraktion von α bedeutet, dass die oberflächennahen Regionen, die bei kleinen Winkeln untersucht werden, weniger perfekt sind als das Volumen der Probe.

Erste Testexperimente mit Rutil haben gezeigt, dass KXSW für die Unter-

suchung von nicht perfekten Kristallen unter streifendem Einfall (*englisch*: „grazing incidence kinematical X-ray standing waves“, GI-KXSW) angewendet werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass, wie erwartet, die Kristallqualität der obersten Schicht eines polierten Rutil Einkristalls schlechter, d.h. weniger perfekt, ist als in den tieferliegenden Schichten des Kristalls. Der Mangel an Kontrast (zwischen den Flanken der Fluoreszenzkurve) bei kleinen Einfallswinkeln kann einer amorphen Schicht auf der Probenoberfläche zugeschrieben werden, die während der Politur ihre kristalline Struktur verloren hat.

Für dotierte Kristalle kann die variable Eindringtiefe verwendet werden, um eine Tiefenauflösung der Position des Dotieratoms zu erhalten. Eine weitere Anwendung von GI-KXSW ist die Untersuchung von epitaktisch gewachsenen dünnen Filmen.

4.4 KXSW in Laue-Geometrie an TiO_2

Die Laue-Beugungsgeometrie wird auch als Transmissions-Geometrie bezeichnet. Im Gegensatz zur Bragg-Geometrie erscheinen einfallender und reflektierter Röntgenstrahl an gegenüberliegenden Kristalloberflächen. Außerdem befinden sich im Kristall zwei stehende Wellenfelder. Das Wellenfeld, dessen Maxima auf den Gitterebenen liegen, wird anomal stark absorbiert. Das Feld dessen Minima sich auf den Gitterebenen befinden, wird wiederum anomal transmittiert [81]. Fährt man den Kristall durch die Reflexionsbedingung, so verändert sich die Intensität dieser Felder, nicht jedoch ihre Phase. Ebenso bleibt die Position der Maxima und Minima der Wellenfelder unverändert. Mit Hilfe der Laue-Geometrie kann die Position von Atomen, die im Volumen eines Kristalls verteilt sind, untersucht werden. Röntgenbeugung in Bragg-Geometrie erlaubt im Wesentlichen nur eine Untersuchung der Oberflächenregion eines Kristalls, die bei schwacher Beugung in etwa einer Schichtdicke der Absorptionslänge entspricht. Im Laue-Fall können einfach verschiedene Reflexionen, einschließlich asymmetrischer Reflexe, genutzt werden, um Atompositionen in verschiedenen kristallografischen Richtungen zu untersuchen [26]. Die Methode der stehenden Röntgenwellen wurde erfolgreich in Laue-Geometrie durchgeführt [26, 82, 83]. Zur Untersuchung von nicht perfekten Kristallen wurden im Rahmen dieser Arbeit erste Testexperimente mit kinematischen stehenden Röntgenwellen in Transmissions-Geometrie durchgeführt. Als Probe wurde ein TiO_2 -Einkristall mit Rutil-Struktur verwendet.

Die KXSW-Messung in Laue-Geometrie wurde an einem (110)-orientierten Rutil-Einkristall am Messplatz Römo I durchgeführt. Der Kristall hatte eine Dicke von $100\ \mu\text{m}$ und war beidseitig poliert. Nach Angaben des Herstellers weist der Kristall eine Mosaizität von zirka $0,002^\circ$ auf. Es wurde der $(1\bar{1}0)$ -Reflex bei einer Energie von $8,9\ \text{keV}$ untersucht. Der transmittierte

und der reflektierte Röntgenstrahl wurden mit PN-Dioden aufgezeichnet. Die Titan-K α -Fluoreszenz wurde vor der Probe mit einem Siliziumdriftdetektor der Firma Röntec und gleichzeitig auch an der Probenrückseite mit einem Siliziumdriftdetektor der Firma Vortex gemessen. Beide Detektoren sind streifend auf die Probe gerichtet, wobei der Ausfallswinkel an der Probenvorderseite $\alpha_{\text{Röntec}} = 6^\circ \pm 1^\circ$ und der Winkel hinter der Probe $\alpha_{\text{Vortex}} = 13^\circ \pm 1^\circ$ beträgt. Typische Titan-K α -Fluoreszenzausbeutekurven von der Probenvorderseite und der Probenrückseite sind in Abbildung 4.18 beziehungsweise Abbildung 4.19 zu sehen. Die Halbwertsbreite der gemessenen

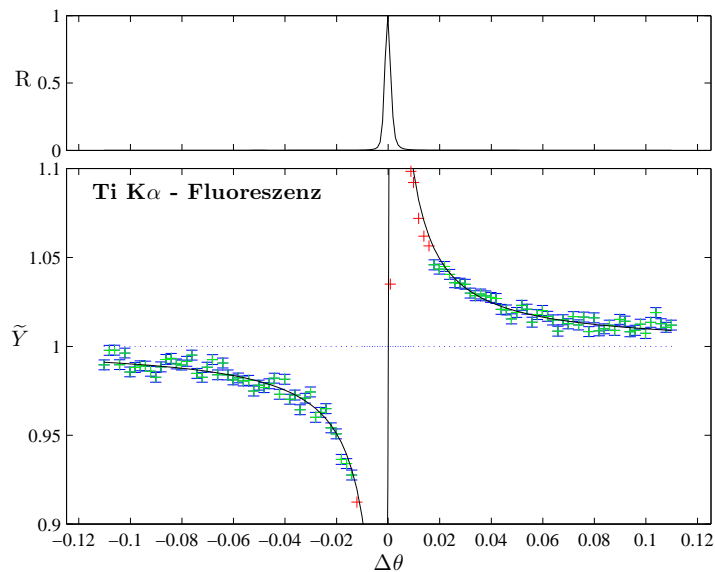


Abbildung 4.18: Titan-Fluoreszenzausbeute für den (1 $\bar{1}$ 0) Bragg-Reflex von Rutil bei einer Energie des einfallenden Strahls von 8,9 keV, wobei die Fluoreszenz vor der Probe gemessen wurde. Die obere Kurve zeigt die gemessene Reflektivitätskurve. Die untere Kurve zeigt die Titan-K α -Fluoreszenzausbeute („+“-Symbole) und die theoretische Kurve (durchgezogene Linie); die grünen Datenpunkte wurden für die kinematische Datenauswertung herangezogen.

Reflektivitätskurve beträgt $0,0027^\circ$, ein perfekter Kristall sollte eine Halbwertsbreite von $0,0007^\circ$ aufweisen. Für die kinematische Datenauswertung wurden alle Messpunkte herangezogen, deren Reflektivität kleiner als 0,2% war (in der Abbildung markiert durch grüne „+“-Symbole). Die Fluoreszenzausbeutekurve von Titan wurde auf den von der einlaufenden Welle erzeugten Anteil der Fluoreszenzausbeute normiert. Die χ^2 -Minimierung ergab für die Position der Titan-Atome $\Upsilon_c = 38,47 \pm 0,78$. Die Güte der Anpassung der KXSW-Theriefunktion an die Messdaten entspricht $Q = 0,0382$. Die Daten werden also sehr gut durch die Theriefunktion beschrieben. Auch stimmt

der gemessene Wert für Υ_c sehr gut mit dem theoretischen Wert $\Upsilon_{c,theo} = 38,6247$ überein. Aus dem Verhältnis $\Upsilon_c/\Upsilon_{c,theo}$ erhält man den Unordnungsparameter $g = 0,996 \pm 0,02$.

In Abbildung 4.19 ist die Intensität des gebeugten Strahls (grüne Kurve), die Intensität des vorwärts gebeugten Strahls (blaue Kurve), sowie die auf der Probenrückseite gemessene Titan- $K\alpha$ -Fluoreszenz (schwarze Kurve) dargestellt. Das Bild im Bild zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des Winkelbe-

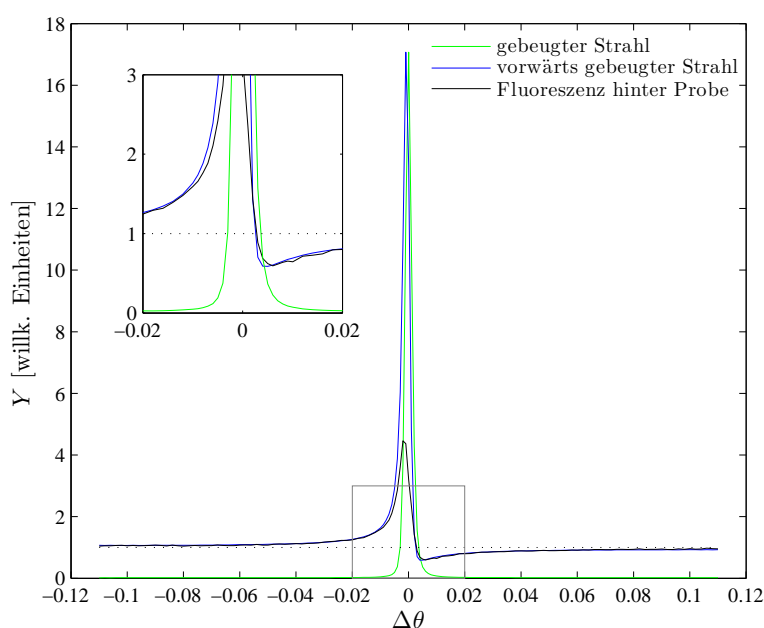


Abbildung 4.19: Titan-Fluoreszenzausbeute für den $(1\bar{1}0)$ Bragg-Reflex von Rutil bei einer Energie des einfallenden Strahls von 8,9 keV. Die grüne Kurve zeigt die gemessene Intensität des gebeugten Strahls. Die blaue Kurve stellt die Intensität des vorwärts gebeugten Strahls dar. Die schwarze Kurve beschreibt die Titan- $K\alpha$ -Fluoreszenzausbeute, die hinter der Probe gemessen wurde.

reichs von $\pm 0,02^\circ$ um den Bragg-Winkel. Hier kann man deutlich sehen, dass die Fluoreszenzkurve nur im Zentrum der Kurve von der Intensitätskurve des vorwärts gebeugten Strahls abweicht. Die gemessene Titan- $K\alpha$ -Fluoreszenzausbeutekurve stimmt sehr gut mit der theoretisch berechneten Kurve, siehe Abbildung 2.7 in Abschnitt 2.8 überein. Das im Zentrum der, mit ebenen Wellen berechneten, theoretischen Kurve sichtbare schmale Minimum kann im Experiment aufgrund der Strahldivergenz, endlicher Winkel- und Energieauflösung, sowie aufgrund der Mosaizität der Probe nicht aufgelöst werden. Eine genaue Auswertung dieser Fluoreszenzausbeutekurve,

die an der Rückseite des Rutil-Kristalls gemessen wurde, würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit überschreiten. Deshalb soll an dieser Stelle nur eine kurze Beschreibung und Erklärung der Kurve erfolgen. Multipliziert man den Absorptionskoeffizienten der einfallenden Strahlung mit der Probendicke d , so erhält man in diesem Fall einen Wert von 3,96, was nach der Einteilung von [24] zwischen einem dicken ($\mu_0 \cdot d > 10$) und einem dünnen Kristall ($\mu_0 \cdot d \ll 1$) liegt. Dies spiegelt auch die Fluoreszenzausbeutekurve wider. Im Vergleich zur Fluoreszenzausbeutekurve an der Probenvorderseite, siehe Abbildung 4.18, hat sich das Messsignal umgekehrt, das heißt bei negativen $\Delta\theta$ steigt es zur Bragg-Bedingung hin an und fällt bei positiven $\Delta\theta$ wieder ab. Dies ist auf winkelabhängige Absorptionseffekte zurückzuführen. Nach Abschnitt 2.8 ist bei Dicken d_B bei welchen $\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1-M} = \frac{\mu_0}{\gamma_0} \frac{\Upsilon_\mu d_B}{1 - e^{-\frac{\mu_0}{\gamma_0}(1-M)d_B}}$ gilt, keine stehende Welle zu sehen. Für $M > 1$ ist $d_B \approx \frac{\gamma_0}{\mu_0} \left(\frac{\Upsilon_c}{\Upsilon_\mu} - \frac{1}{1-M} \right)$. Für den vorliegenden Fall ergibt sich $d_B = 32,77 \mu\text{m}$. Bei Kristalldicken $d > d_B$ überwiegen winkelabhängige Absorptionseffekte. Bei $d \gg d_B$ hängt das gemessene Signal nur noch von Υ_μ ab, und Υ_c kann nicht mehr aus den Messdaten bestimmt werden. In dem hier vorliegenden Fall ist $d \approx 3 \cdot d_B$. In diesem Fall könnte Υ_c zwar noch bestimmt werden, dazu ist aber eine genaue Kenntnis von Υ_μ und d notwendig.

Die in Abschnitt 2.8 vorhergesagten Pendellösungssoszillationen werden, wie erwartet, in der gemessenen Fluoreszenzausbeutekurve nicht beobachtet. Diese Oszillationen haben bei der Kristalldicke von $100 \mu\text{m}$ eine Periode von kleiner als $3 \cdot 10^{-4}^\circ$. Diese kann aufgrund der Strahldivergenz und der Genauigkeit des Diffraktometers am Messplatz Römo I nicht aufgelöst werden. In diesem Abschnitt konnte die in Kapitel 2.8 hergeleitete Theorie für KXSW in Laue-Geometrie bestätigt werden. Die Fluoreszenzausbeute, die auf der Vorderseite der Probe gemessen wurde, konnte mit Hilfe von Gleichung 2.90 quantitativ ausgewertet werden. Hierbei konnten aufgrund der Kristalldicke $d \approx 4 \cdot z_{\text{eff}}$ mit der effektive Dicke $z_{\text{eff}} \approx 26 \mu\text{m}$ die zusätzlichen Absorptionsterme vernachlässigt werden. Die Fluoreszenzausbeutekurve, die an der Kristallrückseite gemessen wurde, zeigt qualitativ die Effekte, wie sie in Abschnitt 2.8 vorhergesagt wurden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Weiterentwicklung der Methode der kinematischen stehenden Röntgenwellen und deren Verwendung an technologisch relevanten Materialien.

Bei der Methode der *kinematischen stehenden Röntgenwellen* (KXSW) wird der Winkelbereich fernab der Bragg-Bedingung für die Strukturuntersuchung nicht perfekter Kristalle genutzt. Obwohl bei großen Abweichungen von der Bragg-Bedingung die Reflektivität sehr klein ist, entsteht durch die Interferenz des reflektierten Strahls mit dem einfallenden Strahl dennoch eine periodische Feldverteilung, die mit der kinematischen Theorie beschrieben werden kann.

Mit Hilfe dieses kinematischen stehenden Röntgenwellenfeldes kann die Position eines Atoms in einem Kristall ermittelt werden. Allerdings wird dies stark durch Beiträge zur Fluoreszenz, die nicht auf dem Wellenfeld des untersuchten Bragg-Reflexes beruhen, beeinträchtigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der durch die Ausläufer der benachbarten Reflexe verursachte Untergrund einer Messung erstmals theoretisch berechnet und in die Datenauswertung integriert. Damit konnten genauere Ergebnisse als bisher erzielt werden.

Weiterhin wurde erstmals gezeigt, dass die Unordnung eines nicht perfekten Kristalls den Absorptionskoeffizienten $\mu(\theta)$ beeinflusst und deshalb nicht vernachlässigt werden kann. Zusätzlich wirkt sich der Fehlschnitt eines Kristalls auf das Absorptionsverhalten des Kristalls und somit auch auf das gemessene Fluoreszenzsignal aus. Deshalb muss auch der Fehlschnitt in der Datenauswertung berücksichtigt werden. Die Fehlschnittwinkel werden experimentell ermittelt.

Es wurde ebenfalls der Einfluss sekundärer Anregung auf die Fluoreszenzausbeute untersucht. Bei der KXSW-Messung an LaSrMnO_4 liegt der Effekt der sekundären Anregung von Lanthan durch Mangan im Vergleich zur primären Anregung im Promille-Bereich. Deshalb konnte die sekundäre Anregung bei der Datenauswertung vernachlässigt werden.

Bei der Auswertung der Messdaten wird normalerweise der dimensionslose Parameter Υ_c ermittelt und daraus die Position der Atome relativ zu den Gitterebenen bestimmt. Dies ist jedoch nur möglich, wenn die Konzentration der Dotieratome so niedrig ist, dass der Strukturfaktor des Wirtsgitters

dadurch nicht beeinflusst wird.

Diese Bedingung war für die Untersuchung der dotierten ZnO-Kristalle erfüllt. Die Dotierung des Kristalls mit Mangan beziehungsweise Kobalt erfolgte mittels thermischer Diffusion von der Oberfläche. Die Messungen an dotierten Proben lassen erkennen, dass die Dotieratome, Mangan und Kobalt, die Position von Zink im ZnO-Kristallgitter einnehmen. Während das auf der Oberfläche deponierte Kobalt im Laufe der thermischen Behandlung vollständig in den Kristall diffundiert ist, bleibt im Falle der Mangan-Dotierung ein kleiner Anteil einer sekundären Phase von Mangan beziehungsweise Manganoxid auf der Oberfläche zurück. Außerdem zeigen die Ergebnisse der KXSW-Messungen, dass die ZnO-Proben dem Modell eines idealen Mosaikkristalls entsprechen und damit sehr gut dafür geeignet sind, um die KXSW-Methode an „echten“ Proben zu bestätigen. Hierbei zeigten die KXSW-Referenzmessungen an Zink eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie.

Gerade die Ergebnisse des mittels thermischer Diffusion mit Mangan dotierten ZnO-Kristalls werfen die Frage nach der Tiefenverteilung der Dotieratome auf. Eine Tiefenauflösung der Dotieratome in der Oberflächenschicht kann für nicht perfekte Wirtskristalle mit Hilfe von kinematischen stehenden Röntgenwellen unter streifendem Einfall erreicht werden. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit erste Testmessungen an Rutil durchgeführt, die eine deutliche Einfallswinkel-abhängige Tiefenauflösung zeigen.

Ist das untersuchte Atom ein Bestandteil des Wirtsgitters, dann wird bei der Auswertung anstelle von Υ_c direkt die Atomposition bestimmt. Aufgrund der Variation der Atomposition verändert sich der Strukturfaktor des Kristalls. Dies hat zur Folge, dass auch die Υ_c -Werte für die anderen Atome des Kristalls modifiziert werden. Deshalb müssen die Fluoreszenzausbeutekurven aller untersuchten Atome simultan angepasst werden. Dies wurde bei der Auswertung der an LaSrMnO_4 gemessenen KXSW-Daten zum ersten Mal, erfolgreich durchgeführt.

Es konnte gezeigt werden, dass Lanthan und Strontium, wie vermutet, entlang der [001]-Richtung aus ihrer theoretischen Position ausgelenkt sind. Der Abstand zwischen Mangan und Lanthan ist um $0,08 \text{ \AA}$ größer als der mittels kristallografischer Methoden bestimmte Wert. Um den Schwerpunkt auf der mittleren Position von Lanthan und Strontium zu erhalten, muss der Abstand zwischen Mangan und Strontium hingegen um $0,12 \text{ \AA}$ kürzer sein als vorhergesagt. Zusätzlich konnte eine Verkippung der Sauerstoff-Oktaeder bestätigt werden und die [100]-Achse als bevorzugte Rotationsachse dieser Verkippung festgelegt werden.

KXSW-Messungen in Bragg-Geometrie erlauben im Wesentlichen nur eine Untersuchung der Oberflächenregion eines Kristalls. Für die Untersuchung der Position von Atomen im Volumen eines Kristalls ist die Laue-Geometrie, auch bezeichnet als Transmissions-Geometrie, sehr gut geeignet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Theorie für KXSW in Laue-Geometrie hergeleitet,

welche durch Experimente an Rutil bestätigt werden konnte.

Mit dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Methode der kinematischen stehenden Röntgenwellen sehr gut auf „echte“ Probensysteme angewendet werden kann. Dabei ist es wichtig, dass die Bedingungen unter denen die Messung durchgeführt wird, wie beispielsweise die Orientierung der Probe, der Fehlschnitt eines Kristalls und Position des Fluoreszenzdetektors, sehr genau bekannt sind. Nur dadurch können die Effekte, die eine Messung beeinflussen, bei der Auswertung korrekt berücksichtigt werden.

Die Möglichkeit die Fluoreszenzausbeutekurven mehrerer Elemente eines Kristalls gleichzeitig auszuwerten, erlaubt es auf ein Mal die Position verschiedener Atome zu bestimmen, auch wenn diese Positionen voneinander abhängig sind. Ein weiterer Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, dass experimentelle Parameter, die für den gesamten Kristall gültig sind, nicht für jedes der Atome einzeln angepasst werden müssen. Dadurch wird die Genauigkeit der Auswertung deutlich verbessert.

Die ersten Messungen von KXSW in Laue-Geometrie liefern vielversprechende Ergebnisse. Die Fluoreszenzausbeutekurve, die an der Rückseite der Probe gemessen wurde, zeigt qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie, was auch die Möglichkeit einer quantitativen Auswertung realistisch erscheinen lässt. Dadurch ist es möglich die Verteilung von Dotieratomen im Volumen von nicht perfekten Kristallen zu untersuchen.

5.2 Wichtigste Entwicklungen im Überblick

- Berücksichtigung des Einflusses von schwachen Mehrstrahlfällen in der kinematischen Näherung
- Simultane Auswertung von KXSW-Daten mehrerer Elemente und mehrerer Reflexe
- Theoretische Beschreibung des Einflusses der Mosaizität auf die Absorption von Röntgenstrahlung im Kristall und Berücksichtigung bei der Datenauswertung
- Berücksichtigung des Fehlschnitts eines Kristalls
- Berücksichtigung der sekundären Anregung
- Herleitung einer Theorie für KXSW in Laue-Geometrie und Bestätigung durch Experimente an Rutil
- Erste GI-KXSW Messungen an Rutil liefern vielversprechende Ergebnisse
- KXSW-Messungen an LaSrMnO_4 ergaben:
 1. Auslenkung der Lanthan- und Strontium-Atome aus der mittels kristallografischer Methoden bestimmten mittleren Position

2. Bestätigung einer Verkippung der Sauerstoffoktaeder mit der [100]-Achse als bevorzugte Rotationsachse der Verkippung
- KXSW-Messungen an ZnO, welches durch thermische Diffusion von der Oberfläche mit Mangan beziehungsweise Kobalt dotiert wurde. Es wurde gezeigt, dass Mangan und Kobalt die Position von Zn im ZnO-Kristall einnehmen.

Anhang A

Absorptionskoeffizient für einen Kristall mit Fehlschnitt nach dynamischer Theorie

A.1 Definition der Winkel und Vektoren

Der Fehlschnitt einer Probe kann so definiert werden, dass er durch zwei zueinander senkrechten Ebenen, die gegen die Streuebene verkippt sind, beschrieben werden kann. Hierbei ist eine Ebene entlang der Gitterebene und die andere senkrecht dazu verkippt, wie es in Abbildung A.1 dargestellt ist.

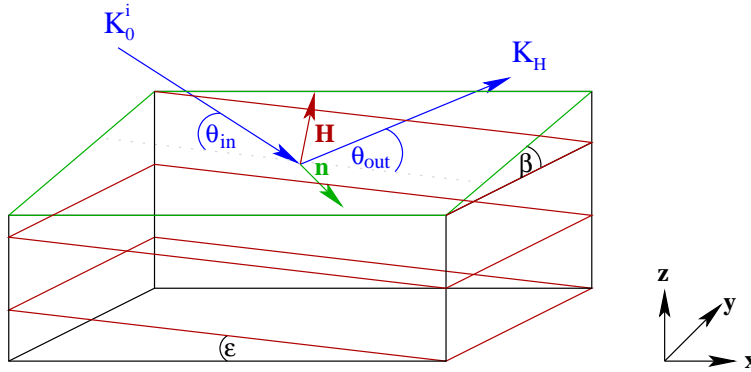


Abbildung A.1: Definition der Winkel und Vektoren für einen Kristall, der einen Fehlschnitt in zwei zueinander senkrechten Richtungen aufweist.

Der Einfallswinkel des einfallenden Strahls auf die Bragg-Ebene ist

$$\theta_{in} = \theta_B + \Delta\theta + \varepsilon, \quad (\text{A.1})$$

wobei ε der Winkel des Fehlschnitts entlang der Gitterebene und $\Delta\theta$ die Abweichung vom Bragg-Winkel θ_B ist. Der Vektor des einfallenden Strahls ist gegeben durch

$$\mathbf{K}_0^i = k \cdot \begin{pmatrix} \cos \theta_{in} \\ 0 \\ -\sin \theta_{in} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

Die Oberflächennormale ist

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} 0 \\ \sin \beta \\ -\cos \beta \end{pmatrix}, \quad (\text{A.3})$$

wobei β der Winkel des Fehlschnitts senkrecht zur Gitterebene ist. Der reziproke Gittervektor wird beschrieben durch:

$$\mathbf{H} = H \cdot \begin{pmatrix} \sin \varepsilon \\ 0 \\ \cos \varepsilon \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad H = 2k \sin \theta_B \quad \text{und} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (\text{A.4})$$

Die Vektoren des einfallenden und des reflektierten Strahls im Kristall sind gegeben durch [24]:

$$\mathbf{K}_0 = \mathbf{K}_0^i - kq \mathbf{n} \quad \text{mit} \quad q \in \mathbb{C} \quad \text{und} \quad |q| \ll 1 \quad (\text{A.5})$$

$$\mathbf{K}_H = \mathbf{K}_0 + \mathbf{H} = \mathbf{K}_0^i + \mathbf{H} - kq \mathbf{n}. \quad (\text{A.6})$$

Die Richtungskosinus des einfallenden und des gebeugten Wellenfeldes relativ zur Oberflächennormalen sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= \frac{1}{k} \mathbf{K}_0^i \cdot \mathbf{n} \approx \cos \beta (\Delta\theta \cos(\theta_B + \varepsilon) + \sin(\theta_B + \varepsilon)) \\ \gamma_H &= \frac{1}{k} (\mathbf{K}_0^i + \mathbf{H}) \cdot \mathbf{n} \approx \cos \beta (\Delta\theta \cos(\theta_B + \varepsilon) - \sin(\theta_B - \varepsilon)). \end{aligned}$$

Das Verhältnis aus beiden wird als *Symmetriefaktor* b bezeichnet:

$$b := \frac{\gamma_0}{\gamma_H}. \quad (\text{A.7})$$

Im Bereich eines Bragg-Reflexes, wenn $|\mathbf{K}_0| \approx |\mathbf{K}_H|$ gilt, lässt sich die Dispersionsfläche durch Einführung der Parameter ξ_0 und ξ_H als Hyperbel beschreiben, wobei gilt:

$$\xi_0 = \sqrt{\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{K}_0} - k\sqrt{1 - \Gamma F_0} \quad (\text{A.8})$$

$$\xi_H = \sqrt{\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{K}_H} - k\sqrt{1 - \Gamma F_0}. \quad (\text{A.9})$$

Unter der Voraussetzung, dass $\xi_0, \xi_H \ll k$ gilt, muss folgende Bedingung erfüllt sein:

$$\xi_0 \xi_H = \frac{1}{4} k^2 \Gamma^2 P^2 F_H F_{\bar{H}}. \quad (\text{A.10})$$

A.2 Berechnung der Absorption entlang der Oberflächennormalen \mathbf{n}

Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten $\mu_{\mathbf{n}}(\theta)$ müssen zunächst die Parameter ξ_0 und ξ_H berechnet werden. Zu diesem Zweck muss zuerst q , siehe

(A.5) und (A.6), ermittelt werden. Hierfür wird folgendermaßen vorgegangen: Zunächst wird das Betragsquadrat der Wellenvektoren von einfallender und gebeugter Strahlung bestimmt:

$$\begin{aligned}
\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{K}_0 &= k^2 - 2kq \underbrace{\mathbf{K}_0^i \cdot \mathbf{n}}_{K\gamma_0} + k^2 q^2 = k^2(1 - 2q\gamma_0 + q^2) \\
\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{K}_H &= (\mathbf{K}_0^i + \mathbf{H})^2 - 2kq \underbrace{(\mathbf{K}_0^i + \mathbf{H}) \cdot \mathbf{n}}_{k\gamma_H} + K^2 q^2 \\
&= k^2 \left(\underbrace{\frac{\mathbf{K}_0^i \cdot \mathbf{K}_0^i + 2\mathbf{K}_0^i \cdot \mathbf{H} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}}{k^2}}_{\approx 1 - 2\Delta\theta \sin 2\theta_B} - 2q\gamma_H + q^2 \right) \\
&\approx k^2 (1 - 2\Delta\theta \sin 2\theta_B - 2q\gamma_H + q^2).
\end{aligned}$$

Hieraus erhält man

$$\begin{aligned}
\frac{\xi_0}{k} &= \frac{\sqrt{\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{K}_0}}{k} - \sqrt{1 - \Gamma F_0} \\
&= \sqrt{1 - 2q\gamma_0 + q^2} - \sqrt{1 - \Gamma F_0} \\
&\approx 1 - q\gamma_0 - 1 + \frac{1}{2}\Gamma F_0 \\
&= \frac{1}{2}\Gamma F_0 - q\gamma_0
\end{aligned}$$

und damit

$$q = \frac{1}{\gamma_0} \left(\frac{1}{2}\Gamma F_0 - \frac{\xi_0}{k} \right). \quad (\text{A.11})$$

Für ξ_H gilt:

$$\begin{aligned}
\frac{\xi_H}{k} &= \frac{\sqrt{\mathbf{K}_H \cdot \mathbf{K}_H}}{k} - \sqrt{1 - \Gamma F_0} \\
&= \sqrt{1 - 2\Delta\theta \sin 2\theta_B - 2q\gamma_H + q^2} - \sqrt{1 - \Gamma F_0} \\
&\approx 1 - \Delta\theta \sin 2\theta_B - q\gamma_H - 1 + \frac{1}{2}\Gamma F_0 \\
&= \frac{1}{2}\Gamma F_0 - q\gamma_H - \Delta\theta \sin 2\theta_B.
\end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Mit (A.7), (A.10), (A.11) und (A.12) ergibt sich zum einen

$$(\xi_0 - b\xi_H) \xi_0 = k \left(\frac{1}{2}\Gamma F_0(1 - b) + b\Delta\theta \sin 2\theta_B \right) \xi_0 \quad (\text{A.13})$$

und mit (A.10) zum anderen

$$(\xi_0 - b\xi_H) \xi_0 = \xi_0^2 - b\xi_0\xi_H = \xi_0^2 - \frac{b}{4}k^2\Gamma^2 P^2 F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}} \quad (\text{A.14})$$

und somit

$$k \left(\frac{1}{2} \Gamma F_0 (1 - b) + b \Delta \theta \sin 2\theta_B \right) \xi_0 = \xi_0^2 - \frac{b}{4} k^2 \Gamma^2 P^2 F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}}. \quad (\text{A.15})$$

Daraus folgt

$$\xi_0^2 - k \left(\frac{1}{2} \Gamma F_0 (1 - b) + b \Delta \theta \sin 2\theta_B \right) \xi_0 = \frac{b}{4} k^2 \Gamma^2 P^2 F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}} \quad (\text{A.16})$$

und mittels quadratischer Ergänzung

$$\begin{aligned} \left(\xi_0 - \frac{1}{2} k \left(\frac{1}{2} \Gamma F_0 (1 - b) + b \Delta \theta \sin 2\theta_B \right) \right)^2 = \\ \frac{b}{4} k^2 \Gamma^2 P^2 F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}} + \frac{1}{4} k^2 \left(\frac{1}{2} \Gamma F_0 (1 - b) + b \Delta \theta \sin 2\theta_B \right)^2, \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

so dass für ξ_0 gilt

$$\begin{aligned} \xi_0 = \frac{1}{2} k \left(\frac{1}{2} \Gamma F_0 (1 - b) + b \Delta \theta \sin 2\theta_B \right. \\ \left. \pm \sqrt{b \Gamma^2 P^2 F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}} + \left(\frac{1}{2} \Gamma F_0 (1 - b) + b \Delta \theta \sin 2\theta_B \right)^2} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Mit

$$\begin{aligned} \eta &:= \frac{\frac{1}{2} \Gamma F_0 (1 - b) + b \Delta \theta \sin 2\theta_B}{\sqrt{|b|} \Gamma |P| \sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}}}} \\ &= \frac{F_0 (1 - b)}{2 \sqrt{|b|} |P| \sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}}}} + \text{sign}(b) \frac{\sqrt{|b|} \Delta \theta \sin 2\theta_B}{\Gamma |P| \sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}}}} \end{aligned}$$

ergibt sich schließlich

$$\xi_0 = \frac{1}{2} k \sqrt{|b|} \Gamma |P| \sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}}} \left(\eta \pm \sqrt{\frac{b}{|b|} + \eta^2} \right) \quad (\text{A.19})$$

und (mit (A.10))

$$\xi_H = \frac{1}{2} k \frac{1}{\sqrt{|b|}} \Gamma |P| \sqrt{F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}}} \frac{1}{\left(\eta \pm \sqrt{\frac{b}{|b|} + \eta^2} \right)}. \quad (\text{A.20})$$

Die beiden Lösungen entsprechen den beiden Zweigen der Dispersionsfläche [8, 24]. Das positive Vorzeichen entspricht dem α -Zweig und das negative

Vorzeichen dem β -Zweig. Im Bragg-Fall wird nur ein Zweig der Dispersionsfläche angeregt. Für $\Delta\theta < 0$ wird der α -Zweig und für $\Delta\theta > 0$ wird der β -Zweig angeregt. Im Laue-Fall werden beide Zweige gleichzeitig angeregt. Die Absorption der einfallenden Welle im Kristall entspricht dem Imaginärteil von $\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{n}$. Deshalb soll im nächsten Schritt dieses Skalarprodukt berechnet werden:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{n} &= (\mathbf{K}_0^i - kq\mathbf{n}) \cdot \mathbf{n} \stackrel{(A.11)}{=} \mathbf{K}_0^i \cdot \mathbf{n} - \frac{k}{\gamma_0} \left(\frac{1}{2}\Gamma F_0 - \frac{\xi_0}{k} \right) \\ &= k\gamma_0 - \frac{k}{\gamma_0} \left(\frac{1}{2}\Gamma F_0 - \frac{\xi_0}{k} \right) \\ &= k\gamma_0 - \frac{k}{2\gamma_0} \left(\Gamma F_0 - \sqrt{|b|}\Gamma|P|\sqrt{F_{\mathbf{H}}F_{\overline{\mathbf{H}}}} \left(\eta \pm \sqrt{\frac{b}{|b|} + \eta^2} \right) \right). \end{aligned}$$

Für den Bragg-Fall gilt $b < 0$ und das Vorzeichen in (A.19) ist für unendlich dicke Proben eindeutig definiert [2]: für $\text{Re } \eta < 0$ muss das positive Vorzeichen und für $\text{Re } \eta > 0$ das negative Vorzeichen gewählt werden.

Somit ergibt sich

$$\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{n} = k\gamma_0 - \frac{k}{2\gamma_0} \left(\Gamma F_0 - \sqrt{|b|}\Gamma|P|\sqrt{F_{\mathbf{H}}F_{\overline{\mathbf{H}}}} \left(\eta - \text{sign}(\text{Re } \eta)\sqrt{\eta^2 - 1} \right) \right). \quad (A.21)$$

Die kinematische Theorie kann als Näherung der dynamischen Theorie für große Winkel $\Delta\theta$ beschrieben werden [2]. Deshalb wird an dieser Stelle eine Näherung von (A.21) für große Winkel $\Delta\theta$ durchgeführt. Hierfür wird der Parameter $x := \frac{1}{\eta}$ definiert. Für große $\Delta\theta$ gilt dann $|x| \ll 1$, so dass (A.21) als Taylor-Polynom erster Ordnung beschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{n} &= k\gamma_0 - \frac{k}{2\gamma_0} \left(\Gamma F_0 - \sqrt{|b|}\Gamma|P|\sqrt{F_{\mathbf{H}}F_{\overline{\mathbf{H}}}} \left(\frac{1}{x} - \text{sign}(\text{Re } \frac{1}{x})\sqrt{\frac{1}{x^2} - 1} \right) \right) \\ &= k\gamma_0 - \frac{k}{2\gamma_0} \left(\Gamma F_0 - \sqrt{|b|}\Gamma|P|\sqrt{F_{\mathbf{H}}F_{\overline{\mathbf{H}}}} \left(\frac{1 - \sqrt{1 - x^2}}{x} \right) \right) \\ &\approx k\gamma_0 - \frac{k}{2\gamma_0} \left(\Gamma F_0 - \sqrt{|b|}\Gamma|P|\sqrt{F_{\mathbf{H}}F_{\overline{\mathbf{H}}}} \frac{x}{2} \right). \quad (A.22) \end{aligned}$$

Nun wird wieder $x = \frac{1}{\eta}$ eingesetzt. Damit bekommt man:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{n} &\approx k\gamma_0 - \frac{k}{2\gamma_0} \left(\Gamma F_0 - \sqrt{|b|}\Gamma|P|\sqrt{F_{\mathbf{H}}F_{\overline{\mathbf{H}}}} \frac{1}{2\eta} \right) \\ &= k\gamma_0 - \frac{k}{2\gamma_0} \left(\Gamma F_0 - \frac{|b|\Gamma^2 P^2 F_{\mathbf{H}}F_{\overline{\mathbf{H}}}}{\Gamma F_0(1-b) + 2b\Delta\theta \sin 2\theta_B} \right) \\ &\stackrel{b \leq 0}{=} k\gamma_0 - \frac{k}{2\gamma_0} \left(\Gamma F_0 + \frac{\Gamma^2 P^2 F_{\mathbf{H}}F_{\overline{\mathbf{H}}}}{\Gamma F_0 \frac{(1-b)}{b} + 2\Delta\theta \sin 2\theta_B} \right). \quad (A.23) \end{aligned}$$

Mit $F_0 = F'_0 + iF''_0$, wobei $F'_0 = \text{Re}F_0$ und $F''_0 = \text{Im}F_0$, folgt daraus

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{n} &= k\gamma_0 - \frac{k\Gamma}{2\gamma_0} (F'_0 + iF''_0) - \frac{k\Gamma^2 P^2}{2\gamma_0} \frac{F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}}}{\Gamma (F'_0 + iF''_0) \left(\frac{1-b}{b}\right) + 2\Delta\theta \sin 2\theta_B} \\ &= k\gamma_0 - \frac{k\Gamma}{2\gamma_0} (F'_0 + iF''_0) - \frac{k\Gamma^2 P^2}{4\gamma_0 \sin 2\theta_B} F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}} \frac{1}{\Delta\theta' + i\delta} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

mit

$$\Delta\theta' = \Delta\theta + \frac{\Gamma F'_0(1-b)}{b 2 \sin 2\theta_B} \quad \text{und} \quad \delta = \frac{\mu_0(1-b)}{kb 2 \sin 2\theta_B} \quad \text{mit} \quad \mu_0 = k\Gamma F''_0. \quad (\text{A.25})$$

Daraus erhält man schließlich:

$$\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{n} = k\gamma_0 - \frac{k\Gamma}{2\gamma_0} F'_0 - i \frac{k\Gamma}{2\gamma_0} F''_0 - \frac{k\Gamma^2 P^2}{4\gamma_0 \sin 2\theta_B} F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}} \left(\frac{\Delta\theta'}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} - i \frac{\delta}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} \right).$$

Der Imaginärteil des Skalarprodukts $\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{n}$ ist also gegeben durch:

$$\begin{aligned} \text{Im}(\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{n}) &= -\frac{\mu_0}{2\gamma_0} \left(1 + \frac{\Gamma P^2}{2 \sin 2\theta_B} \cdot \right. \\ &\quad \cdot \left. \left(\underbrace{\frac{\text{Im}(F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}})}{\text{Im}F_0}}_{\Upsilon_\mu} \frac{\Delta\theta'}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} - \underbrace{\frac{\text{Re}(F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}})}{\text{Im}F_0}}_{\approx 0} \frac{\delta}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} \right) \right) \\ &= -\frac{\mu_0}{2\gamma_0} \left(1 + \frac{\Gamma P^2}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_\mu \frac{\Delta\theta'}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} \right) \\ &= -\frac{1}{2} \mu_{\mathbf{n}}(\theta) = -\frac{1}{2} \frac{\mu(\theta)}{\gamma_0}. \end{aligned}$$

Somit ist der Absorptionskoeffizient $\mu_{\mathbf{n}}(\theta)$ des stehenden Wellenfeldes entlang der Oberflächennormalen:

$$\mu_{\mathbf{n}}(\theta) = \frac{\mu_0}{\gamma_0} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_\mu \frac{\Delta\theta'}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} \right). \quad (\text{A.26})$$

Und schließlich ist die Fehlschnitt-korrigierte Fluoreszenzausbeute gegeben durch

$$Y(\Delta\theta) = \frac{Y_0}{1+M} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_c - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{\Delta\theta'}{\Delta\theta'^2 + \delta^2} \right), \quad (\text{A.27})$$

wobei in diesem Fall gilt

$$M = \frac{\mu_2 \gamma_0}{\mu_0 \sin \alpha}. \quad (\text{A.28})$$

Hierbei ist μ_2 der Absorptionskoeffizient der sekundären Strahlung und α deren Ausfallswinkel.

Anhang B

Sekundäre Anregung

Befinden sich in einem Kristall Atome verschiedener Elemente, so kann neben der *primären Anregung* von Röntgenfluoreszenz durch den einfallenden Röntgenstrahl auch *sekundäre Anregung* auftreten. Darunter versteht man die Anregung eines Elementes B durch die von einem der koexistenten Elemente A emittierte Röntgenfluoreszenz. Dafür muss die Energie E_A der von A emittierten Fluoreszenz größer als die Bindungsenergie der Elektronen des Elements B sein. Die Berechnung der sekundären Anregung ist angelehnt an die Herleitung von Shiraiwa und Fujino [27]. Für die Berechnung der Intensität der sekundären Fluoreszenz wird in der vorliegenden Arbeit für die einfallende Welle monochromatische Röntgenstrahlung betrachtet und die Intensität des stehenden Röntgenwellenfeldes berücksichtigt.

B.1 Primäre Anregung

In Abbildung B.1 sind die für die Berechnung der primären Fluoreszenz benötigten Winkel und Abstände skizziert. Die Intensität der Röntgenfluoreszenz $I_{1,B}$ des Elements B mit der Energie E_B ist gegeben durch die Intensität $I(\mathbf{x}_1)$ des stehenden Wellenfeldes am Ort $\mathbf{x}_1 = (x_1, y_1, z_1)$, der Wahrscheinlichkeit σ_B^λ das entsprechende Element mit der Energie E_0 der einfallenden Welle (zugehörige Wellenlänge λ) anzuregen und der Absorption der Fluoreszenz durch das Probenmaterial. Der Wirkungsquerschnitt σ_B^λ zur Anregung von Element B durch Wellenlänge λ entspricht dem Absorptionskoeffizienten von Element B bei der Wellenlänge λ , wobei der Einfluss anderer Elemente des Kristalls nicht berücksichtigt wird. Der winkelab-

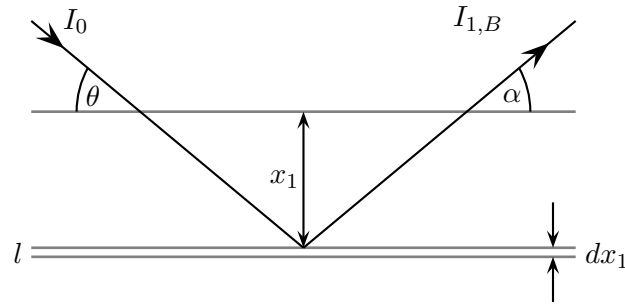


Abbildung B.1: Absorption und Anregung von Röntgenstrahlen zur Erzeugung von primärer Fluoreszenz $I_{1,B}$.

hängige Absorptionskoeffizient der einfallenden Röntgenstrahlung ist gegeben durch $\mu(\theta)$ und der Absorptionskoeffizient der Fluoreszenz durch μ_B . Für die Berechnung wird ein rechteckiger Strahlfleck mit den Abmessungen b und d und ein unendlich dicker Kristall angenommen.

$$\begin{aligned}
 I_{1,B} &= \int_0^{\frac{b}{\sin \theta}} \int_0^d \int_0^{\infty} I(\mathbf{x}_1) \sigma_B^\lambda e^{-\mu_B \frac{x_1}{\sin \alpha}} dz_1 dy_1 dx_1 \\
 &= \frac{bd}{\sin \theta} \int_0^{\infty} I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,B} \frac{1}{\Delta\theta} \right) \sigma_B^\lambda e^{-\left(\frac{\mu(\theta)}{\sin \theta} + \frac{\mu_B}{\sin \alpha} \right) x_1} dx_1 \\
 &= \frac{bd}{\sin \theta} \frac{\sigma_B^\lambda}{\frac{\mu(\theta)}{\sin \theta} + \frac{\mu_B}{\sin \alpha}} I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,B} \frac{1}{\Delta\theta} \right) \quad \text{mit } \mu(\theta) \approx \mu_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_\mu \frac{1}{\Delta\theta} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{bd \sigma_B^\lambda}{\mu_0} \frac{1}{\left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_\mu \frac{1}{\Delta\theta}\right) + \frac{\mu_B \sin \theta}{\mu_0 \sin \alpha}} I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,B} \frac{1}{\Delta\theta}\right) \\
&= \frac{bd \sigma_B^\lambda}{\mu_0} \frac{1}{1 + M + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_\mu \frac{1}{\Delta\theta}} I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,B} \frac{1}{\Delta\theta}\right) \quad \text{mit } M = \frac{\mu_B \sin \theta}{\mu_0 \sin \alpha} \\
&= \frac{bd \sigma_B^\lambda}{\mu_0(1+M)} \frac{1}{1 + \underbrace{\frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \frac{1}{\Delta\theta}}_{\ll 1}} I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,B} \frac{1}{\Delta\theta}\right) \quad \text{für } x \ll 1 \text{ gilt die Näherung } \frac{1}{1+x} \approx 1-x \\
&\approx \frac{bd \sigma_B^\lambda}{\mu_0(1+M)} \left(1 - \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \frac{1}{\Delta\theta}\right) I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,B} \frac{1}{\Delta\theta}\right) \\
&= I_0 \frac{bd \sigma_B^\lambda}{\mu_0(1+M)} \left(1 - \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \frac{1}{\Delta\theta} + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,B} \frac{1}{\Delta\theta} - \underbrace{\frac{\Gamma^2}{\sin^2 \theta_B} \frac{1}{\Delta\theta^2} \frac{\Upsilon_\mu \Upsilon_{c,B}}{1+M}}_{\approx 0}\right) \\
&= I_0 \frac{bd \sigma_B^\lambda}{\mu_0(1+M)} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_{c,B} - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M}\right) \frac{1}{\Delta\theta}\right)
\end{aligned}$$

Fasst man die Parameter zusammen, die für eine Messung konstant sind, das heißt $Y_0 = \frac{I_0 bd \sigma_B^\lambda}{\mu_0}$, so erhält man schließlich

$$I_{1,B} = \frac{Y_0}{1+M} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_{c,B} - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M}\right) \frac{1}{\Delta\theta}\right).$$

B.2 Sekundäre Anregung

In Abbildung B.2 sind die für die Berechnung der sekundären Fluoreszenz benötigten Winkel und Abstände skizziert.

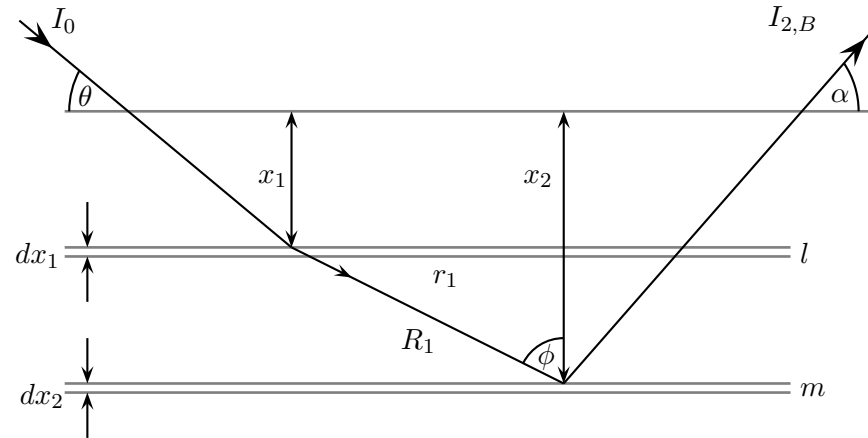


Abbildung B.2: Absorption und Anregung von Röntgenstrahlen zur Erzeugung von sekundärer Fluoreszenz $I_{2,B}$.

Die sekundäre Fluoreszenz $I_{2,B}$ von Element B am Ort \mathbf{x}_2 wird durch die (primäre) Fluoreszenz von Atom A (am Ort \mathbf{x}_1) angeregt. Die primäre Fluoreszenz von Atom A hängt von der Intensität $I(\mathbf{x}_1)$ der stehenden Welle am Ort \mathbf{x}_1 . Die Wechselwirkungsquerschnitte σ_A^λ und $\sigma_B^{\lambda_A}$ beschreiben die Wahrscheinlichkeit zur Anregung von Element A beziehungsweise Element B durch die Wellenlänge λ beziehungsweise λ_A . Die Absorptionskoeffizienten der Fluoreszenz von Element A beziehungsweise

B sind gegeben durch μ_A und μ_B .

$$\begin{aligned}
 I_{2,B} &= \int_0^{\frac{b}{\sin\theta}} \int_0^d \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} I(\mathbf{x}_1) \sigma_A^\lambda \frac{e^{-\mu_A R_1}}{4\pi R_1^2} \sigma_B^{\lambda_A} e^{-\mu_B \frac{x_2}{\sin\alpha}} 2\pi r_1 dr_1 dx_2 dz_1 dy_1 dx_1 \\
 &= \frac{d}{2} \int_0^{\frac{b}{\sin\theta}} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\mu(\theta) \frac{x_1}{\sin\theta}} I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,A} \frac{1}{\Delta\theta} \right) \sigma_A^\lambda \frac{e^{-\mu_A R_1 - \mu_B \frac{x_2}{\sin\alpha}}}{R_1^2} \sigma_B^{\lambda_A} r_1 dr_1 dx_2 dy_1 dx_1
 \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
 R_1 &= \frac{|x_2 - x_1|}{\cos\phi} \\
 r_1 &= |x_2 - x_1| \tan\phi \\
 dr_1 &= |x_2 - x_1| \frac{1}{\cos^2\phi} d\phi \\
 r_1 dr_1 &= |x_2 - x_1|^2 \frac{1}{\cos^2\phi} \tan\phi d\phi
 \end{aligned}$$

ergibt sich

$$I_{2,B} = \frac{bd}{2 \sin\theta} \sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^\lambda I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,A} \frac{1}{\Delta\theta} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\mu(\theta)}{\sin\theta} x_1 - \frac{\mu_A}{\cos\phi} |x_2 - x_1| - \frac{\mu_B}{\sin\alpha} x_2} \tan\phi dx_1 dx_2 d\phi.$$

Unterteilt man die Integration in zwei Bereiche $x_1 \leq x_2$ und $x_1 > x_2$, so erhält man

$$I_{2,B} = \frac{bd}{2 \sin\theta} \sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^\lambda I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,A} \frac{1}{\Delta\theta} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \tan\phi \int_0^{\infty} e^{-\frac{\mu_B}{\sin\alpha} x_2} \left(\int_0^{x_2} e^{-\frac{\mu(\theta)}{\sin\theta} x_1 - \frac{\mu_A}{\cos\phi} (x_2 - x_1)} dx_1 + \int_{x_2}^{\infty} e^{-\frac{\mu(\theta)}{\sin\theta} x_1 - \frac{\mu_A}{\cos\phi} (x_1 - x_2)} dx_1 \right) dx_2 d\phi$$

$$= \frac{bd}{2 \sin \theta} \sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^{\lambda} I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,A} \frac{1}{\Delta\theta} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \tan \phi \int_0^{\infty} e^{-\frac{\mu_B}{\sin \alpha} x_2} \left(e^{-\frac{\mu_A}{\cos \phi} x_2} \int_0^{x_2} e^{-\left(\frac{\mu(\theta)}{\sin \theta} - \frac{\mu_A}{\cos \phi}\right) x_1} dx_1 + e^{\frac{\mu_A}{\cos \phi} x_2} \int_{x_2}^{\infty} e^{-\left(\frac{\mu(\theta)}{\sin \theta} + \frac{\mu_A}{\cos \phi}\right) x_1} dx_1 \right) dx_2 d\phi.$$

Die Integration über x_1 ergibt

$$\begin{aligned} &= \frac{bd}{2 \sin \theta} \sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^{\lambda} I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,A} \frac{1}{\Delta\theta} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \tan \phi \int_0^{\infty} \left(e^{-\left(\frac{\mu_B}{\sin \alpha} + \frac{\mu_A}{\cos \phi}\right) x_2} \frac{1}{\frac{\mu_A}{\cos \phi} - \frac{\mu(\theta)}{\sin \theta}} \left(e^{-\left(\frac{\mu(\theta)}{\sin \theta} - \frac{\mu_A}{\cos \phi}\right) x_2} - 1 \right) + \frac{1}{\frac{\mu_A}{\cos \phi} + \frac{\mu(\theta)}{\sin \theta}} e^{-\left(\frac{\mu(\theta)}{\sin \theta} + \frac{\mu_B}{\sin \alpha}\right) x_2} \right) dx_2 d\phi \\ &= \frac{bd}{2 \sin \theta} \sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^{\lambda} I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,A} \frac{1}{\Delta\theta} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \tan \phi \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{\frac{\mu_A}{\cos \phi} - \frac{\mu(\theta)}{\sin \theta}} \left(e^{-\left(\frac{\mu_B}{\sin \alpha} + \frac{\mu(\theta)}{\sin \theta}\right) x_2} - e^{-\left(\frac{\mu_B}{\sin \alpha} + \frac{\mu_A}{\cos \phi}\right) x_2} \right) + \frac{1}{\frac{\mu_A}{\cos \phi} + \frac{\mu(\theta)}{\sin \theta}} e^{-\left(\frac{\mu(\theta)}{\sin \theta} + \frac{\mu_B}{\sin \alpha}\right) x_2} \right) dx_2 d\phi. \end{aligned}$$

Nach ein paar Umformungen kann man leicht über x_2 integrieren und erhält

$$\begin{aligned} &= \frac{bd}{2 \sin \theta} \sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^{\lambda} I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,A} \frac{1}{\Delta\theta} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \tan \phi \left[\frac{1}{\frac{\mu_A}{\cos \phi} - \frac{\mu(\theta)}{\sin \theta}} \left(\frac{1}{\frac{\mu_B}{\sin \alpha} + \frac{\mu(\theta)}{\sin \theta}} - \frac{1}{\frac{\mu_B}{\sin \alpha} + \frac{\mu_A}{\cos \phi}} \right) + \frac{1}{\left(\frac{\mu_B}{\sin \alpha} + \frac{\mu(\theta)}{\sin \theta}\right) \left(\frac{\mu(\theta)}{\sin \theta} + \frac{\mu_A}{\cos \phi}\right)} \right] d\phi \\ &= \frac{bd}{2 \sin \theta} \sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^{\lambda} I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,A} \frac{1}{\Delta\theta} \right) \frac{1}{\frac{\mu_B}{\sin \alpha} + \frac{\mu(\theta)}{\sin \theta}} \left[\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\tan \phi}{\frac{\mu_B}{\sin \alpha} + \frac{\mu_A}{\cos \phi}} d\phi + \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\tan \phi}{\frac{\mu(\theta)}{\sin \theta} + \frac{\mu_A}{\cos \phi}} d\phi \right] \\ &= \frac{bd}{2 \sin \theta} \sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^{\lambda} I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,A} \frac{1}{\Delta\theta} \right) \frac{1}{\frac{\mu_B}{\sin \alpha} + \frac{\mu(\theta)}{\sin \theta}} \left[\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin \phi}{\frac{\mu_B}{\sin \alpha} \cos \phi + \mu_A} d\phi + \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin \phi}{\frac{\mu(\theta)}{\sin \theta} \cos \phi + \mu_A} d\phi \right]. \end{aligned}$$

Nach weiteren Umformungen erfolgt schließlich die Integration über ϕ

$$= \frac{bd}{2 \sin \theta} \sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^\lambda I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_{c,A} \frac{1}{\Delta\theta} \right) \frac{1}{\frac{\mu_B}{\sin \alpha} + \frac{\mu(\theta)}{\sin \theta}} \left[\frac{\sin \alpha}{\mu_B} \log\left(1 + \frac{\mu_B}{\mu_A \sin \alpha}\right) + \frac{\sin \theta}{\mu(\theta)} \log\left(1 + \frac{\mu(\theta)}{\mu_A}\right) \right].$$

Analog zu Abschnitt B.1 wird weiter umgeformt

$$I_{2,B} = \frac{bd}{2} \frac{\sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^\lambda}{\mu_0(1+M)} I_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_{c,A} - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} \right) \left[\frac{\sin \alpha}{\mu_B} \log\left(1 + \frac{\mu_B}{\mu_A \sin \alpha}\right) + \frac{\sin \theta}{\mu(\theta)} \log\left(1 + \frac{\mu(\theta)}{\mu_A \sin \theta}\right) \right]$$

und mit $Y_1 = \frac{I_0 bd \sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^\lambda}{2\mu_0} = Y_0 \frac{\sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^\lambda}{2\sigma_B^\lambda}$ ergibt sich

$$I_{2,B} = \frac{Y_1}{1+M} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_{c,A} - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} \right) \left[\frac{\sin \alpha}{\mu_B} \log\left(1 + \frac{\mu_B}{\mu_A \sin \alpha}\right) + \frac{\sin \theta}{\mu(\theta)} \log\left(1 + \frac{\mu(\theta)}{\mu_A \sin \theta}\right) \right].$$

B.3 Übersicht

Hier werden die Formeln für die primäre und die sekundäre Anregung der Röntgenfluoreszenz des Elements B nochmals übersichtlich dargestellt:

$$I_1 = \frac{Y_0}{(1+M)} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_{c,B} - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} \right)$$

$$I_2 = \frac{Y_1}{(1+M)} \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_{c,A} - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} \right) \left[\frac{\sin \alpha}{\mu_B} \log\left(1 + \frac{\mu_B}{\mu_A \sin \alpha}\right) + \frac{\sin \theta}{\mu(\theta)} \log\left(1 + \frac{\mu(\theta)}{\mu_A \sin \theta}\right) \right]$$

mit $Y_1 = Y_0 \frac{\sigma_B^{\lambda_A} \sigma_A^\lambda}{2\sigma_B^\lambda}$. Die Gesamtintensität der Röntgenfluoreszenz des Elements B ergibt sich aus der Summe der Intensitäten von primärer und sekundärer Anregung:

$$I_{B,gesamt} = I_1 + I_2$$

$$= \frac{1}{(1+M)} \left[Y_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_{c,B} - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} \right) \right. \\ \left. + Y_1 \left(1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \left(\Upsilon_{c,A} - \frac{\Upsilon_\mu}{1+M} \right) \frac{1}{\Delta\theta} \right) \left(\frac{\sin \alpha}{\mu_B} \log\left(1 + \frac{\mu_B}{\mu_A \sin \alpha}\right) + \frac{\sin \theta}{\mu(\theta)} \log\left(1 + \frac{\mu(\theta)}{\mu_A \sin \theta}\right) \right) \right]$$

mit $M = \frac{\mu_B \sin \theta}{\mu_0 \sin \alpha}$ und $\Upsilon_\mu = \frac{\text{Im}(F_{\mathbf{H}} F_{\mathbf{H}}^*)}{2 \text{Im} F_0}$.

Anhang C

LaSrMnO₄ – Strukturfaktor, $\Upsilon_{c,Mn}$ und $\Upsilon_{c,La}$

C.1 Strukturfaktor

Der Strukturfaktor ist definiert als

$$F_{\mathbf{H}} = \sum_j f_j e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} = \sum_j f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]. \quad (\text{C.1})$$

Somit gilt für den (00l)-Reflex

$$F_{00l} = \sum_j f_j \exp[i2\pi(l \cdot z_j)]. \quad (\text{C.2})$$

Die relativen Positionen der Atome im LaSrMnO₄-Gitter sind gegeben durch:

Mangan: (0,0,0); ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)

Lanthan/Strontium: $\pm [(0, 0, u); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + u)]$ mit $u = 0,35598$

Sauerstoff in der Basalebene O(1): (0, $\frac{1}{2}$, 0); ($\frac{1}{2}$, 0, 0); ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$); (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)

Apex-Sauerstoff O(2): $\pm [(0, 0, v); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + v)]$ mit $v = 0,17221$.

Der Anteil von Lanthan beziehungsweise Strontium zum Strukturfaktor ist gegeben durch:

$$F_{\mathbf{H}}^{La,Sr} = f_{La,Sr} \left(e^{i2\pi ul} + e^{i2\pi(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + (\frac{1}{2}+u)l)} + e^{-i2\pi ul} + e^{-i2\pi(\frac{1}{2}h + \frac{1}{2}k + (\frac{1}{2}+u)l)} \right). \quad (\text{C.3})$$

Für den (00l)-Reflex erhält man daraus:

$$\begin{aligned} F_{(00l)}^{La,Sr} &= f_{La,Sr} \left(e^{i2\pi ul} + e^{i2\pi(\frac{1}{2}+u)l} + e^{-i2\pi ul} + e^{-i2\pi(\frac{1}{2}+u)l} \right) \\ &= \frac{1}{2} f_{La,Sr} \begin{cases} 0 & \forall l \text{ ungerade} \\ 4 \cos(2\pi ul) & \forall l \text{ gerade.} \end{cases} \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Wird das Lanthan-Atom um Δu aus der mittleren Position ausgelenkt, gilt $u_{La} := u + \Delta u$ und man erhält:

$$F_{(00l)}^{La} = \frac{1}{2} f_{La} \begin{cases} 0 & \forall l \text{ ungerade} \\ 4 \cos(2\pi u_{La} l) & \forall l \text{ gerade.} \end{cases}$$

Zur Erhaltung des Schwerpunktes an der mittleren Position der Lanthan und Strontium-Atome, werden die Strontium-Atome mit dem Verhältnis r_z der Atomzahlen von Lanthan und Strontium, das heißt $r_z := Z_{La}/Z_{Sr}$, gewichtet in die entgegengesetzte Richtung ausgelenkt. Die Position der Strontium-Atome ist also gegeben durch $u_{Sr} := u - r_z \Delta u$. Somit ergibt sich:

$$F_{(00l)}^{Sr} = \frac{1}{2} f_{Sr} \begin{cases} 0 & \forall l \text{ ungerade} \\ 4 \cos(2\pi u_{Sr} l) & \forall l \text{ gerade.} \end{cases}$$

Der Faktor 0,5 in den beiden obigen Gleichungen trägt der Wahrscheinlichkeit von jeweils 50% Rechnung, mit der die Besetzung der Atomposition durch Lanthan- beziehungsweise Strontium-Atome erfolgt. Der gesamte Strukturfaktor für LaSrMnO₄ für den (00l)-Reflex beträgt mit l gerade:

$$F_{(00l)} = 2 \left(f_{Mn} + f_O (1 + 2 \cos(2\pi vl)) + f_{La} \cos(2\pi u_{La} l) + f_{Sr} \cos(2\pi u_{Sr} l) \right), \quad (C.5)$$

für ungerade l gilt $F_{(00l)} = 0$. Zur Betrachtung des Strukturfaktors bei um die [100]-Achse verkippten Sauerstoff-Oktaedern können die Sauerstoffkoordinaten \mathbf{x}_ν mit Hilfe der Matrix in Gleichung (C.7) aus den unverkippten Koordinaten \mathbf{x} berechnet werden:

$$\mathbf{x}_\nu = R \cdot \mathbf{x} \quad (C.6)$$

$$R = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \nu & \sin \nu \\ 0 & -\sin \nu & \cos \nu \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (C.7)$$

mit den Gitterkonstanten $a = b = 3,7873 \text{ \AA}$ und $c = 13,1624 \text{ \AA}$.

C.2 $\Upsilon_{c,Mn}$ und $\Upsilon_{c,La}$

Der dimensionslose Parameter Υ_c ist gemäß Gleichung (2.51) für ein Einpositionsmodell definiert als:

$$\Upsilon_c = g \cdot \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \text{Re} (F_{\mathbf{H}} e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j}). \quad (C.8)$$

Für $\mathbf{H} = \frac{2\pi}{c} t(00l)$ und $|\mathbf{H}| = \frac{2\pi}{c} l$ mit der Gitterkonstante c erhält man aufgrund der Gittersymmetrie für die Mangan-Atome:

$$\begin{aligned} \Upsilon_{c,Mn} &= g_{Mn} \cdot \frac{1}{N_{Mn}} \sum_{j=1}^{N_{Mn}} \text{Re} \left(F_{(00l)} e^{-i\frac{2\pi}{c} l \cdot r_{Mn,j,z}} \right) \\ &= g_{Mn} \cdot \frac{1}{2} \left[\text{Re} \left(F_{(00l)} e^{-i\frac{2\pi}{c} l \cdot 0} \right) + \text{Re} \left(F_{(00l)} e^{-i\frac{2\pi}{c} l \cdot \frac{c}{2}} \right) \right] \end{aligned}$$

$$= g_{Mn} \cdot \begin{cases} 0 & \forall l \text{ ungerade} \\ \operatorname{Re} F_{(00l)} & \forall l \text{ gerade.} \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

Analog ergibt sich für die Lanthan-Atome:

$$\begin{aligned} \Upsilon_{c,La} &= g_{La} \cdot \frac{1}{N_{La}} \sum_{j=1}^{N_{La}} \operatorname{Re} \left(F_{(00l)} e^{-i \frac{2\pi}{c} l \cdot r_{La,j,z}} \right) \\ &= g_{La} \cdot \frac{1}{4} \left[\operatorname{Re} \left(F_{(00l)} e^{-i \frac{2\pi}{c} l \cdot d_{La}} \right) + \operatorname{Re} \left(F_{(00l)} e^{-i \frac{2\pi}{c} l \cdot (c-d_{La})} \right) \right. \\ &\quad \left. + \operatorname{Re} \left(F_{(00l)} e^{-i \frac{2\pi}{c} l \cdot (\frac{c}{2}-d_{La})} \right) + \operatorname{Re} \left(F_{(00l)} e^{-i \frac{2\pi}{c} l \cdot (\frac{c}{2}+d_{La})} \right) \right] \\ &= g_{La} \cdot \frac{1}{2} \begin{cases} 0 & \forall l \text{ ungerade} \\ \operatorname{Re} \left(F_{(00l)} e^{-i \frac{2\pi}{c} l \cdot d_{La}} \right) + \operatorname{Re} \left(F_{(00l)} e^{+i \frac{2\pi}{c} l \cdot d_{La}} \right) & \forall l \text{ gerade} \end{cases} \\ &= g_{La} \cdot \begin{cases} 0 & \forall l \text{ ungerade} \\ \operatorname{Re} F_{(00l)} \cos\left(\frac{2\pi}{c} l \cdot d_{La}\right) & \forall l \text{ gerade.} \end{cases} \quad (\text{C.10}) \end{aligned}$$

Anhang D

Absorptionskoeffizient $\mu(\theta)$ für einen nicht perfekten Kristall

Die Intensität des einfallenden Strahls I_0 nimmt exponentiell mit der Eindringtiefe z in ein Material ab

$$I = I_0 e^{-\mu z} = I_0 - \Delta I, \quad (\text{D.1})$$

wobei der Absorptionskoeffizient μ vom Material und der Energie der einfallenden Strahlung abhängig ist. Daraus folgt

$$\frac{\Delta I}{I_0} = 1 - e^{-\mu z} \stackrel{\mu z \ll 1}{\approx} \mu z. \quad (\text{D.2})$$

Für $\mu z \ll 1$ gilt also

$$\mu = \frac{\Delta I}{I_0 z}. \quad (\text{D.3})$$

Um den winkelabhängigen Absorptionskoeffizienten $\mu(\theta)$ bei Anwesenheit eines stehenden Wellenfeldes zu berechnen, wird zunächst die winkelabhängige Intensitätsänderung $I(\Delta\theta)$ bestimmt. Hierzu berechnet man die Absorption im ausgeleuchteten Probenvolumen $P = Az$:

$$A \Delta I(\theta) = \int_P I(\mathbf{x}, \theta) \sigma_j(\mathbf{x}) d^3 x, \quad (\text{D.4})$$

wobei A die Fläche des Strahlflecks auf der Probe und σ_j der Dipolabsorptionswirkungsquerschnitt eines Atoms j ist. Daraus ergibt sich

$$\Delta I(\theta) = \frac{\int_P I(\mathbf{x}, \theta) \sigma_j(\mathbf{x}) d^3 x}{A} \quad (\text{D.5})$$

und mit Gleichung (D.3)

$$\mu(\theta) = \frac{\int_P I(\mathbf{x}, \theta) \sigma_j(\mathbf{x}) d^3 x}{I_0 z A}. \quad (\text{D.6})$$

Das Integral über das ausgeleuchtete Probenvolumen P kann als Doppelsumme über alle Einheitszellen l in diesem Volumen und über alle Atome j in einer Einheitszelle ausgedrückt werden. Das Volumen der ausgeleuchteten

Probe kann dann auch als $P = MV$ geschrieben werden, wobei M die Anzahl der Einheitszellen mit dem Volumen V im ausgeleuchteten Probenvolumen ist. Somit erhält man mit $\sigma_j(\mathbf{x}) = 2r_e\lambda \operatorname{Im} f_j(\mathbf{x})$:

$$\begin{aligned}\mu(\theta) &= \frac{\sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^N I(\mathbf{r}_{j,l}, \theta) \sigma_j(\mathbf{r}_{j,l})}{I_0 M V} \\ &= k\Gamma \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{I(\mathbf{r}_{j,l}, \theta)}{I_0 M} \operatorname{Im} f_j,\end{aligned}\quad (\text{D.7})$$

mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ und $\Gamma = \frac{4\pi r_e}{k^2 V} = \frac{r_e \lambda^2}{\pi V}$. f_j ist der Atomformfaktor des Atoms j an der Position $\mathbf{r}_{j,l}$.

Zur Berücksichtigung der stehenden Welle wird $I(\mathbf{x}) = |\mathbf{E}_0(\mathbf{x}) + \mathbf{E}_H(\mathbf{x})|^2$ eingesetzt. Die Mosaizität der Probe wird dadurch berücksichtigt, dass in jeder Einheitszelle eine Auslenkung \mathbf{d}_l der Atome aus ihrer mittleren Position \mathbf{r}_j eingeführt wird, das heißt die Atomposition kann als $\mathbf{r}_{j,l} = \mathbf{r}_j + \mathbf{d}_l$ geschrieben werden. Somit erhält man:

$$\begin{aligned}\mu(\theta) &= \frac{k\Gamma}{I_0 M} \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^N |\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_j + \mathbf{d}_l) + \mathbf{E}_H(\mathbf{r}_j + \mathbf{d}_l)|^2 2r_e\lambda \operatorname{Im} f_j \\ &= \frac{k\Gamma}{I_0 M} \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^N \left| \mathbf{E}_0 e^{-i\mathbf{K}_0 \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{d}_l)} + \mathbf{E}_0 \frac{\Gamma F_H}{2 \sin(2\theta_B) \Delta\theta} e^{-i(\mathbf{K}_0 + \mathbf{H}) \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{d}_l)} \right|^2 2r_e\lambda \operatorname{Im} f_j \\ &\stackrel{1/\Delta\theta \ll 1}{\approx} \frac{k\Gamma}{M} \sum_{l=1}^M \sum_{j=1}^N \left(1 + 2 \operatorname{Re} \left(\frac{\Gamma F_H}{2 \sin(2\theta_B) \Delta\theta} e^{i\mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{d}_l)} \right) \right) 2r_e\lambda \operatorname{Im} f_j.\end{aligned}\quad (\text{D.8})$$

Die Summe über den zweiten Term in der Klammer lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\begin{aligned}&\sum_{j=1}^N \operatorname{Re} \left(F_H e^{-i\mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{d})} \right) \cdot \operatorname{Im} f_j \quad \text{mit } \operatorname{Im} f_j = \frac{f_j - \bar{f}_j}{2i} \\ &= \frac{1}{4i} \sum_{j=1}^N \left(F_H e^{-i\mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{d})} + \bar{F}_H e^{i\mathbf{H} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{d})} \right) \cdot (f_j - \bar{f}_j) \\ &= \frac{1}{4i} F_H \left(\sum_{j=1}^N f_j e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} - \bar{f}_j e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} \right) e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}} + \frac{1}{4i} \bar{F}_H \left(\sum_{j=1}^N f_j e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} - \bar{f}_j e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} \right) e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}} \\ &= \frac{1}{4i} F_H \left(\sum_{j=1}^N f_j e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} - \overline{f_j e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j}} \right) e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}} + \frac{1}{4i} \bar{F}_H \left(\sum_{j=1}^N f_j e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j} - \overline{f_j e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j}} \right) e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}} \\ &= \frac{1}{4i} F_H (F_{\bar{H}} - \bar{F}_H) e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}} + \frac{1}{4i} \bar{F}_H (F_H - \bar{F}_{\bar{H}}) e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4i} F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}} e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}} + \frac{1}{4i} \overline{F_{\mathbf{H}}} F_{\mathbf{H}} \left(e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}} - e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}} \right) - \frac{1}{4i} \overline{F_{\mathbf{H}}} \overline{F_{\overline{\mathbf{H}}}} e^{i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}} \\
&= \frac{1}{2} \operatorname{Im} \left(F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}} e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}} \right) + \frac{1}{2} |F_{\mathbf{H}}|^2 \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}).
\end{aligned}$$

Setzt man dies in Gleichung (D.8) ein, so ergibt sich unter Zuhilfenahme des Baker-Hausdorff-Theorems und mit Berücksichtigung von $\langle \mathbf{d}_l \rangle = 0$ für den Absorptionskoeffizienten:

$$\begin{aligned}
\mu(\theta) &= \frac{k\Gamma}{M} \sum_{l=1}^M \left(\operatorname{Im} F_0 + \frac{\Gamma}{2\Delta\theta \sin(2\theta_B)} \left(\operatorname{Im} (F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}} e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}_l}) + |F_{\mathbf{H}}|^2 \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}_l) \right) \right) \\
&= k\Gamma \left(\operatorname{Im} F_0 + \frac{\Gamma}{2\Delta\theta \sin(2\theta_B)} \left(\langle \operatorname{Im} (F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}} e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}_l}) \rangle + |F_{\mathbf{H}}|^2 M \underbrace{\langle \sin(\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}_l) \rangle}_{=0} \right) \right) \\
&= k\Gamma \left(\operatorname{Im} F_0 + \frac{\Gamma}{2\Delta\theta \sin(2\theta_B)} \operatorname{Im} (F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}}) \langle e^{-i\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}_l} \rangle \right) \\
&= k\Gamma \operatorname{Im} F_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin(2\theta_B)} \underbrace{\frac{\operatorname{Im} (F_{\mathbf{H}} F_{\overline{\mathbf{H}}})}{2 \operatorname{Im} F_0}}_{\Upsilon_\mu} \underbrace{e^{-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}_l)^2 \rangle}}_{=:g} \right) \quad (\text{D.9})
\end{aligned}$$

$$= \mu_0 \left(1 + \frac{\Gamma}{\Delta\theta \sin(2\theta_B)} \cdot \Upsilon_\mu \cdot g \right), \quad (\text{D.10})$$

mit $\mu_0 = k\Gamma \operatorname{Im} F_0$. Dies bedeutet, dass der Absorptionskoeffizient $\mu(\theta)$ in einer nicht perfekten Probe durch die aufgrund der Mosaizität zusätzlich auftretenden Unordnung beeinflusst wird. Dies wird durch den Unordnungsparameter

$$g := e^{-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{H} \cdot \mathbf{d}_l)^2 \rangle},$$

der von der Unordnung der Kristallite in der Probe abhängt, angezeigt.

Anhang E

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

E.1 Abkürzungen

ADC	Analog to Digital Converter
KXSW	Kinematical X-ray Standing Waves
MCA	Multi Channel Analyzer
MOSTAB	Monochromator-Stabilisierung
SCA	Single Channel Analyzer
VFC	Voltage to Frequency Converter
XSW	X-ray Standing Waves

E.2 Symbole

\mathbf{a}_j	Basisvektor des direkten Gitters
\mathbf{a}_j^*	Basisvektor des reziproken Gitters
\mathbf{A}	Vektorpotential
b	Symmetriefaktor
\mathbf{B}	magnetisches Feld
d_{hkl}	Netzebenenabstand der (hkl)-Netzebenenschar
\mathbf{E}	elektrisches Feld
\mathbf{E}_\perp	senkrecht zur Beugungsebene stehende Komponente von \mathbf{E}
\mathbf{E}_S	elektrisches Feld der Dipoldichte \mathbf{P}
$f(\mathbf{H})$	Atomformfaktor
f_c	kohärente Fraktion
$F_{\mathbf{H}}$	Strukturfaktor
g	Reduktion der kohärenten Fraktion
G	direktes Gitter
G^*	reziprokes Gitter
hkl	Millersche Indizes
\mathbf{H}	reziproker Gittervektor
I	Intensität
\mathbf{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
V	Volumen der Elementarzelle
w	halbe Halbwertsbreite der Mosaizitätsverteilung W
Y	Sekundärsignal
z_{eff}	effektive Dicke
α	Ausfallswinkel 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
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

E.3 Wichtige Definitionen und Formeln

Berechnung von Strukturfaktoren:

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

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

Parameter der dynamischen Theorie der Röntgenbeugung:

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

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:

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

Literaturverzeichnis

- [1] M. von Laue, *Röntgenstrahlinterferenzen*, 3. Auflage (Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1960).
- [2] M. Tolkiehn, Dissertation, Universität Hamburg (2005).
- [3] M. Tolkiehn, D. Novikov und S. Fanchenko, Phys. Rev. B **71**, 165404 (2005).
- [4] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara und Y. Tokura, Nature **380**, 141 (1996).
- [5] B. K. Vainshtein, *Fundamentals of Crystals* (Springer, New York, Berlin, Heidelberg, 1994).
- [6] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, siebte Auflage (John Wiley & Sons, 1996).
- [7] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Harcourt College Publishers, 1976).
- [8] A. Authier, *Dynamical Theory of X-Ray Diffraction*, 2. Auflage (Oxford University Press, 2001).
- [9] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3. Auflage (Wiley, New York, 1998).
- [10] R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays* (Ox Bow Press, 1962).
- [11] D. T. Cromer und D. A. Liberman, Acta Cryst. A **37**, 267 (1981).
- [12] B. L. Henke, E. M. Gullikson und J. C. Davis, Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**, 181 (1993).
- [13] D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Cryst. A **24**, 321 (1968).
- [14] E. N. Maslen, A. G. Fox und M. A. O'Keefe, in *International Tables for X-Ray Crystallography*, herausgegeben von A. J. C. Wilson (Kluwer Academic Publishers, 1995), Vol. C, S. 500.
- [15] S. Brennan und B. L. Cowan, Rev. Sci. Instrum. **63**, 850 (1992).

- [16] D. T. Cromer, *Acta Cryst. A* **18**, 17 (1965).
- [17] C. G. Darwin, *Phil. Mag.* **257**, 800 (1922).
- [18] Q. Shen, in *Characterization of Materials*, herausgegeben von E. Kaufmann, J. Sanchez und anderen. (John Wiley & Sons, New York, 2003).
- [19] P. J. Becker und P. Coppens, *Acta Cryst. A* **30**, 129 (1974).
- [20] P. J. Becker und P. Coppens, *Acta Cryst. A* **31**, 417 (1975).
- [21] J. Zegenhagen und A. Kazimirov, eds., *The X-ray Standing Wave Technique: Principles and Applications*, Synchrotron Radiation Techniques and Applications (World Scientific Pub Co., 2011).
- [22] P. Scherrer, *Gött. Nachr.* **2**, 98 (1918).
- [23] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Grosche, V. Ziegler und D. Ziegler, *Teubner-Taschenbuch der Mathematik* (B. G. Teubner, Leipzig, 1996).
- [24] B. W. Batterman und H. Cole, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 681 (1964).
- [25] D. P. Woodruff, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 743 (2005).
- [26] A. Y. Kazimirov, M. V. Kovalchuk und V. G. Kohn, *Acta Cryst. A* **46**, 649 (1990).
- [27] T. Shiraiwa und N. Fujino, *Japanese Journal of Applied Physics* **5**, 886 (1966).
- [28] M. Tolkiehn, H. Schulz-Ritter, D. V. Novikov, P. Korecki und Y. Nishino, *HASYLAB Jahresbericht* S. 1127 (2005).
- [29] T. Kracht, *Online: A Program Package for Data Acquisition and Beamline Control at HASYLAB*, <http://hasyweb.desy.de/services/computing/online/online.html> (2010).
- [30] G. Swislow, *specTM: A X-Ray Diffraction and Data Acquisition Software*, <http://www.certif.com>.
- [31] A. Pahlke, Dissertation, Technische Universität München (2007).
- [32] L. Feng, J. S. Iwanczyk, B. E. Patt, S. Barkan und C. R. Tull, in *Hard X-ray and Gamma-ray Detector Physics V*, herausgegeben von L. A. Franks, A. Burger, R. B. James und P. L. Hink (Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng., 2004), Vol. 5198 aus *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, S. 103.

-
- [33] A. Krolzig, G. Materlik, M. Swars und J. Zegenhagen, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **219**, 430 (1984).
- [34] R. Frahm, J. Weigelt, G. Meyer und G. Materlik, Rev. Sci. Instr. **66**, 1677 (1995).
- [35] G. Thorkildsen, R. H. Mathiesen und H. B. Larsen, J. Appl. Cryst. **32**, 943 (1999).
- [36] M. Tolkiehn, Persönliche Mitteilung (2006).
- [37] T. Eggert, O. Boslau, J. Kemmer, A. Pahlke und F. Wiest, Nucl. Instr. Meth. A **568**, 1 (2006).
- [38] K. Levenberg, Quart. Appl. Math. **2**, 164 (1944).
- [39] D. Marquardt, SIAM J. Appl. Math. **11**, 431 (1963).
- [40] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh und L. H. Chen, Science **264**, 413 (1994).
- [41] E. Dagotto, T. Hotta und A. Moreo, Physics Reports **344**, 1 (2001).
- [42] A. P. Ramirez, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8171 (1997).
- [43] J. Herrero-Martín, J. Gracia, G. Subías, J. Blasco und M. C. Sánchez, Phys. Rev. B **72**, 085106 (2005).
- [44] M. Merz, G. Roth, P. Reutler, B. Büchner, D. Arena, J. Dvorak, Y. U. Idzerda, S. Tokumitsu und S. Schuppler, Phys. Rev. B **74**, 184414 (2006).
- [45] D. Senff, P. Reutler, M. Braden, O. Friedt, D. Bruns, A. Cousson, F. Bourée, M. Merz, B. Büchner und A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **71**, 024425 (2005).
- [46] P. Reutler, O. Friedt, B. Büchner, M. Braden und A. Revcolevschi, Journal of Crystal Growth **249**, 222 (2003).
- [47] P. Reutler, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2003).
- [48] N. Kamegashira, H. Satoh, Y. Ito und A. Shimono, Journal of Alloys and Compounds **408–412**, 589 (2006).
- [49] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho und H. Morkoç, J. Appl. Phys. Rev. **98**, 041301 (2005).

-
- [50] Y. Chen, D. Bagnall und T. Yao, *Materials Science and Engineering B* **75**, 190 (2000).
- [51] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert und D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [52] T. Dietl, *J. Appl. Phys.* **89**, 7437 (2001).
- [53] K. Ueda, H. Tabata und T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
- [54] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. Osorio Guillen, B. Johansson und G. A. Gehring, *Nature Materials* **2**, 673 (2003).
- [55] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney und J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177206 (2004).
- [56] Y. W. Heo, M. P. Ivill, K. Ip, D. P. Norton, S. J. Pearton, J. G. Kelly, R. Rairigh, A. F. Hebard und T. Steiner, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2292 (2004).
- [57] D. C. Look, *Materials Science and Engineering B* **80**, 383 (2001).
- [58] C. Klingshirn, M. Grundmann, A. Hoffmann und A. Waag, *Physik Journal* **5**, 3 (2006).
- [59] S. Klimm, D. Ganschow, D. Schulz und R. Fornari, *Journal of Crystal Growth* **310**, 3009 (2008).
- [60] G. Brauer, W. Anwand, D. Grambole, J. Grenzer, W. Skorupa, J. Čížek, J. Kuriplach, I. Procházka, C. C. Ling, C. K. So, D. Schulz und D. Klimm, *Phys. Rev. B* **79**, 115212 (2009).
- [61] U. Wahl, E. Rita, J. G. Correia, E. Alves und J. G. Soares, *Phys. Rev. B* **69**, 012102 (2004).
- [62] K. Kono, S. K. Arora und N. Kishimoto, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **206**, 291 (2003).
- [63] Z. Zhang, Q. Chen, H. D. Lee, Y. Y. Xue, Y. Y. Sun, H. Chen, F. Chen und W.-K. Chu, *J. Appl. Phys.* **100**, 043909 (2006).
- [64] H. Hofsäss und G. Lindner, *Phys. Rep.* **201**, 121 (1991).
- [65] P. Fons, A. Yamada, K. Iwata, K. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara und H. Takasu, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **199**, 190 (2003).
- [66] S.-J. Han, J. W. Song, C.-H. Yang, S. H. Park, J.-H. Park, Y. H. Jeong und K. W. Rhie, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4212 (2002).

-
- [67] J. A. Dumont, M. C. Mugumaoderha, J. Ghijsen, S. Thieß, W. Drube, B. Walz, M. Tolkiehn, D. Novikov, F. M. F. de Groot und R. Sporcken, *J. Phys. Chem. C* **115**, 7411 (2011).
- [68] M. C. Mugumaoderha, R. Sporcken, J. Ghijsen und J. A. Dumont, *J. Phys. Chem. C* **115**, 20603 (2011).
- [69] W. Xu, Y. Zhou, X. Zhang, D. Chen, Y. Xie, T. Liu, W. Yan und S. Wei, *Solid State Communications* **141**, 374 (2007).
- [70] F. W. Kleinlein und R. Helbig, *Z. Physik* **266**, 201 (1974).
- [71] Y. Wang, J. Zou, Y. J. Li, B. Zhang und W. Lu, *Acta Materialia* **57**, 2291 (2009).
- [72] T. C. Kaspar, T. Droubay, S. M. Heald, P. Nachimuthu, C. M. Wang, V. Shutthanandan, C. A. Johnson, D. R. Gamelin und S. A. Chambers, *New Journal of Physics* **10**, 055010 (2008).
- [73] O. Sakata und H. Hashizume, *Acta Cryst. A* **51**, 375 (1995).
- [74] O. Sakata und H. Hashizume, *Acta Cryst. A* **53**, 781 (1997).
- [75] H. Dosch, B. W. Batterman und D. C. Wack, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1144 (1986).
- [76] H. Dosch, *Phys. Rev. B* **35**, 2137 (1987).
- [77] Y. R. Park und K. J. Kim, *Thin Solid Films* **484**, 34 (2005).
- [78] T. Fukumura, H. Toyosaki und Y. Yamada, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S103 (2005).
- [79] T. Fukumura, H. Toyosaki und Y. Yamada, *New J. Phys.* **10**, 055018 (2008).
- [80] *Crystal Lattice-Structures*, <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/>.
- [81] J. Zegenhagen, *Surf. Sci. Rep.* **18**, 202 (1993).
- [82] S. Annaka, *J. Phys. Soc. Jap.* **23**, 372 (1967).
- [83] S. I. Zheludeva, M. V. Kovalchuk und V. G. Kohn, *J. Phys. C: Solid State Physics* **18**, 2287 (1985).

Danksagung

Nur wer sein Ziel kennt, findet den Weg . . .

Laotse

Glücklicherweise musste ich diesen Weg nicht alleine gehen, sondern wurde von vielen Menschen begleitet und unterstützt. Mein Dank gilt:

- Dr. Dmitri V. Novikov für die interessante und herausfordernde Themenstellung, für viele wertvolle Diskussionen und für das entgegengebrachte Vertrauen.
- Prof. Dr. Bernd Sonntag für die Betreuung der Arbeit, für hilfreiche Diskussionen und für die Übernahme der Gutachten für Dissertation und Disputation.
- Prof. Dr. Robert L. Johnson für die Übernahme des Gutachtens für die Dissertation.
- Prof. Dr. Edgar Weckert für die Übernahme des Gutachtens für die Disputation.
- Dr. Martin Tolkiehn für zahlreiche hilfreiche Diskussionen, die Hilfe bei den Laue-Rechnungen und für das Korrekturlesen meiner Arbeit.
- Dr. Sven Kiele, Dr. Martin von Zimmermann, Dr. Pascal Reutler für die Leihgabe der LaSrMnO_4 -Probe.
- Dr. Jörg Grenzer vom Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf für die Leihgabe der nativen ZnO-Proben.
- Dr. Jacques Dumont und Mac Mugumaoderha von der Universität Namur für die Leihgabe der dotierten ZnO-Proben.
- Dr. Steve P. Collins von der Diamond Light Source für die Leihgabe der Rutil-Proben.
- Dr. Tien-Lin Lee für die kompetente Betreuung der Messzeiten am Messplatz ID32 an der ESRF.
- Dem „Ritter Schulz“, Heiko Schulz-Ritter für die Unterstützung beim Aufbauen der Experimente am BW1 und am E2 und für die zahlreichen Geschichten aus seinem Leben.

- Klaudia Hagemann für die sorgfältige Politur der Proben.
- Manfred Spiwek für die Einweisung an der Röntgenröhre.
- Jens Brehling und dem Team der Bereichswerkstatt für die schnelle und unkomplizierte Hilfe, wenn während der Messzeit mal wieder etwas sofort benötigt wurde.
- Torsten Laurus, Dr. Karen Appel und Dr. Sebastian Thieß für das Korrekturlesen meiner Arbeit.
- Meinen Bürokollegen Aschkan Allahgholi, Dr. Sebastian Thieß und Torsten Laurus, der mir die Fähigkeit zur Diplomatie aberkannte (Danke für das Kompliment!), für das angenehme Arbeitsklima.
- Dr. Louisa Dahbi für aufmunternde Worte und Schokoladenkuchen.
- Dem „Chor am deutschen Elektronen-Synchrotron Hamburg“ unter der Leitung von Axel Schaffran – eine weitere Herausforderung an der ich gewachsen bin.
- Allen DESY-Mitarbeitern, insbesondere der Gruppe FS-DO, die zur angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie und Martin!