Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der reziproken Röntgenholographie

Experimentelle physikalische Diplomarbeit
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Elke Kossel
März 1998

Kurzfassung

Atomarauflösende Röntgenfluoreszenzholographie ist eine neue Methode zur Kristallstrukturbestimmung. Im Gegensatz zu konventionellen Methoden bleibt bei einer auf Holographie basierenden Technik Phaseninformation erhalten. Sie läßt sich aus der Interferenzintensität zwischen an Objekten gestreuten Wellenfeldern mit einer Referenzwelle bestimmen.

In dieser Arbeit werden Rekonstruktionen von Hologrammen gezeigt, die mit einer der reziproken Röntgenfluoreszenzholographie (Multiple Energie X-ray Holographie MEXH) ähnelnden Methode gemessen wurden. Die Energie der Referenzwelle wurde mit einer Schrittweite von 3 keV von 15 keV bis 30 keV variiert, der gemessene Winkelbereich reicht in Schritten von 1° von 19° bis 90° in θ und 0° bis 360° in ϕ. Dies war das erste Mal, daß Holgramme einer Probe über einen solch großen Energie- und Winkelbereich und mit einem dermaßen feinen Datenraster gemessen wurden. Bedingt durch die kleinen Schrittweiten wurden in den Hologrammen Effekte sichtbar, die bis dahin nicht beobachtet werden konnten und deren Analyse zu einem besseren Verständnis der Methode geführt hat. Es hat sich als nötig und möglich erwiesen, die Hologramme auf die durch Absorption modulierte Referenzwelle und einen durch die Modifikation der Methode verursachten Beitrag zu korrigieren. Andere störende Effekte können durch die Addition von Hologrammen, die bei verschiedenen Energien der Referenzwelle gemessen wurden, unterdrückt werden. Aus den so behandelten Datensätzen konnten Rekonstruktionen der Struktur eines Cu_3Au-Kristalls erhalten werden, die mit den aus Simulationen berechneten Rekonstruktionen übereinstimmen (siehe Abbildung 4.33 auf Seite 73).

Investigation of the Wavelenght Dependence of Multiple Energy X-ray Holographie

Abstract

X-ray fluorescence holography with atomic resolution is a new method for crystal structure determination. The use of two interfering wavefronts prevents the loss of phase information.
In this thesis the reconstructions of several holograms which have been measured with a method similar to Multiple Energy X-Ray Holography (MEXH) are presented. The energy of the reference wave has been varied from 15 keV to 30 keV in steps of 3 keV; the angular range of the measured hologram reaches from 19° to 90° in θ and 0° to 360° in ϕ in steps of 1°. It was the first time a MEXH-hologram has been measured at such a wide energy range and on such a fine angular grid. This more complete data set revealed previously unobserved effects, the analysis of which led to a deeper understanding of the method. Some of the disturbing effects could be suppressed by summing up holograms measured at different energies of the reference wave. Corrections for the reference wave, absorption and the use of a modified MEXH-method together with summing up over the energy of the reference wave led to reconstructions of the experimental data that agree with the theoretical simulations (see picture 4.33 on page 73).

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **3**

2 Grundlagen **5**

2.1 Das Prinzip der Holographie 5

2.1.1 Das Phasenproblem 5

2.1.2 Interferenz 5

2.1.3 Kohärenz 7

2.1.4 Gabor-Holographie 8

2.2 Atomarauflösende Holographie 8

2.2.1 Direkte Röntgenfluoreszenzholographie 9

2.2.2 Reziproke Röntgenfluoreszenzholographie 10

2.3 Strahlung in Materie 11

2.3.1 Absorption 11

2.3.2 Fluoreszenz 12

2.3.3 Berechnung der Fluoreszenzintensität 12

2.3.4 Berechnung des Interferenzterms 15

2.4 Rekonstruktion der Daten 16

2.5 Der Kosseleffekt 18

3 Experiment **20**

3.1 Der Probenkristall Cu_3Au 20

3.2 Detektoren 22

3.2.1 Silizium-Driftdetektoren 22

3.3 Versuchsdurchführung 26

3.3.1 Der Meßplatz CEMO am HASYLAB 26

3.3.2 Der Meßaufbau 26

3.3.3 Monochromatorstabilisierung 27

3.3.4 Datennahme 27

3.4 Anforderungen an die Probe 29

4 Auswertung **31**

4.1 Datensimulation 31

4.2 Beschreibung der Rohdaten 36

4.3 Korrekturen der Meßdaten 37

4.4 Einfluß der Mischtechnik 38
4.5 Einfluß von Kossellinien auf die Rekonstruktion 41
4.6 Rekonstruktionen der Meßdaten 46
4.7 Einfluß des Datenrasters auf die Rekonstruktion 49
4.7.1 Schrittweite des Datenrasters 49
4.7.2 Auswirkung von im Raumwinkel unvollständigen Datensätzen 52
4.7.3 Tiefenauflösung 61
4.8 Mehrenergieholographie 63
4.8.1 Simulationen 63
4.8.2 Meßdaten 66

5 Zusammenfassung und Ausblick **75**

6 Danksagungen **81**

Kapitel 1

Einleitung

Seit der Entdeckung der Röntgenstrahlung im Jahr 1896 steht der Wissenschaft eine Sonde zur Verfügung, mit der die Struktur von Kristallen untersucht werden kann. Konventionelle Methoden der Strukturanalyse basieren auf der Auswertung der Intensität der an den Gitterebenen des Kristalls gebeugten Röntgenstrahlung. Die in der Intensität enthaltene Information über die Kristallstruktur ist jedoch unvollständig. Die Phasenbeziehung zwischen den gestreuten Wellenzügen ist in ihr nicht enthalten, eine Tatsache, die auch als das 'Phasenproblem der Kristallographie' bezeichnet wird. Auf die genaue Anordnung der Atome in einem Kristall kann nur über einen Vergleich der Meßdaten mit einem Modell der Kristallstruktur geschlossen werden. Je komplizierter der Kristall aufgebaut ist, desto schwieriger ist es, ein zu den Daten passendes Modell zu entwickeln. Ein Beispiel für solche schwer zugänglichen Strukturen sind die aus komplexen Molekülen aufgebauten biologischen Kristalle.
Das Phasenproblem tritt nicht nur in der Röntgenanalyse auf. Jede Abbildungsmethode, die lediglich Intensitäten aufzeichnet, ist davon betroffen. Einen Lösungsansatz für dieses Problem bietet die 1948 von Dennis Gabor entwickelte Methode der Holographie. Sie beruht auf der Tatsache, daß bei der Überlagerung von kohärenten Wellenzügen die Phasendifferenz zwischen diesen Wellenzügen in der Interferenzintensität enthalten ist. In Kapitel 2 findet sich ein kurzer Überblick über das Prinzip der Holographie und über die Voraussetzungen, die für holographische Aufnahmen erfüllt sein müssen. Außerdem wird kurz auf die historische Entwicklung von der Idee der Holographie bis zur Abbildung von einzelnen Atomen mit dieser Methode eingegangen. Dieser Überblick zeigt die grundlegenden Ideen, die hinter dieser Methode stehen, macht aber auch auf die grundlegenden Probleme der Holographie, wie zum Beispiel Zwillingsbilder, aufmerksam. Auch soll dieser Abschnitt die in Kapitel 2.3 folgenden theoretischen Grundlagen motivieren.
1996 ist es erstmals gelungen, mit auf Röntgenstrahlung basierenden holographischen Techniken Bilder von Kristallstrukturen mit atomarer Auflösung zu erhalten. Diese neuen Methoden der Strukturbestimmung erfordern kein Modell mehr, das an die Meßdaten angepaßt werden muß. Der Auswertungsformalismus berücksichtigt lediglich die im Kristall auftretenden physikalischen Prozesse, denen die Röntgenstrahlung unterworfen ist. Eine theoretische Einführung in diese Prozesse und die

Herleitung der Gleichungen für die Transformation der Meßdaten ist ebenfalls in Kapitel 2 zu finden.
Das Ziel dieser Arbeit ist neben einer Weiterentwicklung der Auswertung von Meßdaten die Messung und Auswertung eines Datensatzes mit der Methode der reziproken Röntgenfluoreszenzholographie. Besonderer Wert wurde dabei auf die Aufnahme von Hologrammen bei möglichst vielen verschiedenen Energien des auf die Probe einfallenden Röntgenstrahls gelegt, um Störeffekte in den Hologrammen besser unterdrücken zu können.
Die Messung der Daten wurde im Zeitraum vom 31.3.-2.5. 1997 am Meßplatz CEMO im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY durchgeführt. Als Probenkristall diente ein Cu_3Au-Einkristall. Eine Beschreibung der Datennahme sowie der verwendeten Probe ist in Kapitel 3 zu finden. Ein weiterer Abschnitt von Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Klassifizierung der Proben, für die eine Strukturbestimmung mit Röntgenfluoreszenzholographie möglich ist.
Die in Kapitel 4 vorgestellte Auswertung der Meßdaten beschreibt den Einfluß bestimmter Effekte auf die Qualität der Abbildung der Kristallstruktur. Als Vergleichsobjekte dienen die bekannte Kristallstruktur von Cu_3Au bzw. die aus simulierten Hologrammen erhaltenen Ergebnisse. In Kapitel 5 findet sich eine Zusammenfassung der wichtigsten Aussagen dieser Arbeit.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Das Prinzip der Holographie

2.1.1 Das Phasenproblem

Eine elektromagnetische Welle wird beschrieben durch ihre Wellenfunktion $\vec{\Psi}(\vec{r},t)$. Im einfachsten Fall stellt $\vec{\Psi}$ eine ebene Welle dar: $\vec{\Psi}(\vec{r},t) = \vec{\Psi}_0 cos(\omega t - \vec{k}\cdot\vec{r} + \phi)$. Als Meßgröße experimentell zugänglich ist lediglich die über die Meßzeit gemittelte Intensität [Lauterborn]: $\overline{I(\vec{r})} = \frac{1}{T}\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} \vec{\Psi}^*\vec{\Psi}dt$. Für das Beispiel der ebenen Welle ergibt sich $\overline{I} = \frac{\Psi_0^2}{2}$. Die zeitliche Mittelung führt dazu, daß nur die Amplitude der Wellenfunktion meßbar ist, nicht jedoch deren Phase. Folglich ist die Information, die man durch Aufzeichnung des Beugungsmusters einer Welle an einem Objekt erhält, unvollständig: Konventionelle Röntgenbeugung führt zum Beispiel zur Kenntnis der im Kristall auftretenden Symmetrien und der Gitterkonstanten. Auf die genaue atomare Anordnung kann jedoch nur indirekt geschlossen werden, indem ein Modell der Anordnung der Atome entwickelt wird, das unter den gegebenen Versuchsbedingungen dieselbe Intensitätsverteilung liefern würde. Im ungünstigsten Fall ist eine eindeutige Bestimmung der Kristallstruktur auf diese Weise nicht möglich.

2.1.2 Interferenz

Durch die Interferenz zweier Lichtwellen ist es möglich, die Phasendifferenz zwischen diesen beiden Wellen zu bestimmen. Wird eine bekannte Welle, die sogenannte Referenzwelle, mit einer unbekannten Welle, die Informationen über das zu untersuchende Objekt enthält, überlagert, so läßt sich die Phase der Objektwelle berechnen. Eine Technik, bei der das Interferenzmuster zwischen einer Referenzwelle und einer am Objekt gestreuten Welle aufgezeichnet wird, bezeichnet man als Holographie [Lauterborn]. Aus dem Interferenzmuster läßt sich durch eine Transformation die Objektwelle und somit ein Bild des Objekts zurückerhalten. Diese Transformation wird im folgenden als Rekonstruktion bezeichnet. Abbildung 2.1 zeigt die Prinzipskizze eines Aufbaus für optische Holographie. Die gezeigte Metho-

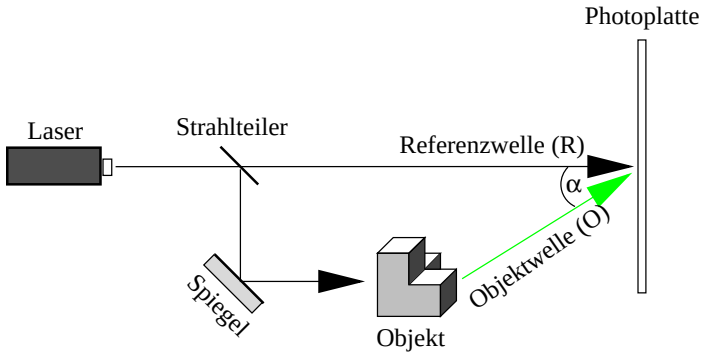


Abbildung 2.1: Aufnahme eines optischen Hologramms: Der Laserstrahl wird durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Während der eine Teilstrahl, die Referenzwelle $\vec{\Psi}_R$ (in der Abbildung als R bezeichnet), die Photoplatte ungestört erreicht, wird die Objektwelle $\vec{\Psi}_O$ (in der Abbildung als O bezeichnet) durch ein Objekt im Strahlengang modifiziert. Auf der Photoplatte wird das Hologramm als Überlagerung der beiden Wellen aufgezeichnet.

de wird als Auflichtholographie bezeichnet. Ein Laserstrahl wird in zwei Teilstrahlen aufgespalten, von denen einer durch ein Objekt im Strahlengang modifiziert wird. Auf einer Photoplatte wird das Interferenzmuster der beiden Teilstrahlen, das Hologramm, aufgezeichnet. Die Rekonstruktion erfolgt, indem die Photoplatte mit einer Nachbildung der Referenzwelle beleuchtet wird. Ein Betrachter erblickt dann die Objektwelle und somit eine Abbildung des Objekts.
Werden zwei Lichtwellen zur Interferenz gebracht, so addieren sich ihre Wellenfunktionen: $\vec{\Psi} = \vec{\Psi}_R + \vec{\Psi}_O$. Die Indizes R und O stehen für Referenzwelle und Objektwelle. Folglich ergibt sich für die Intensität: $\overline{I} = \overline{I_R} + \overline{I_O} + \overline{\Psi_R^* \Psi_O} + \overline{\Psi_O^* \Psi_R}$. Die Referenzwelle wird wenn möglich so gewählt, daß ihre Intensität auf der Fläche des aufzeichnenden Mediums nicht variiert. Dann trägt der erste Summand zur Gesamtintensität als

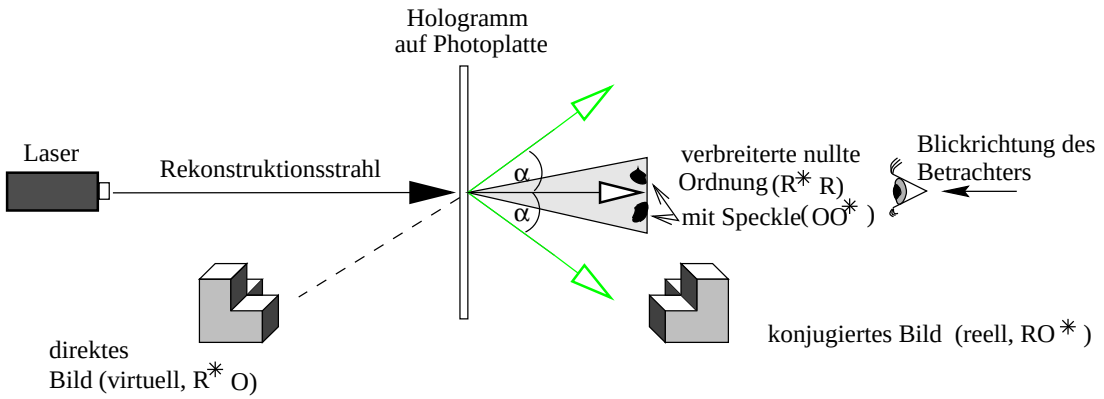


Abbildung 2.2: Beiträge der einzelnen Terme der Interferenzintensität zum rekonstruierten Hologramm. In der Abbildung bezeichnen R und O die Wellenfunktionen $\vec{\Psi}_R$ bzw.$\vec{\Psi}_O$. (Abbildung nach [Lauterborn])

konstanter Untergrund bei. Die Objektwelle ist im Allgemeinen nicht mehr räumlich konstant. Ihre Intensität wird in der Optik als Speckle-Muster bezeichnet. In den beiden Mischtermen ist die Phaseninformation enthalten. Aus $\overline{\Psi_R^* \Psi_O}$ läßt sich das direkte Bild des Objekts erhalten. Es wird als virtuell bezeichnet, da es sich im Fall einer optischen Rekonstruktion hinter der beleuchteten Photoplatte zu befinden scheint und nicht auf einem Schirm aufgefangen werden kann. Im Gegensatz dazu erscheint das von $\overline{\Psi_O^* \Psi_R}$ erzeugte Bild vor der Photoplatte und kann z.B. auf einem Schirm abgebildet werden. Es wird deshalb als reell bezeichnet. Diese Abbildung heißt konjugiertes Bild oder Zwillingsbild. Es hat konträre räumliche Eigenschaften im Vergleich zum direkten Bild: Was in dem einen Bild nach vorne zu ragen scheint, ragt in dem anderen nach hinten heraus. Seine Entstehung ist eine Folge davon, daß ein auf einer zweidimensionalen Fläche aufgenommenes Hologramm keine echt dreidimensionale Information liefern kann. Das Vorzeichen der Phasendifferenz zwischen den beiden Wellen ist nicht eindeutig bestimmt. Deshalb erscheinen nach der Rekonstruktion die Objekte sowohl an den Koordinaten, die durch die wirkliche Phasendifferenz bestimmt sind, als auch an den Orten, an denen ein Objekt diese Phasendifferenz mit anderem Vorzeichen erzeugen würde. Der Beitrag der einzelnen Terme der Interferenzintensität zu der Rekonstruktion eines optischen Hologramms, das mit der in Abbildung 2.1 gezeigten Methode aufgezeichnet wurde, ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Diese Abbildung verdeutlicht ebenfalls, wie sich das Bild des Objekts von seinem Zwilling in Lage und Aussehen unterscheidet.

2.1.3 Kohärenz

Scharfe Interferenzmuster lassen sich nicht mit beliebigen Lichtwellen erzeugen. Die sich überlagernden Strahlen müssen kohärent sein. In kohärenter Strahlung besteht zwischen den einzelnen Wellenzügen eine feste, zeitlich und räumlich konstante Phasenbeziehung [Guenther].
Die Phase der Wellenzüge ist bestimmt durch das Argument der periodischen Funktion: $(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$. Zeitliche Kohärenz bezieht sich auf den Term ωt. Sie wird auch als longitudinale Kohärenz bezeichnet, da sie die Kohärenz in Ausbreitungsrichtung des Strahls beschreibt: Eine Phasendifferenz entsteht durch unterschiedliche Laufzeiten t der Wellenzüge, wie sie zum Beispiel in einem Interferometer auftreten, oder durch das Vorhandensein von unterschiedlichen Frequenzen und somit unterschiedlichen ω im Wellenpaket. Räumliche oder transversaler Kohärenz ist mit dem Term $\vec{k} \cdot \vec{r}$ korreliert. Ein Verlust an transversale Kohärenz entsteht durch Unterschiede im Entstehungsort der Wellenzüge $(\Delta\vec{r})$, die durch eine endliche Ausdehnung der Strahlungsquelle verursacht werden, oder durch unterschiedliche Ausbreitungsrichtungen $(\Delta\vec{k})$ der einzelnen Wellen. Diese Effekte führen zu einer Strahldivergenz senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Strahls.

2.1.4 Gabor-Holographie

Das Auflösungsvermögen d eines Mikroskops hängt nach der Abbeschen Formel

$$d = c\frac{\lambda}{n \cdot sin(\alpha)} \tag{2.1}$$

von der verwendeten Wellenlänge λ, dem Öffnungswinkel α und dem Brechungsindex n ab [Born]. c ist ein konstanter Faktor, der kleiner ist als 1. Der Winkel α ist durch die verwendete Linse bestimmt. Um das erste Beugungsmaximum von möglichst kleinen Strukturen erfassen zu können, muß diese entweder einen großen Durchmesser oder eine geringe Distanz zur Probe haben.
Bereits 1948 schlug Dennis Gabor eine Technik vor, die es ermöglichen sollte, zu einer weitaus besseren Auflösung als mit den damals gebräuchlichen Elektronenmikroskopen zu gelangen [Gabor48]. Deren Auflösungsvermögen ist begrenzt durch die sphärische Aberration der Elektronenlinsen. Gabors Idee besteht darin, das zu untersuchende Objekt hinter dem Punktfokus eines Elektronenstrahls zu plazieren. Wenn das Objekt kleiner ist als der Strahldurchmesser am Ort des Objekts, bleibt ein Teil des Strahls ungestört und kann als Referenzwelle fungieren. Das Interferenzmuster wird im Fernfeld aufgezeichnet. Dazu kann zum Beispiel eine Photoplatte benutzt werden. Um ein Bild des Objekts zu erhalten, wird die entwickelte Photoplatte mit einer optischen Imitation des Elektronenstrahls beleuchtet. Auch bei der Aufnahme kann mit einem Photonenstrahl statt eines Elektronenstrahls gearbeitet werden. Der Vorteil von Elektronen ist jedoch, daß sie als geladene Teilchen elektromagnetische Felder abbilden können und sich auch besser fokussieren lassen.

2.2 Atomarauflösende Holographie

Um atomare Strukturen auflösen zu können benötigt man Wellenlängen, die in der Größenordnung der Atomabstände von einigen Å liegen. Elektromagnetische Strahlung der Wellenlänge 1 Å entspricht zum Beispiel einer Energie von 12.4 keV und liegt somit im Röntgenbereich. Auch Elektronenstrahlen mit De-Broglie-Wellenlängen im Å-Bereich lassen sich für atomarauflösende Holographie verwenden.
Gabors Hoffnung, mit dem von ihm vorgeschlagenen Aufbau atomare Auflösung zu erreichen, ist lange daran gescheitert, daß kein genügend kleiner Fokus erzeugt werden konnte. Erst die 1986 veröffentlichte Arbeit Abraham Szökes [Szoke86], in der er vorschlug, den Punktfokus durch eine Punktquelle zu ersetzen, schuf die Voraussetzung für die ersten erfolgreichen Experimente zur holographischen Abbildung von Atomen. Dabei werden Atome als Punktquellen für Photoelektronen, Augerelektronen, Fluoreszenzstrahlung oder γ-Strahlung aus Kernzerfällen benutzt. Aufgrund ihrer kleineren freien Weglänge eignen sich Elektronen zur Untersuchung von Oberflächen, während elektromagnetische Strahlung im Röntgenbereich

zur Untersuchung des Probeninneren verwendet werden kann. Elektromagnetische Strahlung hat gegenüber Elektronen den Vorteil eines isotroperen Streufaktors und eines kleineren Streuquerschnitts, der die in der Auswertung schwierig zu behandelnde Mehrfachstreuung unterdrückt [Len94]. Der kleine Streuquerschnitt erfordert allerdings auch wesentlich längere Meßdauern und eine bessere technische Ausrüstung. Aus diesem Grund sind die ersten Ergebnisse der atomarauflösenden Elektronenholographie bereits Anfang der neunziger Jahre erschienen [Harp90], gute fünf Jahre vor den ersten Erfolgen auf dem Gebiet der Röntgenfluoreszenzholographie [Tegze96][Gog96][Novikov]. Da diese Arbeit auf Messungen zur Röntgenfluoreszenzholographie beruht, wird im Folgenden auf Elektronenholographie nicht weiter eingegangen. Einen Überblick über ihre Methoden und Möglichkeiten findet man zum Beispiel in [Fadley93][Saldin97].
Es ist nicht sinnvoll, ein Hologramm, das Strukturen im Å-Bereich abbilden soll, optisch zu rekonstruieren. Das menschliche Auge kann diesen Wellenlängenbereich nicht wahrnehmen. John J. Barton legte mit seinen Veröffentlichungen [Barton88][Barton91], in denen er Rekonstruktionsgleichungen für die Transformation der Hologramme herleitete, die Grundlagen für eine rechnergestützte Auswertung. Die berechneten Ergebnisse können durch geeignete Programme graphisch dargestellt und übersichtlich präsentiert werden.

2.2.1 Direkte Röntgenfluoreszenzholographie

Bei der Röntgenfluoreszenzholographie (X-Ray Fluorescence Holography XFH) werden Atome der Probe mit Röntgenstrahlung zur Fluoreszenz angeregt. Die Fluo-

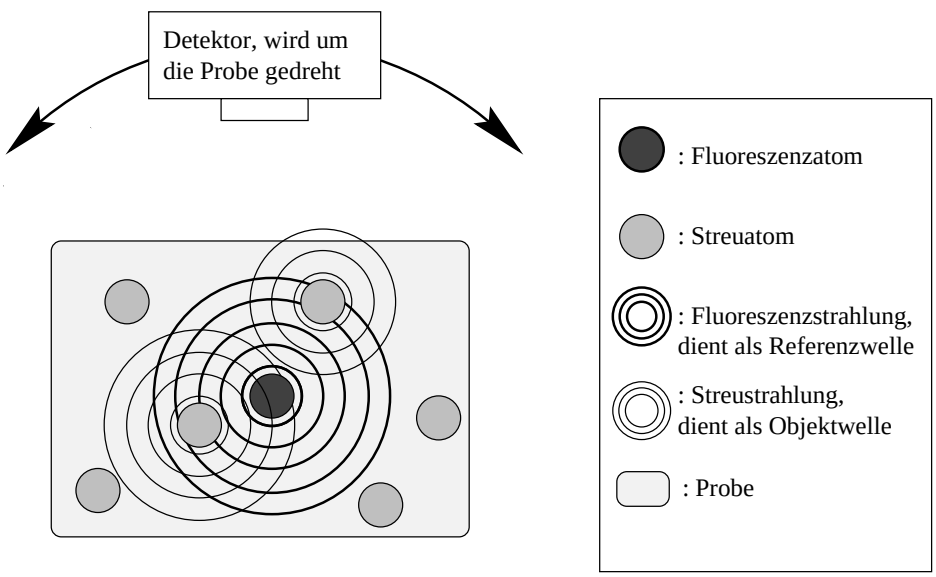


Abbildung 2.3: Prinzip der direkten Röntgenfluoreszenzholographie. Der Detektor mißt die Fluoreszenzstrahlung.

reszenzstrahlung verläßt die Probe entweder auf direktem Weg, oder sie wird an Nachbaratomen des fluoreszierenden Atoms gestreut. Das Hologramm ergibt sich aus der Überlagerung der ungestreuten Strahlung als Referenzwelle und der gestreuten Strahlung als Objektwelle. Ein energiedispersiver Detektor mißt die Intensitätsverteilung der Fluoreszenzstrahlung, und somit auch das Hologramm, auf einer Kugelschale um die Probe. Eine Prinzipskizze der Methode ist in Abbildung 2.3 zu sehen.

2.2.2 Reziproke Röntgenfluoreszenzholographie

Ein mit XFH gemessenes Hologramm liefert zunächst noch kein eindeutiges Bild der Probe. Das Vorzeichen der Phasenverschiebung ist nicht eindeutig und führt zu einer Abbildung der Atome als Streuzentren sowohl an den richtigen als auch an den entsprechend negativen Koordinaten. Diese Zwillingsbilder lassen sich nicht von der echten Kristallstruktur unterscheiden. Sind die Atome zentrosymmetrisch angeordnet, so ergeben sich keine zusätzlichen Atompositionen. Jedoch kommt es an den realen Atompositionen zu einer Überlagerung der Abbildung des echten Atoms mit einem Zwillingsbild, die sich abhängig von ihrer Phasendifferenz verstärken, schwächen oder sogar gegenseitig auslöschen können. Eine ungestörte Kristallstruktur kann erst erhalten werden, wenn bei der Transformation des Hologramms vom reziproken Raum in den Realraum nicht nur eine Integration über die Richtung, sondern auch über die Länge des Wellenvektors möglich ist [Barton91]. Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein von Hologrammen, die bei verschiedenen Energien aufgezeichnet wurden. Bei der XFH ist es zwar möglich, Hologramme auf verschie-

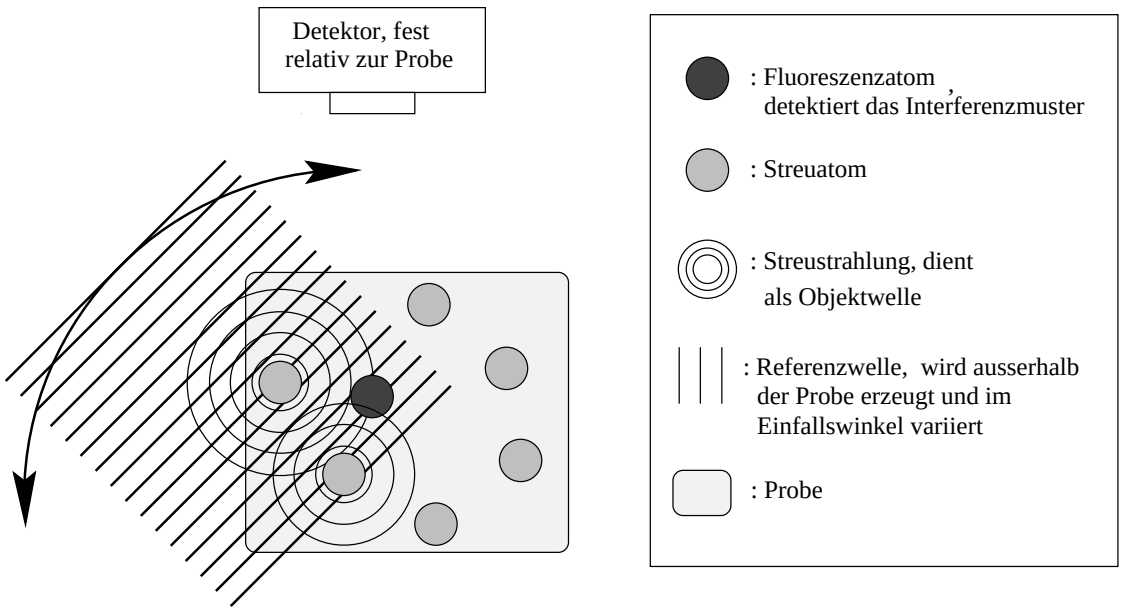


Abbildung 2.4: Prinzip der reziproken Röntgenfluoreszenzholographie. Der Detektor mißt die Fluoreszenzstrahlung.

denen Fluoreszenzlinien aufzuzeichnen, aber die Anzahl der Fluoreszenzübergänge, die Strahlung von ausreichender Intensität liefern, ist sehr begrenzt. Die reziproke Röntgenholographie (Multiple Energy X-Ray Holography MEXH) hingegen, deren Prinzip in Abbildung 2.4 skizziert ist, läßt eine relativ freie Wahl der Wellenlänge zu [Gog96]. Sie beruht auf dem Reziprozitätstheorem der Optik, nach dem jeder Strahlengang umkehrbar ist. In diesem Fall bedeutet das die Vertauschung von Quelle und Detektor: Von einer externen Quelle erzeugte monochromatische Röntgenstrahlung dringt in den Kristall ein und erreicht das Fluoreszenzatom entweder direkt oder als Streustrahlung von den Nachbaratomen. Die erzeugte Fluoreszenzintensität ist proportional zur anregenden Intensität. Deshalb dient das Fluoreszenzatom als Detektor für die Intensität des elektromagnetischen Felds, das durch Überlagerung der ungestreuten Referenzwelle mit den Objektwellen entsteht. Ein relativ zur Probe fixierter Detektor zeichnet die Fluoreszenzintensität auf. Dazu wird entweder der externe Strahl relativ zur Probe oder das Ensemble Detektor-Probe relativ zum Strahl gedreht. Die Energie des Referenzstrahls kann oberhalb der Fluoreszenzkante des Detektoratoms beliebig gewählt werden, so daß eine bessere Unterdrückung der Zwillingsbilder möglich ist als bei der XFH.

2.3 Strahlung in Materie

2.3.1 Absorption

Dringt elektromagnetische Strahlung in Materie ein, so wird ihre Intensität I_0 durch Wechselwirkung der Photonen mit Atomen, Atomverbänden oder freien Elektronen abgeschwächt. Mit zunehmender Eindringtiefe z erfolgt diese Abschwächung exponentiell:

$$I(z) = I_0 e^{-\mu z} \tag{2.2}$$

Der Absorptionskoeffizient μ ist das Produkt des Gesamtwirkungsquerschnitts σ für alle auftretenden Absorptionsmechanismen mit der Atomdichte ρ_A. Er hängt von der Photonenenergie und der Ordnungszahl der Atome ab. Bei Photonenenergien von einigen keV spielen vor allem zwei Prozesse bei der Absorption eine Rolle: der Photoeffekt und Comptonstreuung. Bei der Comptonstreuung werden Photonen inelastisch an Elektronen gestreut und ändern dabei ihre Energie und ihre Bewegungsrichtung, der Photoeffekt führt zur Absorption eines Photons im Atom mit anschließender Emission eines Elektrons aus der Atomhülle. Sprunghafte Anstiege im Verlauf von μ in Abhängigkeit von der Photonenenergie markieren Energien, die der Austrittsarbeit von Elektronen aus den verschiedenen Energieniveaus entsprechen. An solchen Kanten ist die Wahrscheinlichkeit für Photoionisation aus dem jeweiligen Niveau am größten. Der Prozeß ist jedoch auch bei entsprechend höheren Energien möglich.

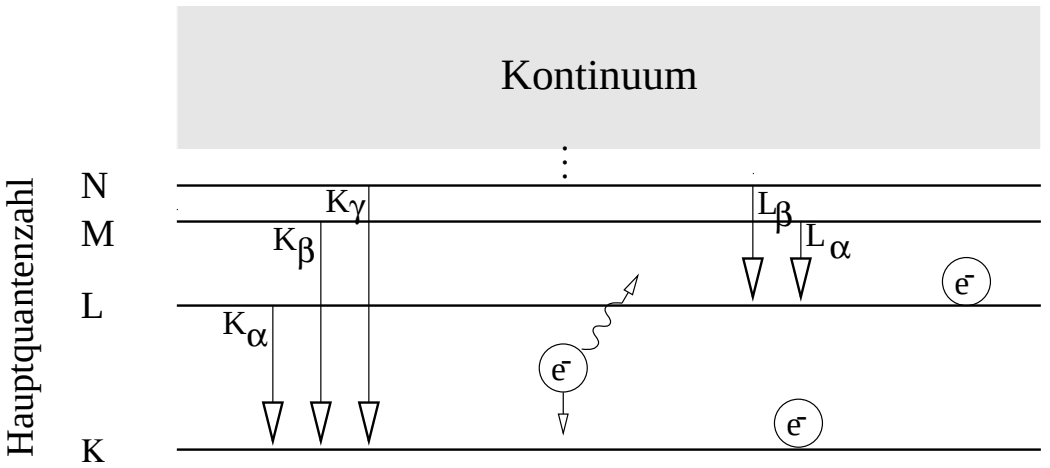


Abbildung 2.5: Füllt eine Elektron aus einem höheren Energieniveau einen leeren Zustand auf, so kann die Energiedifferenz in Form von Photonen abgeführt werden. Die Abbildung zeigt schematisch einige der möglichen Übergänge mit ihrer Bezeichnung unter der Annahme, daß Energieniveaus mit gleicher Hauptquantenzahl entartet sind.

2.3.2 Fluoreszenz

Im Coulombfeld eines Atomkerns können die Hüllenelektronen nur bestimmte Energiezustände einnehmen. Wird z.B. durch Photoionisation ein Elektron aus einer inneren Schale der Atomhülle entfernt, so bleibt ein unbesetzter Zustand zurück. Dieser Zustand wird mit einem Elektron aus einem energetisch höhergelegenen Niveau wieder aufgefüllt. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen kann in Form eines Photons abgegeben werden. Auf diese Weise erzeugte Photonen werden als Fluoreszenzstrahlung bezeichnet. Da die Fluoreszenzenergie der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Atomhülle entsprechen muß, enthält die Fluoreszenzstrahlung nur diskrete, für das Atom charakteristische Wellenlängen. Die Bezeichnung dieser sogenannten Fluoreszenzlinien leitet sich vom Anfangs- und vom Endzustand des zugehörigen Fluoreszenzübergangs ab. In Abbildung 2.5 sind einige der möglichen Übergänge mit ihrer Bezeichnung dargestellt.
Soll durch Röntgenstrahlung z. B. K-Fluoreszenz ausgelöst werden, so müssen die Röntgenphotonen mindestens die Energie haben, die der Austrittsarbeit eines Elektrons aus der K-Schale entspricht, damit die notwendigen unbesetzten Zustände erzeugt werden können.

2.3.3 Berechnung der Fluoreszenzintensität

Wirkt Röntgenstrahlung der Intensität I_0 auf ein Atom ein, so erfolgt mit einer Wahrscheinlichkeit σ_p Photoionisation. Die Wahrscheinlichkeit, daß der freie Zustand über einen strahlenden Prozeß wieder besetzt wird, beträgt w_F. Weiterhin wird angenommen, daß sich die Fluoreszenzwelle als Kugelwelle ausbreitet. Folglich ergibt sich die Fluoreszenzintensität $I_{F/0}$ im Abstand r vom Fluoreszenzatom bei

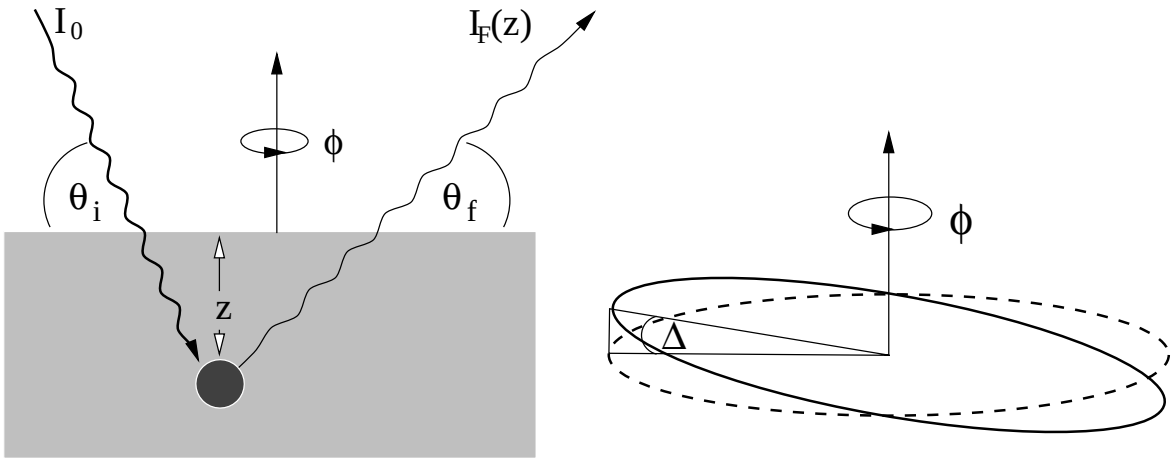


Abbildung 2.6: Diese Zeichnungen sollen die wichtigsten Parameter in den Gleichungen für die Absorptionskorrekturen verdeutlichen: Einfallende und ausfallende Intensität I_0 und $I_F(z)$, Einfallswinkel θ_i, Ausfallswinkel θ_f, Eindringtiefe z, Drehwinkel ϕ und Verkippung der Oberfläche Δ

einer anregenden Intensität I_0 zu [Pauly86]:

$$I_{F/0} = \frac{I_0}{4\pi r^2}\sigma_p w_F \tag{2.3}$$

σ_p ist der Wirkungsquerschnitt für Photoionisation, während w_F für K-Fluoreszenz in guter Näherung durch die Formel [Zegenhagen93]

$$w_F = (1 + \frac{\alpha}{Z^m})^{-1} \qquad (\alpha = 7,92 \cdot 10^5, m = 3,94, Z = Ordnungszahl) \tag{2.4}$$

gegeben ist.
Befindet sich das angeregte Atom in einem Kristall, so wird die Intensität der anregenden Strahlung auf dem Weg durch den Kristall durch Absorption abgeschwächt. Am Ort eines Atoms in der Tiefe z beträgt die Intensität nach Gleichung 2.2 nur noch $I(z) = I_0 e^{-\frac{\mu z}{sin(\theta)}}$. Dabei ist $\frac{z}{sin(\theta)}$ die Strecke, die der Strahl bei einem Winkel θ zwischen einfallendem Strahl und Probenoberfläche tatsächlich im Kristall zurücklegt. Die Fluoreszenzstrahlung wird auf ihrem Weg durch den Kristall ebenfalls geschwächt, so daß sich für die außerhalb des Kristalls gemessene Fluoreszenzintensität eines Atoms ergibt:

$$I_F(z) = I_{F/0} e^{\frac{-\mu_i z}{sin(\theta_i)}} e^{\frac{-\mu_f z}{sin(\theta_f)}} \tag{2.5}$$

Dabei steht der Index i für den einfallenden Strahl und der Index f für die ausfallende Fluoreszenzstrahlung. Abbildung 2.6 gibt einen Überblick über die in der Gleichung auftretenden Parameter. Die Achse senkrecht zur Kristalloberfläche wird im folgenden als ϕ-Achse bezeichnet. Steht die Drehachse im Experimentaufbau nicht exakt senkrecht auf der Oberfläche, müssen die θ-Winkel abhängig vom Winkel ϕ korrigiert

werden. Bezeichnet Δ den maximalen Verkippungswinkel der Oberfläche gegenüber der Drehebene, so wird die Gleichung 2.5 zu

$$I_F(z) = I_{F/0} e^{\frac{-\mu_i z}{sin(\theta_i - arctan(cos(\phi - P_1)tan(\Delta)))}} e^{\frac{-\mu_f z}{sin(\theta_f - arctan(cos(\phi - P_2)tan(\Delta)))}} \tag{2.6}$$

P_i bezeichnet den ϕ-Wert, für den der Abstand der verkippten Ebene zur Sollebene jeweils maximal ist.
Soll die Fluoreszenzstrahlung aller angeregten Atome berücksichtigt werden, so muß, da diese in unterschiedlichen Tiefen liegen, über z integriert werden. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Atomdichte ρ_A konstant ist. Unter der Annahme, daß die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in den Kristall wesentlich geringer ist als die Kristalldicke und die einfallende Strahlung vollständig absorbiert wird, ist es zulässig als obere Integrationsgrenze ∞ zu wählen:

$$I_F(Kristall) = \int_0^\infty \left(I_F(z)\rho_A \frac{A}{sin(\theta_i - arctan(cos(\phi - P_1)tan(\Delta)))} \right) dz \tag{2.7}$$

$$= \frac{\mu_i}{\sigma} \frac{A}{sin(\theta_i - arctan(cos(\phi - P_1)tan(\Delta)))} I_{F/0} \cdot$$

$$\cdot \left(\frac{\mu_i}{sin(\theta_i - arctan(cos(\phi - P_1)tan(\Delta)))} + \frac{\mu_f}{sin(\theta_f - arctan(cos(\phi - P_2)tan(\Delta)))} \right)^{-1}$$

Hierbei steht A für den Strahlquerschnitt und $\frac{A}{sin(\theta_i - arctan(cos(\phi - P_1)tan(\Delta)))}$ für die vom Strahl ausgeleuchtete Fläche.
Bei der Auswertung gemessener Daten fließen in diese Formel noch die Eigenschaften des Detektors ein. Mit Korrekturfaktoren D_F für das Ansprechvermögen des Detektors und D_T für die Totzeit und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Detektorfenster einen Teil A_D des vollen Raumwinkels 4π abdeckt, erhält man als Formel für die gemessenen Intensität $I_{Detektor}$:

$$I_{Detektor} = \frac{\sigma_p}{\sigma} w_F A D_F D_T \frac{A_D}{4\pi r^2} I_0 \cdot \tag{2.8}$$

$$\left(1 + \frac{\mu_f}{\mu_i} \frac{sin(\theta_i - arctan(cos(\phi - P_1)tan(\Delta)))}{sin(\theta_f - arctan(cos(\phi - P_2)tan(\Delta)))} \right)^{-1}$$

Bei gleichbleibender Energie und Intensität des einfallenden Strahls, festem Einfallswinkel θ_i und konstantem Abstand r zwischen Probe und Detektor ist der Faktor $\frac{\sigma_p}{\sigma} w_F A D_F D_T \frac{A_D}{4\pi r^2}$ eine Konstante.
Die Auswertung des Holographiesignals ist die Auswertung einer Modulation, die um vier Größenordnungen kleiner ist als die Fluoreszenzintensität. Um so wichtiger ist es, das ungestreute Fluoreszenzsignal, das durch Gleichung 2.8 gegeben ist, sauber aus den Meßdaten zu entfernen, um nur noch die Variationen zu behalten. Dazu wird eine Kurve I_{Fit}, die durch Gleichung 2.8 beschrieben werden kann, an die bei konstantem θ_i und variierendem ϕ gemessenen Kurven ($I_{Meß}$) angepaßt. Das für die Auswertung benutzte Signal I_{Holo} errechnet sich dann aus:

$$I_{Holo} = \frac{I_{Meß}}{I_{Fit}} - 1 \tag{2.9}$$

2.3.4 Berechnung des Interferenzterms

Die auf die Probe einfallende monochromatische Synchrotronstrahlung kann als ebene Welle beschrieben werden:

$$\vec{E}(\vec{R}) = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k}\cdot\vec{R})} \tag{2.10}$$

Ein Fluoreszenzatom im Koordinatenursprung sieht das Feld dieser ebenen Welle überlagert mit den Feldern der Streuwellen von seinen benachbarten Atomen, die sich an den Positionen $\vec{r_i}$ befinden. Der Streuvorgang kann als Anregung einer Dipolschwingung beschrieben werden. In der Fernfeldnäherung ist das Streufeld eines Atoms gegeben als [Jackson][Adams98]:

$$\vec{E}_{streu}(\vec{R}) = -\frac{e^2}{mc^2} f(\vec{r},\vec{k}) \frac{e^{i(\omega t + k|\vec{r}-\vec{R}| - \vec{k}\cdot\vec{r})}}{|\vec{r}-\vec{R}|} \left(\vec{E}_0 - \frac{\vec{r}-\vec{R}}{|\vec{r}-\vec{R}|} \left(\frac{\vec{r}-\vec{R}}{|\vec{r}-\vec{R}|} \cdot \vec{E}_0 \right) \right) \tag{2.11}$$

In dieser Gleichung steht k für $|\vec{k}|$ und $f(\vec{r},\vec{k})$ für den Atomformfaktor. Das Feld am Ort des Fluoreszenzatoms ($\vec{R} = \vec{0}$) läßt sich unter Vernachlässigung von Mehrfachstreuung folgendermaßen schreiben:

$$\vec{E}(\vec{0}) = \vec{E}_0 e^{i\omega t} - \sum_i \frac{e^2}{mc^2} f_i(\vec{r_i},\vec{k}) \frac{e^{i(\omega t + k|\vec{r_i}| - \vec{k}\cdot\vec{r_i})}}{|\vec{r_i}|} \left(\vec{E}_0 - \frac{\vec{r_i}}{|\vec{r_i}|} \left(\frac{\vec{r_i}}{|\vec{r_i}|} \cdot \vec{E}_0 \right) \right) \tag{2.12}$$

Dabei wird über die Streuwellen aller benachbarten Atome summiert. Mehrfachstreuung wird aufgrund des kleinen Streuquerschnitts für Röntgenstrahlen vernachlässigt.

Meßgröße ist nicht das Feld, sondern die Intensität der Fluoreszenzstrahlung. Die Fluoreszenzintensität ist nach Abschnitt 2.3.3 proportional zur erregenden Intensität und somit proportional zu $|\vec{E}(\vec{0})|^2$. Beim Quadrieren der Feldverteilung ergeben sich drei Terme: Der Betrag der einfallenden Welle zum Quadrat, der die ungestreute Welle beschreibt, das Betragsquadrat der Streuwellen und ein Produktterm der ungestreuten mit den gestreuten Wellen, der die Phaseninformation enthält. Da der Interferenzterm aufgrund des Faktors $\frac{e^2}{mc^2|\vec{r_i}|} f_i(\vec{r_i},\vec{k})$ ca. vier Größenordnungen kleiner ist als die Intensität der einfallenden Welle, wird das Betragsquadrat der Streuwellen, in welches dieser Faktor quadratisch eingeht, vernachlässigt. Diese Annahme gilt jedoch nur, wenn keine Braggstreuung auftritt. In diesem Fall kommt es unter bestimmten Winkeln zu konstruktiver Interferenz zwischen einzelnen am Kristallgitter gestreuten Wellenzügen. Die Lage und Form dieser Reflexe wird in der Röntgendiffraktometrie analysiert. Ihre Vernachlässigung setzt eine geringe Anzahl von Streuern voraus. Sie wird deshalb auch als Clusternäherung bezeichnet.

Weiterhin wird angenommen, daß der Atomformfaktor konstant ist, eine Näherung die für $\lambda >> d_{streu}$ gilt (d_{streu}= Durchmesser des Streuzentrums). Der Proportionalitätsfaktor zwischen der Intensität der einfallenden Strahlung und der Fluoreszenzintensität wird im folgenden mit C abgekürzt. Die Fluoreszenzintensität setzt sich mit diesen Näherungen wie folgt zusammen:

$$I(\vec{k}) = C|\vec{E}(\vec{0})|^2 = C|\vec{E}_0|^2 - 2C\Re \sum_i \frac{e^2 f_i}{mc^2} \frac{e^{i(k|\vec{r_i}| - \vec{k}\cdot\vec{r_i})}}{|\vec{r_i}|} \left(|\vec{E}_0|^2 - \frac{(\vec{r_i}\cdot\vec{E}_0)^2}{|\vec{r_i}|^2} \right) \tag{2.13}$$

Da sich die Energie des einfallenden Strahls nicht ändert, variiert lediglich die Richtung von $\vec{k}$, nicht der Betrag. Deshalb hängt die Intensität nur von $\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}$ ab. Wird, wie im Abschnitt 2.3.3 und in Gleichung 2.9 beschrieben, der Beitrag der ungestreuten Welle aus der Gesamtintensität entfernt, erhält man als Holographiesignal für die reziproke Methode analog zu [Adams98]:

$$I_{Holo}(\vec{k}) = 2\Re \sum_i \frac{e^2 f_i}{mc^2} \frac{e^{i(k|\vec{r_i}|-\vec{k}\cdot\vec{r_i})}}{|\vec{r_i}|} \left(1 - cos^2(\vec{E}_0, \vec{r_i})\right) \tag{2.14}$$

Die Herleitung dieser Gleichung setzt voraus, daß in Gleichung 2.11 die Fernfeldnäherung für das Dipolfeld verwendet werden kann. Als Fernfeld ist der Bereich $d_{streu} << \lambda << r_i$ definiert [Jackson]. Die im Experiment verwendeten Energien haben Wellenlängen im Bereich von 0,82 bis 0,41 Å, während die kleinste Distanz zwischen Atomen im Probenkristall Cu_3Au 2,65 Å beträgt. Der Bereich $d_{streu} << \lambda \approx r_i$ wird als intermediäres Feld bezeichnet. Dort muß eigentlich noch eine longitudinale Komponente des Streufelds berücksichtigt werden, deren Terme mit $\frac{1}{|\vec{r_i}|^2}$ und $\frac{ik}{|\vec{r_i}|}$ abfallen. Ihre Vernachlässigung kann zu Verschiebungen der Atompositionen in der Rekonstruktion um einige Prozent führen [Adams98].

2.4 Rekonstruktion der Daten

In den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, wie sich die gemessene Intensitätsverteilung beschreiben läßt und wie daraus das Holographiesignal extrahiert werden kann. Die Intensitätsverteilung wird im Experiment auf einer Kugelschale im reziproken Raum gemessen. Berechnet werden soll daraus die Verteilung der Elektronendichte innerhalb einer Kugel um das Fluoreszenzatom im Realraum. Dazu wird der zweite Greensche Satz verwendet [Jackson]:

$$\int_V \left(\Phi \vec{\nabla}^2 \Psi - \Psi \vec{\nabla}^2 \Phi\right) d^3r = -\oint_S \left[\left(\Phi \vec{\nabla}_{\vec{n}} \Psi - \Psi \vec{\nabla}_{\vec{n}} \Phi\right) \cdot \vec{n}\right] d\sigma \tag{2.15}$$

$\vec{n}$ ist die nach innen gerichtete Oberflächennormale der Integrationsfläche. Setzt man als Funktion Φ die Greens-Funktion

$$G(\vec{r}, \vec{r'}) = \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r'}|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r'}|} \tag{2.16}$$

und als Funktion Ψ das Holographiesignal $I_{Holo}(\vec{k})$ multipliziert mit der Kugelwelle des Rekonstruktionsstrahls $\frac{e^{-ik|\vec{r'}|}}{|\vec{r'}|}$ ein, kann die Funktion $\Psi(\vec{r})$ für die Umgebung des Fluoreszenzatoms berechnet werden. k steht in diesen Gleichungen für $|\vec{k}|$. Zwar hängt I_{Holo} von $\vec{k}$ ab und nicht von $\vec{r}$, für eine Kugelwelle sind $\vec{k}$ und $\vec{r}$ jedoch parallel und die Integration läuft nur über die Richtung, nicht aber über den Betrag des Vektors. Da die Greens Funktion die Bedingung

$$\left(\vec{\nabla}'^2 + k^2\right) G(\vec{r}, \vec{r'}) = -\delta(\vec{r} - \vec{r'}) \tag{2.17}$$

erfüllt und das Feld Ψ der Helmholtz Wellengleichung

$$\left(\vec{\nabla}'^2 + k^2\right)\Psi(\vec{r'}) = 0 \tag{2.18}$$

genügt, wird die Gleichung 2.15 zu

$$\Psi(\vec{r}) = \oint_S \left[\left(\Psi(\vec{r'})\vec{\nabla}'G(\vec{r},\vec{r'}) - G(\vec{r},\vec{r'})\vec{\nabla}'\Psi(\vec{r'})\right)\cdot\vec{n}\right]d\sigma \tag{2.19}$$

Der Gradient von G berechnet sich aus:

$$\vec{\nabla}'G(\vec{r},\vec{r'}) = -\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r'}|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r'}|}\left(ik - \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r'}|}\right)\frac{\vec{r}-\vec{r'}}{|\vec{r}-\vec{r'}|} \tag{2.20}$$

Das Hologramm liegt auf einer Kugelschale vor. Deshalb ist der radiale Gradient $\vec{\nabla}'I_{Holo}(\vec{k}) = 0$. Aus diesem Grund erhält man für den Gradienten von $\Psi(\vec{r'})$ den Ausdruck:

$$\vec{\nabla}'\Psi(\vec{r'}) = -I_{Holo}(\vec{k})\frac{e^{-ik|\vec{r'}|}}{|\vec{r'}|}\left(ik + \frac{1}{|\vec{r'}|}\right)\frac{\vec{r'}}{|\vec{r'}|} \tag{2.21}$$

Setzt man diese Ausdrücke in Gleichung 2.19 ein, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$\Psi(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi}\oint_S I_{Holo}(\vec{k})\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r'}|}}{|\vec{r}-\vec{r'}|}\frac{e^{-ik|\vec{r'}|}}{|\vec{r'}|}\cdot \tag{2.22}$$

$$\cdot\left[\left(\left(ik - \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r'}|}\right)\frac{\vec{r}-\vec{r'}}{|\vec{r}-\vec{r'}|} - \left(ik + \frac{1}{|\vec{r'}|}\right)\frac{\vec{r'}}{|\vec{r'}|}\right)\cdot\vec{n}\right]d\sigma$$

Die abzubildende Umgebung um das Fluoreszenzatom hat einen Radius von wenigen Å. Im Gegensatz dazu beträgt der Abstand der Probe zum Detektor einige cm. Folglich ist $\vec{r'} >> \vec{r}$ und es können folgende Vereinfachungen gemacht werden: $\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r'}|}}{|\vec{r}-\vec{r'}|} \approx \frac{e^{ik|\vec{r'}|-i\vec{k}\cdot\vec{r'}}}{|\vec{r'}|}$, $\vec{n}\cdot(\vec{r}-\vec{r'}) \approx |\vec{r'}|$, $ik + \frac{1}{|\vec{r'}|} \approx ik$ und $ik - \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r'}|} \approx ik$. Dabei ist berücksichtigt worden, daß $\vec{n}$ nach innen gerichtet ist und $\vec{n}\cdot\vec{r'} = -|\vec{r'}|$ ergibt. Ändert man nun noch die Integrationsvariable in $d\sigma = \frac{|\vec{r'}|}{k}d\sigma_k$, erhält man:

$$\Psi(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi}\oint_S\left[I_{Holo}(\vec{k})\frac{e^{ik|\vec{r'}|-i\vec{k}\cdot\vec{r'}}}{|\vec{r'}|}\frac{e^{-ik|\vec{r'}|}}{|\vec{r'}|}2ik\frac{|\vec{r'}|}{k}\right]d\sigma_k \tag{2.23}$$

Zusammengefaßt schreibt sich die Rekonstruktionsgleichung in Polarkoordinaten [Adams98]:

$$\Psi(\vec{r}) = -\frac{i}{2\pi|\vec{r'}|}\oint_S I_{Holo}(\vec{k})e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r'}}sin(\theta)d\theta d\phi \tag{2.24}$$

wobei die Integration über die Richtung von $\vec{k}$ läuft. Setzt man I_{Holo} aus Gleichung 2.14 ein, so ergeben sich Maxima der Funktion $\Psi(\vec{r})$ an den Atompositionen $\vec{r}_i$, aber auch an den Positionen $-\vec{r}_i$. Um diese unerwünschten Zwillingsbilder zu unterdrücken, muß auch über die dritte Koordinate des reziproken Raumes integriert werden: $k = |\vec{k}|$. Die Rekonstruktionsformel lautet nun [Barton91]:

$$\Psi(\vec{r}) = -\frac{i}{2\pi|\vec{r'}|}\int e^{ik|\vec{r'}|}k^2dk\oint_S I_{Holo}(\vec{k})e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r'}}sin(\theta)d\theta d\phi \tag{2.25}$$

und erfordert für die reziproke Methode Messungen bei verschiedenen Energien des einfallenden Strahls. Die Rücktransformation vom Realraum in den reziproken Raum ist gegeben durch die Formel [Len97]:

$$I_{Holo}(\vec{k}) = \int \Psi(\vec{r}) e^{-i(kr-\vec{k}\cdot\vec{r})} d^3r + \int \Psi^*(\vec{r}) e^{i(kr-\vec{k}\cdot\vec{r})} d^3r \tag{2.26}$$

Meßdaten liefern keine kontinuierliche Intensitätsverteilung, sondern liegen auf einem diskreten Raster. Die Integration wird somit in der Datenauswertung zu einer Summation.
Das Integral in Gleichung 2.25 ist über eine geschlossene Oberfläche zu nehmen. Das bedeutet, daß ein Datensatz über den vollen Raumwinkel 4π gemessen werden muß. Aus geometrischen Gründen ist dieses zumeist nicht durchführbar. Wenn die Symmetrie des Probenkristalls bekannt ist, ist es jedoch möglich, die Meßdaten aus einem Symmetrieelement des Datensatzes auf den vollen Raumwinkel zu erweitern. Da diese Methode neben erwünschten Effekten auch Störungen mit der Symmetrie der Probe vervielfacht und so die Trennung zwischen dem Abbild der Kristallstruktur und dem Untergrund erschwert, wurde sie in der vorliegenden Auswertung nicht angewendet. Sämtliche bisher veröffentlichten Ergebnisse der Röntgenholographie wurden in mindestens einem Winkelbereich symmetrisch erweitert. Die in den folgenden Kapiteln präsentierten Untersuchungen über das benötigte Datenraster werden jedoch zeigen, daß eine Auswertung der vorliegenden Meßdatensätze auch ohne diese Prozedur möglich ist.

2.5 Der Kosseleffekt

Der Kosseleffekt ist ein Interferenzeffekt, bei dem die Strahlungsquelle im Kristall liegt. Vorhergesagt und 1935 auch experimentell bestätigt wurde diese Erscheinung von Walther Kossel [Kossel35], während die erste theoretische Beschreibung von Max von Laue stammt [Laue60] . Fluoreszenz und Photoelektronenemission sind Beispiele für solche internen Abstrahlungsprozesse. Dabei wird die erzeugte Strahlung in alle Raumrichtungen emittiert. Für jede Beugungsebene (h,k,l) ist die Braggbedingung $2\mathrm{d}_{hkl}\sin(\theta_{hkl})=\mathrm{n}\lambda$ auf dem Mantel eines Kegels erfüllt, dessen Achse senkrecht auf der Beugungsebene steht und dessen Öffnungswinkel $2(90° - \theta_{hkl})$ beträgt. Auf dem Kegelmantel kommt es zur Interferenz der primären Strahlung mit dem Bragg-reflektierten Strahl (siehe Abb.2.7). Jede Netzebene, deren Strukturfaktor von Null verschieden ist, kann, abhängig von der Wellenlänge, einen oder mehrere solcher Interferenzkegel erzeugen.
Als Kossellinien werden die Schnittlinien dieser Kegelmäntel mit der Fläche bezeichnet, auf der die Strahlungsintensität aufgezeichnet wird, also zum Beispiel mit der Ebene einer Photoplatte. Abhängig von der Phasendifferenz zwischen den interferierenden Strahlen ist die Intensität über die Breite der Kossellinien moduliert. Sie bilden einen auffälligen Kontrast zu der nur schwach modulierten Intensitätsverteilung, die durch die Primärstrahlung erzeugt wird.

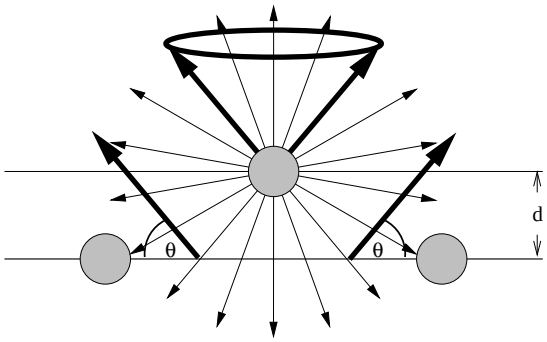


Abbildung 2.7: Schematische Zeichnung zum Kosseleffekt: Trifft eine von einem Atom abgestrahlte Welle eine Gitterebene unter ihrem Braggwinkel θ, so entsteht eine Bragg-reflektierte Welle, die mit der ursprünglichen Welle interferiert. Die Braggbedingung ist auf einem Kegelmantel erfüllt, dessen Öffnungswinkel $2(90° - \theta)$ beträgt.

Auch bei der Messung von Röntgenhologrammen können durch Fluoreszenz oder Streuprozesse im Kristall erzeugte Kossellinien sichtbar werden. Sie sind insofern problematisch für die Auswertung der Hologramme, als daß in ihnen der quadratische Term der Streuwellen durch Bragg-Streuung verstärkt wird und nicht mehr vernachlässigt werden kann. Da es sich bei dem Entstehungsprozeß der Kossellinien um einen Interferenzeffekt zwischen z. B. einer Fluoreszenzwelle und ihrem am Kristallgitter gestreuten Anteil handelt, bleibt die Phase des Strukturfaktors zugänglich. Durch Auswertung der Intensitätsmodulation über die Breite der Linien ist eine direkte Strukturbestimmung des Kristalls möglich [Ullrich79].

Kapitel 3

Experiment

3.1 Der Probenkristall Cu_3Au

Als Probenkristall für die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen diente ein zylindrischer Cu_3Au-Einkristall mit einem Durchmesser von ca. 8 mm und einer Höhe von ca. 2 mm, der von der Firma Lamprecht hergestellt wurde. Im Rahmen der Promotion von Bernhard Adams [Adams95] wurde die runde Oberfläche des Zylinders in [001]-Richtung orientiert und poliert. Die Verkippung der Oberfläche gegenüber der (001)-Ebene beträgt weniger als $0,1°$. Die Zusammensetzung des Kristalls besteht aus ca. 76 % Kupfer und ca. 24 % Gold mit einer Homogenität von $\pm 5\%$ und einer Mosaikbreite von $0,2°$ in [001]-Richtung. (Quelle für die Kristalldaten: [Adams95])
Cu_3Au bildet im geordneten Zustand ein kubisch-flächenzentriertes Raumgitter (fcc) mit einer Gitterkonstanten von a=3,75 Å. Die Goldatome nehmen die Eckplätze der kubischen Einheitszelle ein, während die Kupferatome die Flächenplätze besetzen. Ein Modell der Einheitszelle ist in Abbildung 3.1 gezeigt.
Parallel zur Oberfläche des Probenkristalls gibt es zwei verschiedene Schnittebenen durch das Kristallgitter, die Atome enthalten. Die (002)-Ebene besteht aus Kupferatomen, die in der Schnittebene ein quadratisches Gitter mit der Gitterkonstanten $\frac{a}{\sqrt{2}}$ bilden (siehe Abb. 3.2 rechts). Die (001)-Ebene enthält sowohl Gold- als auch Kupfer-Atome. Jede Atomsorte bildet ein quadratisches Untergitter mit der Gitterkonstanten a. Die beiden Untergitter sind in x- und y-Richtung um jeweils eine halbe Gitterkonstante gegeneinander verschoben (siehe Abb. 3.2 links). In beiden Schnittebenen befinden sich die nächsten Nachbarn eines Atoms in einer Entfernung von $\frac{a}{\sqrt{2}}$= 2,65 Å. Die Distanz zu den übernächsten Nachbarn beträgt a=3,75 Å. Während Goldatome nur in der (001)-Ebene mit Kupferatomen als nächsten und Goldatomen als übernächsten Nachbarn vorkommen, kann Kupfer, abhängig von der Schnittebene, sowohl Gold als auch Kupfer als nächsten Nachbarn haben.
Gold streut die Röntgenstrahlen stärker als Kupfer, da es mehr Elektronen besitzt. Die unterschiedliche Streuintensität der nächsten Nachbarn unterscheidet Hologramme, die bei Gold- oder Kupferfluoreszenz aufgenommen wurden. Je stärker ein Atom streut, desto deutlicher tritt es in der Rekonstruktion hervor.

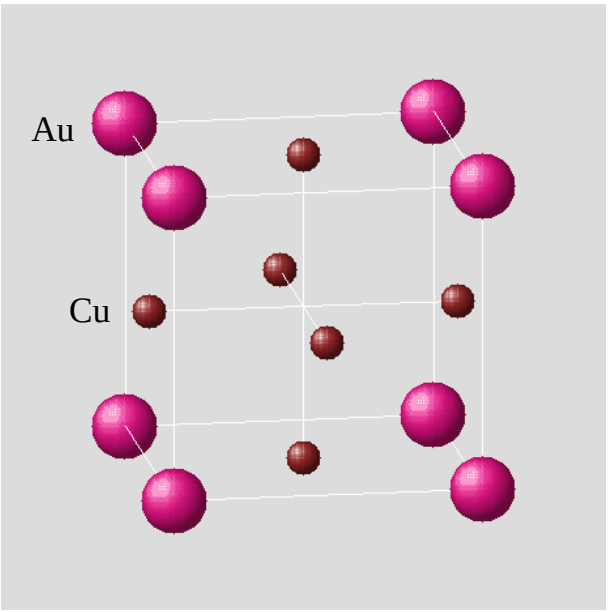


Abbildung 3.1: Kubische Einheitszelle von Cu_3Au. Gitterkonstante: a=3,75Å

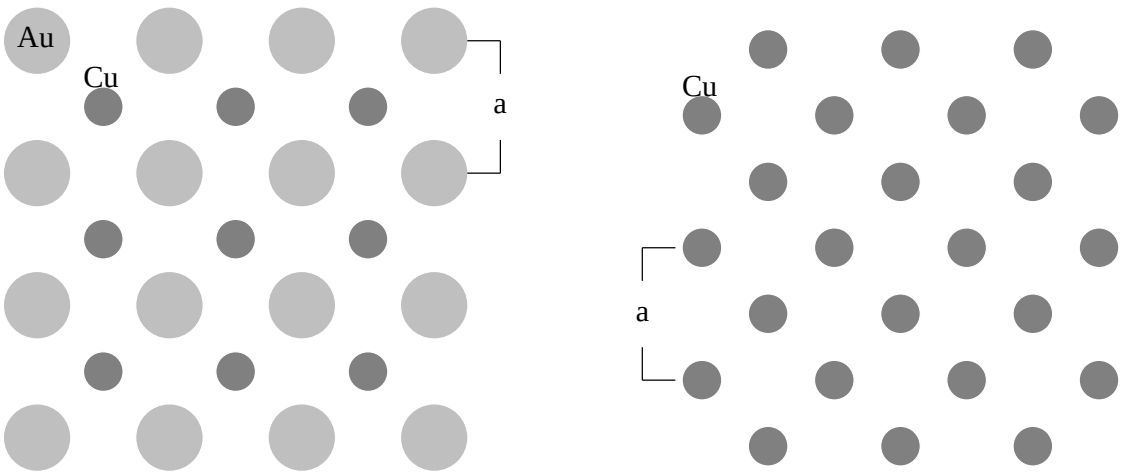


Abbildung 3.2: links: (001)-Ebene von Cu_3Au rechts: (002)-Ebene von Cu_3Au Gitterkonstante: a=3,75Å

3.2 Detektoren

3.2.1 Silizium-Driftdetektoren

Silizium-Driftdetektoren sind Halbleiterdetektoren. Halbleiterdetektoren bestehen im Allgemeinen aus einem Silizium- oder Germanium-pn-Übergang, dessen Verarmungszone durch eine von außen angelegte Potentialdifferenz verbreitert wird. Die Verarmungszone ist die eigentliche Detektorzone. Dringt ein ionisierendes Teilchen oder Photon in sie ein, erzeugt es freie Elektronen und Löcher. Über eine geeignete elektrische Kontaktierung werden die freien Ladungsträger an eine Ausleseelektronik abgeführt. Ihre Anzahl ist abhängig von der Energie des erzeugenden Teilchens.[Leo]
Silizium-Driftdetektoren bestehen aus einem dünnen n-dotierten Silizium-Kristall, der ca. 400 μm dick ist und eine Oberfläche von einigen cm^2 hat [Gatti84]. Auf der Ober- und Unterseite sind streifenförmige p^+-dotierte Gebiete angeordnet (siehe Abb. 3.3 oben). Das + bedeutet eine besonders hohe Dotierung. Ist das Gebiet zwischen zwei sich gegenüberliegenden p^+-Streifen vollständig verarmt, hat das Potential zwischen ihnen einen parabelförmigen Verlauf mit einem Minimum im Kristallinnern. Es entsteht ein interner Driftkanal für negativ geladene Teilchen (siehe Abb. 3.3 unten). Parallel zu dem äußersten p^+-dotierten Streifen liegt eine n^+-dotierte Anode, über die die Elektronen zur Ausleseelektronik abgeführt werden. Ein abnehmendes Potential zwischen den einzelnen p^+-Streifen beschleunigt die Elektronen im Kanal in Richtung der Anode. Eine geeignete Wahl der einzelnen Potentiale gewährleistet, daß der Driftkanal am Ort der Anode an die Halbleiteroberfläche gelangt.
Werden durch ein Photon oder durch ein ionisierendes Teilchen Elektronen und Löcher erzeugt, so wandern die Löcher zum nächsten p^+-Kontakt, während die Elektronen durch den Driftkanal zur Anode geleitet werden. Aus der Driftzeit zur Anode läßt sich eine Ortsauflösung erhalten, die durch das Trennen der Anode in mehrere einzeln ausgelesene Bereiche auch auf die zweite Raumrichtung parallel zur Oberfläche ausgeweitet werden kann. Die experimentell gemessene Ortsauflösung beträgt ca. 5 μm für minimal ionisierende Teilchen. [Gatti84]
Für energieauflösende Detektoren werden die p^+-dotierten Gebiete in konzentrischen Kreisen angeordnet, deren innerster Kreis durch eine n^+-Anode mit extrem geringer Kapazität gebildet wird [Rehak85]. Innerhalb des Anodenrings befindet sich ein Feldeffekttransistor zur Verstärkung des Anodenstroms. Die Unterseite des Halbleiters wird von einer durchgehenden p^+-dotierten Schicht gebildet. Mit dieser Anordnung lassen sich serienmäßig Energieauflösungen für Röntgendetektoren bis zu 190 eV bei Zählraten von 50.000 Ereignissen pro Sekunde erreichen [Roentec97].
Für die vorliegenden Messungen wurden zwei energiedispersive Silizium-Driftdetektoren der Firma RÖNTEC verwendet. Sie verfügen über eine Peltierkühlung, die jedoch nicht benutzt wurde. Während des Experimentbetriebs lagen die gemessenen Zählraten bei ca. 100.000 Ereignissen pro Sekunde. Die Energieauflösung der Detektoren beträgt bei einer Photonenenergie von 10 keV, einer Zählrate von 100.000 Ereignissen pro Sekunde und bei Raumtemperatur ca. 300 eV ($\frac{\Delta E}{E} \approx 3\%$).

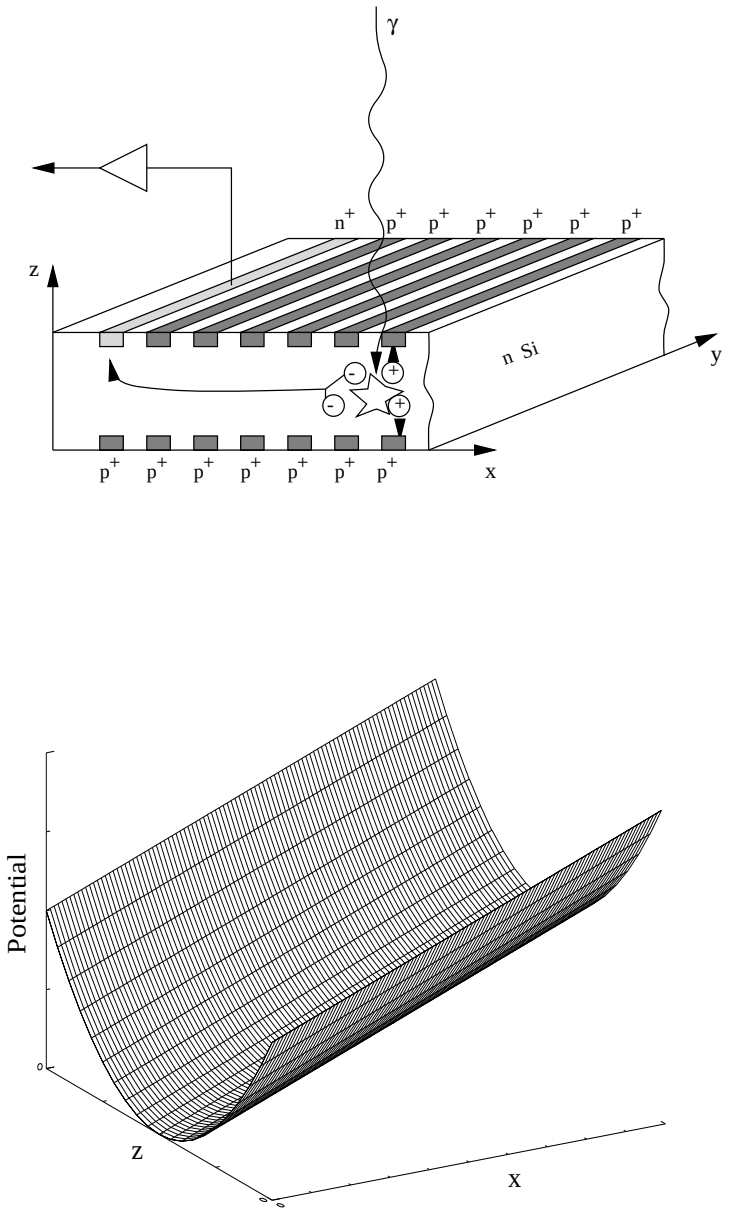


Abbildung 3.3: Oben: Prinzip des Silizium-Driftdetektors. Auf n-dotiertem Silizium sind streifenförmige p-dotierte Bereiche und eine n-dotierte Ausleseanode angeordnet. Unten: Potentialverlauf im Kristall. Das Koordinatensystem ist relativ zu der oberen Abbildung gedreht. Im Kristall befindet sich ein Driftkanal, der in z-Richtung in der Mitte zwischen den dotierten Streifen verläuft und die Elektronen in x-Richtung zur Anode beschleunigt.

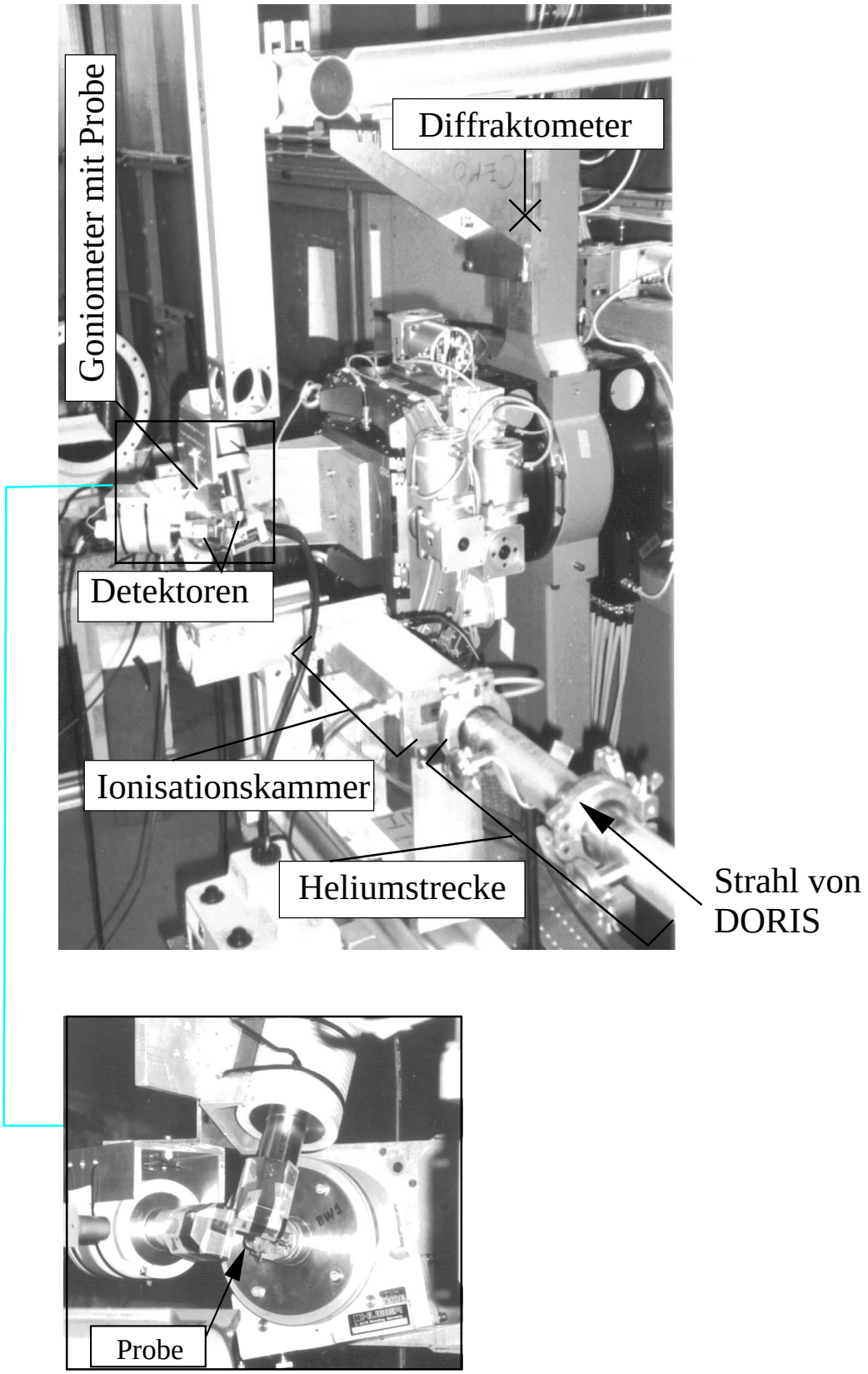


Abbildung 3.4: Photos vom Versuchsaufbau am Meßplatz CEMO.

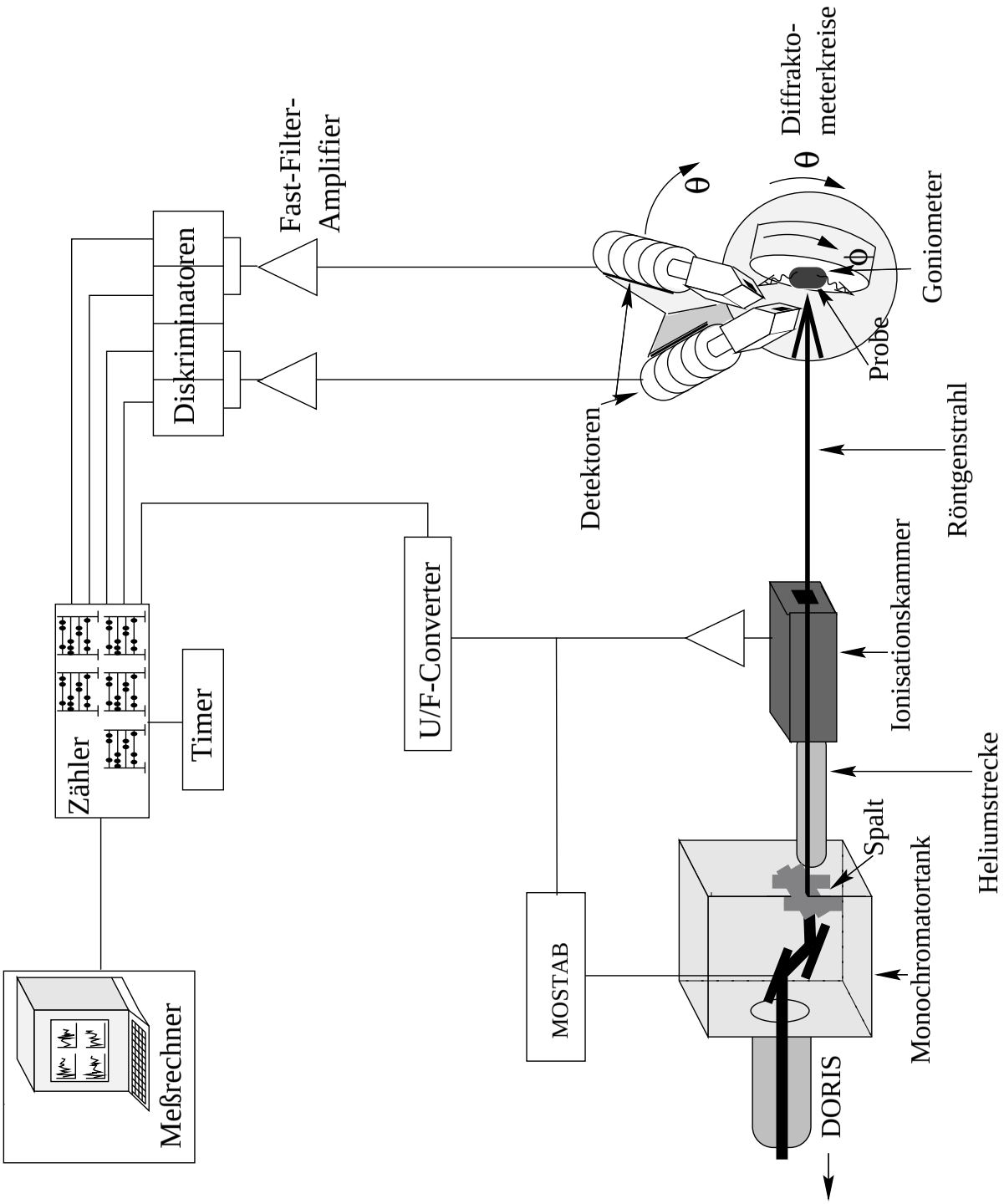


Abbildung 3.5: Skizze des Versuchsaufbaus am Meßplatz CEMO.

3.3 Versuchsdurchführung

3.3.1 Der Meßplatz CEMO am HASYLAB

Synchrotronstrahlung wird am HASYLAB an DORIS III erzeugt. DORIS III ist ein Speicherring für Positronen, der bei 4,5 GeV betrieben wird. In dem Speicherring verteilen sich die Positronen auf ein bis fünf 'Bunches' genannte Pakete, von denen jedes einen Strahlstrom von bis zu 20 mA liefert. Im regulären Fünfbunchbetrieb beträgt der gesamte Strahlstrom nach einer Injektion ca. 100 mA. Ist er nach ca. 8 Stunden unter 60 Prozent dieses Wertes gesunken, wird der Ring neu gefüllt.
Der Meßplatz CEMO liegt an einem Ablenkmagneten, der Strahlung mit einer kritischen Energie von 16,6 keV liefert. Ein Doppelkristallmonochromator erlaubt die Benutzung von monochromatischer Strahlung in einem Energiebereich von 6 keV bis 45 keV. Am Probenort, der sich in ca. 37 m Entfernung von der Quelle befindet, beträgt der Photonenfluß bei Verwendung von Siliziumkristallen als Monochromatorkristalle noch ungefähr $10^9 \frac{Photonen}{s \cdot mm^2}$ bei einem Strahlquerschnitt von ca. 1×3 mm^2. Für den Meßbetrieb steht ein Diffraktometer zur Verfügung, welches sowohl die Translation als auch die Rotation der Probe softwaregesteuert ermöglicht. (Quelle für die Zahlenwerte: [HASYLAB])

3.3.2 Der Meßaufbau

Der am Ablenkmagnet erzeugte Strahl enthält Photonen mit Energien bis zu einigen 10^5 Elektronenvolt. Für das Experiment wird jedoch ein monochromatischer Strahl mit einer Energie von einigen keV benötigt. Als Monochromatorkristalle dienten zwei Siliziumeinkristalle; verwendet wurde der (220) Reflex. Der CEMO-Monochromator befindet sich in einem heliumgefluteten Tank, der durch ein Berylliumfenster vom Ringvakuum getrennt ist. Vor der Austrittsöffnung zum Experiment befindet sich ein Spaltsystem mit vier unabhängig voneinander beweglichen Spaltbacken. Mit dem Spalt wurde der Strahl auf eine Fläche von 1,2 mm Höhe und 2 mm Breite begrenzt. Anschließend wurde der Strahl durch eine zwei Meter lange Heliumstrecke geführt, an die sich eine stickstoffgefüllte Ionisationskammer zur Intensitätsmessung anschloß. Nach einer Luftstrecke von ca. 70 cm traf der Strahl auf die Probe, die auf dem Diffraktometer angebracht war. Mit Hilfe der Diffraktometerkreise wurde die Probe um zwei unabhängige Drehachsen θ und ϕ relativ zum einfallenden Strahl gedreht. ϕ bezeichnet die Drehachse senkrecht zur Kristalloberfläche, während θ den Winkel zwischen einfallendem Strahl und Probenoberfläche angibt. An einem weiteren Drehkreis waren zwei Silizium-Driftdetektoren befestigt. Sie wurden bei der Drehung der Probe um den Winkel θ mitgeführt, jedoch nicht bei Drehungen um den Winkel ϕ. Dabei blieb der Winkel θ' zwischen Probe und Detektor konstant. Der Abstand der Probe zum Detektorfenster betrug bei beiden Detektoren ca. 1,7 cm. Die Signale der beiden Detektoren wurden verstärkt und über Single-Channel-Analyser (SCA) ausgelesen. Für jeden Detektor wurden zwei SCAs verwendet, um

sowohl die Kupfer-K_α- als auch die Gold-L-Fluoreszenz aufnehmen zu können.
Photos vom Meßaufbau sind in Abbildung 3.4 gezeigt. Das große Bild zeigt den Strahlverlauf und die Geometrie des Aufbaus. Ein vergrößerter Ausschnitt, der die Detektoren und die Probe zeigt, ist ebenfalls zu sehen. Eine Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 3.5 zu finden.

3.3.3 Monochromatorstabilisierung

Zwischen zwei Injektionen sinkt der Strahlstrom in DORIS III kontinuierlich auf ca. 60 Prozent seines Maximalwerts. Um die Intensität des auf die Probe einfallenden Strahls konstant zu halten, wurde eine Monochromatorstabilisierung (MOSTAB) benutzt. Die Elektronik der MOSTAB vergleicht einen eingestellten Sollwert mit dem in der Ionisationskammer gemessenen Signal. Stimmen diese Werte nicht überein, wird durch einen Piezokristall der erste Monochromatorkristall leicht verkippt und so die Rockingkurve des Monochromators abgefahren, bis die geforderte Intensität erreicht ist.
Als Sollwert wurde eine Intensität gewählt, die 80 Prozent der minimalen Intensität zwischen zwei Injektionen entspricht. So wurde gewährleistet, daß der Sollwert immer gefunden werden konnte.
Bei einer konstanten einfallenden Intensität variiert auch die Fluoreszenzintensität nur wenig. Aus diesem Grund können die Totzeiteffekte für die Detektoren über eine ϕ-Drehung als konstant angesehen werden.

3.3.4 Datennahme

Die Probe wurde relativ zum einfallenden Strahl gedreht, um die Richtung des $\vec{k}$-Vektors der einfallenden Welle relativ zur Probenoberfläche zu variieren. Die Drehung läßt sich durch die Winkel θ und ϕ beschreiben. Beide Drehungen erfolgten in 1°-Schritten. Bei festem Winkel θ wurde die Probe in ϕ gedreht. Anschließend wurden sowohl die Probe als auch die Detektoren in θ verfahren, um bei dem neuen θ-Wert wiederum eine ϕ-Drehung durchzuführen. Die Datennahme erfolgte bei feststehender Probe. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die gemessenen Winkelbereiche. Ebenfalls dort angegeben sind die verwendeten Energien des einfallenden Strahls, die Meßdauer M pro Datenpunkt, die Anzahl der Wiederholungen der Meßkurven (Scans) in ϕ, der DORIS-Bunchmode und die während der entsprechenden Meßdauer im Detektor gemessene Intensität pro Datenpunkt. Für die Intensitäten sind die Maximal- und Minimalwerte angegeben, die bei der entsprechenden Energie gemessen wurden. Die große Differenz dieser Werte entsteht einerseits dadurch, daß die Gold-L-Fluoreszenz intensitätsschwächer ist als die Kupfer-K_α-Fluoreszenz. Andererseits führt Absorption dazu, daß die gemessene Fluoreszenzintensität bei kleinen θ-Winkeln ungefähr doppelt so hoch ist wie bei großen Winkeln.
Die Abnahme der Intensität zu höheren Energien wird dadurch verursacht, daß der Ablenkmagnet in dem verwendeten Energiebereich von 15 keV bis 30 keV mit zuneh-

mender Energie weniger Photonen liefert. Außerdem ist die Breite der Rockingkurve der Monochromatorkristalle proportional zum Quadrat der Wellenlänge, für die die Braggbedingung erfüllt ist. Für höhere Energien verringert sich deshalb die Intensität des monochromatischen Strahls. Im Gegensatz dazu wird jedoch die Absorption an Luft mit steigender Photonenenergie geringer. Im letzten Teil der Meßzeit wurde DORIS III im Zweibunchmodus betrieben. Für Messungen in diese Zeitraum stand nur eine verminderte Ausgangsintensität zur Verfügung.
Während der Messungen kam es immer wieder zu Strahllageschwankungen, die zu Intensitätseinbußen führten. Sie treten in den Datensätzen als abrupte Abnahmen der Zählrate auf. Nicht immer war es möglich, durch Nachjustieren des Aufbaus die Ausgangsintensität zurückzugewinnen.
Die Forderung nach hohen Zählraten führt zu langen Meßdauern in den einzelnen Datenpunkten. Um den Einfluß von Intensitätsschwankungen des einfallenden Strahls während dieser Zeit zu vermindern, wurde eine relativ kurze Meßdauer pro Datenpunkt gewählt und jede ϕ-Drehung mehrmals wiederholt. Die Meßdauer für eine komplette ϕ-Drehunge betrug ca. 20 Minuten. Daraus folgt eine Meßdauer für ein Hologramm mit 72 gemessenen θ-Winkeln von mehreren Tagen.

Energie [keV]	θ [deg]	ϕ [deg]	Meßdauer (M) [s]	Scanzahl	Bunchmode	$I_{Detektor}$ $[10^4 \frac{counts}{M}]$
15	23-90	0-360	3	2	2	4,2-13,5
18	19-90	0-360	2	2	5	3-12
18	19-79	0-360	2	1	5	3,1-12
21	19-90	0-360	2	5	2	1,2-6,9
24	19-90	0-360	2	5	5	1-6
27	71-90	0-360	2	5	5	1-2,5
27	19-70	0-360	2	5	2	0,9-4,9
30	19-90	0-360	2	5	5	0,5-3,5

Tabelle 3.1: Übersicht über die gemessenen Datensätze, Erläuterungen: siehe Text

Das statistisch verteilte Rauschen R in einem Meßdatensatz wächst mit der Wurzel der gezählten Ereignisse N: $R = \sqrt{N}$. Die Intensität des Holographiesignals ist um einen Faktor 10^4 kleiner als die Intensität der ungestreuten Fluoreszenzwelle. Die im Detektor aufgezeichnete Intensität ist deshalb im wesentlichen die Intensität der Referenzwelle mit einer kleinen Modulation, die durch das Holographiesignal und das Rauschen verursacht wird. Damit das Rauschen und das Holographiesignal in derselben Größenordnung liegen, muß die gemessenen Intensität in einem Datenpunkt im Bereich von 10^8 Ereignissen liegen. Selbst wenn alle Datensätze aufsummiert werden, wird dieser Wert nicht erreicht. Jedoch hat das Hologramm in der Rekonstruktion ausgeprägte Maxima an den Atompositionen, während das Rauschen statistisch verteilt ist. Weiterhin wird in der Berechnung der Rekonstruktion über ein Datenraster

von 72×360 Punkten summiert. Aus diesen Gründen reichen erfahrungsgemäß ca. 10^5 Ereignisse pro Datenpunkt aus, um die Maxima der rekonstruierten Hologramme deutlich vom durch Rauschen verursachten Untergrund zu trennen. Für die über die wiederholten ϕ-Drehungen aufsummierten Datensätze wird dieser Wert noch unterschritten, während er nach einer Summation über die gemessenen Energien gerade erreicht wird.

3.4 Anforderungen an die Probe

Proben, die für die Röntgenholographie geeignet sind, müssen einer Reihe von Anforderungen genügen:

a) Die Datennahme in der Röntgenholographie ist derzeit noch ein sehr zeitintensiver Prozeß. Um realistische Meßzeiten zu gewährleisten, sollte die Probe Atome mit einer Fluoreszenzlinie mit großer Fluoreszenzausbeute beinhalten, die bei einer leicht meßbaren Energie angeregt werden kann.

b) Damit eine feste Umgebung der Fluoreszenzatome abgebildet werden kann, muß eine Nahordnung in der Probe vorhanden sein.

c) Jedes der Fluoreszenzatome in der Probe erzeugt (XFH) oder detektiert (MEXH) ein Hologramm. Damit diese Hologramme sich mit der gleichen Orientierung überlagern, ist eine langreichweitige Rotationssymmetrie unerläßlich.

d) Langreichweitige Translationssymmetrie ist nicht notwendig, sondern führt im Gegenteil zu unerwünschten Störeffekten. Imperfekte Kristalle, die anderen Methoden der Strukturbestimmung nur schwer zugänglich sind, bieten somit ein breites Betätigungsfeld für holographische Methoden.

Während die Punkte b), c) und d) generelle Anforderungen an den Probenkristall stellen, ist der Punkt a) (möglichst große Fluoreszenzausbeute) durch die technischen Entwicklungen der Synchrotronstrahlungsquellen und Detektoren bestimmt. Zwar gibt es bereits Synchrotronmeßplätze, die einen höhere Photonenfluß liefern können als die am HASYLAB für Röntgenholographie genutzten Meßplätze, aber derzeit sind noch keine energiedispersiven Detektoren erhältlich, die Zählraten von mehr als einigen 100.000 Photonen pro Sekunde erfassen können. An dem Undulator-Meßplatz BW1 am HASYLAB wird diese Zählrate für die Fluoreszenzausbeute von Kupfer in Cu_3Au bereits um fast eine Größenordnung überschritten und macht eine Abschwächung des auf die Probe einfallenden Strahls durch Absorption in Metallfolien erforderlich.

Kapitel 4

Auswertung

4.1 Datensimulation

Simulationen der MEXH-Hologramme wurden mit dem Programmm 'at_holo' von Bernhard Adams durchgeführt. Dieses Programm berechnet das Hologramm aus der Überlagerung einer ebenen Welle mit von den Atompositionen ausgehenden Kugelwellen als Streuwellen unter Berücksichtigung der Formfaktoren. Mehrfachstreuung wird vernachlässigt, das Quadrat der Streuwellen jedoch berücksichtigt. Als virtuelle Probe diente ein kugelförmiger Cu_3Au-Cluster mit einem Radius von zwei Gitterkonstanten (=7,5 Å). Die detektierende Atomsorte ist Gold.
Die berechneten Datensätze decken einen Winkelbereich von 1° bis 90° in θ und 1° bis 360° in ϕ in jeweils 1° Schritten ab. Der Energiebereich der Simulationen reicht in 3 keV Schritten von 9 keV bis 30 keV. Somit ist der berechnete Datenbereich größer als der gemessene. Es wurden für dieselben Energie- und Winkelbereiche auch Hologramme für einen Clusterradius von 3,75 Å berechnet. Die im folgenden dargestellten Rekonstruktionen beziehen sich jedoch immer auf den Cluster mit Radius 7,5 Å, falls es nicht ausdrücklich anders erwähnt ist. Abbildung 4.1 enthält eine Übersicht über die in der (001)-Ebene rekonstruierten Simulationen für verschiedene Energien. Dargestellt ist jeweils der Betrag der Funktion $\Psi(\vec{r})$. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurde Untergrund aus den Abbildungen entfernt. Das Detektoratom liegt im Zentrum der Schnittebene. Es fehlt in den Abbildungen, da es lediglich das Feld seiner Umgebung abbildet.
Abbildung 4.2 zeigt Schnitte längs der Flächendiagonalen durch die in Abbildung 4.1 gezeigten Rekonstruktionen. Auf diesem Schnitt liegen sowohl Kupfer- als auch Gold-Atome. Die Sollpositionen der nächsten Kupfer- und Gold-Nachbarn des Detektoratoms sind durch senkrechte Linien markiert. In ein bis zwei Å Entfernung von der Position des Zentralatoms liegen mehrere Maxima, die mit keiner realen Atomposition zusammenfallen und die durch den in den Streuwellen quadratischen Term der Intensitätsverteilung verursacht werden. Sie sind von derselben Größenordnug wie die Maxima an den Orten der Kupferatome und deshalb nicht apriori als Störeffekte zu erkennen. Aufgrund der unterschiedlichen Formfaktoren von Gold

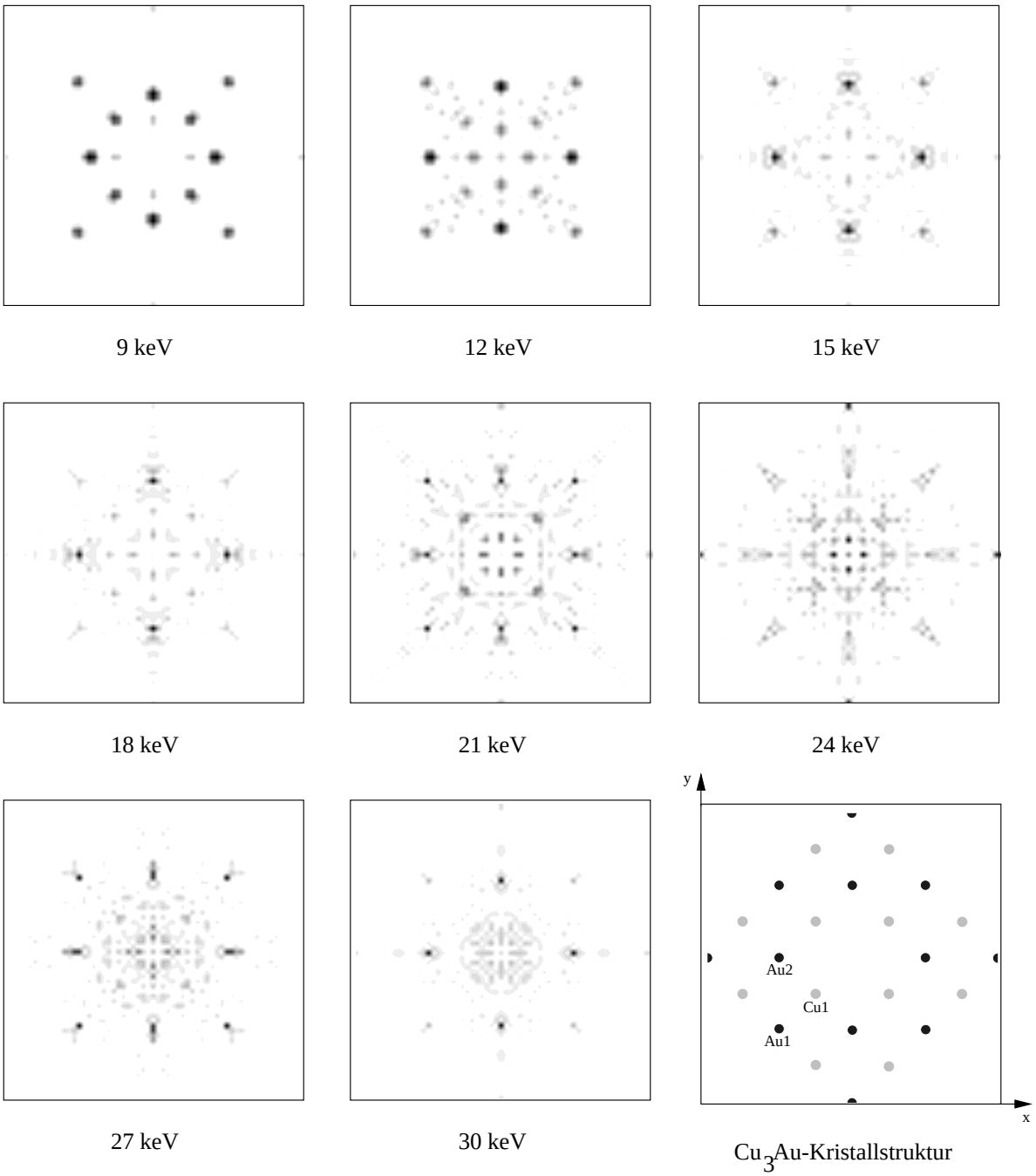


Abbildung 4.1: Rekonstruktionen der Simulationen (Bildgröße: 15×15 Å^2, Untergrund entfernt). Unten rechts: Struktur des simulierten Clusters, helle Punkte: Kupferatome, dunkle Punkte: Goldatome

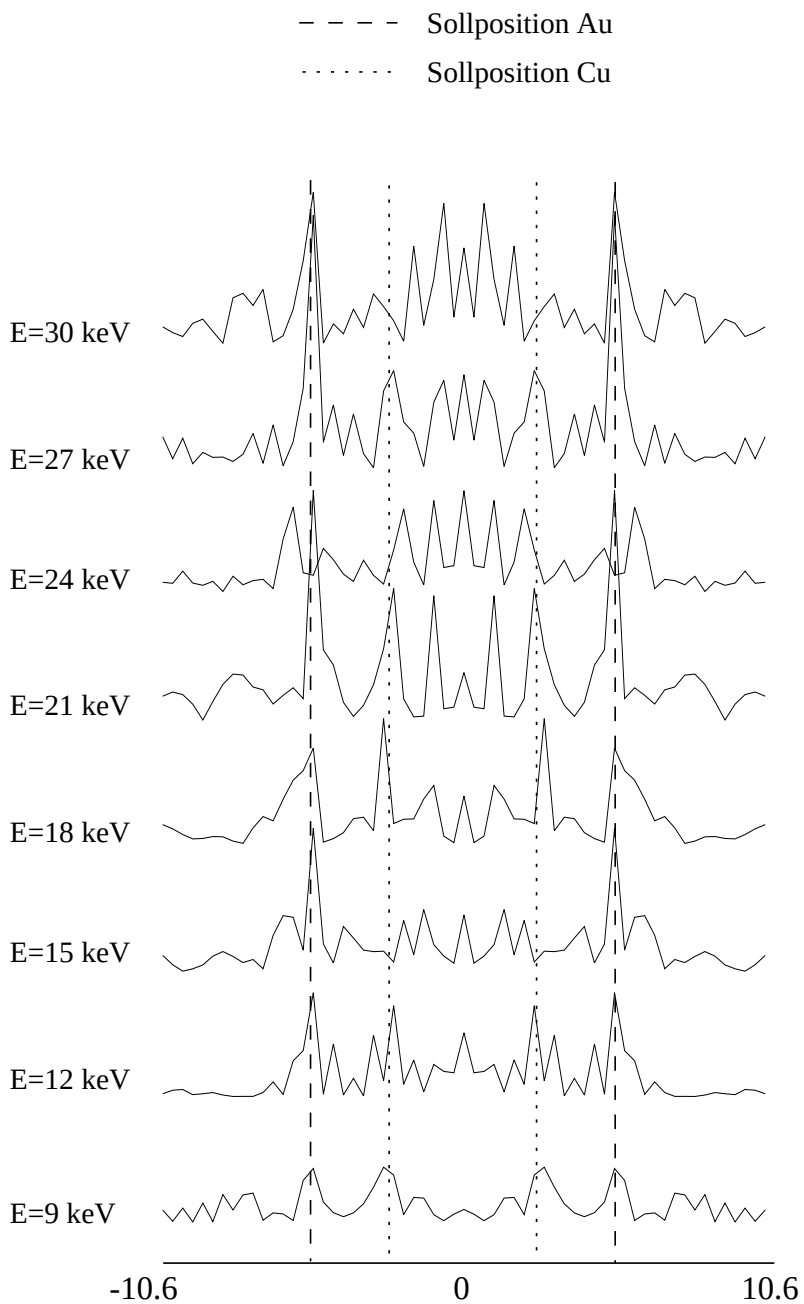


Abbildung 4.2: Diagonalschnitte durch die Rekonstruktionen aus Abbildung 4.1 inklusive Untergrund. Die Länge der Schnitte entspricht 21.2 Å (Amplitude in willkürlichen Einheiten). Die senkrechten Linien bezeichnen die Positionen Au1 und Cu1.

und Kupfer sind die Maxima an den Orten der Gold-Atome in der Regel höher und somit deutlich von unerwünschten Strukturen zu trennen. Teilweise befinden sich an Sollpositionen keine oder nur sehr schwache Maxima. Diese Effekte werden durch 'Zwinkern' (englisch: winking) verursacht. Unter 'Zwinkern' versteht man die Interferenz zwischen dem Bild des Kristallgitters und seinem Zwilling. Abhängig von dem Phasenunterschied zwischen ihnen werden die Maxima an den Atompositionen verstärkt oder abgeschwächt, so daß sie mit sich stetig veränderndem Phasenunterschied periodisch verschwinden und wieder sichtbar werden.
Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die Höhe, Lage und Halbwertsbreite FWHM der Maxima an den drei in der Kristallstruktur in Abbildung 4.1 gekennzeichneten Atompositionen. Alle übrigen Positionen sind entweder aus Symmetriegründen äquivalent zu diesen drei Positionen, in den Rekonstruktionen nicht abgebildet oder aus anderen Gründen nicht auswertbar. Die übernächsten Kupfernachbarn in 5,93 Å Entfernung sind zum Beispiel in keiner Rekonstruktion abgebildet. Aufgeführt sind die Höhe des Maximums, seine Verschiebung Δ gegenüber der Sollposition in x- und in y-Richtung, sowie seine Halbwertsbreite σ in x- und in y-Richtung. Δ und σ sind in Å gegeben. Ein '+' bedeutet eine Verschiebung in positive x- oder y- Richtung (siehe Abbildung 4.1), ein '-' bezeichnet eine Verschiebung in negative Richtung. Die Genauigkeit dieser Angaben ist durch den Abstand zwischen zwei Rasterpunkten der Rekonstruktionen von 0,25 Å gegeben. Befindet sich kein ausgeprägtes Maximum im Umkreis von 1 Å um die Sollposition, gilt das Atom als nicht abgebildet.
Die Auflösung der Methode ist direkt proportional zur Wellenlänge λ. Somit sollte die Halbwertsbreite der Maxima proportional zu λ abnehmen. Diese Abhängigkeit läßt sich für die Position Au1, die am schwächsten vom 'Zwinkern' betroffen ist, bestätigen. Eine Zunahme der Höhe der Maxima mit steigender Energie läßt sich mit dem in der Rekonstruktionsformel auftretenden Faktor k^2 erklären. Dieser Faktor verstärkt jedoch gleichermaßen die Störeffekte.
Bereits an den Simulationen ist zu erkennen, daß Rekonstruktionen bei einzelnen Energien zumeist kein klares Bild der Kristallstruktur liefern. Zwillingsbilder und Effekte des in den Streuwellen quadratischen Intensitätsbeitrags beeinflussen die Abbildung und erschweren die Interpretation der Daten.

Position	Energie [keV]	Höhe relative Einh.	Δx [Å]	Δy [Å]	σx [Å]	σy [Å]
Au1	9	85,8	-	-	0,83	0,83
Au1	12	165,8	-	-	0,6	0,6
Au1	15	227,9	-	-	0,52	0,52
Au1	18	155,4	-	-	0,59	0,59
Au1	21	366,0	-	-	0,3	0,3
Au1	24	139,4	-0,5	-0,5	0,39	0,39
Au1	27	404,2	-	-	0,3	0,3
Au1	30	240,7	-	-	0,33	0,33
Au2	9	98,1	+0,5	-	0,94	0,77
Au2	12	236,7	+0,25	-	0,66	0,62
Au2	15	400,2	-	-	0,48	0,55
Au2	18	511,2	-	-	0,31	0,42
Au2	21	335,0	-	-	0,39	0,3
Au2	24	153,6	-0,25	-	0,75	0,3
Au2	27	319,4	-	-	0,96	0,28
Au2	30	660,0	-	-	0,31	0,27
Cu1	9	87,9	-	-	0,9	0,9
Cu1	12	145,1	-	-	0,61	0,61
Cu1	15	102,7	+0,75	-	0,58	0,58
Cu1	18	202,5	-	-	0,42	0,42
Cu1	21	209,9	-	-	0,55	0,55
Cu1	24	×	×	×	×	×
Cu1	27	156,8	-	-	0,53	0,53
Cu1	30	155,3	+0,5	+0,5	0,68	0,68

Tabelle 4.1: Höhe der Maxima , Verschiebung der Maxima (Δ) und Halbwertsbreiten FWHM (σ) für drei Atompositionen. ($\times$ bedeutet: Atom nicht abgebildet)

4.2 Beschreibung der Rohdaten

Die gemessenen Daten werden zunächst über die mehrfach vorliegenden Meßkurven in ϕ gemittelt. Für die weitere Auswertung liegen 24 Datensätze von insgesamt sechs gemessene Energien vor. Zu jeder Energie gehören vier Datensätze, die bei der Kupfer-K_α- oder der Gold-L-Fluoreszenz mit den beiden verschiedenen Detektoren aufgezeichnet wurden. Die gemessenen Fluoreszenzenergien werden im folgenden auch kurz als Cu-Fluoreszenz bzw. Au-Fluoreszenz bezeichnet. Datensätze, die von den beiden verschiedenen Detektoren gemessen wurden, werden vorerst getrennt behandelt. Um diese Datensätze voneinander unterscheiden zu können, ist im folgenden bei der Darstellung von Datensätzen der aufzeichnende Detektor angegeben. Die Detektoren werden mit 'Detektor 1' und 'Detektor 2' bezeichnet.
Abbildung 4.3a) zeigt den über die fünf gemessenen ϕ-Drehungen gemittelten Datensatz, der bei E=30 KeV vom Detektor 1 bei der Kupfer-K_α-Fluoreszenz aufgenommen wurde. Deutlich zu erkennen ist ein Intensitätseinbruch, der durch Strahllageschwankungen verursacht wurde. Abbildung 4.3b) zeigt diesen Datensatz nach der Normierung auf das Ionisationskammersignal. Absorption verursacht eine deutlich zu erkennende Abnahme der Zählrate mit zunehmendem Einfallswinkel θ. Die Modulation der Fluoreszenzstrahlung durch die Streuwellen ist sehr schwach und in dieser Darstellung kaum zu erkennen.

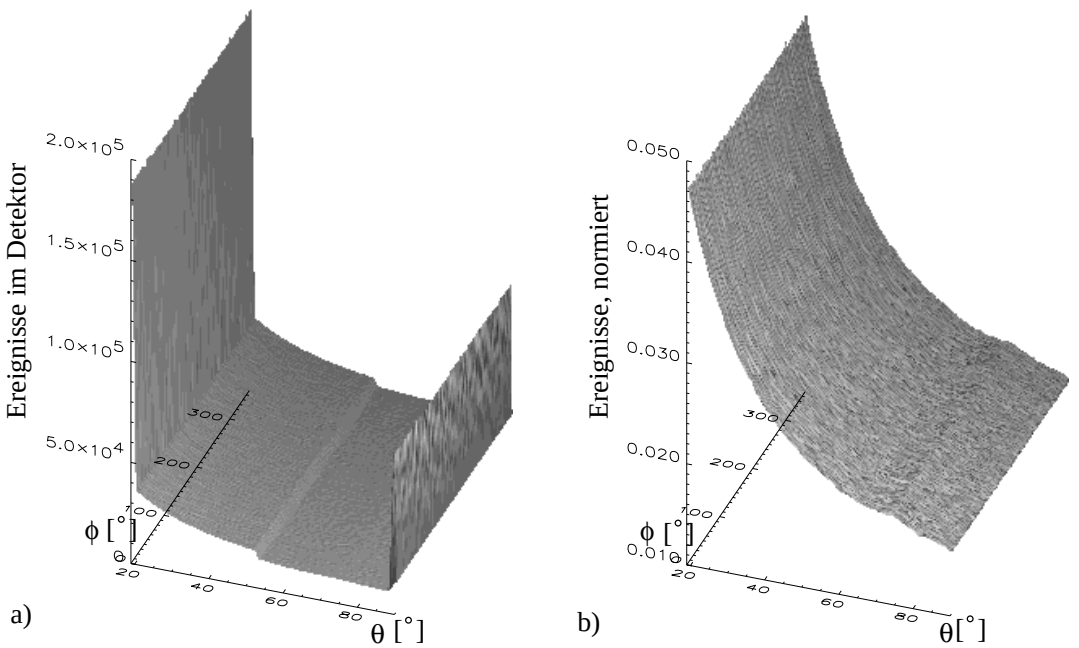


Abbildung 4.3: a) Gemessener Datensatz bei E=30 keV, über fünf ϕ-Drehungen gemittelt. b) Auf das Ionisationskammersignal normierter Meßdatensatz bei E=30 keV, über fünf ϕ-Drehungen gemittelt.

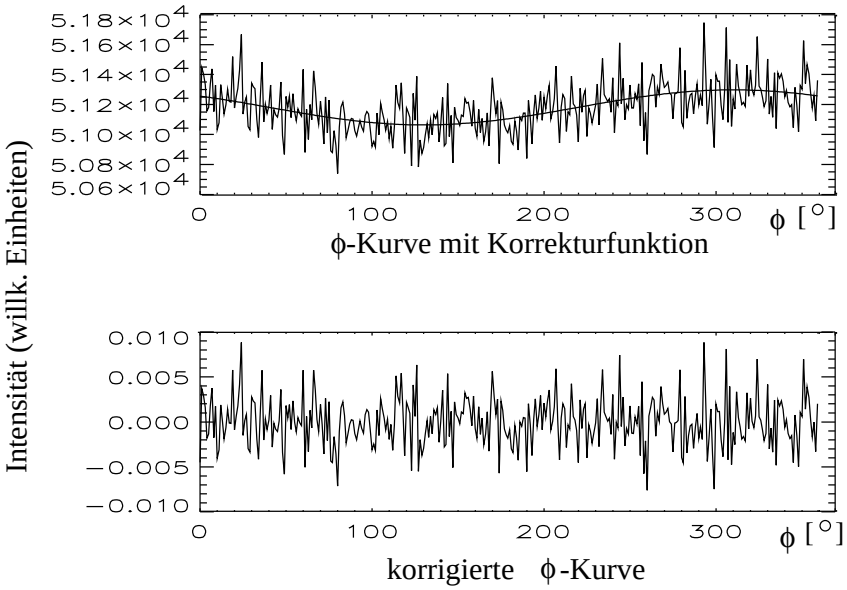


Abbildung 4.4: Oben: Meßkurve über ϕ mit angepaßter Untergrund- und Absorptionskorrektur Unten: Korrigierte Meßkurve über ϕ.

4.3 Korrekturen der Meßdaten

Das Holographiesignal ist in der Modulation der Intensität der ungestreuten Welle enthalten. Um die gemessenen Daten auswerten zu können, muß deshalb zunächst der Untergrund der direkten Welle mit den in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Korrekturen für Absorption entfernt werden. Dazu wird eine durch Gleichung 2.8 beschriebene Funktion an die einzelnen über ϕ gemessenen Kurven angepaßt. Abbildung 4.4 zeigt eine solchen Meßkurve vor und nach der Korrektur. Der sinusförmige Verlauf der Kurve entsteht durch eine Verkippung der Drehachse gegenüber der Oberflächennormalen. Als freie Parameter für die Anpassungsfunktion dienen ein konstanter Vorfaktor, der Verkippungswinkel der Drehachse Δ, die Phase P in ϕ und der Ausfallswinkel θ_f. Diese große Zahl an freien Parametern bewirkt, daß eine Änderung der Anfangsparameter zu einer leichten Änderung der Korrekturfunktion führen kann. Es hat sich jedoch gezeigt, daß unterschiedliche Anfangsparameter einen nur leicht unterschiedlichen Datensatz erzeugen, der in der Rekonstruktion dieselben Ergebnisse liefert.

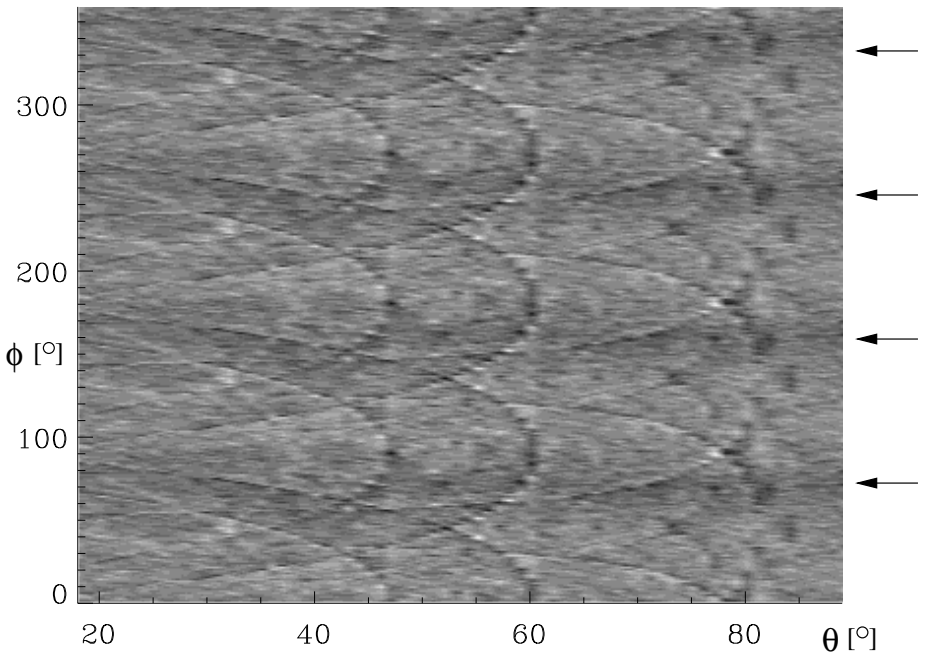


Abbildung 4.5: Symmetrisierter Meßdatensatz nach Untergrundkorrekturen bei E=24 keV. (Detektor2, Cu-Fluoreszenz)

4.4 Einfluß der Mischtechnik

In Abbildung 4.5 ist ein gemessener Datensatz nach dem Untergrundabzug dargestellt. Auffällig ist ein Streifenmuster (in der Abbildung durch Pfeile gekennzeichnet), daß durch die Überlagerung einer sinusförmigen Funktion in ϕ hervorgerufen wird. Diese sinusförmige Funktion läßt sich auf den Einfluß der Mischtechnik zurückführen. Die Detektoren wurden aus technischen Gründen in ϕ nicht mit der Probe mitgeführt, wie es eigentlich bei der Messung von MEXH erforderlich ist. In den über ϕ gemessenen Kurven vermischt sich deshalb das direkte mit dem reziproken Hologramm. Der überlagerte 'direkte' Anteil ist für jede ϕ-Drehung gleich, da die Detektoren in θ mitgeführt werden. Um den Effekt deutlicher sichtbar zu machen, wurde der in Abbildung 4.5 gezeigte Datensatz symmetrisiert. Dazu wird in jedem Datenpunkt der Mittelwert aus dem eigentlichen Wert und den Werten der in ϕ symmetrieäquivalenten Datenpunkte gebildet.
Die sinusförmige Funktion tritt besonders deutlich hervor, wenn der Datensatz über θ aufsummiert wird. An diese Summenkurve kann eine Sinusfunktion angepaßt werden, deren freie Parameter die Amplitude und die Phase sind. Die Anzahl ihrer Maxima wird durch die Probensymmetrie vorgegeben, kann aber auch ein Vielfaches davon sein. Abbildung 4.6 zeigt ein Beispiel für diese Anpassung. Mit der durch die erste Anpassung bestimmten Phase wird anschließend jede über ϕ gemessenen

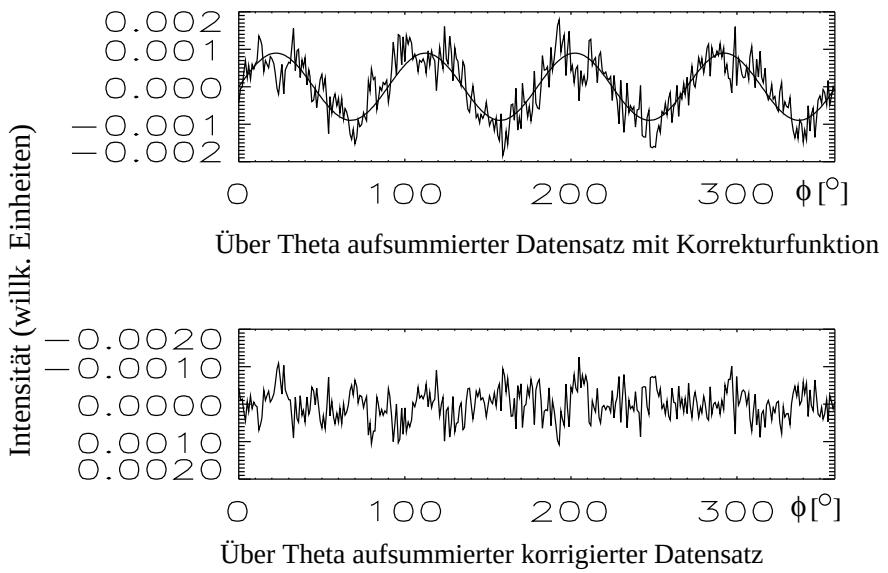
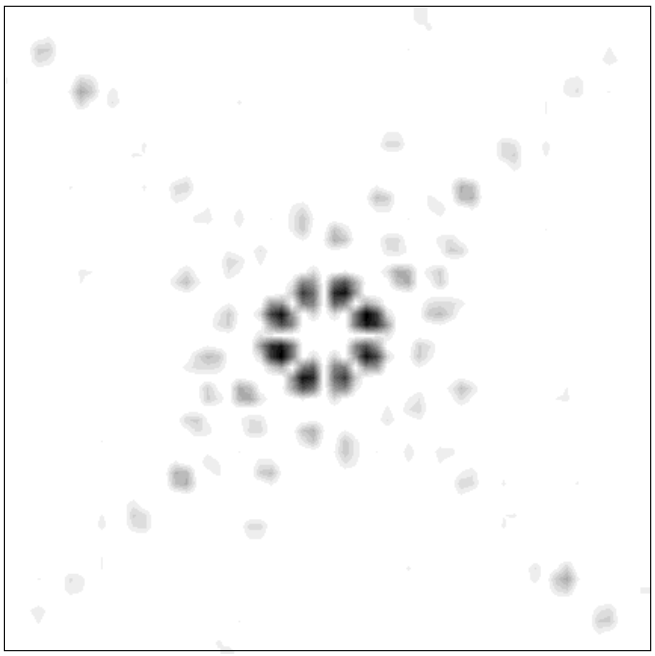
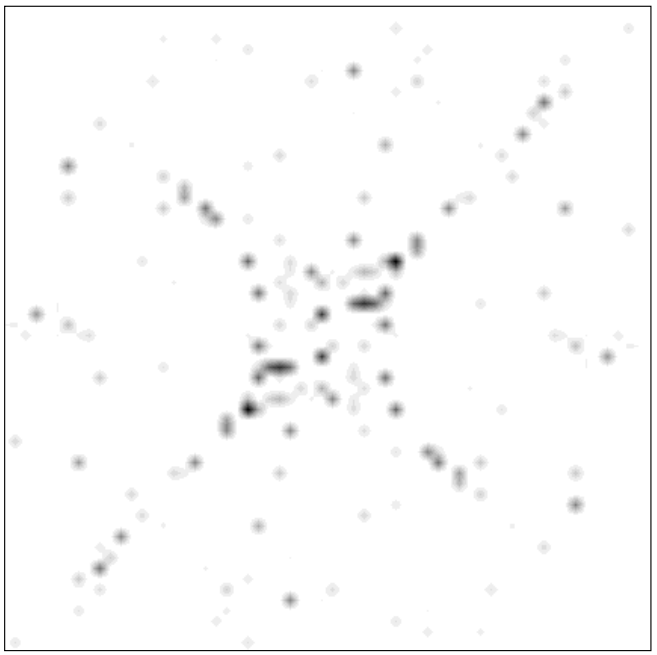


Abbildung 4.6: Oben: Über θ aufsummierter Datensatz mit angepaßtem vierfachen Sinus. Unten: Aufsummierter Datensatz nach Subtraktion der Sinusfunktion

Kurve einzeln angepaßt. Bei dieser Anpassung ist die Amplitude der Funktion der einzige freie Parameter. Die im zweiten Durchgang erhaltenen Funktionen werden von den ϕ-Kurven subtrahiert.
Eine periodische Funktion wie der vorliegende Sinus läßt sich auch durch Filtern entfernen. Jedoch sind auch im reziproken Hologramm Frequenzen mit der Symmetrie der Probe vorhanden. Die Gefahr, diese ebenfalls aus dem Datensatz zu entfernen ist geringer, wenn nur eine Frequenz mit einer festen Phase angepaßt und abgezogen wird.
Sicher ist dieser niederfrequente Sinus nicht der einzige Anteil des direkten Hologramms. Aber nur dieser Anteil ist so stark, daß er deutlich in den Meßdaten zu erkennen und leicht zu entfernen ist.
Daß die Subtraktion der Sinusfunktion die Rekonstruktion wesentlich verändert, zeigt Abbildung 4.7 . Nach der beschriebenen Behandlung des Datensatzes sind die auffälligen Strukturen in der Bildmitte verschwunden, die das Bild zuvor dominierten und die sich an Positionen befinden, an denen sich im realen Kristall keine Atome befinden. Erst nach der Durchführung dieser Prozedur ist es möglich, die Rekonstruktionen von Meßdaten bei verschiedenen Energien zu vergleichen.
Der Anteil des direkten Hologramms, der die ϕ-Scans überlagert, hängt von der Position des Detektors ab. Aus den Daten, die von Detektor 1 aufgezeichnet wurden, müssen sowohl ein vierfacher Sinus als auch ein achtfacher Sinus subtrahiert werden, während bei den Meßdaten von Detektor 2 die Entfernung eines vierfachen Sinus genügt.



a)



b)

Abbildung 4.7: a): Rekonstruktion der Meßdaten bei E=24 KeV (Cu-Fluoreszenz, Detektor 2) b): Rekonstruktion des Datensatzes aus a) nach Subtraktion der Sinusstruktur. (Bildgröße: 15×15 Å^2, Untergrund entfernt.)

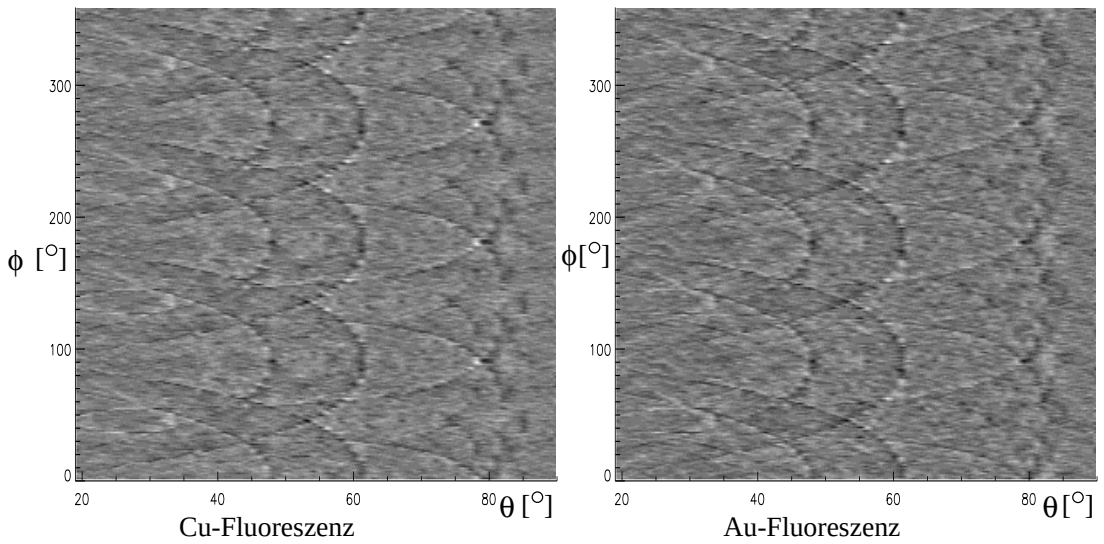
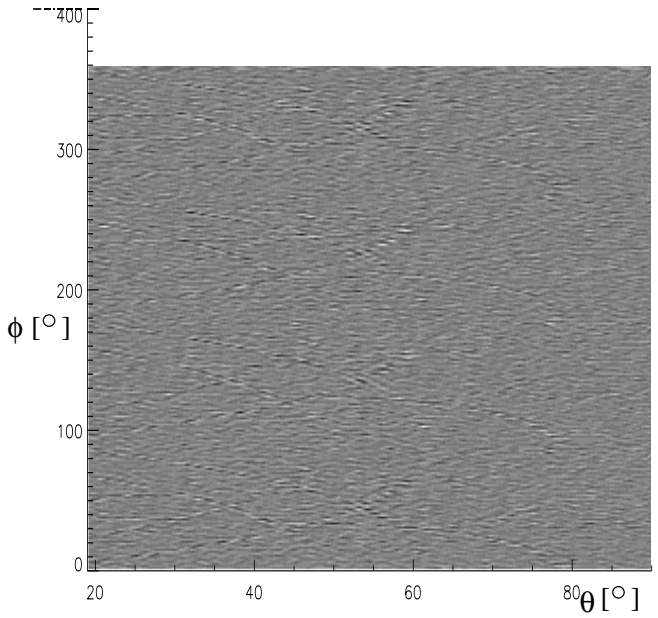


Abbildung 4.8: Gemessene Datensätze bei E=24 KeV (Detektor2, symmetrisiert). Der Anteil des direkten Hologramms wurde entfernt. Ein Vergleich zwischen den bei Cu- und Au-Fluoreszenz gemessenen Datensätzen zeigt, daß die Kossellinien nicht von der Fluoreszenzenergie abhängen.

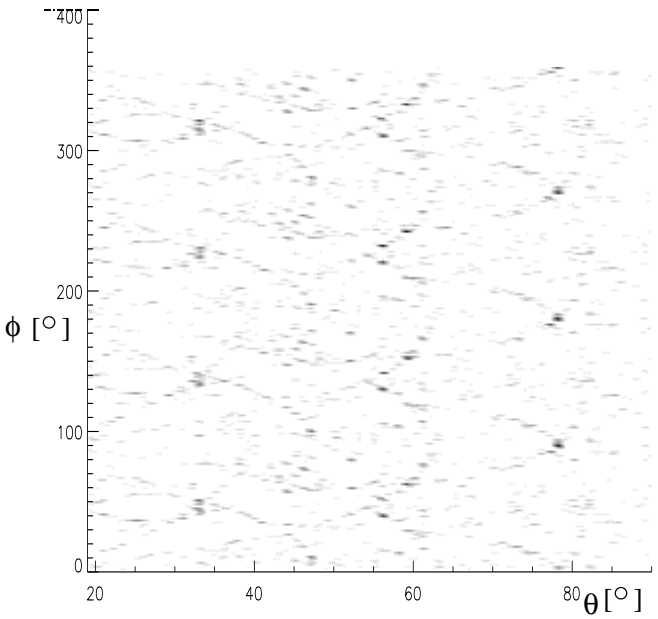
4.5 Einfluß von Kossellinien auf die Rekonstruktion

Eine weitere auffällige Struktur, die in Abbildung 4.5 in den Meßdaten zu sehen ist, ist eine Reihe von parabelartigen Linien. Hierbei handelt es sich um Kossellinien. Ein Vergleich zwischen den Kossellinienmustern in Datensätzen, die bei Cu- oder Au-Fluoreszenz und bei verschiedenen Energien gemessenen wurden, zeigt, daß diese unabhängig von der Fluoreszenzenergie sind, sich aber für verschiedene Energien des einfallenden Strahls unterscheiden. Sie werden folglich durch den im Kristall gestreuten einfallenden Strahl verursacht. Abbildung 4.8 verdeutlicht durch den Vergleich der Kossellinien bei Cu- und Au- Fluoreszenz deren Unabhängigkeit von der Fluoreszenzenergie.

Auf den Kossellinien kann das Streuwellenquadrat in der Intensitätsverteilung nicht mehr vernachlässigt werden. Bei der vorliegenden Auflösung des Datenrasters ist eine Entfernung dieses quadratischen Terms aus den Kossellinien durch Anpassung einer theoretischen Funktion an die Feinstruktur (siehe [Adams98]) nicht möglich.
Die Kossellinien unterscheiden sich in zwei Eigenschaften von der übrigen Datenstruktur: Sie sind höherfrequenter, und sie haben eine größere Amplitude. Es bieten sich damit zwei Methoden an, die Kossellinien aus den Daten herauszutrennen. Methode 1 beruht auf einem Tiefpaßfilter. Als Abschneidefrequenz wurde eine räumliche Frequenz von $\frac{65}{72}$ in θ und $\frac{65}{360}$ in ϕ gewählt. Der herausgefilterte Anteil ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Dieser Anteil enthält die Struktur der Kossellinien.



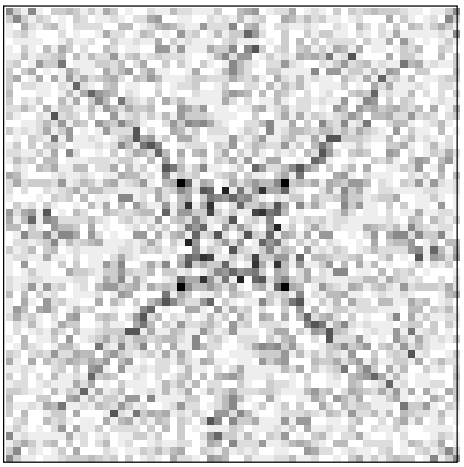
Herausgefilterter Anteil (Methode 1)



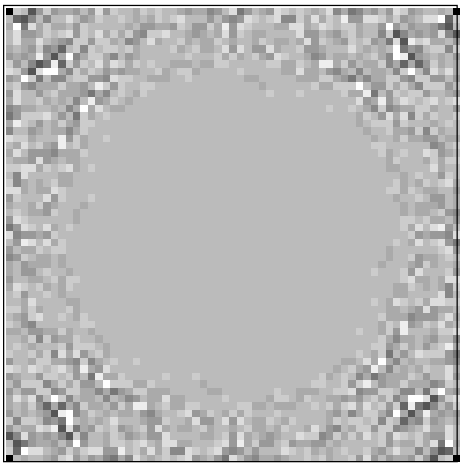
Herausgeschnittener Anteil (Methode 2)

Abbildung 4.9: Aus dem Meßdatensatz bei E=24 keV entfernte Anteile zur Unterdrückung der Kossellinien. (Detektor 2, Cu-Fluoreszenz, symmetrisiert)

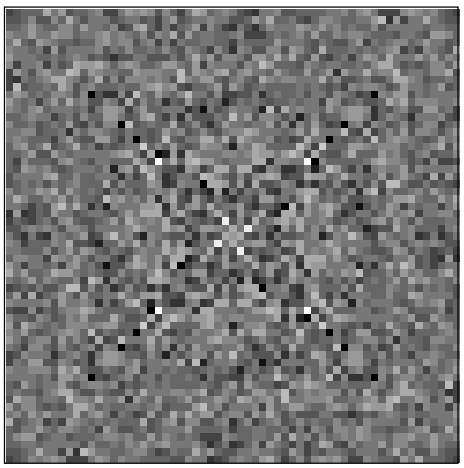
Methode 2 basiert auf dem Herausnehmen hoher Datenwerte aus dem Datensatz: Die Amplituden in den gemessenen Kossellinien sind bis zu einer Größenordnung höher als in den restlichen Meßpunkten. Bei einem Maximalwert des Datensatzes von 0.0128 wurden alle Werte größer als 0.002 auf Null gesetzt. Die entfernte Struktur ist ebenfalls in Abbildung 4.9 zu sehen. In diesem Fall sind die Kossellinien deutlich zu erkennen.
Abbildung 4.10 zeigt die Rekonstruktion des in Abbildung 4.8 gezeigten Datensatzes (Cu-Fluoreszenz) und die Differenz der Rekonstruktion zu den Rekonstruktionen des nach Methode 1 oder 2 behandelten Datensatzes. Das Herausfiltern hoher Frequenzen wirkt sich lediglich auf die Randbereiche der Rekonstruktion aus. Dies ist verständlich, weil hier die Bereiche sind, auf die bei einer Fouriertransformation hohe Frequenzen abgebildet werden und die Rekonstruktion einer Fouriertransformation ähnelt. Werden jedoch die höchsten Werte aus dem Datensatz herausgenommen, so betreffen die Unterschiede den gesamten Abbildungsbereich der Rekonstruktion. Das Bild ist rahmenartig strukturiert und die kreuzartige Struktur, die diagonal durch die Abbildung verläuft, ist im Gegensatz zu der Rekonstruktion des vollständigen Datensatzes abgeschwächt. Abbildung 4.11 zeigt einen genaueren Vergleich mit der Rekonstruktion des nach Methode 2 behandelten Datensatzes. In Bild a) ist die Rekonstruktion des Datensatzes mit Kossellinien zu sehen, während Bild b) die Rekonstruktion des Datensatzes mit herausgeschnittenen Kossellinien zeigt. Werden lediglich die stärksten Unterschiede zwischen den beiden Rekonstruktionen betrachtet (Bild c)), liegen diese auf einer Art Kreuz, welches die Ecken des Bildes verbindet. Weiterhin ist eine Art Struktur zu erkennen, die zu der eigentlichen Kristallstruktur verdreht ist. Eine künstlich geschaffene Rekonstruktion, die lediglich aus einem Kreuz besteht (Bild d)), gibt nach der Rücktransformation in den reziproken Raum nach Gleichung 2.26 ein parabelartiges Muster (Bild f)) , welches Ähnlichkeiteiten mit den Kossellinien in Bild e) aufweist.
Die stärkste Auswirkung der Kossellinien besteht folglich darin, daß in der Rekonstruktion bestimmte Achsen betont werden. Inwieweit der Kristallstruktur zusätzliche, zu dem realen Gitter verdrehte Atompositionen hinzugefügt werden, läßt sich anhand dieser Methode zum Extrahieren der Kossellinien nicht abschätzen. Filtern eignet sich nicht, um Kossellinien zu entfernen, während ein Entfernen von großen Datenwerten den Einfluß von Kossellinien abschwächt.



a)



b)



c)

Abbildung 4.10: a): Rekonstruktion des gemessenen Datensatzes bei E=24 keV, Detektor 2, Cu-Fluoreszenz. b): Differenz zwischen der in a) dargestellten Rekonstruktion und der Rekonstruktion des nach Methode 1 behandelten Datensatzes. c): Differenz zwischen der in a) dargestellten Rekonstruktion und der Rekonstruktion des nach Methode 2 behandelten Datensatzes. (Bildgröße: 15×15 Å^2)

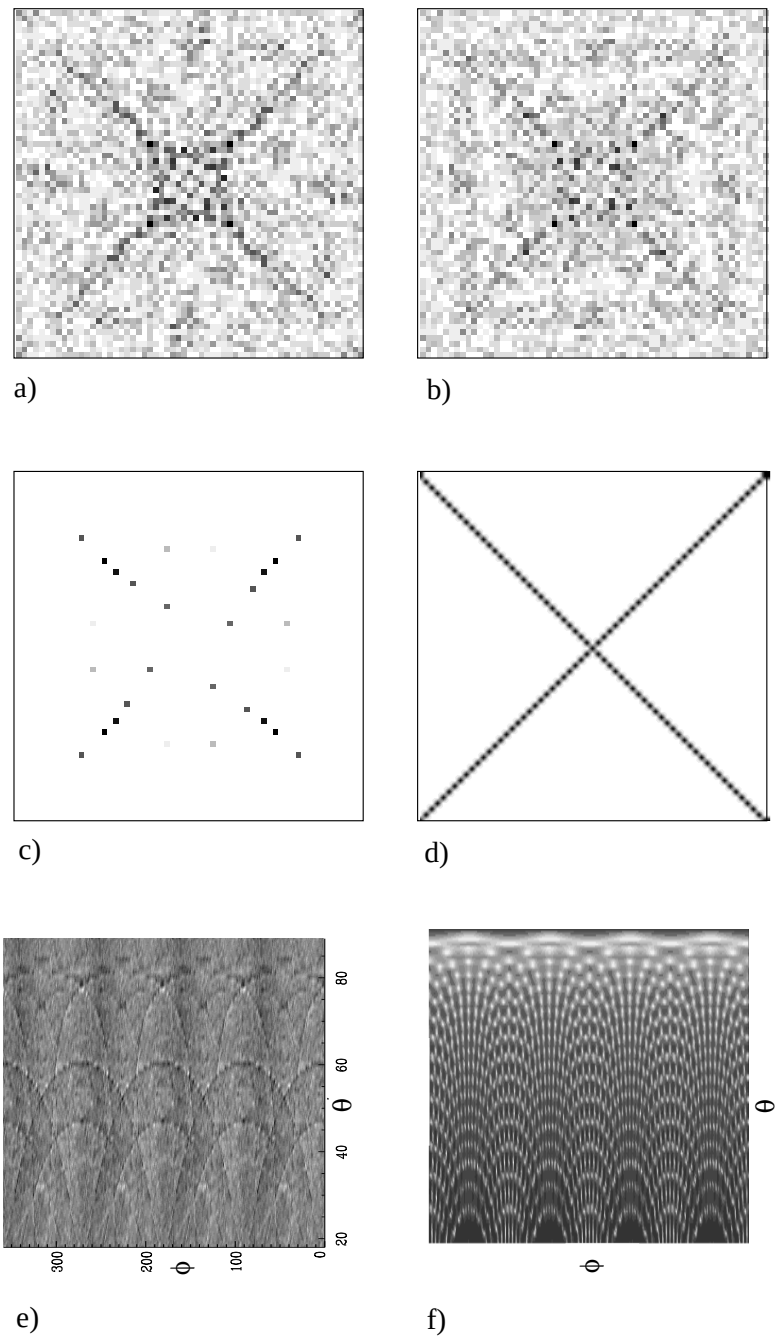
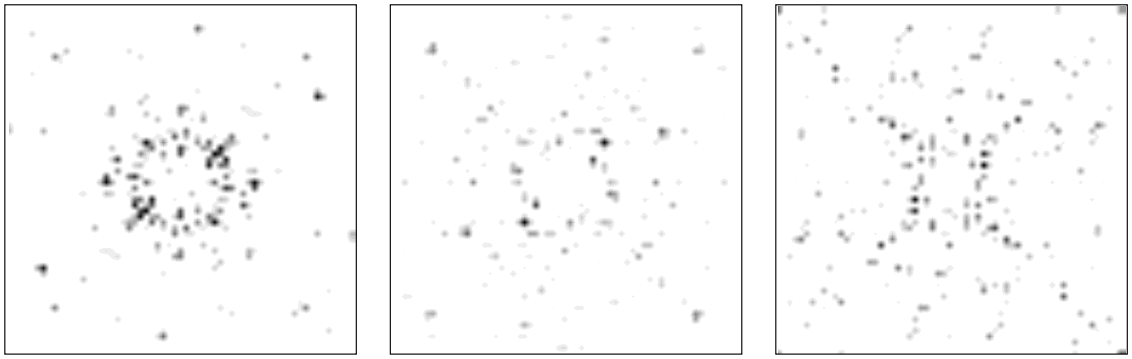


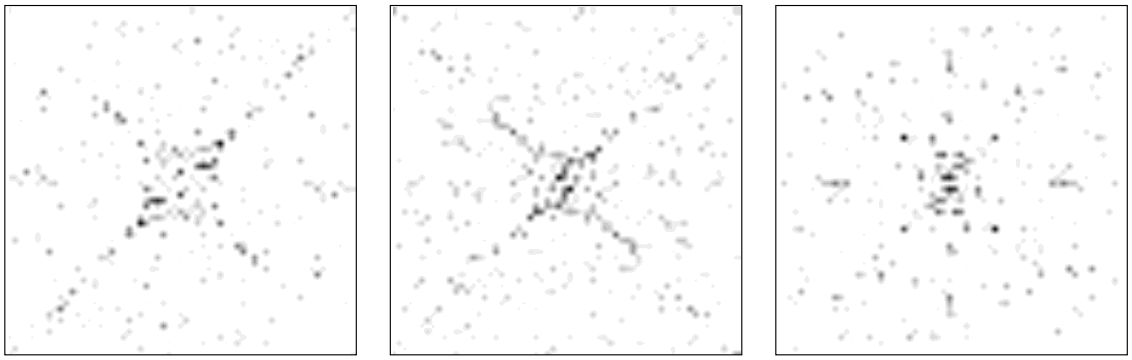
Abbildung 4.11: Übersicht zur Auswirkung von Kossellinien: a): Rekonstruktion des gemessenen Datensatzes bei E=24 keV (Detektor 2, Cu-Fluoreszenz, symmetrisiert). b): Rekonstruktion desselben Datensatzes nach Entfernung der höchsten Werte zur Unterdrückung der Kossellinien. c): Die stärksten Differenzen zwischen den Rekonstruktionen aus a) und b). d): Künstliche Kreuzstruktur. (Bildgrößen: jeweils 15×15 Å^2) e): Gemessener Datensatz bei E=24 keV (Detektor 2,Cu-Fluoreszenz, symmetrisiert) mit Kossellinien. f): Rückrekonstruktion von d) ($\theta = 19°, 20°, ..., 90°$, $\phi = 1°, 2°, ..., 360°$)

4.6 Rekonstruktionen der Meßdaten

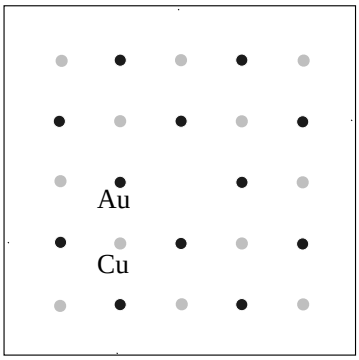
Nachdem aus den Meßdaten der Untergrund und der Anteil des direkten Hologramms entfernt wurde, können sie nach Gleichung 2.25 rekonstruiert werden. Kossellinien wurden aus den Datensätzen nicht entfernt, um die Genauigkeit der Meßdaten nicht weiter zu verringern.
Die erhaltenen Rekonstruktionen für die verschiedenen verwendeten Energien des einfallenden Strahls sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Hierbei handelt es sich um Daten, die von Detektor 2 bei der Kupfer-K_α-Fluoreszenz gemessen wurden. Da das Rauschen auf den Meßdaten einen statistisch verteilten Untergrund über den gesamten Bildbereich liefert, werden hier nur die am stärksten ausgeprägten Maxima abgebildet. Zum Vergleich ist ein Modell der Cu_3Au-Kristallstruktur in der (001)-Ebene gezeigt. Die Rekonstruktionen wurden parallel zur in (001)-Richtung orientierten Kristalloberfläche berechnet. Das Detektoratom befindet sich im Zentrum der Abbildung der Rekonstruktion und wird nicht abgebildet. In dieser Rekonstruktionsebene bildet Gold als Detektoratom die (001)-Ebene ab, während sich Kupfer als Detektoratom sowohl in der (001)- als auch in der (002)-Ebene befinden kann und deshalb eine Überlagerung beider Ebenen abbildet. Da die Kupferatome in beiden Ebenen jedoch geometrisch dieselbe Umgebung haben, wirkt sich dieser Umstand lediglich auf die Stärke, nicht aber auf die Position der abgebildeten Maxima aus. Die gezeigten Rekonstruktionen haben mit der Kristallstruktur wenig Gemeinsamkeiten. Das Abbild der Kristallstruktur wird vom Rauschen verdeckt. Lediglich bei E=30 keV und E=15 keV ist eine gitterähnliche Struktur zu erkennen. Den übrigen Bildern ist maximal die vierzählige Symmetrie der Probe zu entnehmen. Auffällige Strukturen in den Abbildungen sind die durch die Kossellinien betonten Achsen und häufig eine Ansammlung von starken Maxima in der Bildmitte, die durch ein schlecht entferntes direktes Hologramm oder den in den Streuwellen quadratischen Term der Intensitätsverteilung verursacht worden sein können.
Rekonstruktionen von Daten, die bei der Kupfer-K_α- oder der Gold-L-Fluoreszenz mit den beiden verwendeten Detektoren aufgezeichnet wurden, sind für die Energie E=24 keV in Abbildung 4.13 dargestellt. Aufgrund des statistisch verteilten Rauschens haben die Bilder jedoch nur eine geringe Ähnlichkeit miteinander.
Die Zählrate in den einzelnen Datensätzen ist offensichtlich zu gering, um Rekonstruktionen bei einzelnen Energien auswerten zu können. Aus diesem Grunde können auch Untersuchungen über den Einfluß des Datenrasters auf die Rekonstruktionen nicht an gemessenen Daten gemacht werden, sondern müssen anhand von Simulationen abgeschätzt werden.



15 keV 18 keV 21 keV



24 keV 27 keV 30 keV



Cu_3Au-Kristallstruktur

Abbildung 4.12: Rekonstruktionen der Meßdaten bei verschiedenen Energien (Detektor 2, Cu-Fluoreszenz), Untergrund entfernt. (Bildgröße: 15×15 Å^2)

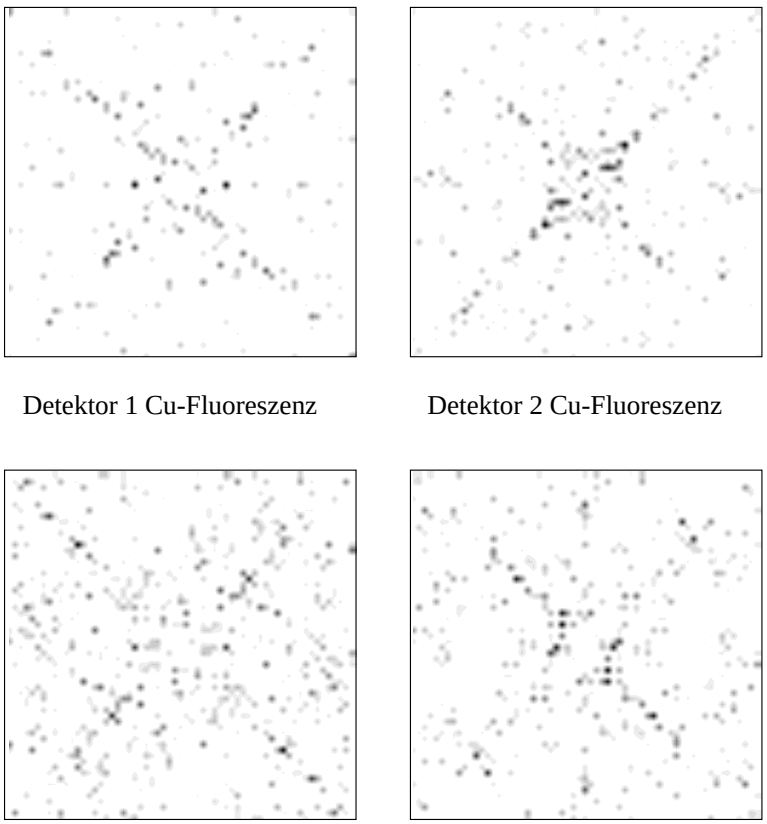


Abbildung 4.13: Rekonstruktionen der Meßdaten bei einer Energie von 24 keV, gemessen mit verschiedenen Detektoren und bei verschiedenen Fluoreszenzenergien, Untergrund entfernt. (Bildgröße: 15×15 Å^2)

4.7 Einfluß des Datenrasters auf die Rekonstruktion

4.7.1 Schrittweite des Datenrasters

Die höchstmögliche in einem Datensatz enthaltene Frequenz wird von dem Abstand der Datenpunkte bestimmt. Nach dem Abtasttheorem sind in einem Datensatz von N Meßpunkten mit einem Abstand Δ maximal $(\frac{N}{2}+1)$ Frequenzen von 0 bis $\frac{1}{2\Delta}$ enthalten. Je mehr Frequenzen zu dem Hologramm beitragen, desto feiner muß das Meßraster in θ und ϕ sein, um das vollständige Hologramm zu erhalten. Die Anzahl der in einem Hologramm enthaltenen Frequenzen hängt von der Größe der Umgebung ab, die abgebildet werden soll, sowie von der Energie der einfallenden Photonen. Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht über die in den Simulationen von Cu_3Au enthaltenen räumlichen Frequenzen bei einem Radius des simulierten Clusters von 7,5Å bzw. 3,75Å.

	r=7,5Å		r=3,75Å	
Energie	max. ν in θ	max. ν in ϕ	max. ν in θ	max. ν in ϕ
9 KeV	9/90	36/360	4/90	16/360
12 KeV	10/90	36/360	6/90	24/360
15 KeV	14/90	56/360	8/90	32/360
18 KeV	17/90	72/360	9/90	36/360
21 KeV	19/90	80/360	11/90	40/360
24 KeV	23/90	96/360	12/90	48/360
27 KeV	24/90	104/360	12/90	48/360
30 KeV	28/90	112/360	14/90	56/360

Tabelle 4.2: Maximale räumliche Frequenz ν in den Simulationen der Hologramme in θ und ϕ bei verschiedenen Energien und Clusterradien.

Aus den dargestellten Werten läßt sich erkennen, daß die maximale Frequenz ungefähr proportional zur Energie und zur Größe des abgebildeten Clusters ansteigt. Dies bestätigt die in [Tegze91] beschriebenen linearen Abhängigkeiten. Je höher die Energie ist, desto kleiner müssen die Schritte zwischen den einzelnen Meßpunkten gewählt werden. Allerdings ist selbst bei einer Energie von 30 keV kein Raster in 1° Schritten notwendig, um das Kristallgitter in einen Radius von 7,5 Å um das Zentralatom abzubilden. Rekonstruktionen des simulierten Datensatzes bei E=30 keV mit einer Schrittweite von 2° oder 1°in θ und ϕ zeigen keine sichtbaren Differenzen. In Abbildung 4.14 sind die über θ bzw. ϕ aufsummierten Beträge der Fourierkomponenten aus den Simulationen (r=7,5 Å) und aus den Meßdaten bei 30 keV dargestellt. Während bei den Simulationen deutlich ein beschränkter Frequenzbereich zu erkennen ist, sind in den Meßdaten alle Frequenzen vorhanden. Unter der Annahme, daß die Simulationen den echten unverrauschten Hologrammen genügend gut ähneln,

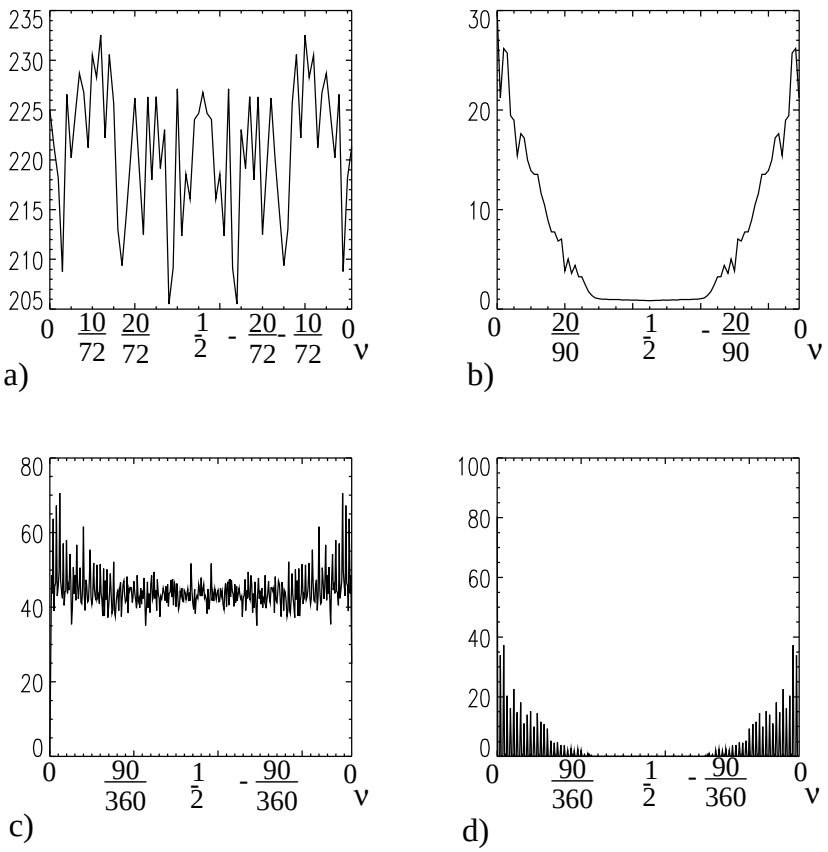
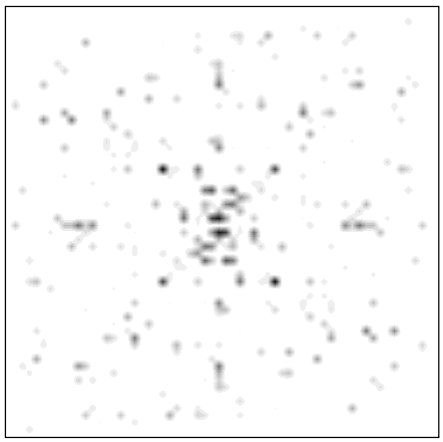
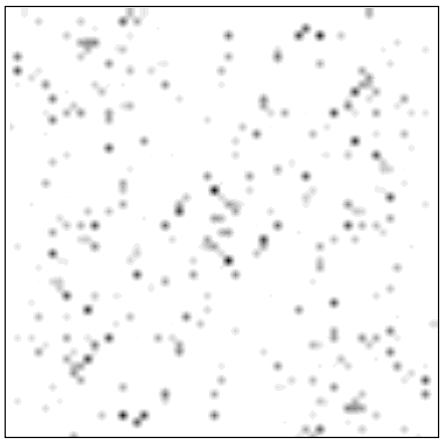


Abbildung 4.14: Vergleich der über θ bzw. ϕ aufsummierten Beträge der Frequenzamplituden im simulierten und im gemessenen Datensatz bei E=30 keV a): Meßdaten, Frequenzen in θ b): simulierte Daten, Frequenzen in θ c): Meßdaten, Frequenzen in ϕ d): simulierte Daten, Frequenzen in ϕ

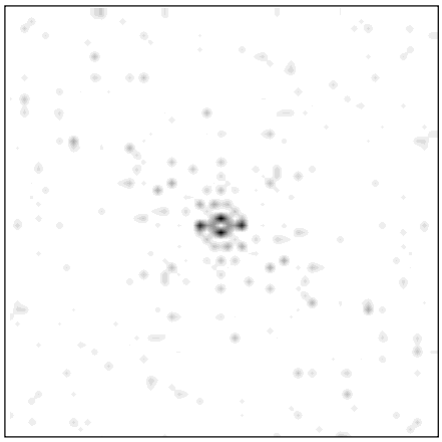
sollte ein Entfernen der hohen Frequenzen aus den Meßdaten eine Verbesserung der Bildqualität in einer Umgebung von 7,5 Å um das Zentralatom bewirken. Das Entfernen von Frequenzen kann auf verschiedene Weise geschehen: Die Erhöhung der Schrittweite auf 2° bewirkt eine Halbierung der im Datensatz enthaltenen Frequenzen. Sollen weniger als 50 % der Frequenzen entfernt werden, so können sie in der Fouriertransformierten des Meßdatensatzes eliminiert werden. Abbildung 4.15 zeigt die Rekonstruktion des Meßdatensatzes bei E=30 keV und zwei Rekonstruktionen von frequenzreduzierten Meßdatensätzen bei E=30 keV. Da in den Meßdatensätzen keine Abnahme der Frequenzamplitude in θ zu beobachten ist, wurden die Frequenzen lediglich in ϕ reduziert. Bei dem einen Datensatz wurden sie durch größere Schritte in ϕ um 50 %, bei dem anderen Datensatz durch Behandlung der Fouriertransformierten um 33% in ϕ reduziert. In beiden Fällen hat sich die Rekonstruktion im Vergleich zum unbehandelten Datensatz stark verschlechtert. Der Grund dafür liegt einerseits darin, daß eine Reduzierung der Datenpunkte zu einer Verschlechterung der Statistik führt. Andererseits kann dies bedeuten, daß die Information über die Kristallstruktur auch in den höheren Frequenzen vorhanden ist, was im Gegen-



a)



b)



c)

Abbildung 4.15: Rekonstruktion der Meßdaten bei E=30keV (Bildgröße: 15×15 Å^2)
a): Schrittweite in θ und Φ: 1° b): Schrittweite in θ : 1°, Schrittweite in ϕ : 2°
c): Schrittweite in θ und Φ: 1°, maximale Frequenz in ϕ: $\frac{120}{360}$

satz zu den Simulationen steht.
In den Simulationen treten in ϕ nur Frequenzen auf, deren Zähler ein Vielfaches von vier ist, also $\frac{4}{360}$, $\frac{8}{360}$, ... Dieses liegt an der Symmetrie der Kristallstruktur und bietet die Möglichkeit, einen Symmetriefilter auf die Meßdaten anzuwenden. Dazu führt man eine Fouriertransformation durch und eliminiert alle Frequenzen in ϕ, deren Zähler kein Vielfaches von vier ist. Im Gegensatz zum konventionellen Symmetrisieren, wie es in Kapitel 4.4 beschrieben wurde, schließt diese Methode aus, daß starke Artefakte mit der Symmetrie des Kristallgitters vervielfältigt werden.

4.7.2 Auswirkung von im Raumwinkel unvollständigen Datensätzen

Im Experiment ist es aus geometrischen Gründen meistens nicht möglich, einen Datensatz über den vollen Raumwinkelbereich zu messen. Der abrupte Abbruch des Datensatzes an den Grenzen des Meßbereichs kann mit einer Stufenfunktion beschrieben werden, die über einen vollständigen Datensatz multipliziert wurde. Abbildung 4.17 zeigt Rekonstruktionen des mit verschieden großen Stufenfunktionen multiplizierten simulierten Datensatzes bei E=12 keV. Von den ursprünglich 90 Datenpunkten in θ wurden die jeweils 10, 20, 30, ...,80 niedrigsten Thetawerte entfernt, so daß der Datensatz unterhalb von θ_0 abbricht. Diagonale Schnitte durch diese Rekonstruktionen sind in Abbildung 4.18 dargestellt, während Tabelle 4.3 eine Übersicht über die die Höhen, Verschiebungen und Halbwertsbreiten der Maxima an den bereits in Kapitel 4.1 untersuchten Atompositionen gibt. Mit sinkender Anzahl der θ-Werte sinken die Höhe der Maxima und wachsen deren Halbwertsbreiten. Abbildung 4.16 zeigt den über drei Atompositionen gemittelten Verlauf dieser Parameter. Ebenfalls eingetragen sind empirisch ermittelte Funktionen, die den Verlauf der aus den Rekonstruktionen erhaltenen Parameter beschreiben können. Kennzeichnet x als Variable die Größe des vorhandenen Winkelbereichs in θ durch x=91-θ_0, so ähnelt die Zunahme der Höhe der Maxima mit steigendem x der Funktion

$$f(x) = M_{Höhe} sin(x) e^{-0{,}0206(90-x)} \tag{4.1}$$

und die Abnahme der Halbwertsbreite mit steigendem x der Funktion

$$g(x) = M_\sigma \left(0{,}12 + \frac{27{,}28}{x}\right) \tag{4.2}$$

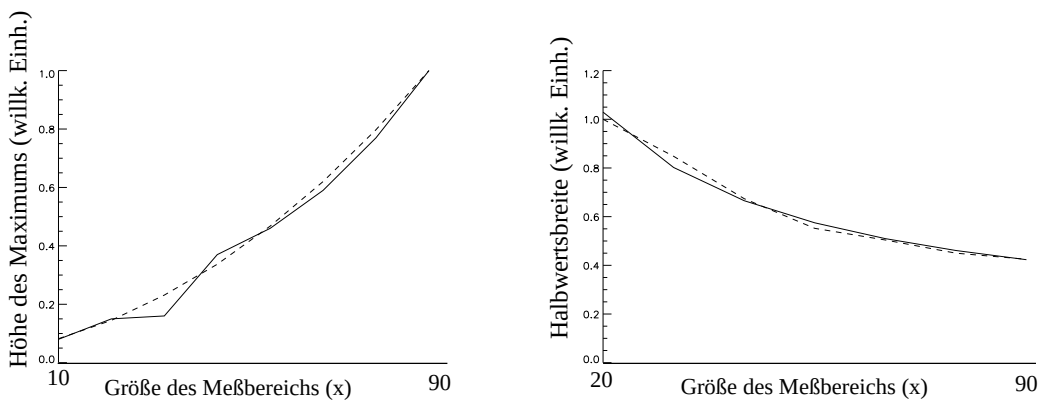


Abbildung 4.16: Links: Höhe der Maxima an den Atompositionen in Abhängigkeit von der Größe des Datensatzes. Die durchgezogene Kurve gibt die über drei Atompositionen gemittelten Werte aus den Simulationen an, die gestrichelte Kurve wird durch Geichung 4.1beschrieben. Rechts: Halbwertsbreiten in Abhängigkeit von der Größe des Datensatzes. Die durchgezogene Kurve gibt die über drei Atompositionen gemittelten Werte aus den Simulationen an, die gestrichelte Kurve wird durch Geichung 4.2 beschrieben.

M gibt den jeweils Maximalen Wert aus Tabelle 4.3 an.

Weiterhin fällt auf, daß in den meisten Rekonstruktionen die Maxima gegenüber den Atompositionen verschoben sind. Speziell das Kupferatom Cu1 wird teilweise gar nicht mehr abgebildet. In den Abbildungen der Rekonstruktionen in 4.17 ist es nur bei $\theta_0 = 1°$ oder $\theta_0 = 11°$ deutlich zu erkennen.

Position	θ_0 [°]	Höhe willk. Einh.	Δx [Å]	Δy [Å]	σx [Å]	σy [Å]
Au1	1	165,8	-	-	0,6	0,6
Au1	11	104,1	-0,25	-	0,62	0,65
Au1	21	84,1	-0,25	-0,25	0,69	0,69
Au1	31	64,3	-0,25	-0,25	0,77	0,77
Au1	41	55,8	-	-	0,89	0,89
Au1	51	27,0	-0,25	-0,25	1,25	1,25
Au1	61	21,1	-0,25	-0,5	1,39	1,36
Au1	71	8,8	-	-	2,16	2,16
Au2	1	236,7	+0,25	-	0,66	0,62
Au2	11	179,5	+0,25	-	0,69	0,68
Au2	21	140,9	+0,25	-	0,79	0,75
Au2	31	116,9	-	-	0,8	0,89
Au2	41	94,0	-	-	0,98	1,1
Au2	51	46,5	+0,5	-	1,56	1,59
Au2	61	53,2	+0,25	-	1,51	1,53
Au2	71	25,7	-	-	2,06	2,86
Cu1	1	145,1	-	-	0,61	0,61
Cu1	11	132,2	-	-	0,61	0,61
Cu1	21	95,2	-	-	0,64	0,64
Cu1	31	72,6	-	-	0,67	0,67
Cu1	41	×	×	×	×	×
Cu1	51	19,5	+0,25	+0,25	0,92	0,92
Cu1	61	15,6	-	-	1,0	1,0
Cu1	71	×	×	×	×	×

Tabelle 4.3: Höhe der Maxima , Verschiebung der Maxima (Δ) und Halbwertsbreiten FWHM (σ) für drei Atompositionen bei E=12 keV und verschiedenen Anfangswinkeln θ_0. (× bedeutet: Atom nicht abgebildet)

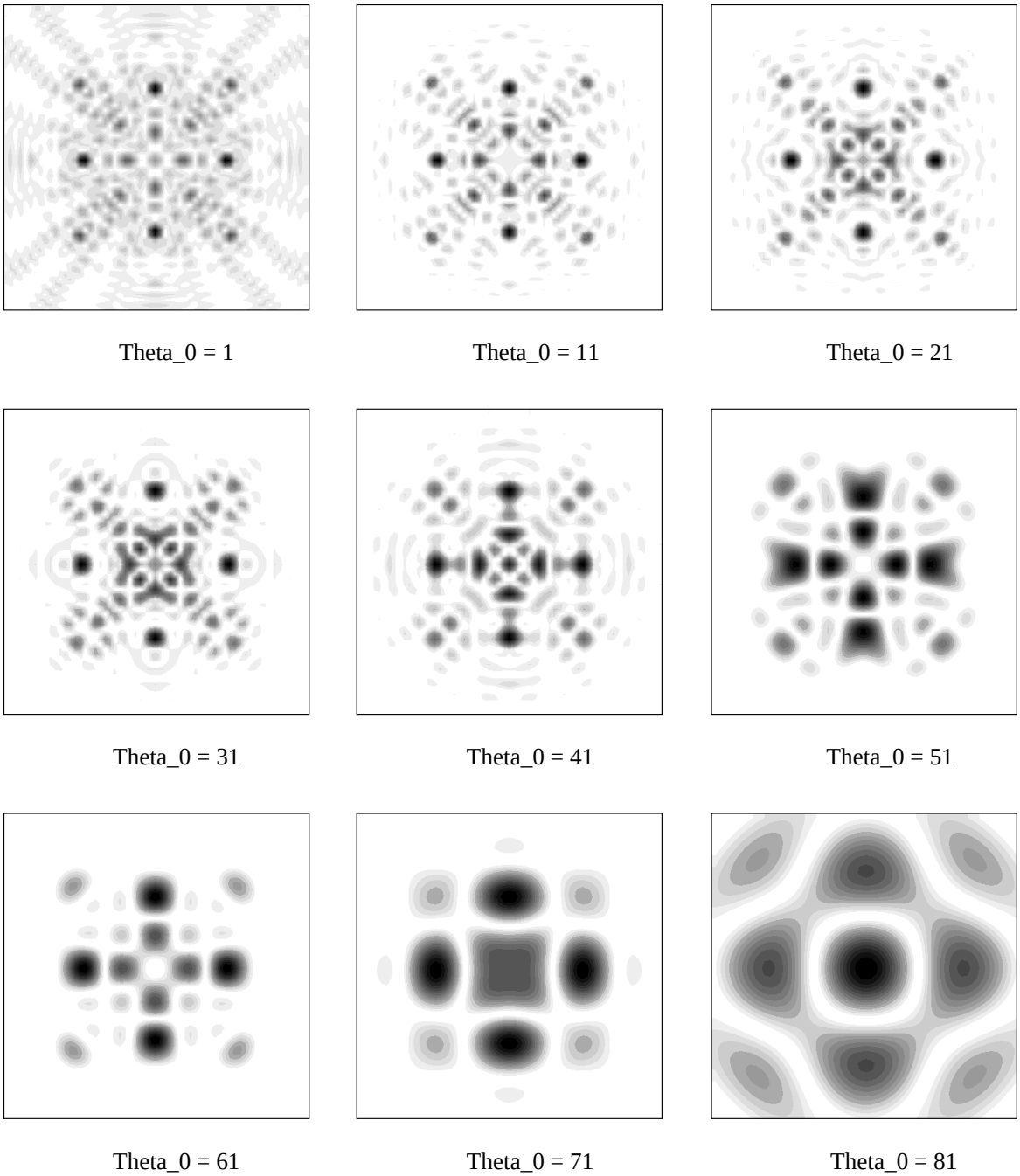


Abbildung 4.17: Rekonstruktionen der simulierten Daten bei einer Energie von 12 keV (Bildgröße: 15×15 Å^2). Datenraster der Hologramme: in ϕ: 1°-Schritte von 1° bis 360° in θ: 1°-Schritte von Theta_0° bis 90°

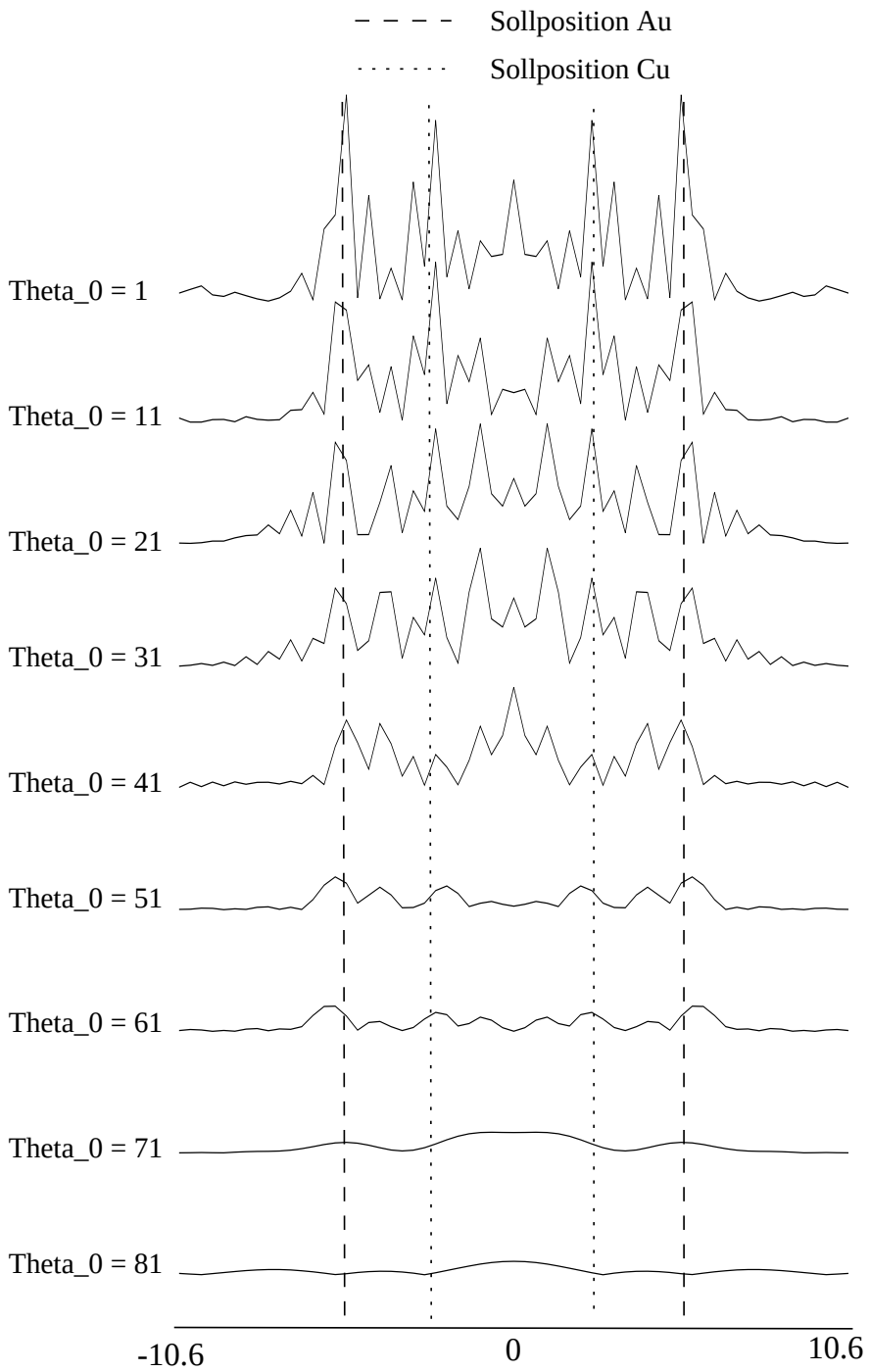


Abbildung 4.18: Diagonalschnitte durch die Rekonstruktionen aus Abbildung 4.17 . Die Schnittlänge beträgt 21,2 Å (Amplitude in willkürlichen Einheiten). Senkrechte Linien bezeichnen die Positionen Au1 und Cu1.

Die Veränderung der Rekonstruktionen durch reduzierte Datensätze ist nicht energieabhängig. Abbildung 4.19 zeigt einen Überblick über Diagonalschnitte durch die Rekonstruktionen der simulierten Datensätze bei verschiedenen Energien und $\theta_0 = 21°$. Die Verringerung der Höhe und die Verbreiterung der Maxima ist für alle Energien ungefähr gleich stark: Im Schnitt verkleinern sich bei einer Reduzierung des Datensatzes um 22% (θ=21° − 90°) die Maxima um 36 %, während die Halbwertsbreite um 16 % wächst. Veschiebungen der Maxima um zumeist 0,25 Å (=einen Rasterpunkt der Rekonstruktion) treten häufig auf. Sie gehen meistens mit einer besonders starken Senkung der Höhe und oft mit einer Verkleinerung der Halbwertsbreite einher.

Die Qualität der Rekonstruktion hängt nicht nur von der Anzahl der vorhandenen Datenpunkte ab, sondern auch davon, in welchem Winkelbereich die vorhandenen Datenpunkte liegen. In Abbildung 4.20 sind Rekonstruktionen von Teilen der Simulation bei E=12 keV gezeigt, deren Datensatz in ϕ aus 360 und in θ aus 50 Werten (von θ_0 bis θ_0 + 49°) besteht. Die Schrittgröße beträgt wiederum 1°. θ_0 bezeichnet den niedrigsten berücksichtigten θ-Winkel. Die Rekonstruktion bei θ = 1°-50° ergibt ein gutes Abbild der Kristallstruktur. Die Höhen der Maxima haben sich gegenüber der Rekonstruktion des vollständigen simulierten Datensatzes um 11% bis 21% verringert und die Maxima sind um durchschnittlich 7% schmaler geworden. Alle anderen Rekonstruktionen von einem auf 50 θ-Werte eingeschränkten Datensatz zeigen jedoch ein erheblich schlechteres Bild der Struktur. Nur die Position Au2 ist immer abgebildet. Tabelle 4.4 zeigt für diese Atomposition die Entwicklung der Höhen der Maxima und ihrer Halbwertsbreiten. Auffällig ist, daß sich die betrachteten Parameter erst stark ändern, wenn θ_0 anwächst, und dann mit weiter steigendem θ_0 relativ konstant bleiben. Dieser Überblick macht deutlich, daß eine Messung mit eingeschränktem Meßbereich bevorzugt bei kleinen θ-Winkeln durchgeführt werden sollte.

Position	θ [°]	Höhe willk. Einh.	Δx [Å]	Δy [Å]	σx [Å]	σy [Å]
Au2	1-90	236,7	+0,25	-	0,66	0,62
Au2	1-50	185,9	+0,25	-	0,59	0,57
Au2	11-60	76,4	-0,25	-	0,61	0,83
Au2	21-70	86,8	-	-	0,8	0,73
Au2	31-80	85,7	-	-	0,94	1,03
Au2	41-90	86,6	-	-	0,92	1,05

Tabelle 4.4: Höhe der Maxima , Verschiebung der Maxima (Δ) und Halbwertsbreiten FWHM (σ) für die Atompositionen Au2 bei E=12 keV und verschiedenen Anfangs- und Endwinkeln θ.

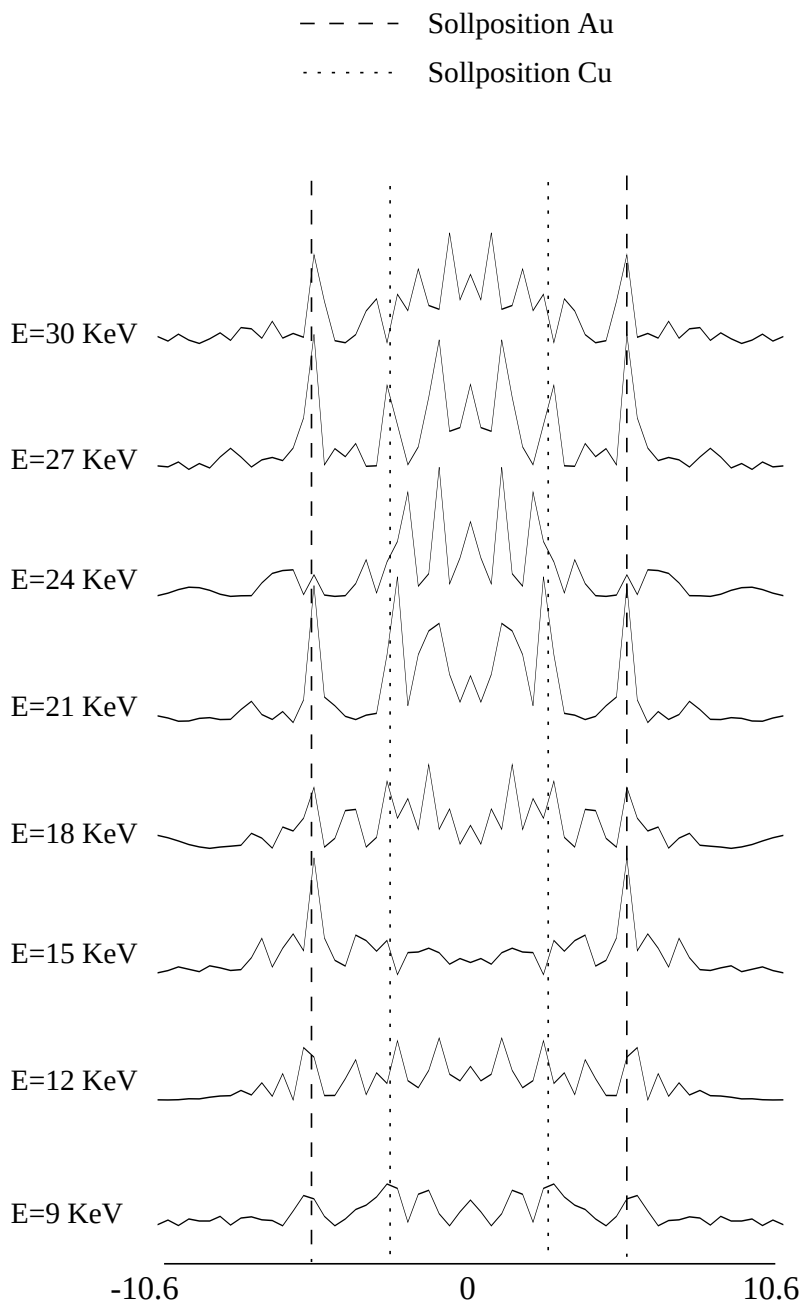


Abbildung 4.19: Diagonalschnitte durch die Rekonstruktionen der Simulationen bei verschiedenen Energien für $\theta_0 = 21°$. Die Schnittlänge beträgt 21,2 Å (Amplitude in willkürlichen Einheiten). Senkrechte Linien bezeichnen die Positionen Au1 und Cu1.

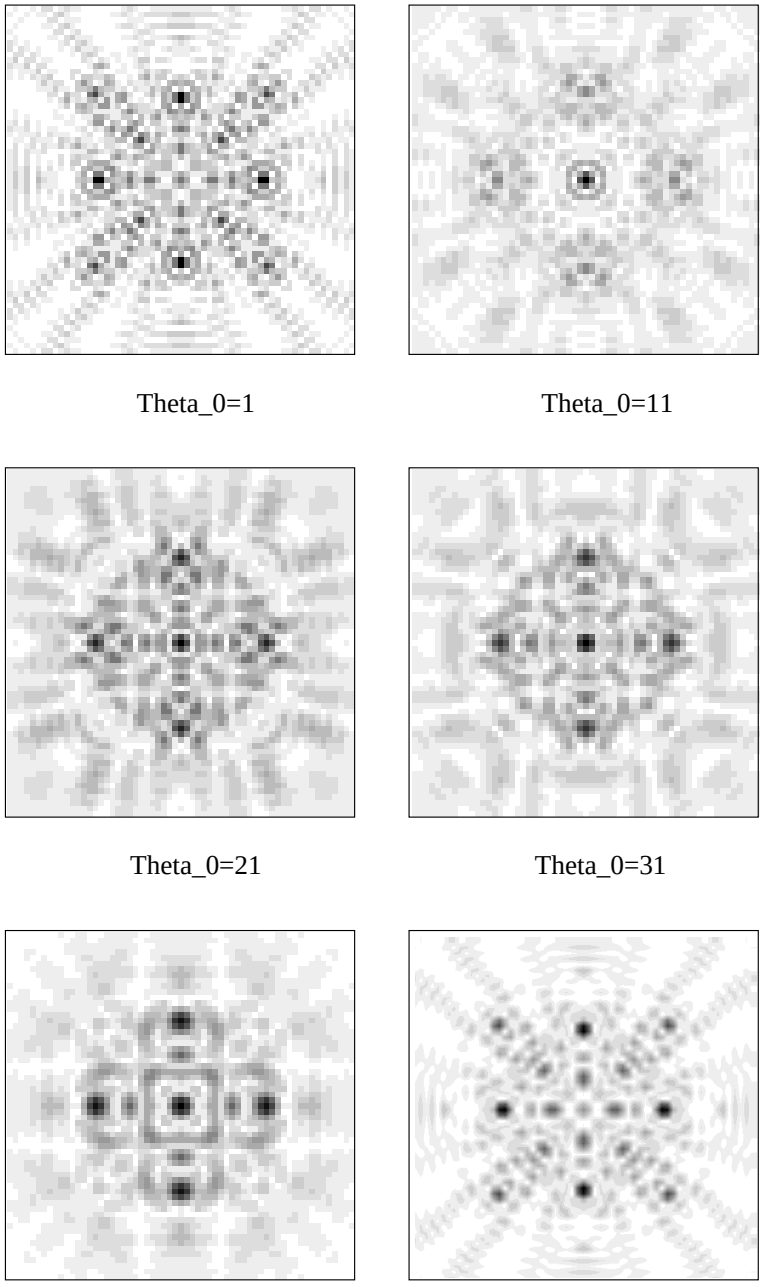


Abbildung 4.20: Rekonstruktionen der Simulation bei E= 12 keV, ϕ=1° bis 360° in 1°-Schritten, θ=θ_0° bis $\theta_0^\circ + 49^\circ$ in 1°-Schritten. (Bildgröße: 15×15 Å^2). Unten rechts: Rekonstruktion des Datensatzes mit 90 θ-Werten von 1° bis 90° zum Vergleich.

Eine gebräuchliche Methode zur Abschwächung einer Stufenfunktion in einem Datensatz ist die Multiplikation des Datensatzes mit einer Gaussfunktion oder einer quadrierten Sinusfunktion. Abbildung 4.22 zeigt Rekonstruktionen der bei E=12 keV simulierten Daten. In Bild a) wurde der vollständige simulierte Datensatz verwendet, während in Bild b) der θ-Bereich um die 18 niedrigsten Werte reduziert wurde. Dieser Winkelbereich entspricht dem im Experiment gemessenen Bereich. Bei den unteren Abbildungen wurde vor der Rekonstruktion eine Gaussfunktion in θ-Richtung über den verkürzten Datensatz multipliziert. Die verwendeten Gaussfunktionen wurden so gewählt, daß ihr Wert bei $\theta = 19°$ 0.1 bzw. 0.01 und bei $\theta = 90°$ 1 beträgt. Die Gleichung für die Gaussfunktion 1 lautet:

$$G_1(\theta) = e^{-(\theta-90)^2 \cdot 0{,}000444} \tag{4.3}$$

Die Gaussfunktion 2 wird beschrieben durch:

$$G_2(\theta) = e^{-(\theta-90)^2 \cdot 0{,}000888} \tag{4.4}$$

Längsschnitte durch die Rekonstruktionen mit und ohne Gaussfunktion sind in Abbildung 4.21 zu finden. Auf diesen Schnitten liegt die Atomposition Au2. Die Multiplikation mit den Gaussfunktionen führt zu einer deutlichen Verschlechterung der Abbildung. Sie mildert nicht den Einfluß der Stufe, sondern wirkt ganz im Gegenteil wie eine Erweiterung der Stufe um weitere 20° bis 30° (vergleiche auch Abbildung 4.17).

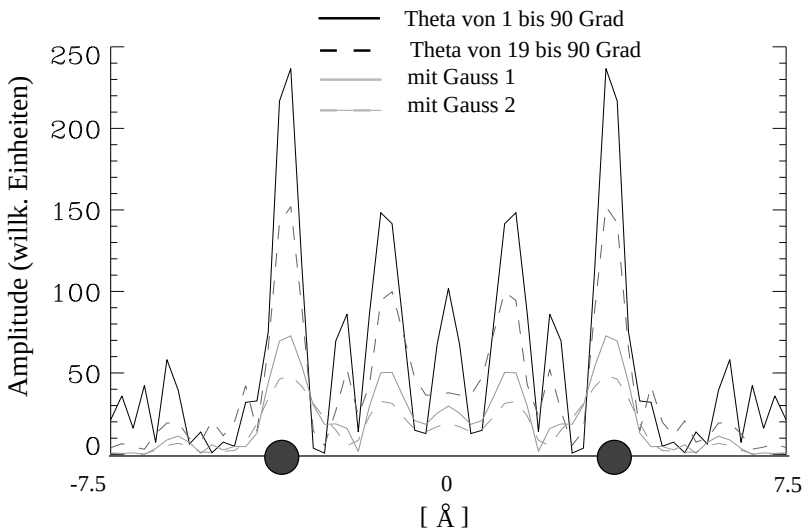
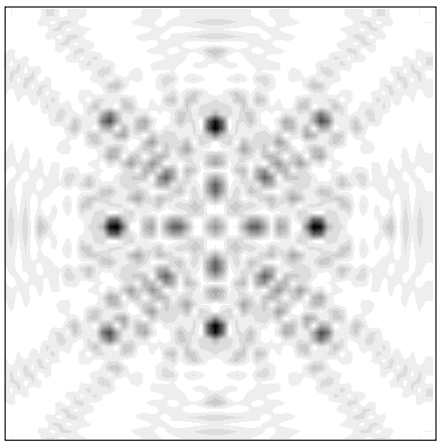
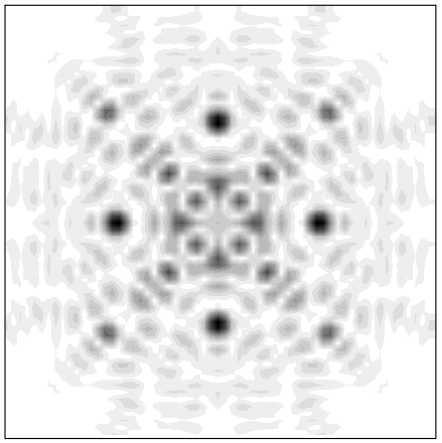


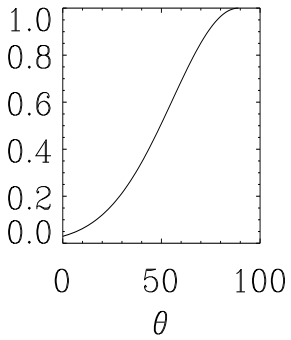
Abbildung 4.21: Längsschnitte durch die Rekonstruktionen aus Abbildung 4.22 (Schnittlänge:15Å, Amplitude in willkürlichen Einheiten). Die Atomposition Au2 ist durch Kreise auf der x-Achse gekennzeichnet.



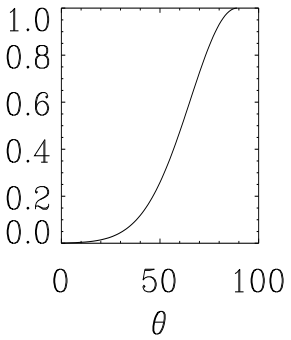
a) Theta=1,2,...,90



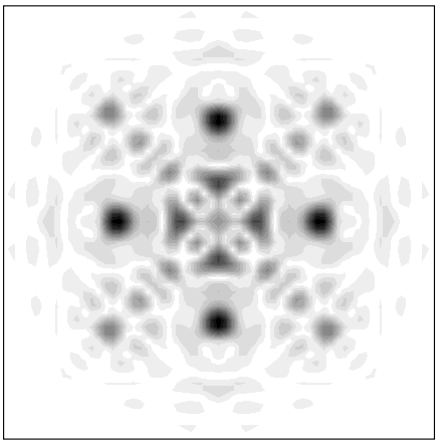
b) Theta=19,20,...,90



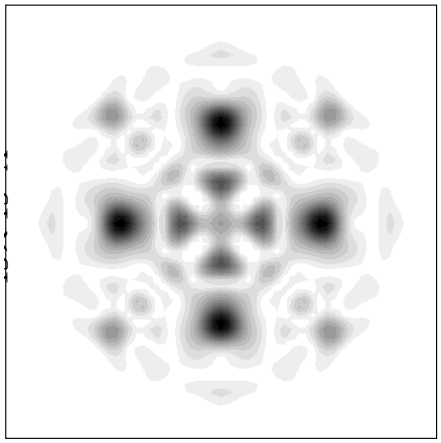
c) Gaussfunktion 1



d) Gaussfunktion 2



e) Rekonstruktion mit Gauss 1



f) Rekonstruktion mit Gauss 2

Abbildung 4.22: a) und b): Rekonstruktionen der Simulationen bei 12 keV mit verschieden großen Thetabereichen. c) und d): Gaussfunktionen e) und f): Rekonstruktion des mit der darüber dargestellten Gaussfunktion multiplizierten Datensatzes von b). (Bildgrößen der Rekonstruktionen: 15×15 Å^2)

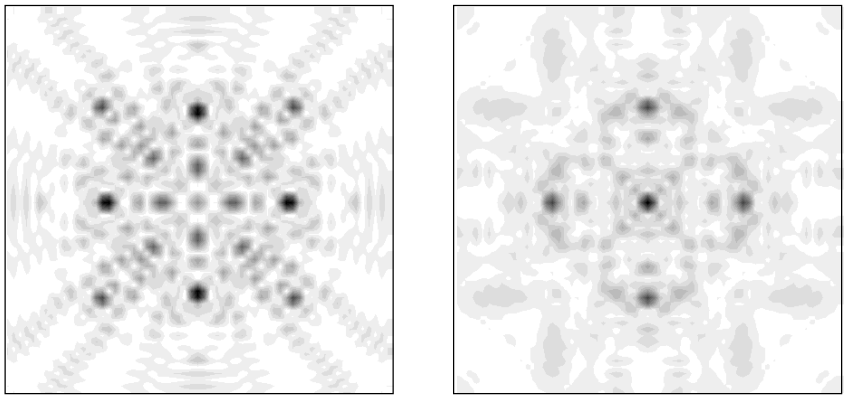


Abbildung 4.23: Rekonstruktionen der simulierten Daten in der (001)-Ebene bei E=12 keV und bei verschiedenen Tiefen z. (z in Å, Bildgröße: 15×15 Å^2)

4.7.3 Tiefenauflösung

Alle bisher betrachteten Rekonstruktionen wurden in der (001)-Ebene berechnet, in der sich auch das Detektoratom befindet. Um eine dreidimensionale Kristallstruktur zu erhalten ist es notwendig, auch Rekonstruktionen außerhalb dieser Ebene zu berechnen. Für Rekonstruktionsebenen parallel zur (001)-Ebene bezeichnet der Parameter z den Abstand zur Ebene des Detektoratoms in Å. Abbildung 4.23 zeigt Rekonstruktionen der bei einer Energie von 12 keV simulierten Daten in den Ebenen z=0 und z=-3,75. In der Tiefe z=-3,75 hat eine Schnittebene in (001)-Richtung im kugelförmigen Cluster nur noch einen Radius von 6,49 Å. Die Position Au1 liegt außerhalb dieses Radius und wird deshalb nicht abgebildet. Im Gegensatz zur Ebene z=0 wird das Zentralatom abgebildet. Sein Abstand zum Detektoratom beträgt eine Gitterkonstante. Es befindet sich in derselben Entfernung vom Detektoratom, wie das Atom an der Position Au2 in der Ebene z=0. Ein Vergleich der Maxima an den Positionen [z=0/Au2] und [z=-3,75/Zentrum] zeigt, daß ihre Höhe sich lediglich um 1,6% unterscheidet. Abbildung 4.24 zeigt Längsschnitte durch die in Abbildung 4.23 gezeigten Rekonstruktionen. Hier ist deutlich die Äquivalenz der Maxima zu erkennen. Auch für die anderen Atompositionen in der Ebene z=-3,75 entspricht die Höhe der Maxima denen, die in der Ebene z=0 in derselben Entfernung vom Zentralatom liegen: Das Maximum an der Position [z=-3,75/Au2] entspricht zum Beispiel dem Maximum an der Position [z=0/Au1].

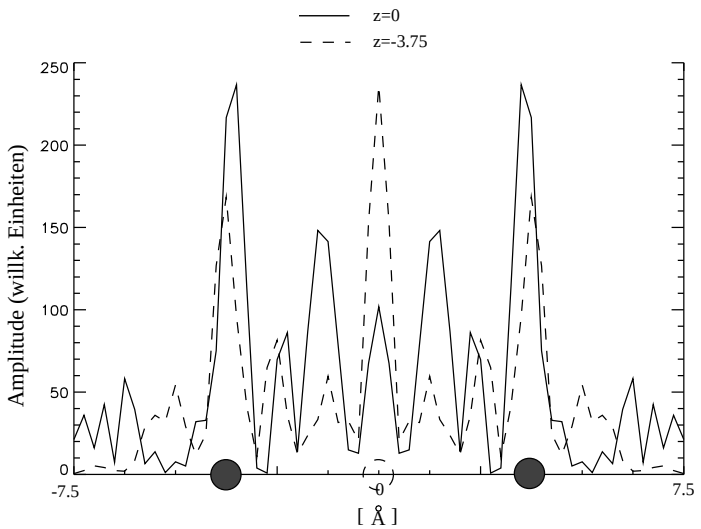


Abbildung 4.24: Längsschnitte durch die Rekonstruktionen aus Abbildung 4.23 (Schnittlänge: 15Å, Amplitude in willkürlichen Einheiten, Tiefe z in Å). Die Atomposition Au2 ist durch ausgefüllte Kreise auf der x-Achse gekennzeichnet. In der Tiefe z=-3,75 Å ist auch das Zentralatom (durch gestrichelten Kreis gekennzeichnet) abgebildet.

4.8 Mehrenergieholographie

4.8.1 Simulationen

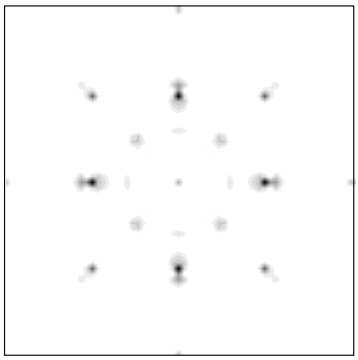
Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde genügt es nicht, über die Richtung von $\vec{k}$ zu integrieren. Es ist auch eine Integration bzw. Summation über $|\vec{k}|$ d.h. die Energie des einfallenden Strahls notwendig.
In Abbildung 4.25 sind die gemäß Gleichung 2.25 über verschiedene Energien aufaddierten Rekonstruktionen der Simulationen zu sehen. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde Untergrund aus den Abbildungen entfernt. Die in den Einzelenergierekonstruktionen vorhandenen Artefakte sind stark reduziert, jedoch noch nicht völlig unterdrückt. Die Kristallstruktur ist gut erkennbar. Diagonalschnitte durch die Rekonstruktionen sind in Abbildung 4.26 gezeigt. Die Sollpositionen der Atome auf diesem Schnitt sind durch Kreise auf der x-Achse angedeutet. Werden lediglich die Datensätze zu den fünf niedrigsten simulierten Energien addiert, werden die Störeffekte stärker unterdrückt als bei der Beschränkung auf die Datensätze von den sechs höchsten simulierten Energien. Bei der Verwendung der höheren Energien wird jedoch eine weitere Atomposition im Abstand von 7,5 Å vom Zentralatom sichtbar.
In Tabelle 4.5 sind für die drei in Abschnitt 4.1 bezeichneten Atompositionen die Höhen, Abweichungen von den Sollpositionen und Halbwertsbreiten FWHM der auftretenden Maxima für die bei verschiedenen Energien aufsummierten Rekonstruktionen aufgeführt.

Position	Energien [keV]	Höhe relative Einh.	Δx [Å]	Δy [Å]	σx [Å]	σy [Å]
Au1	9-21	772,4	-	-	0,4	0,4
Au1	15-30	1123,5	-	-	0,36	0,36
Au1	9-30	1280,2	-	-	0,39	0,39
Au2	9-21	1235,4	-	-	0,4	0,45
Au2	15-30	1831,8	-	-	0,53	0,33
Au2	9-30	2013,9	-	-	0,45	0,34
Cu1	9-21	437,8	-	-	0,61	0,65
Cu1	15-30	445,6	-	-	0,79	0,66
Cu1	9-30	607,0	-	-	0,73	0,64

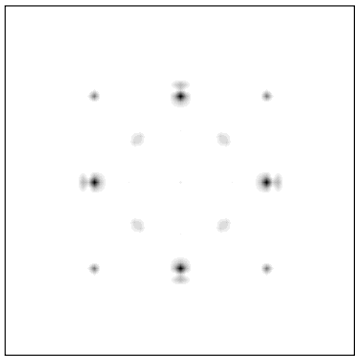
Tabelle 4.5: Höhe der Maxima , Verschiebung der Maxima (Δ) und Halbwertsbreiten FWHM (σ) für drei Atompositionen.

Sämtliche Maxima befinden sich an den Sollpositionen. Die Genauigkeit der Lage der Maxima ist durch das Datenraster der Rekonstruktionen von 0,25 Å Abstand zwischen den Datenpunkten gegeben. Die Maxima an den Positionen Au1 und Au2 sind in allen Summenrekonstruktionen relativ zueinander ähnlich ausgeprägt abgebildet. Das Maximum an der Position Au2 ist um 60%±3% höher als das Maximum

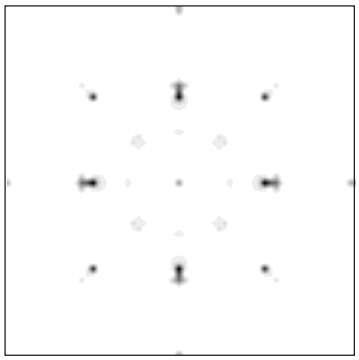
an der Position Au1. Die Position Cu1 ist in den Simulationen bei den niedrigeren Energien weniger stark von Auslöschung oder Abschwächung durch das 'Zwinkern' betroffen. Das Maximum an dieser Sollposition ist deshalb in der Summenrekonstruktion der niedrigeren Energien relativ zu den Maxima an den Goldpositionen am stärksten ausgeprägt.



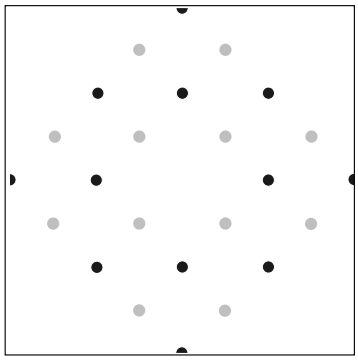
E= 9,12,...,30 KeV



E=9,12,...,21 KeV



E=15,21,...,30 KeV



Cu_3Au-Kristallstruktur

Abbildung 4.25: Additionen der Rekonstruktionen von Simulationen bei verschiedenen Energien, Untergrund entfernt. (Bildgröße: 15×15 Å^2)

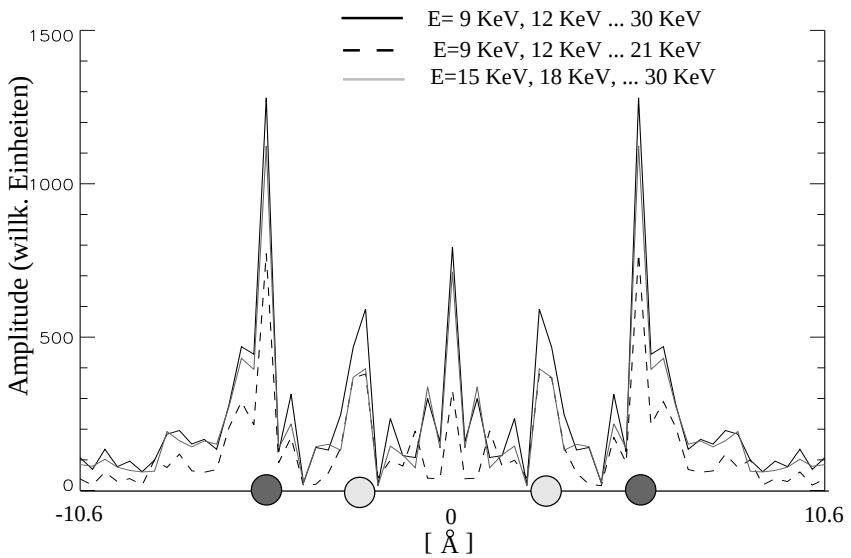


Abbildung 4.26: Diagonalschnitte durch die Rekonstruktionen aus Abbildung 4.25 inklusive Untergrund. Die Länge der Schnitte entspricht 21,2 Å (Amplitude in willkürlichen Einheiten). Die Kreise auf der x-Achse geben die Sollpositionen Cu1 (hellgrau) und Au1 (dunkelgrau) an.

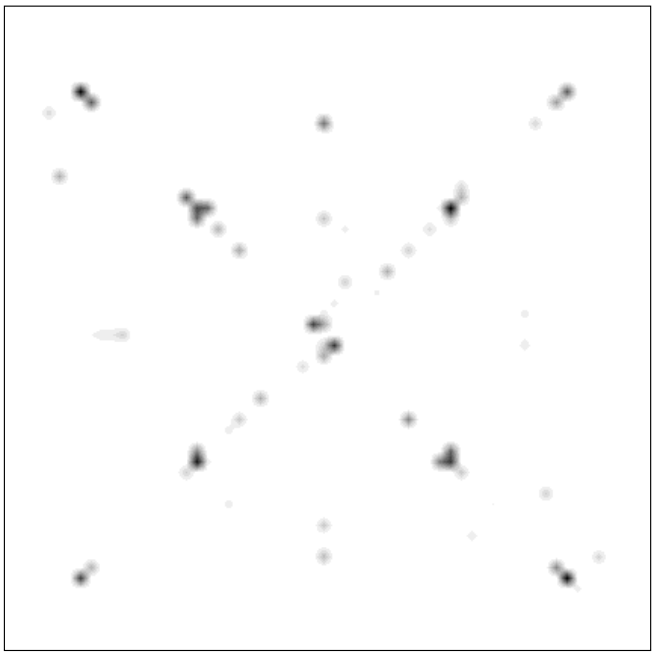
4.8.2 Meßdaten

Die Abbildungen 4.27 und 4.28 zeigen die über die Energien aufsummierten Rekonstruktionen der Meßdaten für die Kupfer-K_α-Fluoreszenz und für die Gold-L-Fluoreszenz. Das jeweils untere Bild der Abbildungen zeigt die Rekonstruktionen mit gekennzeichneten Sollpositionen der Atome. Da Kupfer und Gold geometrisch dieselbe Umgebung haben, ist in Abbildung 4.29 die Summe sämtlicher Rekonstruktionen der Meßdaten abgebildet. Beim Vergleich mit den Simulationen in Abbildung 4.25 ist darauf zu achten, daß das abgebildete Kristallgitter um 45° gegenüber dem in den Simulationen abgebildeten verdreht ist. Im Gegensatz zu den Einzelenergierekonstruktionen ist nun eine strukturierte Umgebung des Detektoratoms zu erkennen. Auffällig an den Rekonstruktionen ist, daß an den Sollpositionen der Atomspezies, der auch das Detektoratom angehört, immer Maxima zu finden sind, während die jeweils andere Atomsorte nur selten abgebildet ist. Da dieser Effekt sowohl mit Gold als Detektoratom als auch mit Kupfer als Detektoratom auftritt, kann er nicht durch die unterschiedlichen Streufaktoren von Kupfer und Gold erklärt werden. In den Simulationen für einzelne Energien (siehe Kapitel 4.1) zeigt sich jedoch, daß die Maxima an den Positionen der nächsten Nachbarn bei den gemessenen Energien häufig durch 'Zwinkern' geschwächt oder ausgelöscht sind. Die Schwächung der Maxima läßt diese nicht über den Untergrund hinausragen und erklärt ihr Fehlen in den gezeigten Rekonstruktionen. In Abbildung 4.30 sind Diagonalschnitte, in Abbildung 4.31 Längsschnitte durch die Rekonstruktionen aus den Abbildungen 4.27 bis 4.29 zu sehen. Im Zentrum der Schnitte befindet sich die Position des Detektoratoms. Während die Diagonalschnitte für die drei betrachteten Rekonstruktionen wenig voneinander abweichen, zeigen die Längsschnitte starke Unterschiede. In Kapitel 4.5 wurde gezeigt, daß die Kossellinien in der Rekonstruktion auf die diagonalen Achsen abgebildet werden. In den Kossellinien ist die Zählrate bis zu einer Größenordnung größer als im restlichen Hologramm. Dies führt zu einer besserern Statistik auf diesen Achsen. Die Kossellinien in den Hologrammen, die bei der Gold- oder Kupferfluoreszenz aufgenommen wurden, sind sowohl in ihrer Amplitude als auch in ihrer Lage identisch. Folglich tragen sie mit denselben Störeffekten und einer vergleichbaren Verstärkung der richtigen Struktur auf den Diagonalachsen zur Rekonstruktion bei. Tabelle 4.6 gibt einen Überblick über die Höhe und die Veschiebungen der Maxima in x- bzw. y-Richtung gegenüber den Sollpositionen für die über die Energie aufsummierten Rekonstruktionen bei der Kupfer-K_α- und der Gold-L-Fluoreszenz. Aufgrund des starken Untergrunds ist eine Bestimmung der Halbwertsbreiten nicht sinnvoll. Die Lagen der betrachteten Positionen und der Koordinatenachsen sind in Abbildung 4.32 gezeigt. Alle ausgewerteten Sollpositionen werden von der Atomsorte besetzt, der auch das Detektoratom angehört. Es handelt sich dabei um die Sollpositionen, die in beiden Rekonstruktionen abgebildet werden.
Die betrachteten Sollpositionen lassen sich in drei Gruppen zusammenfassen: Positionen in 3,75 Å Entfernung (9,10,11,12; Gruppe 1), Positionen in 5,3 Å Entfernung (5,6,7,8; Gruppe 2) und Positionen in 7,5 Å Entfernung (1,2,3,4; Gruppe 3) vom Detektoratom. Die Maxima der Gruppe 1 sind am stärksten ausgeprägt. Ihre Höhe liegt im Durchschnitt bei 963±41 (Cu) bzw. 1229±32 (Au). Die Maxima der Grup-

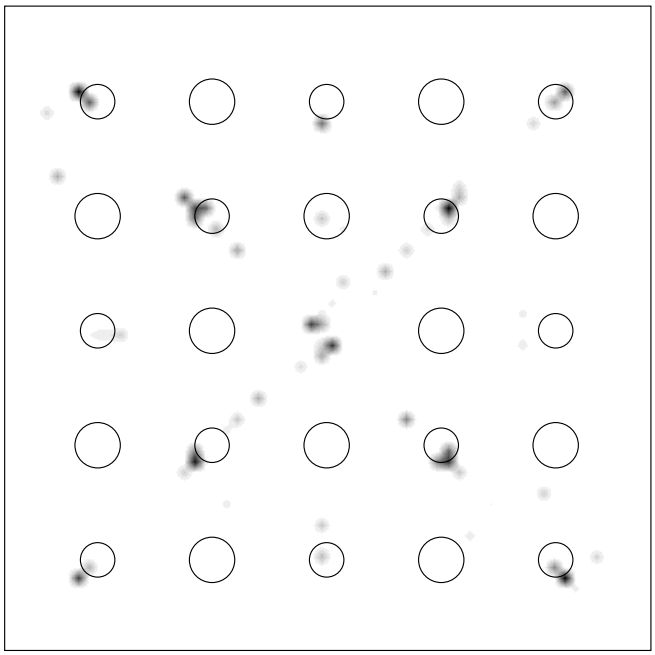
Position	Fluoreszenz	Höhe relative Einh.	Δx [Å]	Δy [Å]
1	Cu	902	-0,5	-0,5
1	Au	980	-0,5	-0,5
2	Cu	1041	-0,5	+0,5
2	Au	1301	-0,5	+0,5
3	Cu	847	+0,5	+0,5
3	Au	945	+0,5	+0,5
4	Cu	1036	+0,5	-0,75
4	Au	1380	+0,5	-0,5
5	Cu	624	+0,5	-
5	Au	7999	+0,75	-
6	Cu	806	-	-0,5
6	Au	924	-	-0,25
7	Cu	575	-0,5	-0,25
7	Au	917	-0,5	0,25
8	Cu	670	-	-
8	Au	808	-	-
9	Cu	1003	-0,25	-0,25
9	Au	1039	-0,25	-0,25
10	Cu	885	-0,25	-
10	Au	1415	-0,25	-
11	Cu	923	-	-0,25
11	Au	1336	-	-0,25
12	Cu	1041	-	-
12	Au	1125	-	-

Tabelle 4.6: Höhe und Verschiebung der Maxima (Δ) für zwölf Atompositionen.

pe 2 sind relativ schwach ausgeprägt. Ihre Höhe liegt im Durchschnitt bei 669±57 (Cu) bzw. 862±29 (Au). Die Maxima der Gruppe 3 ähneln in ihrer Höhe den Maxima der Gruppe 1: Ihr Durchschnitt beträgt 957±56 (Cu) bzw. 1152±128 (Au). Die Auflösung der Werte für die Verschiebungen der Maxima von den Sollpositionen ist durch den Abstand der Rasterpunkte der Rekonstruktionen von 0,25 Å gegeben. Die Maxima, die auf den Diagonalachsen der Abbildungen liegen, sind auf diesen Achsen von der Bildmitte aus nach außen verschoben (Gruppen 1 und 3), während die Maxima der Gruppe 2 zur Bildmitte hin verschoben sind. Die stärksten Verschiebungen betreffen die Maxima der Gruppe 3, die in der größten Entfernung zum Zentralatom liegen.

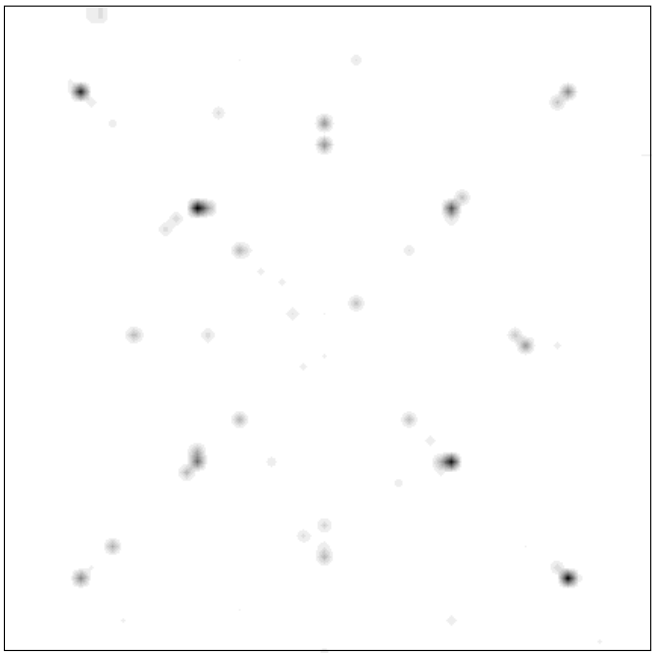


Cu- Fluoreszenz

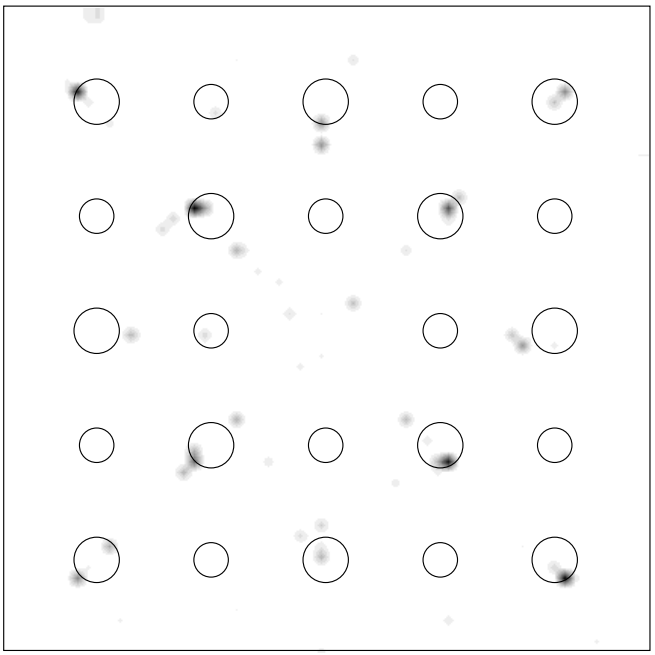


Cu- Fluoreszenz mit Sollpositionen

Abbildung 4.27: Additionen der Rekonstruktionen aller bei der Kupfer-K_α-Fluoreszenz gemessenen Datensätze, Untergrund entfernt. Große Kreise markieren die Positionen der Goldatome, kleine Kreise die Positionen der Kupferatome. (Bildgröße: 15×15 Å^2)

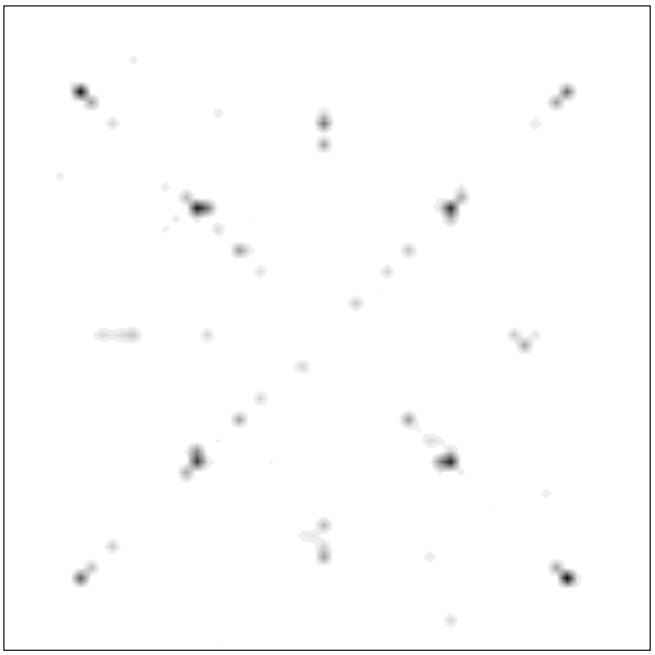


Au- Fluoreszenz

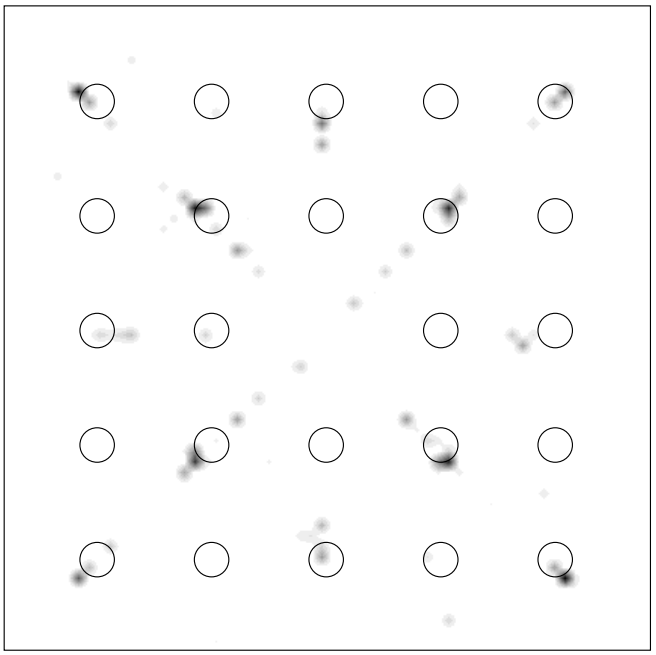


Au- Fluoreszenz mit Sollpositionen

Abbildung 4.28: Additionen der Rekonstruktionen aller bei der Gold-L-Fluoreszenz gemessenen Datensätze, Untergrund entfernt. Große Kreise markieren die Positionen der Goldatome, kleine Kreise die Positionen der Kupferatome. (Bildgröße: 15×15 Å^2)



Cu- und Au- Fluoreszenz



Cu- und Au- Fluoreszenz mit Sollpositionen

Abbildung 4.29: Additionen der Rekonstruktionen aller gemessenen Datensätze, Untergrund entfernt. Kreise markieren die Sollpositionen der Atome. (Bildgröße: 15×15 Å^2)

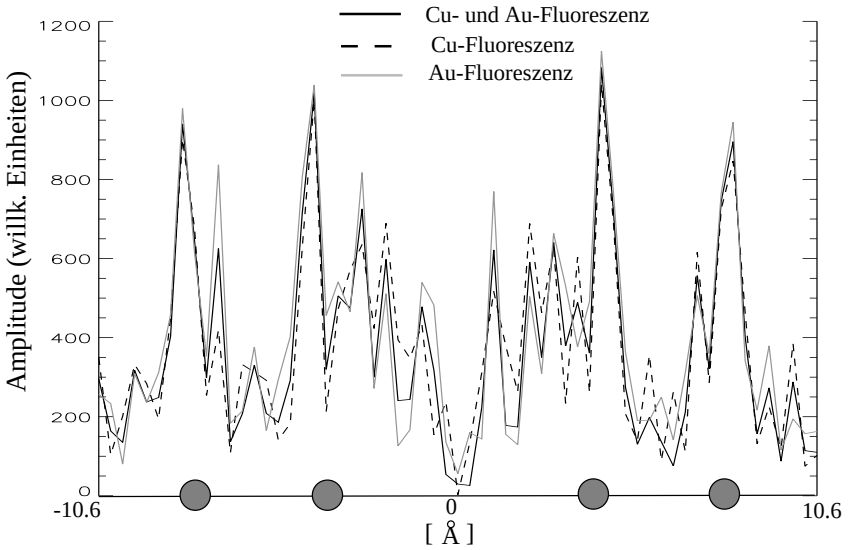


Abbildung 4.30: Diagonalschnitte durch die Rekonstruktionen aus den Abbildungen 4.27, 4.28 und 4.29 inklusive Untergrund. Die Länge der Schnitte entspricht 21,2 Å (Amplitude in willkürlichen Einheiten). Die Kreise auf der x-Achse geben die Sollpositionen der nächsten und übernächsten Nachbarn auf diesem Schnitt an.

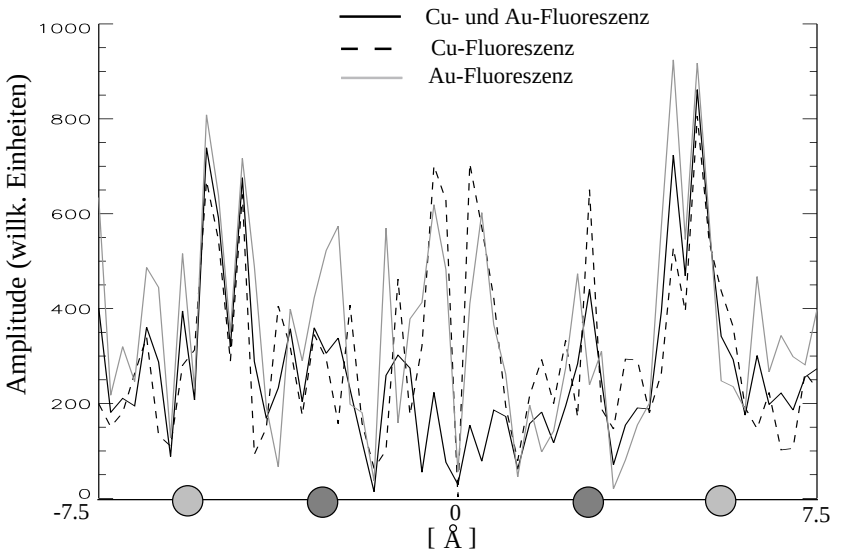


Abbildung 4.31: Längsschnitte durch die Rekonstruktionen aus den Abbildungen 4.27, 4.28 und 4.29 inklusive Untergrund. Die Länge der Schnitte entspricht 15 Å (Amplitude in willkürlichen Einheiten). Die Kreise auf der x-Achse geben die Sollpositionen der nächsten und übernächsten Nachbarn auf diesem Schnitt an.

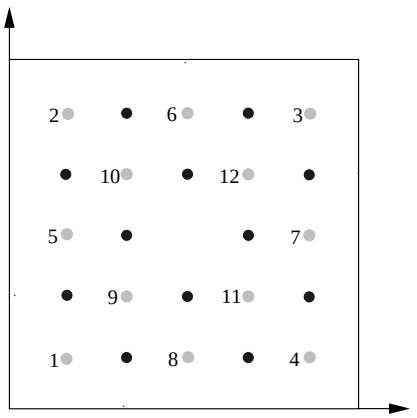


Abbildung 4.32: Lage der Atompositionen aus Tabelle 4.6. (Bildgröße: 15×15 Å^2)

Ein Vergleich zwischen der über mehrere Energien aufsummierten Rekonstruktion der experimentellen Daten, die bei der Gold-L-Fluoreszenz gemessen wurden, und der Summenrekonstruktion der simulierten Hologramme ist in Abbildung 4.33 gezeigt. Zu beiden Rekonstruktionen tragen die Einzelrekonstruktionen von E=15, 18, 21, 24, 27 und 30 keV bei.
Alle Maxima, die in der Simulation deutlich ausgeprägt sind, sind auch in der Rekonstruktion der Meßdaten zu finden. Es handelt sich dabei ausschließlich um Maxima, die an Gold-Sollpositionen liegen. Maxima, die nicht auf den Diagonalachsen liegen, erscheinen in der Rekonstruktion der Meßdaten jedoch deutlich abgeschwächt.

Alle gezeigten Rekonstruktionen der Meßdaten wurden in der Ebene des Detektoratoms berechnet. Tiefenauflösung konnte in den vorliegenden Datensätzen nicht erhalten werden. Dies gilt auch für die über die Energien aufsummierten Rekonstruktionen.

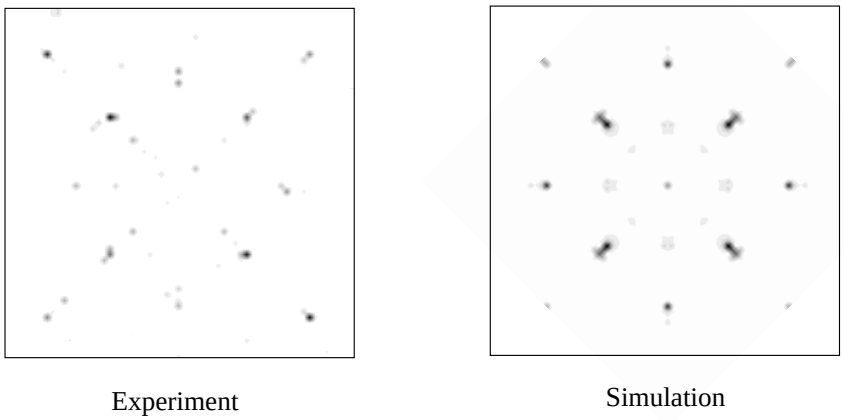


Abbildung 4.33: Vergleich der über sechs Energien aufsummierten Rekonstruktionen der bei der Gold-L-Fluoreszenz gemessenen und simulierten Datensätze, Untergrund entfernt. Berücksichtigte Energien: 15,18,21,24,27 und 30 keV. Unten: Modell der Cu_3Au-Struktur in der (001)-Ebene zum Vergleich. (Bildgröße: 15×15 Å^2)

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Die Verwendung von Fluoreszenzatomen als Quellen oder Detektoren im Kristall ermöglicht es, Holographie mit atomarer Auflösung zu betreiben. Für atomarauflösende Holographie mit Röntgenstrahlung gibt es zwei Methoden, XFH und MEXH, die zueinander reziprok sind. MEXH hat gegenüber XFH den Vorteil, daß die Energie der Referenzwelle relativ frei gewählt werden kann. Die Messung von Hologrammen bei verschiedenen Energien der Referenzwelle ist notwendig, um Störeffekte wie Zwillingsbilder oder den quadratischen Beitrag der Streuwellen zur Interferenzintensität zu unterdrücken. Mit einer Rekonstruktion, die einer Fouriertransformation ähnelt, können die gemessenen Daten transformiert werden. Man erhält die Intensität der Feldverteilung im Realraum, die mit der Elektronendichteverteilung und somit auch mit Atompositionen korreliert werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine der Methode MEXH ähnelnde Mischtechnik für Untersuchungen an einem Cu_3Au-Einkristall verwendet. Die bei sechs verschiedenen Energien des einfallenden Strahls und bei zwei verschiedenen Fluoreszenzenergien (Cu-K_α und Au-L) gemessenen Hologramme wurden ausgewertet und die Ergebnisse mit Simulationen verglichen.
Bereits bei der Rekonstruktion der Simulationen wird deutlich, daß 'Zwinkern', ein Interferenzeffekt zwischen dem Abbild des Objekts und seinem Zwillingsbild, und der Beitrag der Streuwellenintensität zum Hologramm eine eindeutige Strukturbestimmung aus einem bei einer einzelnen Energie des einfallenden Strahls gemessenen Hologramm verhindern.
Die Maxima, die in den Rekostruktionen der Hologramme an den Atompositionen auftreten, wurden bezüglich ihrer Höhe, ihrer Halbwertsbreite, und ihrer Verschiebung von den Sollpositionen analysiert. Die Halbwertsbreite der Maxima nimmt proportional zur abnehmenden Wellenlänge λ ab. Über die Energieabhängigkeit der Höhe der Maxima kann keine Aussage gemacht werden.
Liegt das Hologramm nicht über den vollen Raumwinkel vor, so verschlechtert sich die Qualität der Rekonstruktion. Die Halbwertsbreite der Maxima nimmt zu und ihre Höhe ab. Empirisch ermittelte Formeln für dieses Verhalten sind in Kapitel 4.7.2 gegeben. Kann nur ein Teil des kompletten Raumwinkelbereichs

gemessen werden, sind die Auflösungsverluste am geringsten, wenn die Messung bei kleinen Einfallswinkeln des Röntgenstrahls auf die Probenoberfläche stattfindet. Eine Abschwächung der Stufe, die bei einer unvollständigen Messung im Datensatz ensteht, durch eine Überlagerung des Datensatzes mit einer Gaussfunktion ist nicht möglich. Die Wirkung der Stufe wird durch diese Prozedur nicht vermindert, sondern verstärkt.
Eine Frequenzanalyse der simulierten Hologramme ermöglicht eine Abschätzung des benötigten Meßrasters. Die Anzahl der in den Simulationen enthaltenen Frequenzen ist beschränkt. Sie wächst mit steigender Energie des einfallenden Strahls und mit der Größe der abgebildeten Umgebung. Je höher die Energie der einfallenen Welle gewählt wird, desto feiner muß auch das Meßraster gewählt werden, um alle im Hologramm enthaltenen Informationen zu erfassen. Die aus den Simulationen erhaltenen Abschätzungen über das benötigte Datenraster sind jedoch auf die vorhandenen Meßdaten nicht übertragbar. Ein Tiefpaßfilter zur Rauschunterdrückung unterdrückt offensichtlich auch Anteile, die Strukturinformationen enthalten.
Die Verwendung der Mischtechnik führt dazu, daß ein Anteil des direkten (XFH) Hologramms in den MEXH-Daten enthalten ist. Dieser direkte Anteil hat einen sehr starken Einfluß auf die Rekonstruktionen der Daten. Bevor die Meßdaten rekonstruiert werden können, müssen sie deshalb sowohl vom Untergrund der Referenzwelle als auch vom Anteil des direkten Hologramms befreit werden. Die dazu verwendeten Methoden sind in Kapitel 4 ausführlich erläutert.
In den Meßdaten sind Kossellinien enthalten, deren Intensität bis zu einer Größenordnung stärker ist als die des restlichen Hologramms. Auf diesen Linien kann der Beitrag der Streuwellenintensität nicht mehr vernachlässigt werden. Ihre Entfernung durch Filtern ist nicht praktikabel, ohne gleichzeitig einen Teil des Hologramms auszulöschen, während ein Herausschneiden hoher Werte aus dem Hologramm ihren Einfluß mildert. Sie bewirken in den Rekonstruktionen eine Betonung von bestimmten Achsen. Inwieweit die Kossellinien eine störende Struktur in die Rekonstruktion einbringen, konnte nicht festgestellt werden.
Die relativ geringe Statistik der Meßdaten führt in den Einzelenergierekonstruktionen der Meßdaten zu einer Überdeckung der Kristallstruktur durch Rauschen. Erst ein Summieren der Datensätze über die verschiedenen Energien des einfallenden Strahls führt zum Auftreten von periodisch angeordneten Maxima in den Rekonstruktionen. Diese Summenrekonstruktionen haben eine große Ähnlichkeit mit den über die Energien aufsummierten Rekonstruktionen der Simulationen. Positionen, die stark vom 'Zwinkern' unterdrückt sind, fehlen jedoch in den Summenrekonstruktionen der Meßdaten. Positionen, die auf den durch die Kossellinien betonten Achsen liegen, sind hingegen verstärkt abgebildet. Wenn die Kossellinien durch ihre höhere Zählrate auch die Kristallstruktur auf bestimmten Achsen der Rekonstruktionen verstärken, kann erklärt werden, warum die Anwendung eines Tiefpaßfilters nicht zu einer Verbesserung der Rekonstruktionen führt. Dieser entfernt neben Rauschen auch den hochfrequenten Anteil der Kossellinien und unterdrückt Strukturinformationen.

Die Atompositionen treten in den Summenrekonstruktionen der Meßdaten fast alle von den Sollpositionen verschoben auf. Die Verschiebungen sind stärker, je weiter die betrachtete Position vom Detektoratom entfernt ist. Es gibt Achsen in den Rekonstruktionen auf denen die Atompositionen nach außen verschoben sind, und Achsen, auf denen sie nach innen verschoben sind. In den Summenrekonstruktionen der Simulationen fehlen diese Verschiebungen. Deshalb müssen sie durch die Kossellinien, Mehrfachstreuung oder Nahfeldeffekte verursacht worden sein, die in den Simulationen nicht berücksichtigt wurden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen die prinzipielle Möglichkeit, mit Röntgenfluoreszenzholographie Kristallstrukturen ohne Verwendung eines Strukturmodells aufschlüsseln zu können. Es hat sich gezeigt, daß die Messung von Hologrammen bei möglichst vielen Energien der Referenzwelle unabdingbar ist zur eindeutigen Bestimmung der Struktur. Dabei muß darauf geachtet werden, daß bei den verwendeten Energien destruktive Interferenz durch 'Zwinkern' in unterschiedlichen Distanzen zum detektierenden Atom auftritt. Weiterhin muß die Mischung von MEXH und XFH in Zukunft vermieden werden, da die Anteile der einzelnen Methoden nicht immer separiert werden können. Erstmals wurde ein Datensatz mit einer Auflösung im Winkelbereich gemessen, die es erlaubt, Kossellinien zu erkennen und ihren Einfluß abzuschätzen. Eine genaue Analyse wird jedoch erst mit der Rekonstruktion von theoretisch berechneten Kossellinien möglich. Weitere Möglichkeiten, die vorliegenden systematischen Untersuchungen zu ergänzen sind die Einbeziehung von Nahfeldeffekten und Mehrfachstreuung in ein Simulationsprogramm.
Sobald es möglich ist, die Meßzeiten für die Aufnahme von Röntgenhologrammen auf einige Stunden zu verkürzen, wird die Methode eine wertvolle Hilfe zum Aufklären der Strukturen von Proben wie Quasikristalle, biologische Kristalle und imperfekte Kristalle bieten. Solange die vorhandene Meßtechnik diese Zeiten noch nicht gewährleisten kann, können jedoch systematische Analysen, wie die hier vorliegenden Untersuchungen, Aufschluß über die Auswirkung diverser Effekte auf die Rekonstruktionen geben und die Interpretation der Daten vereinfachen.

Literaturverzeichnis

[Lauterborn] W.Lauterborn, T.Kurz, M.Wiesenfeld *Kohärente Optik*, Springer Verlag (1993)

[Guenther] Robert Guenther *Modern Optics*, John Wiley and Sons, Inc (1990)

[Born] Born and Wolf *Principles of Optics*, Cambridge University Press (1997)

[Gabor48] D.Gabor Nature **161**, 777, (1948)

[Szoke86] A.Szöke in *Short Wavelenght Coherent Radiation: Generation and Applications* AIP Conf. Proc. **147**, AIP New York, 361, (1986)

[Len94] P.M.Len, S.Thevuthasan and C.S. Fadley Phys. Rev. B **50**, 275, (1994)

[Harp90] G.R.Harp, D.K.Saldin, B.P.Tonner Phys. Rev. Lett. **65**,1012, (1990)

[Tegze96] M.Tegze, G.Faigel Nature **380**, 49, (1996)

[Gog96] T.Gog, P.M.Len, G.Materlik, D.Bahr, C.S.Fadley, C.Sánchez-Hanke Phys. Rev. Lett. **76**, 3132, (1996)

[Novikov] D.V.Novikov, B.Adams, T.Hiort, E.Kossel, G.Materlik, R.Menk, A.Walenta Journal of Sync. Rad. Instr. **5**, 315, (1998)

[Fadley93] C.S.Fadley Surf. Sci. Rep. **19**, 231, (1993)

[Saldin97] D.K.Saldin Surf. Rev. Lett. **4**, 441,(1997)

[Barton91] J.J.Barton Phys. Rev. Lett. **67**, (1991)

[Barton88] J.J.Barton Phys. Rev. Lett. **61**(1988)

[Kossel35] W.Kossel, H.Loeck, H.Voges Z. Physik **94**, 139, (1935)

[Laue60] Laue, M.v. *Röntgeninterferenzen*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M., (1960)

[Ullrich79] H.-J.Ullrich Microchimica Acta [Wien] **8**, 325, (1979)

[Leo] W.R.Leo *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer Verlag, (1987)

[Pauly86] T.Pauly *Strukturuntersuchungen von Jod-Adsorbaten auf Silizium (111) mit stehenden Röntgenwellenfeldern*, Interner Bericht DESY F41 HASYLAB **86-06**, (1986)

[Zegenhagen93] J.Zegenhagen Surf. Sci. **18**, 199, (1993)

[Jackson] J.D.Jackson *Classical Electrodynamics second edition*, John Wiley and Sons, Inc., (1975)

[Warren] B.E.Warren *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, Inc. (New York), (1990)

[James] R.W.James *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, Ox Bow Press (Woodbridge, Connecticut), (1962)

[Kittel] C.Kittel *Einführung in die Festkörperphysik*, R.Oldenbourg Verlag, (1983)

[Adams98] B.Adams, D.V.Novikov, T.Hiort, G.Materlik, E.Kossel Phys. Rev. B **57**, 7526, (1998)

[Len97] P.M.Len, C.S.Fadley, G.Materlik in X-Ray and Inner-Shell Processes, AIP Conference Proceedings **389**, 295, (1997)

[Adams95] B.Adams Dissertation der Fakultät für Physik der Ludwigs-Maximilians-Universität München (1995)

[Gatti84] E.Gatti and P.Rehak Nucl. Instr. and Meth. **225**, 608, (1984)

[Rehak85] P.Rehak, E.Gatti, A.Longoni, J.Kemmer, P.Holl, R. Klanner, G. Lutz, A. Wylie Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. **A235**, 224, (1985)

[Roentec97] Röntec Info **4**, (1997)

[HASYLAB] Experimental Stations at HASYLAB, interne Veröffentlichung (1997)

[Tegze91] M.Tegze and G.Faigel Europhys. Lett. **16**, 41, (1991)

Kapitel 6

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich einer Reihe von Leuten danken, die durch ihre fachliche oder moralische Unterstützung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr. Gerhard Materlik für die Möglichkeit, an dem aktuellen und spannenden Themengebiet der Röntgenholographie mitarbeiten zu können.
Ein besonders großes Dankeschön geht an Dr. Dmitri Novikov, Tina Hiort und Dr. Bernhard Adams für die hervorragende fachliche Zusammenarbeit, die engagierte Betreuung und die gute Stimmung im Team.
Für die außergewöhnlich gute Atmosphäre in der Arbeitsgruppe danke ich auch K. Anduleit, J. Bätjer, Dr. W. Drube, T. Eickhoff, Dr. R. Eisenhower, Dr. habil. J. Falta, A. Foede, Dr. M. Grehk, Dr. A. Hille, E. Hobbs, O. Mielmann, Dr. A. Rostomyan, C. Sánchez Hanke, T. Schmidt, Dr. H. Schulte-Schrepping, Dr. P. Sonntag, Dr. F. Tchoukhovski, J. Würges sowie den übrigen 'Bewohnern' des zweiten Stocks.
Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern des HASYLAB, die sowohl im technischen als auch im Verwaltungsbereich die Forschung an einer derart komplexen Anlage, wie sie ein Speicherring darstellt, ermöglichen.
Meinen Freunden und Bekannten danke ich für die vielen Postkarten und und für die Versorgung mit Neuigkeiten aus aller Welt während der arbeitsreichen Monate.
An meine Eltern geht ebenfalls ein großes Danke für die Unterstützung jeglicher Art während meines Studiums.