
**Entwicklung eines Differential-Evolution
basierten Python-Programms zur Analyse von
XRD-Daten**

Bachelorarbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung für den
Bachelor-Studiengang Physik

Matrikelnummer: 986417

Osnabrück, 18. März 2026

Autor: Simon LORCH

Erstprüfer: Prof. Dr. Joachim WOLLSCHLÄGER

Zweitprüfer: Dr. Florian BERTRAM

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Röntgenbeugung	3
2.1.1	Bragg-Bedingung	3
2.1.2	Laue Bedingung	4
2.2	Röntgenstreuung an einem Elektron	6
2.2.1	Röntgenstreuung an einem Atom	6
2.2.2	Röntgenstreuung an einer Einheitszelle	7
2.2.3	Röntgenbeugung am Einkristall	8
2.2.4	Röntgenbeugung am unendlich ausgedehnten Kristall	9
2.2.5	Röntgenbeugung am halbunendlichen Kristall	10
2.2.6	Röntgenbeugung an einer dünnen Schicht	12
2.2.7	Röntgenbeugung am kristallinen Schichtsystem	13
2.2.8	Debye-Waller-Faktor	13
2.3	Materialsystem	15
2.3.1	Strontiumtitanat - SrTiO_3	15
2.3.2	Magnetit - Fe_3O_4	15
2.3.3	Magnesiumoxid - MgO	16
2.3.4	Nickeloxid - NiO	16
3	Differential Evolution (DE)	18
3.1	Grundidee	18
3.2	Mathematische Grundlagen	18
3.3	Mutation	19
3.4	Crossover	21
3.5	Selection	22
4	Implementierung in Python	23
4.1	Realisierung und Beschreibung des Modells	23
4.2	Verwendete Strukturfaktoren	25
4.3	Fehlerfunktion	26
5	Validierung des Algorithmus an theoretischen Daten	27
5.1	Untersuchung ausgewählter Materialsysteme	27
5.2	Vergleich der DE-Strategien	29
5.3	Einfluss von Rauschen	32

6	Reale Messdaten	35
6.1	Magnetit auf Strontiumtitanat	35
6.2	Nickeloxid auf Magnesiumoxid	36
6.3	Vergleich der beiden Systeme	38
7	Strukturfaktorproblematik	39
7.1	Magnetit auf Strontiumtitanat mit konstantem Strukturfaktor	40
7.1.1	Nickeloxid auf Magnesiumoxid mit konstantem Strukturfaktor	42
8	Zusammenfassung	45
9	Abstract	46
10	Anhang	47
	Literaturverzeichnis	48

1 Einleitung

X-ray-Diffraktion (XRD) gehört zu den wichtigsten Methoden der strukturellen Materialcharakterisierung, da sich aus den gemessenen Beugungsdaten Informationen über Gitterabstände, Schichtdicken, Rauheiten und weitere strukturelle Eigenschaften gewinnen lassen. Insbesondere bei dünnen Schichtsystemen basiert die Auswertung häufig auf dem Vergleich experimenteller Intensitätsverläufe mit theoretischen Modellen, wobei sowohl die Position der Reflexe als auch ihre relativen Intensitäten durch die zugrunde liegende Kristallstruktur und den Strukturfaktor bestimmt werden.[1] Die quantitative Anpassung gemessener Intensitätsprofile an Modellrechnungen ist daher ein zentrales Werkzeug der XRD-Analyse. Die numerische Bestimmung geeigneter Modellparameter stellt jedoch ein anspruchsvolles Optimierungsproblem dar. Fehlerfunktionen in der Auswertung von XRD-Daten weisen häufig mehrere lokale Minima, starke Parameterkopplungen und eine ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber Startwerten auf. Für solche Probleme sind globale, populationsbasierte Optimierungsverfahren besonders attraktiv. Ein etabliertes Verfahren dieser Klasse ist Differential-Evolution, welches von Storn und Price als stochastischer Algorithmus zur globalen Optimierung in kontinuierlichen Parameterräumen entwickelt wurde. Die Grundidee besteht darin, neue Kandidatenlösungen durch Differenzbildung und Rekombination vorhandener Populations-elemente zu erzeugen und dadurch auch komplexe Zielfunktionslandschaften effizient zu durchsuchen. [2]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein auf Differential-Evolution(DE) basierendes Python-Programm zur Analyse von XRD-Daten entwickelt. Das Programm sollte als Open-Source-Lösung konzipiert sein und in seiner Ausgestaltung möglichst schlank und übersichtlich bleiben. In Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen sowie die verwendeten Materialsysteme erläutert, die zum Verständnis dieser Arbeit beitragen. Anschließend folgt in Kapitel 3 die Vorstellung der Funktionsweise von Differential Evolution. Kapitel 4 beschreibt die Realisierung des theoretischen Modells sowie die Implementierung von Differential Evolution in Python. Im Anschluss wird in Kapitel 5 das entwickelte Programm zunächst an theoretisch erzeugten Datensätzen validiert. Dadurch kann überprüft werden, ob das verwendete Modell und dessen Implementierung die zugrunde liegenden Strukturparameter unter kontrollierten Bedingungen zuverlässig rekonstruieren. Dabei werden zudem verschiedene DE-Strategien hinsichtlich ihrer Güte sowie der Einfluss von Rauschen auf die Rekonstruktion der Daten untersucht. Mit den Erkenntnissen daraus werden

in Kapitel 6 reale Messdaten aus zwei verschiedenen Systemen untersucht. Schließlich wird in Kapitel 7 der Einfluss des in diesem Kapitel vereinfachend als konstant angenommenen Strukturfaktors auf die Güte der Fitqualität und der Parameterrekonstruktion untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden sollen die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen dargestellt werden. Zuerst wird der Fokus auf die Beugung von Wellen an periodischen Strukturen gelegt. Dieser erste Abschnitt richtet sich nach dem Lehrbuch Festkörperphysik von Rudolf Gross und Achim Marx [3].

2.1 Röntgenbeugung

Um die Strukturen von Kristallen besser verstehen und untersuchen zu können, ist eine Bestrahlung dieser mit Röntgenlicht von Vorteil. Dass dabei ein charakteristisches Muster entsteht, wurde bereits im Jahr 1912 von den Physikern Max von Laue, Walter Friedrich und Paul Knipping sowie im Jahr 1913 von William Lawrence Bragg und dessen Vater William Henry Bragg entdeckt. Sie fanden für bestimmte Streuwinkel intensitätsstarke Reflexe, während die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls zwischen diesen Reflexen nahezu null war. Da die Wellenlänge von Röntgenlicht die gleiche Größenordnung hat wie die Gitterkonstanten des Kristalls, kam die Vermutung auf, dass die Kristalle ein dreidimensionales Beugungsgitter bilden und somit die Beugung von Röntgenlicht analog zur Beugung von Licht am optischen Gitter zu behandeln sei.

Für die folgende Diskussion der Röntgenbeugung am Kristall sind folgende Annahmen notwendig: 1. Die Wellenlänge der benutzten Wellen liegt im Bereich der Gitterkonstante des Kristalls. 2. Die Wellen werden elastisch, also ohne Energieverlust, gestreut.

2.1.1 Bragg-Bedingung

William Lawrence Bragg nutzte zur Beschreibung seiner Beobachtungen zum einen die Annahme, dass sich der Kristall in Ebenen mit dem Abstand d zerlegen lässt und zum anderen, dass die Röntgenstrahlen im Winkel Θ auf die Kristallebenen treffen. Daraus folgt, wie in Abbildung 1 dargestellt, sofort der Gangunterschied $2d \sin \Theta$. Konstruktive Interferenz tritt nur dann auf, wenn der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Daraus folgt die Bragg-Bedingung

$$2d \sin \Theta = n\lambda \text{ für } n = 1, 2, 3, \dots \in \mathbb{N}. \quad (1)$$

Die ganze Zahl n gibt die Ordnung des Reflexes an.

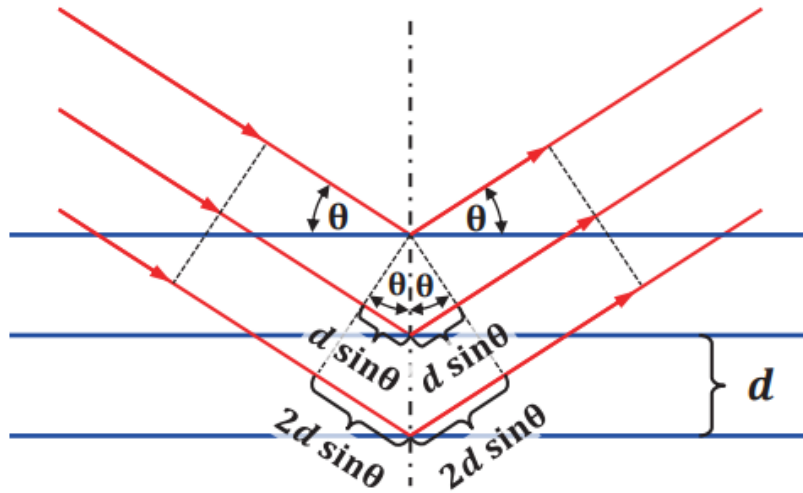


Abbildung 1: Bragg-Reflexion an einer Netzebenenschar, mit Einfallswinkel Θ , Ebenenabstand d und Gangunterschied $2d \sin \Theta$.

2.1.2 Laue Bedingung

Um die Beugung von Wellen an einem Kristallgitter, also einer dreidimensionalen Anordnung von Punktstreuern, beschreiben zu können, ist ein erweitertes Modell notwendig. Trifft eine ebene Welle $\Psi(\vec{r}) = \Psi_0 e^{i\vec{k}\vec{r}}$ auf ein Bravais-Gitter, so gehen von jedem Punkt des Gitters Kugelwellen aus. Die Interferenzbedingung lässt sich aus dem in Abbildung 2 dargestellten Streuprozess ableiten.

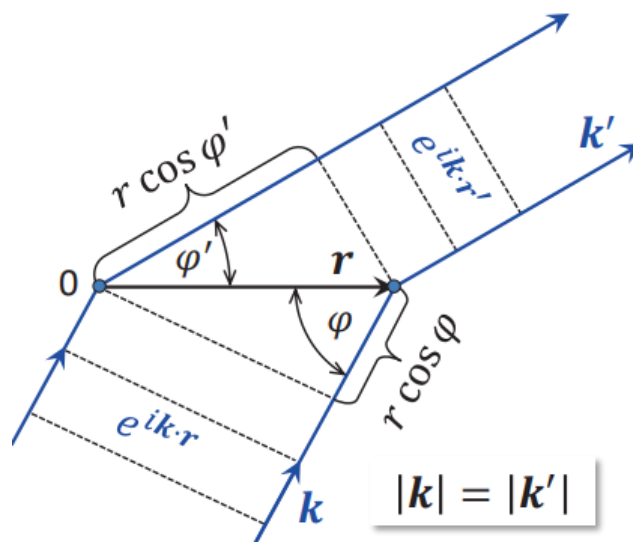


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Streuprozesses am dreidimensionalen Punktgitter zur Ableitung der Laue Bedingung

Es werden vereinfacht nur die von zwei Gitterpunkten (0 und r) auslaufenden Kugelwellen berücksichtigt. Zudem wird nur elastische Streuung, also

$|\vec{k}| = |\vec{k}'|$, betrachtet. Da für konstruktive Interferenz der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ sein muss, folgt

$$|\vec{r}'| \cos \varphi' - |\vec{r}| \cos \varphi = n\lambda \text{ für } n = 1, 2, 3, \dots \in \mathbb{N}. \quad (2)$$

Durch Einsetzen der Einheitsvektoren in Richtung der einlaufenden und der gestreuten Welle lässt sich die Bedingung für konstruktive Interferenz als

$$(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r} = 2\pi n \quad (3)$$

schreiben. Definiert man nun den Streuvektor als

$$\vec{q} := \vec{k}' - \vec{k}, \quad (4)$$

so lässt sich die Interferenzbedingung in der Form

$$\vec{q} \cdot \vec{r} = 2\pi n \quad (5)$$

schreiben. Dies ist äquivalent zu

$$e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = 1. \quad (6)$$

Dies entspricht genau der Bestimmungsgleichung reziproker Gittervektoren \vec{G} . Daher lautet die Laue-Bedingung

$$\vec{q} = \vec{G} \quad \text{bzw.} \quad \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G}. \quad (7)$$

Sie sagt aus, dass es genau dann zu konstruktiver Interferenz kommt, wenn die Änderung des Wellenvektors beim Streuprozess einem reziproken Gittervektor entspricht. Damit wird genau beschrieben, wo konstruktive Interferenz auftritt, nicht aber, welche Intensität die Reflexe haben. Um diese relativen Intensitäten verstehen zu können, ist es notwendig, die Streuung auf mikroskopischer Ebene zu betrachten. Dabei ist der elementare Streuprozess die Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Elektron.

Im Folgenden wird, beginnend bei der Röntgenstreuung an einem Elektron, ein Ausdruck für die Beschreibung der an einem Schichtsystem gebeugten Röntgenstrahlung hergeleitet. Dabei orientiert sich die Herleitung an [1], [4] und [5].

2.2 Röntgenstreuung an einem Elektron

Trifft Röntgenstrahlung auf ein Elektron, das an ein Atom gebunden ist, wird dieses zu einer erzwungenen Schwingung angeregt, wobei die Atomkerne aufgrund ihrer verhältnismäßig großen Masse in Ruhe bleiben. Die durch die Anregung schwingenden Elektronen emittieren kohärente Streustrahlung, deren Frequenz mit der der einfallenden Strahlung identisch ist. Die Amplitude der am Elektron gestreuten Welle lässt sich nach der Thomson-Formel durch

$$A_{el} = A_0 \frac{e^2}{m_e c^2 R_0} P^{\frac{1}{2}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (8)$$

beschreiben. Dabei ist A_0 die Amplitude der anregenden Welle, e die Ladung des Elektrons, m_e die Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, R_0 der Abstand des Elektrons zum Detektor und P der Polarisationsfaktor.

Zusätzlich zur elastischen Streustrahlung tritt auch inelastische Streustrahlung auf, deren Frequenz kleiner als die der anregenden Strahlung ist. Die inelastische Strahlung lässt sich durch den Compton-Effekt [6] erklären. Wenn ein Photon und ein Elektron miteinander einen Stoßprozess ausführen, kommt es sowohl zu Energie- als auch zu Impulsübertrag. Weil das Elektron für den Stoßprozess näherungsweise als ruhend angenommen wird, folgt daraus, dass das Photon während des Stoßes Energie abgibt. Da die Wellenlängen, die in Röntgenbeugungsexperimenten zur Kristallanalyse eingesetzt werden, im Bereich von 1 Å liegen, kann die inelastische Streuung vernachlässigt werden. Zudem wird die Beugungsintensität vereinfacht in der kinematischen Näherung berechnet. In dieser werden Brechungseffekte und Mehrfachstreuung vernachlässigt und angenommen, dass der einfallende und der ausfallende Strahl nicht miteinander wechselwirken.

2.2.1 Röntgenstreuung an einem Atom

Aus der Überlagerung aller von Elektronen ausgesandten Wellen ergibt sich die Streuung an einem Atom. Dabei ist der Streubeitrag des Atomkerns aufgrund seiner Masse zu vernachlässigen. Da die Elektronenhülle räumlich ausgedehnt ist, entstehen bei der Summation Phasendifferenzen zwischen den einzelnen Bereichen der Hülle, was zu einer verringerten Gesamtamplitude führt. Bei Berücksichtigung der Elektronenverteilung ergibt sich die Gesamtamplitude zu

$$A(\vec{q}) = A_0 \frac{e^2}{m_e c^2 R_0} \int \rho_a(\vec{r}) e^{i(\vec{r}_a - \vec{r})\vec{q}} d^3r. \quad (9)$$

Dabei ist \vec{q} der Streuvektor und $\rho_a(\vec{r})$ die Elektronenverteilung des Atoms am Ort \vec{r}_a . Hier wird die Elektronenverteilung vereinfacht als kugelsymmetrisch angenommen. Aus der Fouriertransformierten der Elektronenverteilung folgt der Atomformfaktor als

$$f(\vec{q}) = \int \rho_a(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r. \quad (10)$$

Einsetzen in Gleichung 9 führt zu

$$A(\vec{q}) = A_0 \frac{e^2}{m_e c^2 R_0} f(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_a}. \quad (11)$$

In der Literatur sind die Atomformfaktoren in tabellarischer Form vorzufinden.[7] Diese Daten werden im Programm durch eine Näherung mit vier Gaußfunktionen durch

$$f(q) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i \left(\frac{q}{4\pi}\right)^2} + c \quad (12)$$

beschrieben. Aufgrund der als kugelsymmetrisch angenommenen Elektronenverteilung ist der Atomformfaktor anstatt von der Richtung nur noch vom Betrag des Streuvektors \vec{q} abhängig.

2.2.2 Röntgenstreuung an einer Einheitszelle

Durch die Summation der Amplituden der einzelnen Atome einer Einheitszelle lässt sich die Gesamtamplitude dieser durch

$$A(\vec{q}) = A_0 \frac{e^2}{m_e c^2 R_0} \sum_{j=1}^N f_j(q) e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_n + \vec{r}_j)} \quad (13)$$

$$= A_0 \frac{e^2}{m_e c^2 R_0} F(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad (14)$$

berechnen. Dabei ist \vec{r}_n die Position der n-ten Einheitszelle, $\vec{r}_n + \vec{r}_j$ die Position des j-ten Atoms, N die Anzahl der Atome in der Einheitszelle und f_j der atomare Formfaktor des j-ten Atoms. Der Strukturfaktor $F(\vec{q})$ ist als

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(q) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad (15)$$

definiert. Er hängt, im Gegensatz zum atomaren Formfaktor, von der Richtung des Streuvektors ab, da hier die relativen Positionen relevant sind.

2.2.3 Röntgenbeugung am Einkristall

Durch gleichphasige Überlagerung der Einzelamplituden aller Einheitszellen folgt die Beugungsamplitude des Gesamtkristalls. Da die gestreute Intensität nur in bestimmten Richtungen konzentriert ist, spricht man von Beugung. Durch Summation über die Amplituden aller Einheitszellen an den Orten \vec{r}_n folgt die Gesamtamplitude zu

$$A(\vec{q}) = A_0 \frac{e^2}{m_e c^2 R_0} \sum F(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_n}. \quad (16)$$

Vereinfachend sei angenommen, dass der Kristall aus $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ identischen Einheitszellen entlang der Kristallvektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} aufgebaut ist. Unter dieser Annahme lässt sich Gleichung 16 als

$$A(\vec{q}) = A_0 \frac{e^2}{m_e c^2 R_0} F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i\vec{q} \cdot (n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c})} \quad (17)$$

$$= A_0 \frac{e^2}{m_e c^2 R_0} F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{in_1 \vec{q} \cdot \vec{a}} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{in_2 \vec{q} \cdot \vec{b}} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{in_3 \vec{q} \cdot \vec{c}} \quad (18)$$

schreiben. Da die Summen über die einzelnen Einheitszellen jeweils geometrische Reihen sind, gilt für $x = |\vec{q} \cdot \vec{a}|$

$$S_{0,N}(x) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{inx} \quad (19)$$

$$= \frac{1 - e^{ixN}}{1 - e^{ix}}. \quad (20)$$

Experimentell ist nur das Betragsquadrat von $S_{0,N}(x)$ messbar, welches die Intensität der gestreuten Strahlung durch

$$|S_{0,N}|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{Nx}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{x}{2}\right)} \quad (21)$$

beschreibt. Diese Funktion ist auch als N-Spalt-Funktion bekannt. Charakteristisch sind die Hauptmaxima dieser Funktion, welche bei ganzzahligen Vielfachen von 2π mit dem Funktionswert N^2 und einer Halbwertsbreite von $\frac{2\pi}{N}$ vorliegen. Nicht weniger charakteristisch sind die $N - 2$ kleinen Maxima zwischen den Hauptmaxima, die in einem Abstand von $\frac{2\pi}{N}$ auftreten und auch als Fringes oder Laue-Oszillationen bezeichnet werden. In Abbildung 3 ist die N-Spalt-Funktion für $N = 6$ dargestellt.

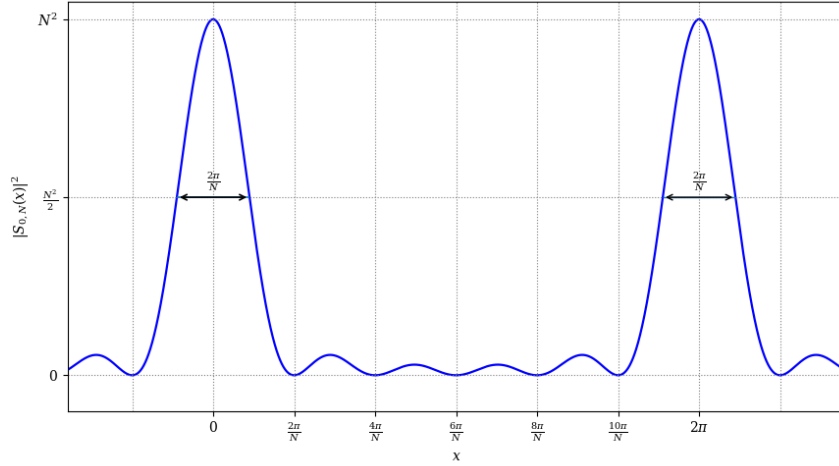


Abbildung 3: N-Spalt-Funktion für $N = 6$. Es sind zwei Hauptmaxima bei ganzzahligen vielfachen von 2π und $N - 2$ Nebenpeaks zwischen den beiden Hauptmaxima, welche auch als Fringes bezeichnet werden.

2.2.4 Röntgenbeugung am unendlich ausgedehnten Kristall

Geht N gegen unendlich, so geht der Intensitätsverlauf der N-Spalt-Funktion in eine periodische Anordnung von δ -Peaks über. Nach [8] folgt somit für die gebeugte Amplitude

$$A(\vec{q}) = A_0 \frac{e^2}{m_e c^2 R_0} F(\vec{q}) \sum_h \sum_k \sum_l \delta(\vec{q} \cdot \vec{a} - 2\pi h) \delta(\vec{q} \cdot \vec{b} - 2\pi k) \delta(\vec{q} \cdot \vec{c} - 2\pi l). \quad (22)$$

Aus dieser Gleichung 22 folgt direkt die Bedingung für Intensitätsmaxima, welche sich durch die Laue-Gleichungen

$$\vec{q} \cdot \vec{a} = 2\pi h \quad (23)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{b} = 2\pi k \quad (24)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{c} = 2\pi l \quad (25)$$

beschreiben lassen. Außerhalb dieser Maxima ist die Intensität gleich null. Aus den Laue-Gleichungen ergeben sich Punkte maximaler Intensität, welche auch Bragg-Punkte genannt werden. Diese bilden die Grundlage des reziproken Gitters, wobei sich die Basisvektoren dessen mit Hilfe der Basisvektoren des realen Gitters \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} zu

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V_E} (\vec{b} \times \vec{c}) \quad (26)$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{V_E}(\vec{c} \times \vec{a}) \quad (27)$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi}{V_E}(\vec{a} \times \vec{b}) \quad (28)$$

definieren lassen. Dabei ist das Volumen der Einheitszelle im Realraum $V_E = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$. Wird der Streuvektor

$$\vec{q} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^* \quad (29)$$

als Linearkombination der Basisvektoren des reziproken Raumes geschrieben, folgt aus der Laue-Bedingung, dass sich immer genau dann ein Intensitätsmaximum ergibt, wenn H , K und L ganze Zahlen sind.

2.2.5 Röntgenbeugung am halbunendlichen Kristall

Betrachtet man anstelle eines in alle Richtungen unendlich ausgedehnten Kristalls einen Kristall, der lediglich in der Ebene unendlich und senkrecht dazu aber durch eine Oberfläche begrenzt ist, so erhält man, unter Berücksichtigung der endlichen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen, neben der Intensität der reziproken Gitterpunkte auch einen Beitrag von der Oberfläche. Da die Oberfläche im Realraum, im Gegensatz zu dem dreidimensional unendlich ausgedehnten Kristall, nur zweidimensional ist, führt sie nicht zu diskreten Intensitätsmaxima, sondern zu kontinuierlichen Intensitätsverteilungen in Form von Stangen. Unter Berücksichtigung der endlichen Eindringtiefe entstehen aus der Überlagerung dieser beiden Beiträge die sogenannten Crystal Truncation Rods (CTR). In Abbildung 4 werden diese den vorher beschriebenen, einfacheren Systemen schematisch gegenübergestellt. Zur Berechnung der Beugungsinten-

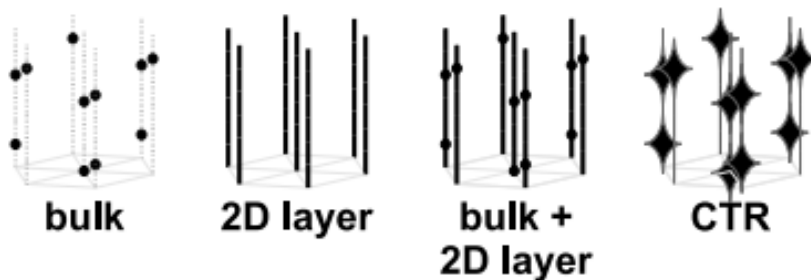


Abbildung 4: Verlauf der Beugungsintensität für (a) unendlichen Kristall, (b) monoatomare Lage, (c) Kombination aus unendlichem Kristall und monoatomarer Lage, (d) halbunendlichen Kristall mit Diamantstruktur. Entnommen aus [8]

sität des halbunendlichen Kristalls ist zudem die Rauheit der Oberfläche zu

betrachten. Die Erweiterung von Gleichung 18 um den Rauheitsanteil führt zu

$$A(\vec{q}) = \frac{A_0 e^2}{m_e c^2 R_0 N_1 N_2} F(\vec{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} e^{in_1 \vec{q} \cdot \vec{a}} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} e^{in_2 \vec{q} \cdot \vec{b}} \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1, n_2)} e^{n_3 \epsilon} e^{in_3 \vec{q} \cdot \vec{c}} \quad (30)$$

$$= \frac{A_0 e^2}{m_e c^2 R_0 N_1 N_2} F(\vec{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} e^{in_1 \vec{q} \cdot \vec{a}} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} e^{in_2 \vec{q} \cdot \vec{b}} \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1, n_2)} e^{in_3 (\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)}. \quad (31)$$

Hier ist $e^{n_3 \epsilon}$ ein Faktor, der den Intensitätsanteil der tieferen Lagen dämpft. Des Weiteren ist $N_3(n_1, n_2)$ die Funktion, die die Höhe am Punkt (n_1, n_2) bestimmt und somit den Einfluss der Rauheit, wie in Abbildung 5 dargestellt, beschreibt.

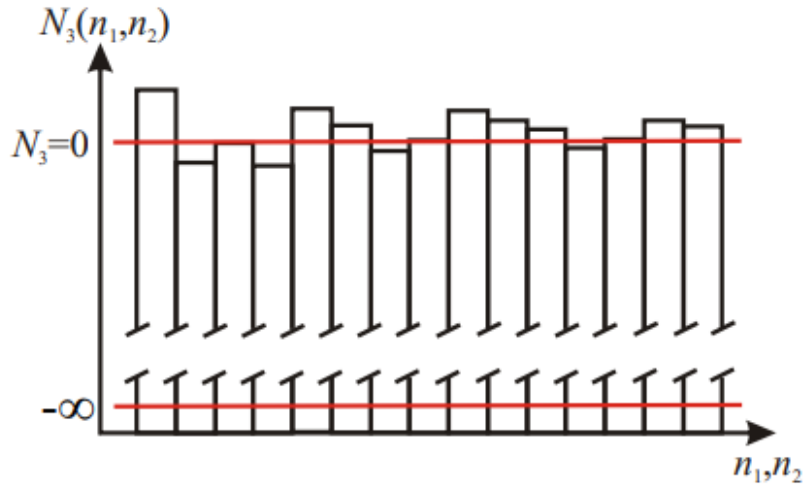


Abbildung 5: Verlauf der Funktion $N_3(n_1, n_2)$ zur Beschreibung der Rauheiten. Entnommen aus [9]

Wird nur die Intensität auf den Stangen betrachtet, lässt sich die Gleichung 31 mit der ersten und zweiten Laue-Gleichung (26 und 27) zu

$$A(\vec{q}) = \frac{A_0 e^2}{m_e c^2 R_0 N_1 N_2} F(\vec{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1, n_2)} e^{in_3 (\vec{q} \cdot \vec{c} - \epsilon)} \quad (32)$$

$$= \frac{A_0 e^2}{m_e c^2 R_0 N_1 N_2} F(\vec{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \frac{e^{iN_3(n_1, n_2) (\vec{q} \cdot \vec{c} - \epsilon)}}{1 - e^{i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon}} \quad (33)$$

$$= \frac{A_0 e^2}{m_e c^2 R_0 N_1 N_2} F(\vec{q}) \frac{\langle e^{iN_3(n_1, n_2) (\vec{q} \cdot \vec{c} - \epsilon)} \rangle}{1 - e^{i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon}} \quad (34)$$

vereinfachen. Um nun die Mittelung nicht direkt ausführen zu müssen, wird statt $N_3(n_1, n_2)$ eine Gaußverteilung mit mittlerer Schichtdicke $\overline{N_3}$ und Rauheit

σ angesetzt. Somit lässt sich die Mittelung als

$$\langle e^{iN_3(n_1, n_2)(\vec{q} \cdot \vec{c} - \epsilon)} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dn_3 \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(n_3 - \bar{N}_3)^2}{2\sigma^2}} e^{n_3(i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)} \quad (35)$$

$$= e^{-\frac{\sigma^2(\vec{q} \cdot \vec{c})^2}{2}} e^{\bar{N}_3(i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)} \quad (36)$$

ausdrücken. Wählt man nun ohne Beschränkung der Allgemeinheit $\bar{N}_3 = 0$ und summiert über alle Bragg-Bedingungen, so folgt aus den Gleichungen 34 und 36

$$A(\vec{q}) = \frac{A_0 e^2}{m_e c^2 R_0 N_1 N_2} F(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma^2(1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{c}))}}{1 - e^{-(i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)}} \quad (37)$$

für die Intensität der am halbinendlichen Kristall gebeugten Röntgenstrahlung.

2.2.6 Röntgenbeugung an einer dünnen Schicht

Bei der Betrachtung einer dünnen Schicht ist es ebenfalls notwendig, die Rauheit dieser zu betrachten. Dabei muss die Rauheit der Ober- und Unterseite berücksichtigt werden. Analog zu Gleichung 32 folgt für die Amplitude

$$A(\vec{q}) = \frac{A_0 e^2}{m_e c^2 R_0 N_1 N_2} F(\vec{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_3=N_3^-(n_1, n_2)}^{N_3^+(n_1, n_2)} e^{n_3(i\vec{q} \cdot \vec{c} - \epsilon)}. \quad (38)$$

Dabei sind $N_3^-(n_1, n_2)$ und $N_3^+(n_1, n_2)$ die Funktionen, welche den Rauheitsverlauf für die Schichtunterseite und die Schichtoberseite beschreiben (vgl. Abb 6). Durch das zu Gleichung 32 analoge Umformen folgt der Ausdruck für die

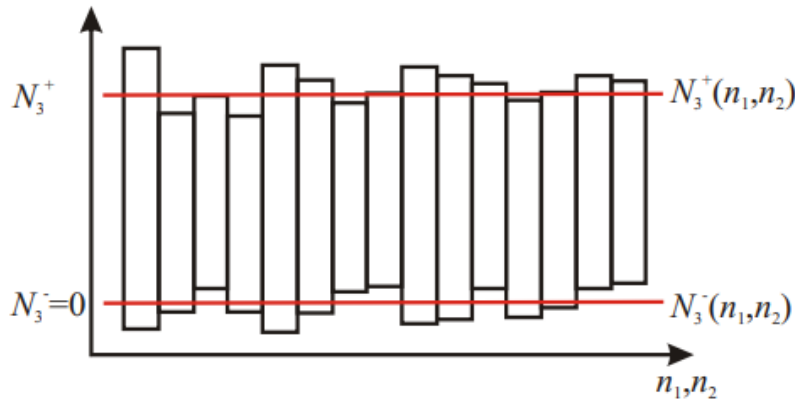


Abbildung 6: Verlauf der Funktionen $N_3^+(n_1, n_2)$ und $N_3^-(n_1, n_2)$ zur Beschreibung der Rauheiten. Entnommen aus [9]

Beugungsamplitude der an einer dünnen Schicht gebeugten Strahlung

$$A(\vec{q}) = \frac{A_0 e^2}{m_e c^2 R_0} F(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma_-^2(1-\cos\vec{q}\cdot\vec{c})} - e^{i\overline{N_3}\vec{q}\cdot\vec{c}} e^{-\sigma_+^2(1-\cos\vec{q}\cdot\vec{c})}}{1 - e^{i\vec{q}\cdot\vec{c}}}. \quad (39)$$

2.2.7 Röntgenbeugung am kristallinen Schichtsystem

Die Proben, deren Messdaten in dieser Arbeit untersucht werden, bestehen aus dünnen Schichten, welche auf ein Substrat aufgebracht werden. Das Substrat wird unter der Annahme der gegenüber der Röntgenstrahlung unendlichen Eindringtiefe als halbunendlicher Kristall beschrieben. Zur Beschreibung des gesamten Schichtsystems ist daher eine Kombination aus dünner Schicht und halbunendlichem Kristall sinnvoll. Zudem besteht innerhalb einer Schicht die Möglichkeit der Hohlraumbildung. Aufgrund dessen wird der Füllfaktor Θ_m eingeführt, welcher den Beitrag der Schicht zur Gesamtamplitude relativ zu den anderen Schichten beziehungsweise dem Substrat abschwächen kann. Die Beugungsamplitude dieser Kombination ergibt sich zu

$$A(\vec{q}) = \frac{A_0 e^2}{m_e c^2 R_0} \left(F_0(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma_-^2(1-\cos\vec{q}\cdot\vec{c})}}{1 - e^{i\vec{q}\cdot\vec{c}+\epsilon}} + \sum_{m=1}^M \Theta_m e^{i\vec{q}\cdot\vec{p}_m} F_m(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma_-^2(1-\cos\vec{q}\cdot\vec{j}_m)} - e^{i\overline{N_{3m}}\vec{q}\cdot\vec{j}_m} e^{-\sigma_+^2(1-\cos\vec{q}\cdot\vec{j}_m)}}{1 - e^{i\vec{q}\cdot\vec{j}_m}} \right), \quad (40)$$

mit der Anzahl der Schichten M , dem vertikalen Einheitszellenvektor \vec{j}_m , welcher die Position der nächsten Lage innerhalb der Schicht angibt, und dem Phasenvektor

$$\vec{p}_m = \vec{g}_m + \sum_{m'=1}^{m-1} \vec{g}_{m'} + \overline{N_3 m'} \cdot \vec{j}_{m'}, \quad (41)$$

der die Phase der jeweiligen Schicht bestimmt.

2.2.8 Debye-Waller-Faktor

Atome schwingen in ihrem Kristallgitter um ihre Ruhelage, wodurch die thermische Bewegung die Phasenbeziehung ändert. Aufgrund dessen nimmt die Amplitude ab und die Untergrundintensität zu. Der Einfluss dieser Schwingungen um die Ruhelage lässt sich nach [10] im Debye-Waller-Faktor zusammenfassen. Ist $u(\vec{t})$ die Auslenkung eines Gitteratoms aus seiner Ruhelage, ergibt sich ein zeitlich gemittelter Strukturfaktor

$$\overline{F(\vec{q})} = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) \overline{e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_j+\vec{u})}} \quad (42)$$

$$= \overline{e^{i\vec{q}\cdot\vec{u}}} \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}. \quad (43)$$

Nach [10] lässt sich dieser durch eine Reihenentwicklung zu

$$\overline{F(\vec{q})} = e^{\frac{1}{6}|\vec{q}|^2\overline{|\vec{u}|^2}} \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad (44)$$

vereinfachen. Der Debye-Waller-Faktor wird als

$$D = e^{\frac{1}{6}\overline{|\vec{u}|^2}} \quad (45)$$

definiert. Der modifizierte Strukturfaktor lässt sich nun als Funktion des Streuvektors und des Debye-Waller-Faktors schreiben

$$\overline{F(\vec{q}, D)} = e^{-D|\vec{q}|^2} \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}. \quad (46)$$

2.3 Materialsystem

Die Materialien der Schichtsysteme, deren Röntgenbeugungsdaten in dieser Arbeit untersucht werden, sollen im Folgenden näher betrachtet werden. Es wurden zwei Schichtsysteme untersucht. Zum einen Magnetit (Fe_3O_4) auf Strontiumtitanat (SrTiO_3) und zum anderen Nickeloxid (NiO) auf Magnesiumoxid (MgO).

2.3.1 Strontiumtitanat - SrTiO_3

Das Strontiumtitanat, welches im ersten Materialsystem als Substrat dient, kristallisiert in einer kubischen Einheitszelle des Perowskit-Typs mit einer Gitterkonstante von $a = 3,905 \text{ \AA}$. Im Zentrum der Zelle befindet sich ein Ti^{4+} -Kation, welches von sechs O^{2-} -Anionen umgeben ist. Die Eckplätze der Einheitszelle sind mit acht Sr^{2+} -Kationen bestückt. In Abbildung 7 ist die Einheitszelle von Strontiumtitanat dargestellt.

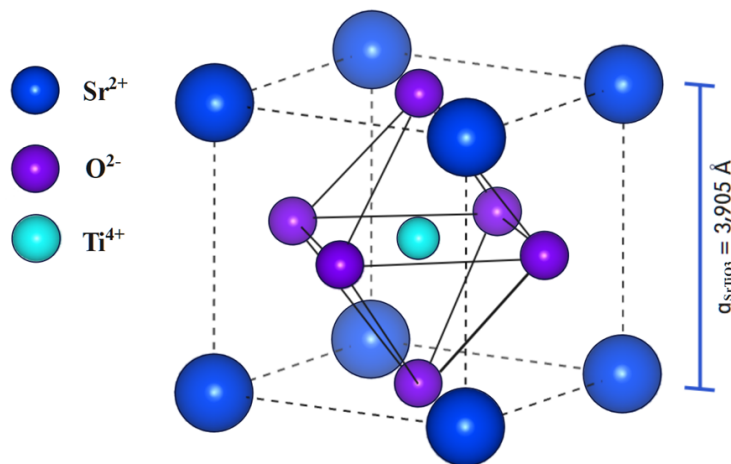


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Einheitszelle von Strontiumtitanat, entnommen aus [11]

Bei Verwendung von Strontiumtitanat-Substraten in (111)-Orientierung kommt es durch die alternierende Stapelung von Ti^{4+} und $[\text{SrO}_3]^{4-}$ Schichten zu einem Lagenabstand von $2,255 \text{ \AA}$, welcher aus dem Zusammenhang $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$ folgt.[12]

2.3.2 Magnetit - Fe_3O_4

Das Magnetit, welches im ersten Materialsystem als Schicht dient, kristallisiert in einer inversen Spinellstruktur mit einer Gitterkonstante von $a = 8,396 \text{ \AA}$. [13] Die O^{2-} -Ionen bilden ein (fcc)-Untergitter mit 32 Ionen pro Einheitszelle aus.

Dabei werden die Oktaederplätze zu einem Viertel von Fe^{3+} -Ionen und zu einem Viertel von $\text{Fe}^{2+/3+}$ -Ionen besetzt. Des Weiteren sind die Oktaederplätze zu einem Achtel mit Fe^{3+} -Ionen besetzt. In Abbildung 8 ist die Einheitszelle von Magnetit dargestellt.

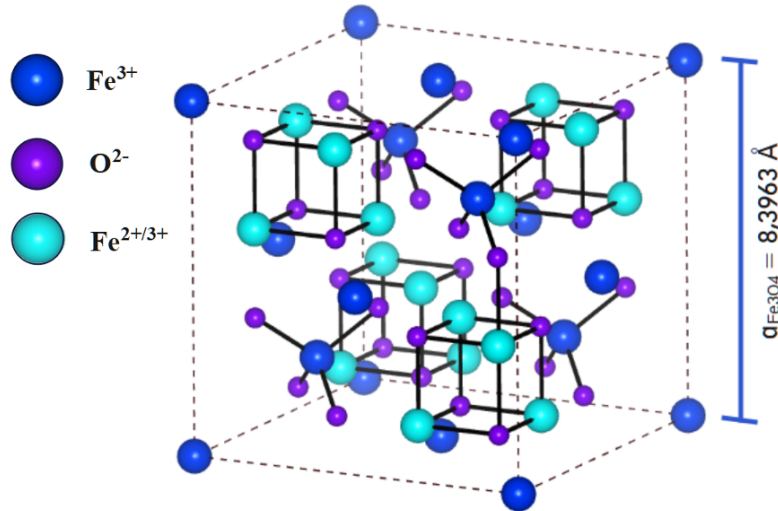


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Einheitszelle von Magnetit, entnommen aus [11]

Aus dem Zusammenhang $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$ folgt für den Lagenabstand der (111)-Netzebenen $d = 4,848 \text{ \AA}$.

2.3.3 Magnesiumoxid - MgO

Magnesiumoxid, welches im zweiten Materialsystem als Substrat dient, kristallisiert in der Steinsalzstruktur mit einer Gitterkonstante von $4,212 \text{ \AA}$. [14] Dabei bilden die Mg^{2+} - und die O^{2-} -Ionen jeweils kubisch flächenzentrierte (fcc)-Gitter. Diese sind jeweils um eine halbe Gitterkonstante gegeneinander verschoben. Der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden MgO-Teillagen entlang der [001]-Richtung entspricht daher $\frac{a}{2} = 2,106 \text{ \AA}$.

In Abbildung 9 ist die Einheitszelle von Magnesiumoxid dargestellt.

2.3.4 Nickeloxid - NiO

Nickeloxid, welches im zweiten Materialsystem als Schicht dient, kristallisiert kubisch flächenzentriert mit einer Gitterkonstante von $4,173 \text{ \AA}$. [16] Dabei bilden die Ni^{2+} -Ionen mit jeweils sechs O^{2-} -Ionen ein Gitter aus ecken- und kantenverknüpften Oktaedern. Der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden NiO-Teillagen entlang der [001]-Richtung entspricht daher $\frac{a}{2} \approx 2,087 \text{ \AA}$.

In Abbildung 10 ist die Einheitszelle von Nickeloxid dargestellt.

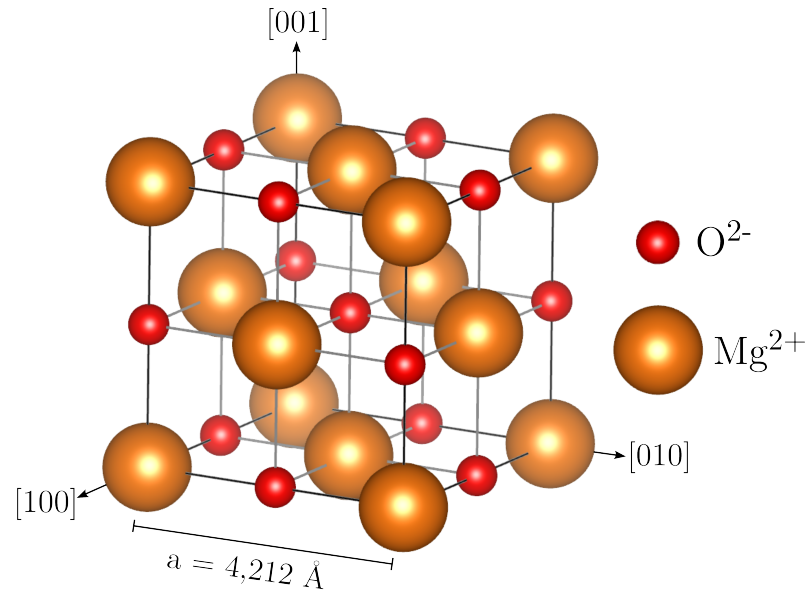


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Einheitszelle von MgO, entnommen aus [15]

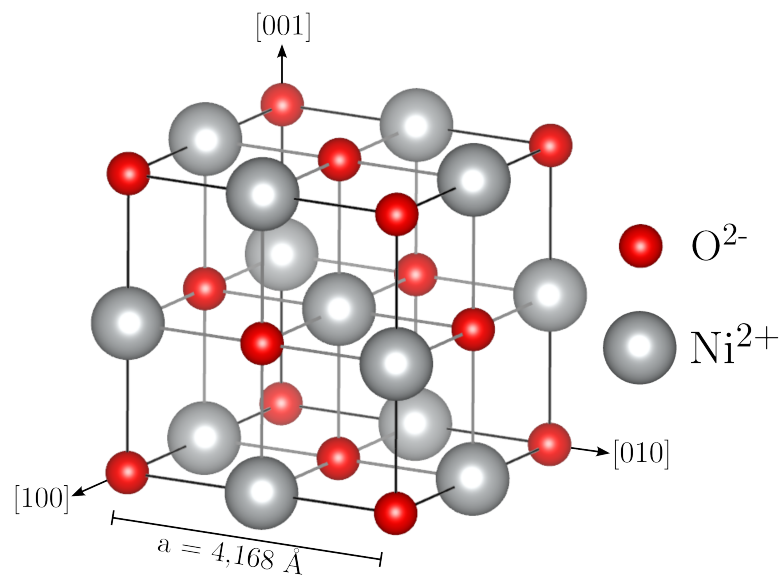


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Einheitszelle von NiO.

3 Differential Evolution (DE)

In diesem Kapitel wird der Algorithmus Differential Evolution, welcher in dieser Arbeit die Parameteranpassung durchführt, vorgestellt. Dieses Kapitel orientiert sich dabei an dem Buch Differential Evolution [2], in dem weitere Informationen für einen tieferen Einstieg in den Algorithmus gefunden werden können.

3.1 Grundidee

Eines der zentralen Probleme der numerischen Optimierung ist die Suche nach globalen Extrema nichtlinearer, mehrdimensionaler Funktionen, wie etwa bei der Parameterbestimmung, Modellanpassung oder Signalrekonstruktion. Dabei kommen klassische Gradientenmethoden oft an ihre Grenzen. Eine Lösung dieses Problems bietet die in den 1990er-Jahren von Rainer Storn und Kenneth Price entwickelte Differential Evolution (DE), welche sich durch ihr besonders einfaches, vektorbasiertes Suchprinzip auszeichnet. Dabei werden neue Kandidatenlösungen nicht durch zufällige Störungen oder Wahrscheinlichkeitsverteilungen erzeugt, sondern entstehen durch lineare Kombinationen von Differenzen bereits existierender Populationsvektoren. Dadurch liefert diese Entwicklung eine natürliche Richtungsinformation, ohne dass explizite Ableitungen der Zielfunktion notwendig sind. Konkret entstehen in jedem Evolutionsschritt durch diese Differenzbildung zwischen zufällig gewählten Individuen neue Mutantenvektoren. Anschließend folgt eine Rekombination, auch als Crossover bekannt, bei der die Komponenten der Mutanten- und Elternvektoren kombiniert werden, um neue Prüfvektoren, sogenannte Trial-Vectors, zu erhalten. Durch einen deterministischen Selektionsmechanismus wird sichergestellt, dass nur die jeweils bessere Lösung in die nächste Generation übernommen wird. Auf diese Weise entsteht eine gerichtete, aber stochastisch diversifizierte Suche, die nur sehr wenige Steuerparameter benötigt.

3.2 Mathematische Grundlagen

Um die Funktionsweise von Differential Evolution besser verstehen zu können, ist es notwendig, die zugrunde liegenden mathematischen Prozesse näher zu betrachten.

Allgemein ist DE ein Optimierungsalgorithmus zur Minimierung oder Maxi-

mierung einer reellen Zielfunktion

$$f(\vec{x}) : \mathbb{R}^D \rightarrow \mathbb{R}, \quad (47)$$

wobei $\vec{x} = (x_0, x_1, \dots, x_D)$ ein D -dimensionaler Parametervektor ist. Eine Population P_x wird aus diesen Parametervektoren zusammengestellt, welche im Vergleich mit anderen bereits als zielführend erkannt wurden

$$P_{x,g} = (\vec{x}_{i,g}), i = 0, 1, \dots, N_p - 1, g = 0, 1, \dots, g_{max} \quad (48)$$

$$\vec{x}_{i,g} = (x_{j,i,g}), j = 0, 1, \dots, D - 1. \quad (49)$$

Dabei ist g die Generation, in der sich der Vektor gerade befindet, i der Index, welcher die aktuelle Population angibt und j indiziert die Parameter innerhalb der Vektoren. Zudem ist N_p die Populationsgröße.

In den folgenden zwei Unterkapiteln werden Mutation und Crossover vorgestellt. Wie genau diese funktionieren, hängt von der verwendeten Suchstrategie ab. Zur Beschreibung dieser führten Storn und Price die Notation DE/x/y/z ein, bei der x die Auswahl der Basisvektoren, y die Anzahl an Differenzvektoren und z den Crossovertypen angeben.

3.3 Mutation

Nach der Initialisierung folgt der zentrale Mechanismus, die Differenzmutation. Bei dieser wird für jeden Vektor $\vec{x}_{i,g}$ der Population der aktuellen Generation g mit Populationsindex i ein Genaustausch mit einem Mutantenvektor $\vec{v}_{i,g}$ durchgeführt. Dieser Mutantenvektor wird zufällig aus drei verschiedenen Vektoren der aktuellen Population gewählt

$$\vec{v}_{i,g} = \vec{x}_{r_0,g} + F \cdot (\vec{x}_{r_1,g} - \vec{x}_{r_2,g}). \quad (50)$$

Hierbei ist $F \in (0, 1+)$ ein Skalierungsfaktor, der die Entwicklungsrate der Population bestimmt. Dieser ist, obwohl er keine Obergrenze hat, selten größer als eins. Zudem sind hier alle Indizes r_0 , r_1 und r_2 voneinander und von i verschieden. In Abbildung 11 ist die Konstruktion der Mutation im zweidimensionalen Parameterraum grafisch dargestellt.

Der hier beschriebene Algorithmus ist der klassische, welcher als de-rand-1-bin bezeichnet wird. Die Variante de-best-1-bin unterscheidet sich von der klassischen dadurch, dass statt eines zufälligen Index r_0 der Index des besten

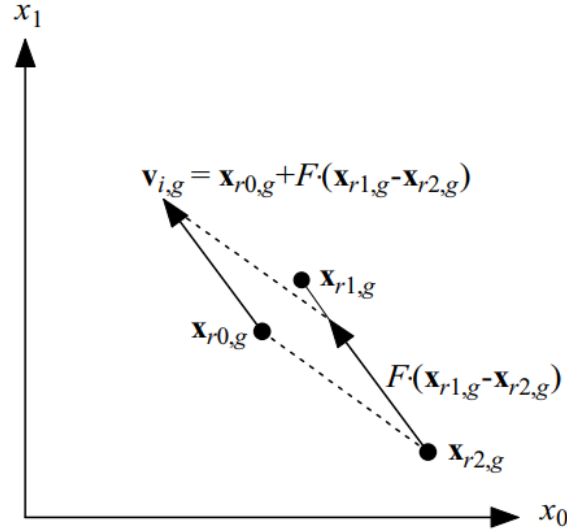


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Mutation im zweidimensionalen Parameterraum. Die gewichtete Differenz $F(\vec{x}_{r1,g} - \vec{x}_{r2,g})$ wird zum Basisvektor $\vec{x}_{i,g}$ addiert, um den Mutantenvektor $\vec{v}_{i,g}$ zu bilden. Entnommen aus [2].

Vektors x_{best} verwendet wird. Das führt zum Mutantenvektor

$$\vec{v}_{i,g} = \vec{x}_{best,g} + F \cdot (\vec{x}_{r1,g} - \vec{x}_{r2,g}). \quad (51)$$

Zudem gibt es noch die Variante de-rand-2-bin, bei der mehr als zwei Differenzen addiert werden. In diesem Fall gilt für den Mutantenvektor

$$\vec{v}_{i,g} = \vec{x}_{r0,g} + F \cdot (\vec{x}_{r1,g} - \vec{x}_{r2,g} + \vec{x}_{r3,g} - \vec{x}_{r4,g}). \quad (52)$$

Analog dazu verhält sich die Variante de-best-2-bin, die ebenfalls anstatt eines zufälligen Index r_0 die Indizes der besten zwei Vektoren verwendet, was zum Mutantenvektor

$$\vec{v}_{i,g} = \vec{x}_{best,g} + F \cdot (\vec{x}_{r1,g} - \vec{x}_{r2,g} + \vec{x}_{r3,g} - \vec{x}_{r4,g}) \quad (53)$$

führt. Die Methode de-currenttobest-1-bin verwendet für die Mutation einen Vektor zwischen dem aktuellen und einem zufällig gewählten, um mehr Informationen in die Findung des Minimums einzubringen.[17] Der Mutantenvektor ergibt sich zu

$$\vec{v}_{i,g} = \vec{x}_{i,g} + \lambda \cdot (\vec{x}_{best,g} - \vec{x}_{i,g}) + F \cdot (\vec{x}_{r2,g} - \vec{x}_{r3,g}). \quad (54)$$

Die Methode de-randtobest-1-bin verwendet analog dazu für die Mutation einen Vektor zwischen dem besten und einem zufällig gewählten. Der Mu-

tantenvektor ergibt sich hier zu

$$\vec{v}_{i,g} = \vec{x}_{r_1,g} + \lambda \cdot (\vec{x}_{best,g} - \vec{x}_{r_1,g}) + F \cdot (\vec{x}_{r_2,g} - \vec{x}_{r_3,g}). \quad (55)$$

In beiden Fällen stellt λ eine Möglichkeit dar, die Gierigkeit der Strategie durch starkes oder schwaches einbeziehen des besten Vektors zu variieren.

3.4 Crossover

Ergänzend zur differentiellen Mutation folgt ein einheitliches Crossover, welches auch als diskrete Rekombination bekannt ist. Dabei wird der Mutantenvektor $\vec{v}_{i,g}$ mit dem ursprünglichen Vektor $\vec{x}_{i,g}$ kombiniert, um einen Trialvektor $\vec{u}_{i,g}$ zu erzeugen. Dies geschieht nach dem binomialen Crossover (bin):

$$\vec{u}_{i,g} = u_{j,i,g} = \begin{cases} v_{j,i,g} & \text{falls } \text{rand}_j(0, 1) \leq Cr \text{ oder } j = j_{rand} \\ x_{j,i,g} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (56)$$

Dabei ist $Cr \in [0, 1]$ die Crossover-Rate, also die Wahrscheinlichkeit, dass die Mutantenkomponente übernommen wird, und j_{rand} ein zufälliger Index, der garantiert, dass mindestens eine Komponente aus $\vec{v}_{i,g}$ übernommen wird. In Abbildung 12 ist ein beispielhaftes Crossover dargestellt.

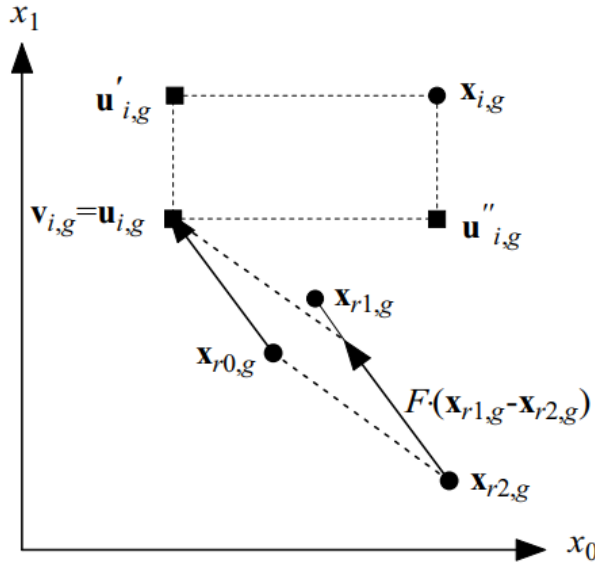


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Crossovers zwischen $\vec{x}_{i,g}$ und $\vec{v}_{i,g}$ im zweidimensionalen Parameterraum. Dadurch entstehen verschiedene mögliche Prüfvektoren, wie zum Beispiel $\vec{u}'_{i,g}$ und $\vec{u}''_{i,g}$. Entnommen aus [2].

Der exponentielle Crossover (exp) unterscheidet sich vom binomialen dadurch, dass ein zusammenhängender Block von Komponenten aus dem Mutanten entnommen wird. Dabei wird der Startindex j_0 zufällig gewählt. Anschließend wird $u_{j_0} = v_{j_0}$ gesetzt, bevor der Prozess zyklisch fortgesetzt wird. Dies wird wiederholt, solange $\text{rand}_j(0, 1) > Cr$ oder $L = n$ ist. Dabei beschreibt L die Blocklänge.

3.5 Selection

Als letztes wird entschieden, ob der Trial-Vektor $\vec{u}_{i,g}$ das Elternindividuum $\vec{x}_{i,g}$ ersetzt. Ist der Wert der Zielfunktion des Trial-Vektors kleiner oder gleich dem seines Elternindividuums, so ersetzt er diesen in der nächsten Generation. Andernfalls behält er seinen Platz in der Population für mindestens eine weitere Generation

$$\vec{x}_{i,g+1} = \begin{cases} \vec{u}_{i,g} & \text{wenn } f(\vec{u}_{i,g}) \leq f(\vec{x}_{i,g}) \\ \vec{x}_{i,g} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (57)$$

Sobald die neue Population installiert ist, werden Mutation, Rekombination und Selektion so lange wiederholt, bis das Optimum gefunden ist oder ein vorher festgelegtes Abbruchkriterium, beispielsweise ein voreingestelltes g_{max} , erfüllt ist.

4 Implementierung in Python

Zur Untersuchung und Anpassung der Beugungsmessungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Pythonprogramm entwickelt, in dem Differential Evolution zur Bestimmung der Modellparameter implementiert wurde. Der Algorithmus basiert auf dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Prinzip. Er wurde über das Modul `scipy.optimize.differential_evolution` realisiert. Ziel des Programms ist die Minimierung der Abweichung zwischen der gemessenen Röntgenintensität und der simulierten Modellintensität. Dabei ist das Programm in der Lage, für ein vorgegebenes Modell die vom Streuvektor abhängige, theoretisch gebeugte Intensität zu berechnen. Dafür werden die Modellparameter durch Differential Evolution so variiert, dass die größtmögliche Übereinstimmung zwischen theoretisch berechneter und experimentell gemessener Intensität erreicht wird.

4.1 Realisierung und Beschreibung des Modells

Zur Simulation der gemessenen Beugungsintensität wird die Probe als eindimensionales Schichtsystem entlang der Oberflächennormalen modelliert. Im Programm wird ausschließlich die spekulare Beugungsbedingung betrachtet, sodass nur Beiträge entlang der $(0, 0)$ -Stange berücksichtigt werden. Laterale Inhomogenitäten der Probe werden dabei nicht beschrieben. Die betrachtete Säule besteht dabei aus einer endlichen Anzahl $n = 1, \dots, N$ von Schichten, wobei die erste Schicht das Substrat bildet und die darüberliegenden Lagen die gewachsene Schicht beschreiben. Zudem wird vereinfachend angenommen, dass die Rauheit der ursprünglichen Substratoberfläche und die Rauheit der Schichtunterseite identisch sind.

Die Berechnung der Amplitude erfolgt durch

$$A(\vec{q}) = A_0(A_{Bulk} + A_{Layer}), \quad (58)$$

wobei A_{Bulk} den am Substrat gebeugten Anteil der Welle und A_{Layer} den Anteil, der an den Adsorbatschichten gebeugt wird, beschreibt. Die einlaufende Welle A_0 wird in diesem Programm als Bezugspunkt auf eins gesetzt, um alle gebeugten Wellen relativ zu dieser beschreiben zu können. Für die beiden Anteile ergibt sich

$$A_{Bulk} = \frac{F_{Sub}}{1 - \beta \cdot e^{-i\vec{q} \cdot d_{Sub}}} \cdot e^{-\left(\frac{\sigma_-}{d_{Sub}}\right)^2 \cdot (1 - \cos(\vec{q} \cdot d_{Sub}))} \quad (59)$$

und

$$A_{\text{Layer}} = \Theta \cdot F_{\text{Lay}} \left(\frac{e^{-\left(\frac{\sigma_-}{d_{\text{Lay}}}\right)^2 (1 - \cos(\vec{q}d_{\text{Lay}}))} - e^{i\vec{q}d_{\text{Lay}}N} e^{-\left(\frac{\sigma_+}{d_{\text{Lay}}}\right)^2 (1 - \cos(\vec{q}d_{\text{Lay}}))}}{1 - e^{i\vec{q}d_{\text{Lay}}}} \right) \cdot e^{i\vec{q}d_{\text{Int}}} \cdot e^{-D\vec{q}^2} \quad (60)$$

Dies bedeutet für die Intensität

$$I(\vec{q}) = \alpha \cdot |A(\vec{q})|^2. \quad (61)$$

Die Parameter dieser Formel werden im folgenden hinsichtlich ihrer Umsetzung im Modellsystem erläutert. Die im Programm verwendeten Variablen stehen in Klammern.

- N gibt die Lagenanzahl einer Schicht an (N).
- \vec{q} ist der Streuvektor, der dem Programm aus der CSV-Datei, in der auch die gemessenen Intensitäten stehen, übergeben wird (q).
- d_{Sub} gibt den Lagenabstand des Substrats in Å an ($d_{\text{Substrate}}$).
- d_{Lay} gibt den Lagenabstand der Schicht in Å an (d_{Layer}).
- d_{int} gibt die Länge des Interfaces in Å an, also den Abstand zwischen der Schicht und dem Substrat ($d_{\text{interface}}$).
- F_{Sub} ist der streuvektorabhängige Strukturfaktor des Substratmaterials. Er wird vor der Simulation für das Material gewählt und nicht angepasst. In einer weiteren Version des Programms wird er der Einfachheit halber auf eins gesetzt ($F_{\text{Substrate}}$).
- F_{Lay} ist der streuvektorabhängige Strukturfaktor des Schichtmaterials. Er wird vor der Simulation für das Material gewählt und nicht angepasst. In einer weiteren Version des Programms wird er der Einfachheit halber auf eins gesetzt (F_{Layer}).
- σ_+ und σ_- sind die Rauheiten der Schichtoberseite und der Schichtunterseite (σ_{plus} und σ_{minus}).
- D ist der Debye-Waller-Faktor, wie in Kapitel 2.2.8 beschrieben (D).
- β ist der geometrische Dämpfungsfaktor des Substratterms und legt fest, wie stark der Beitrag tieferer Lagen gegenüber der jeweils darüberliegenden Lage gewichtet wird.

- Θ ist der universelle Strukturfaktor, der benutzt wird, wenn kein expliziter Strukturfaktor verwendet wird (Theta).
- α ist der Faktor, um die Gesamtintensität skalieren zu können.

Dabei ist erwähnenswert, dass zur Simulation von selbst generierten, also perfekten, theoretischen Daten, die Variablen Θ und α nicht berücksichtigt wurden.

4.2 Verwendete Strukturfaktoren

Die im Programm verwendeten Strukturfaktoren für Schicht und Substrat der beiden Systeme werden im Folgenden kurz vorgestellt. Im System Nickeloxid auf Magnesiumoxid wurde der Strukturfaktor für Nickeloxid durch

$$F_{Layer}^{NiO}(\vec{q}) = f_{Ni^{2+}}(\vec{q}) + f_{O^{2-}}(\vec{q}) \quad (62)$$

und der für Magnesiumoxid durch

$$F_{Sub}^{MgO}(\vec{q}) = f_{Mg^{2+}}(\vec{q}) + f_{O^{2-}}(\vec{q}) \quad (63)$$

beschrieben. Des Weiteren wurde im System Magnetit auf Strontiumtitanat der Strukturfaktor für Magnetit durch

$$F_{sub}^{SrTiO_3}(\vec{q}) = (f_{Sr^{2+}}(\vec{q}) + 3 f_{O^{2-}}(\vec{q})) - f_{Ti^{4+}}(\vec{q}) \quad (64)$$

und der für Magnesiumoxid durch

$$\begin{aligned} F_{layer}^{Fe_3O_4}(\vec{q}) = & 16 f_{O^{2-}}(\vec{q}) + (6 f_{Fe^{2+}}(\vec{q}) + 6 f_{Fe^{3+}}(\vec{q})) e^{i(\vec{q}) d_{sub}/4} \\ & + 16 f_{O^{2-}}(\vec{q}) e^{i(\vec{q}) d_{sub}/2} + 4 f_{Fe^{3+}}(\vec{q}) e^{i(\vec{q}) 5d_{sub}/8} \\ & + (2 f_{Fe^{2+}}(\vec{q}) + 2 f_{Fe^{3+}}(\vec{q})) e^{i(\vec{q}) 3d_{sub}/4} + 4 f_{Fe^{3+}}(\vec{q}) e^{i(\vec{q}) 7d_{sub}/8} \end{aligned} \quad (65)$$

beschrieben.

4.3 Fehlerfunktion

Um den Gütegrad der Simulation bestimmen zu können, ist eine Fehlerfunktion notwendig, die die simulierte Intensität mit der gemessenen vergleicht. Dabei sind nach [18] und [19] folgende Eigenschaften für eine solche Funktion zielführend:

- Das globale Minimum sollte möglichst tief und gleichzeitig wesentlich tiefer als die lokalen Minima sein, da es sonst sehr unwahrscheinlich ist, das globale Minimum zu finden.
- Die Fehlerfunktion sollte effizient implementiert und einfach zu berechnen sein, da sie im Programmablauf in jedem Schritt berechnet wird.
- Die Fehlerfunktion sollte empfindlicher für relative Abweichungen als für absolute sein, da sich die Messdaten der Röntgenstrukturanalyse oft über mehrere Größenordnungen erstrecken.
- Des Weiteren sollten einzelne stark abweichende Punkte sowie Rauschen nur einen geringen Einfluss auf die Fehlerfunktion haben.

In diesem Programm ist die Fehlerfunktion

$$E = \sum_{k=1}^N [\log(I_{\text{exp}}(q_k)) - \log(I_{\text{sim}}(q_k))]^2 \quad (66)$$

implementiert. Hier beschreibt I_{exp} die gemessene Intensität, I_{sim} die simulierte Intensität und N die Anzahl der Messpunkte. Die hier verwendete Fehlerfunktion ist eine Variante des Least-Square-Fehlers, allerdings im logarithmierten Raum. Aufgrund dessen ist die Funktion auf relative Abweichungen empfindlicher als auf absolute.

5 Validierung des Algorithmus an theoretischen Daten

Bevor der DE-Algorithmus auf experimentelle Beugungsmessungen angewendet wird, ist eine Validierung an theoretisch erzeugten Datensätzen notwendig. Bei Verwendung von theoretischen Daten sind sämtliche Modellparameter bekannt, sodass eine eindeutige Bewertung der Rekonstruktionsgüte möglich ist. Des Weiteren kann überprüft werden, inwieweit der Algorithmus in der Lage ist, vorgegebene Parameterwerte zuverlässig und reproduzierbar zu rekonstruieren. Die theoretischen Intensitätsverteilungen werden mit demselben physikalischen Modell berechnet, welches in der späteren Auswertung auch für experimentelle Daten verwendet wird. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass Abweichungen zwischen simulierten und rekonstruierten Parametern auf Modellinkonsistenzen zurückzuführen sind. Ziel dieses Kapitels ist es daher, die Leistungsfähigkeit des Optimierungsverfahrens unter idealisierten Bedingungen zu untersuchen und grundlegende Aussagen über Konvergenzverhalten, Stabilität und Genauigkeit des Algorithmus zu treffen.

5.1 Untersuchung ausgewählter Materialsysteme

Die Validierung des Algorithmus erfolgt exemplarisch an zwei unterschiedlichen Materialsystemen, die sich sowohl in ihrer kristallographischen Struktur als auch in ihren strukturellen Parametern unterscheiden. Betrachtet werden zum einen Magnetit auf Strontiumtitanat(111) und zum anderen Nickeloxid auf Magnesiumoxid(001).

Für beide Systeme werden zunächst theoretische Beugungsintensitäten auf Basis vorgegebener, physikalisch sinnvoller Modellparameter berechnet. Anschließend wird der DE-Algorithmus unter identischen Randbedingungen auf diese Datensätze angewendet, wobei ausschließlich die simulierten Intensitäten als Daten verwendet werden. Die Qualität der Optimierung wird primär anhand der Abweichung zwischen den rekonstruierten und den vorgegebenen Parameterwerten bewertet. Der Wert der Fehlerfunktion dient dabei lediglich ergänzend zur Beurteilung der Konvergenz und des Optimierungsverlaufs.

Zur Bewertung der Ergebnisse ist zwischen theoretischen und experimentellen Datensätzen zu unterscheiden. Bei theoretisch erzeugten Daten sind die Modellparameter bekannt, sodass die Qualität der Rekonstruktion direkt über die Abweichung zwischen rekonstruierten und vorgegebenen Parameterwerten

beurteilt werden kann. Hierfür wird die relative Abweichung

$$\Delta p_i = \frac{p_i^{\text{fit}} - p_i^{\text{theo}}}{p_i^{\text{theo}}} \quad (67)$$

verwendet.

Der Wert der Fehlerfunktion wird in diesem Fall lediglich ergänzend zur Beurteilung der Konvergenz des DE-Algorithmus und zum Vergleich unterschiedlicher Optimierungsstrategien verwendet. Aus einem geringen Fehlerfunktionswert allein folgt in diesem Fall kein eindeutiger Nachweis für die korrekte Rekonstruktion einzelner Modellparameter, da insbesondere bei Beugungsproblemen mehrere Parametersätze zu ähnlich guten Intensitätsverläufen führen können[18]. In Abbildung 13 und 14 ist die Anwendung von DE auf theoretische Daten beider Materialsysteme dargestellt. Dabei passt sich der Fit optisch sehr gut an die simulierten Daten an.

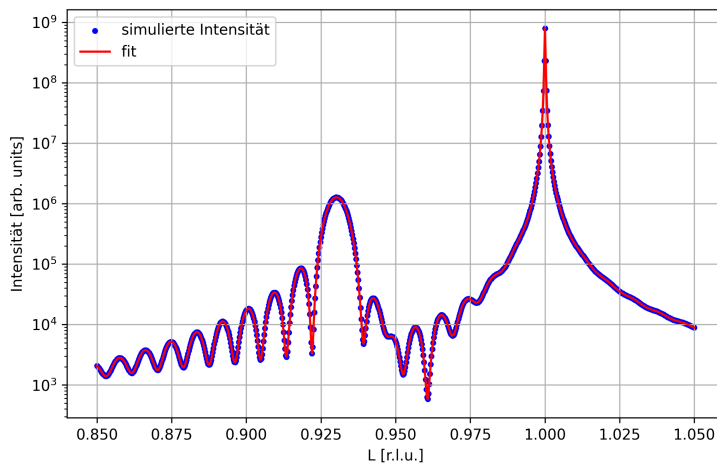


Abbildung 13: Theoretisch berechnete Werte für Magnetit auf Strontiumtitanat in blau sowie die DE-Anpassung mit Strategie rand1bin in rot.

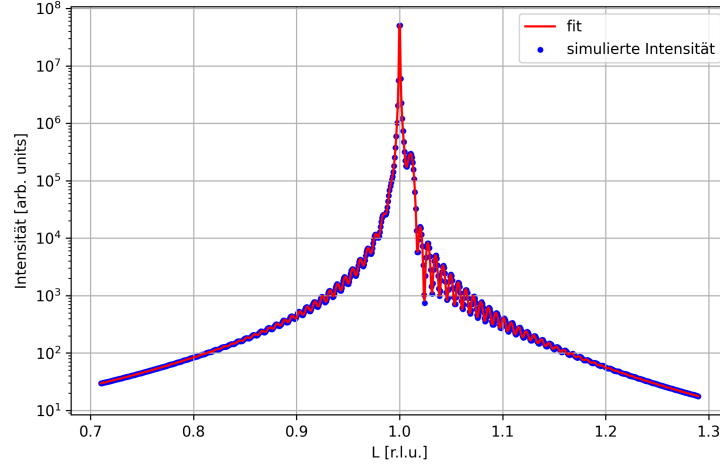


Abbildung 14: Theoretisch berechnete Werte für Nickeloxid auf Magnesiumoxid in blau sowie die DE-Anpassung mit Strategie rand1bin in rot.

5.2 Vergleich der DE-Strategien

Im Folgenden werden nun die in Kapitel 3 näher beschriebenen DE-Strategien rand1bin, rand2bin, best1bin, best2bin, randtobest1bin, currenttobest1bin, rand1exp und best1exp für Magnetit auf Strontiumtitanat sowie Nickeloxid auf Magnesiumoxid verglichen. Dabei wurden für das theoretische Modell die in Tabelle 1 dargestellten Werte und die in eckigen Klammern dargestellten Grenzen benutzt.

Parameter	Magnetit/SrTiO ₃ [Grenzen]	NiO/MgO [Grenzen]
N	54 [10, 80]	138 [60, 80]
β	0.999 [0.99, 0.9999]	0.9999 [0.99, 0.99999]
d_{sub} [Å]	2.255 [1.5, 3]	2.104 [1.5, 2.5]
d_{lay} [Å]	4.846 [4.5, 5.5]	2.077 [1.5, 2.5]
σ_-	2.2 [0, 5]	1.4 [0, 5]
σ_+	7.8 [0, 20]	5.0 [0, 15]
D	0.005 [0, 0.05]	0.005 [0, 0.05]

Tabelle 1: Parameter und Grenzen in eckigen Klammern für die beiden untersuchten Systeme

Zudem wurden für DE die Parameter wie folgt eingestellt: popsize = 15, mutation = 0.7, recombination = 0.8, maxiter = 500.

Die mittlere absolute relative Abweichung der rekonstruierten Modellparameter ist in Tabelle 2 für beide betrachteten Materialsysteme zusammengefasst. Dabei wurde zunächst die relative Abweichung gebildet, bevor der Betrag genommen und über alle Datenpunkte gemittelt wurde. Zwar unterscheidet sich

Suchstrategie	Magnetit/SrTiO ₃ [%]	NiO/MgO [%]
rand1bin	0.04	0.06
rand2bin	7.49	1.59
randtobest1bin	1.32	1.17
best1bin	2.26	3.61
best2bin	6.32	2.12
currenttobest1bin	1.02	3.18
rand1exp	1.58	2.73
best1exp	3.74	2.93

Tabelle 2: Mittlere absolute relative Abweichung der rekonstruierten Modellparameter für verschiedene DE-Strategien. Angegeben sind Mittelwerte über ausgewählte Strukturparameter.

die exakte Rangfolge der Suchstrategien zwischen den beiden Materialsystemen, jedoch zeigt sich für beide Systeme eine klare Trennung zwischen einer optimalen Strategie (rand1bin) und einer Gruppe von Strategien mit deutlich größeren mittleren Abweichungen. Da die Strategie rand1bin bei beiden Systemen als die mit Abstand beste heraussticht, wird diese im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet. Zudem fällt auf, dass die Komplexität der Probe keinen wesentlichen Einfluss auf die Güte, insbesondere bei der Suchstrategie rand1bin, hat. Des Weiteren ist auffällig, dass die Parameter d_{sub} , d_{lay} sowie die Rauheitsparameter σ_- und σ_+ für nahezu alle untersuchten Suchstrategien sehr ähnliche relative Abweichungen aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass die Rekonstruktion dieser Parameter weniger durch die Wahl der Suchstrategie als durch die Struktur des zugrunde liegenden Modells bestimmt wird.

Für den Nutzen in dieser Arbeit ist die Rekonstruktion der Parameter von deutlich größerer Bedeutung als der Wert der Fehlerfunktion. Im Folgenden werden die in Kapitel Differential Evolution beschriebenen Suchstrategien bezüglich ihrer Güte des Fits (engl. goodness of fit[gof]) pro Iterationsschritt untersucht. Dazu sind in Abbildung 15 und 16 jeweils die gof pro Iterationsschritt für alle untersuchten Suchstrategien dargestellt. Die DE-Parameter wurden im Vergleich zum vorherigen Versuch nicht verändert.

In Abbildung 15 fällt auf, dass die gof der Strategien best1bin, best1exp und randtobest1bin deutlich schneller steigt als die der anderen untersuchten Strategien. Trotz dieser guten gof die 14 bis 18 Größenordnungen besser ist, sind die mittleren relativen Abweichungen der Modellparameter (vgl. Tab. 2) im Vergleich nur durchschnittlich. Abbildung 16 verhält sich dazu fast identisch, nur dass hier die gof der Strategie rand1exp ebenfalls deutlich schneller steigt. Hier fällt beim Vergleich mit Tabelle 2 auf, dass die vier Suchstrategien mit der auffällig guten gof die schlechtesten mittleren relativen Abweichungen der

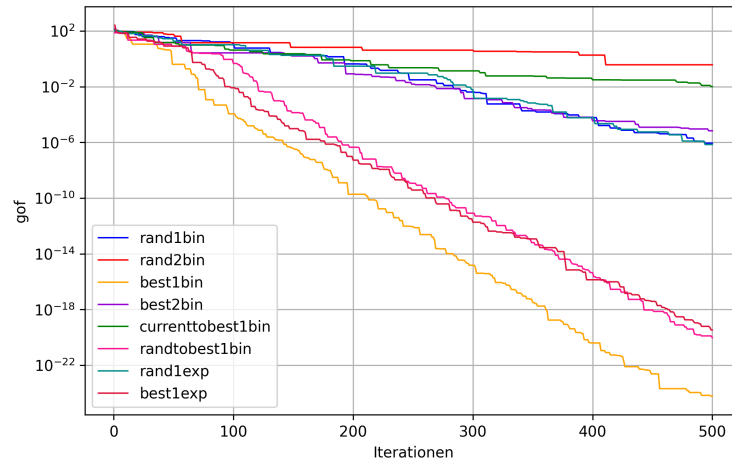


Abbildung 15: Goodness of fit (gof) für alle acht im Kapitel Differential Evolution eingeführten Suchstrategien für Magnetit auf Strontiumtitanat aufgetragen gegen die Anzahl Iterationsschritte.

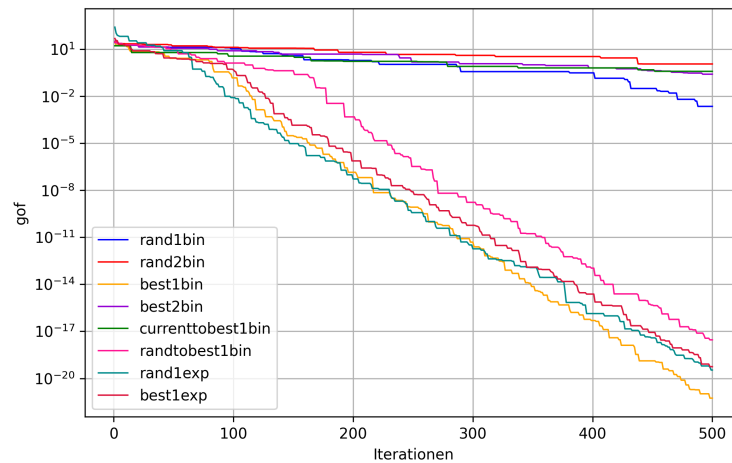


Abbildung 16: Goodness of fit (gof) für alle acht im Kapitel Differential Evolution eingeführten Suchstrategien für Nickeloxid auf Magnesiumoxid aufgetragen gegen die Anzahl Iterationsschritte.

Modellparameter aufweisen. Aufgrund dessen lässt sich die gof , vor allem im Bereich $gof < 1$, nicht in Relation zur Güte der rekonstruierten Modellparameter setzen.

5.3 Einfluss von Rauschen

Da reale Messdaten oft verrauscht sind, ist es notwendig, den Algorithmus auf sein Verhalten gegenüber verrauschten Daten zu testen. In diesem Unterkapitel wird der Einfluss von Rauschen in verschiedenen Stärken auf die gof und die rekonstruierten Modellparameter untersucht. Dazu wird hier ausschließlich das theoretische Modell von Magnetit auf Strontiumtitanat verwendet. Das Rauschen wird hier als additive, normalverteilte Störung im logarithmischen Intensitätsraum durch Gleichung 68 modelliert.

$$\log_{10} I_{rausch} = \log_{10} I_{theo} + \mathcal{N}(0, \sigma_{\log}^2) \quad (68)$$

Dabei beschreibt I_{theo} die aus den theoretischen Daten berechnete Intensität und $\mathcal{N}(0, \sigma_{\log}^2)$ eine Gaußverteilung mit Mittelwert null und Varianz σ_{\log}^2 , was einer multiplikativen Streuung der Intensität im linearen Raum entspricht. In Abbildung 17 ist die gof gegen die Rauschstärke σ_{\log} dargestellt. Die Diffraktogramme für die verschiedenen Rauschintensitäten sind im Anhang in Abbildung 24 dargestellt. Der Parameter σ_{\log} entspricht einer relativen Intensitätsschwankung von etwa 25% und stellt somit ein konservatives Rauschlevel dar, um die Robustheit von DE gegenüber stark verrauschten Daten zu untersuchen. In Abbildung 17 fällt auf, dass die Abweichung zwischen Modell-

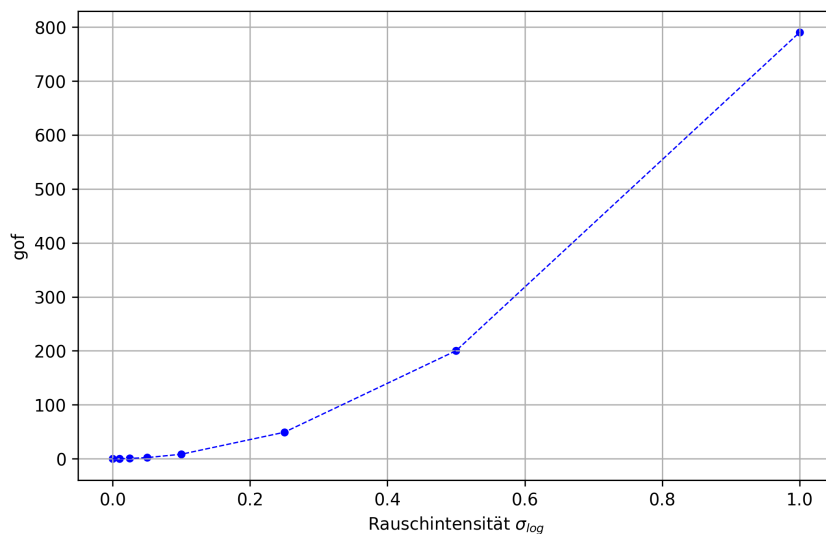


Abbildung 17: Goodness of fit (gof) für verschiedene Rauschstärken σ_{\log} .

und Rauschdaten mit zunehmender Rauschstärke monoton ansteigt. Für kleine σ_{log} bleibt die Fitqualität nahezu unverändert, während oberhalb eines kritischen Rauschlevels ein stark nichtlinearer Anstieg der gof beobachtet wird. Der nichtlineare Anstieg der gof bei größeren Rauschintensitäten weist darauf hin, dass ab einer bestimmten Rauschstärke ($\sigma_{log} > 0.1$) die Zielfunktion zunehmend von statistischen Fluktuationen dominiert wird. Dabei verliert DE an Effektivität, da das globale Minimum der Fehlerfunktion nicht mehr eindeutig identifizierbar ist. Allerdings ist eine Intensitätsschwankung von mehr als 25% unter realen Messbedingungen unrealistisch, sodass DE bei Betrachtung der Fehlerfunktion gut mit leicht verrauschten Daten umgehen kann.

Des Weiteren ist die Abweichung der rekonstruierten Parameter ausschlaggebend für die Robustheit von DE unter verrauschten Bedingungen. Dafür wurden für die jeweiligen Rauschstärken sämtliche Parameter auf deren Abweichung untersucht. Dabei wurde das Programm für jede Rauschstufe mehrfach ausgeführt. Aus diesen Daten wurde für jeden Parameter die mittlere absolute relative Abweichung (engl. mean absolute relative deviation[MARD]) berechnet. Diese ist in Abbildung 18 gegen die Rauschstärke aufgetragen.

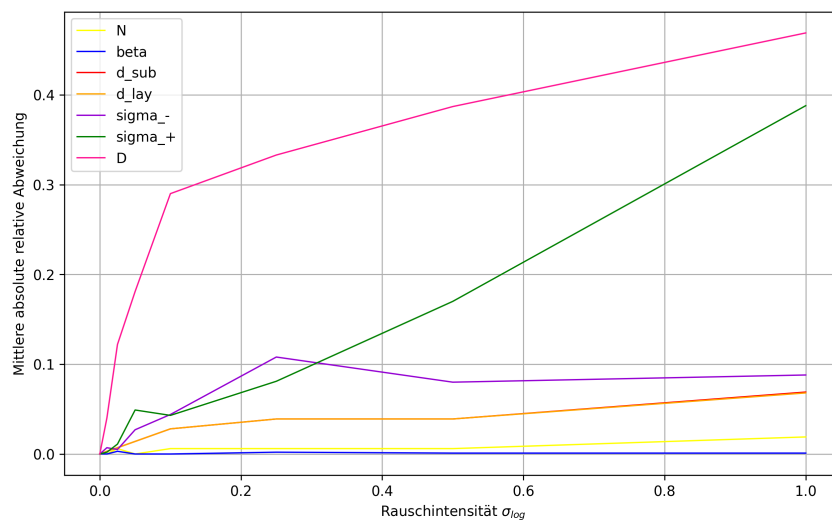


Abbildung 18: Mittlere absolute relative Abweichung(MARD) der Fitparameter bei verschiedenen Rauschstärken σ_{log} .

In Abbildung 18 ist zu erkennen, dass die Parameter N und β über den gesamten untersuchten Rauschbereich eine nahezu konstante und sehr geringe relative Abweichung zeigen. Dies weist in dieser Auswertung auf eine hohe Robustheit und gute Identifizierbarkeit dieser Parameter hin. Die Abstände d_{sub} und d_{lay} bleiben auch bei zunehmender Rauschintensität vergleichsweise stabil. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sie maßgeblich die Lage der Peakpositionen in der Beugungskurve bestimmen. Diese Peakpositionen bleiben im

Vergleich zu schwächeren Intensitäten und feineren Strukturmerkmalen auch bei verrauschten Daten häufig noch zuverlässig detektierbar. Die Rauheitsparameter σ_- und σ_+ reagieren hingegen besonders stark auf Rauschen, da sie primär die Intensitätsdämpfung bei großen Streuvektoren beschreiben. In diesen Bereichen ist das Signal sehr schwach, wodurch das relative Rauschen dominant wird. Infolge dessen können die Rauheiten bei zunehmender Rauschstärke nicht mehr zuverlässig aus den Daten bestimmt werden, was sich in einer stark wachsenden relativen Abweichung äußert.

Der Debye-Waller-Faktor zeigt die größte Instabilität aller untersuchten Parameter. Dies ist darauf zurückzuführen, dass er bei großen Streuvektoren primär Bereiche mit sehr geringer Intensität beeinflusst und zudem stark mit den Rauheitsparametern korreliert. Dabei dominiert das statistische Rauschen, sodass der Debye-Waller-Faktor aus den Daten nicht mehr eindeutig bestimmt werden kann.

Die Analyse der Fitparameter unter dem Einfluss von Rauschen zeigt, dass eine gleichzeitige freie Anpassung von Debye-Waller- und Rauheitsparametern bei stark verrauschten Daten zu nicht eindeutigen Lösungen führt. Allerdings verhalten sich die Parameter, welche in der Analyse von XRD-Daten von größerer Relevanz sind (N , d_{sub} und d_{lay}), unter extrem starkem Rauschen nahezu konstant und liefern brauchbare Ergebnisse. Aufgrund dessen ist DE in diesem Fall sehr gut zur Analyse von XRD-Daten unter realen Bedingungen geeignet. Im Folgenden Kapitel wird die Wirkung des Algorithmus auf reale Messdaten untersucht.

6 Reale Messdaten

Nachdem die Optimierungsstrategie an simulierten Datensätzen verifiziert wurde, wird diese im Folgenden auf reale Messdaten angewendet. Ziel ist es, zu untersuchen, inwieweit die zuvor identifizierten Robustheits- und Stabilitätseigenschaften auch unter experimentellen Bedingungen erfüllt sind. Zudem werden die untersuchten Parameter um d_{int} , Θ und α erweitert.

6.1 Magnetit auf Strontiumtitanat

Der Datensatz, welcher vom P08 am DESY stammt, zeigt die Resultate der XRD-Messung von Magnetit auf Strontiumtitanat(111) und erstreckt sich über etwa fünf Größenordnungen in der Intensität. Für die Auswertung wurde DE mit folgenden Parametereinstellungen verwendet: rand1bin, popsize = 20, mutation = 0.7, recombination = 0.8 und maxiter = 1000. In Abbildung 19 ist die Anwendung von DE auf den realen Messdatensatz von Magnetit auf Strontiumtitanat dargestellt. Die Intensität der realen Messdaten ist in blau und die simulierte Intensität in rot, jeweils logarithmisch, dargestellt. Optisch ist zu erkennen, dass die simulierte Intensität vor allem im Bereich der Laue-Oszillationen von der gemessenen abweicht. Sowohl der Substratpeak als auch der Schichtpeak stimmen mit der experimentellen Intensität sehr gut überein.

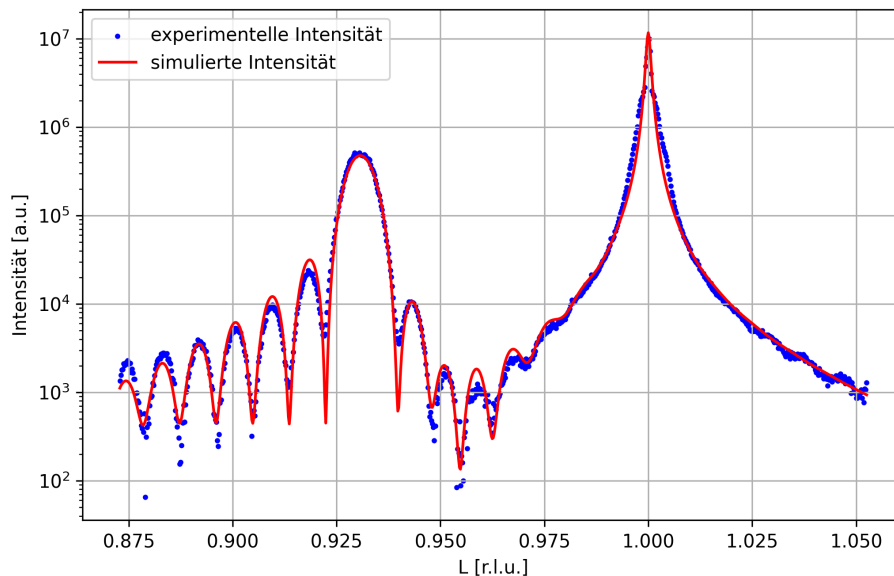


Abbildung 19: Intensität des $\text{SrTiO}_3(111)$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4(222)$ Peaks gegen L aufgetragen in blau, sowie die durch DE gefittete Intensität in rot.

In Tabelle 3 sind die Werte der Parameter der simulierten Intensität dargestellt. Die Simulationsgrenzen der Parameter sind in eckigen Klammern dargestellt. Die Fehlerfunktion lieferte nach 402 Iterationen einen Wert von 17,81296.

Parameter	Fe ₃ O ₄ /SrTiO ₃ [Grenzen]
N	53 [10, 80]
β	0.9962 [0.99, 0.9999]
d_{sub} [Å]	2.2431 [1.5, 3]
d_{lay} [Å]	4.8179 [4.0, 5.5]
d_{int} [Å]	2.7079 [2.5, 3.5]
σ_-	4.2913 [0.0, 5.0]
σ_+	10.2151 [0, 20]
D	0.0371 [0, 0.05]
Θ	0.4641 [0.001, 1000]
α	0.1830 [0, 1]

Tabelle 3: Werte der Parameter der simulierten Intensität mit Simulationsgrenzen in eckigen Klammern für Magnetit auf Strontiumtitanat.

Der Lagenabstand des Substrats weicht um 0,53% von dem erwarteten Wert ab (vgl. 2.3.1) und entspricht damit den Erwartungen. Der Lagenabstand der Schicht zeigt eine minimale größere Abweichung von 0,62% vom erwarteten Wert (vgl. 2.3.2). Aus dem Lagenabstand der Schicht und der Anzahl an Lagen folgt eine Schichtdicke von 25,7 nm, die sehr nah an der erwarteten Schichtdicke von 26 nm liegt. Die Rauheitsparameter liegen relativ mittig innerhalb der vorgegebenen Grenzen. Zudem ist der Verlauf der simulierten Intensität im Bereich der Laue-Oszillationen sehr nah an dem Verlauf der experimentellen Intensität, sodass von einer ausreichenden Güte dieser Fitparameter ausgegangen werden kann. Des Weiteren liegen die Fitparameter θ und α nah an deren unterer Grenze, was ebenfalls auf eine gute Fitqualität hindeutet. Die Ergebnisse bestätigen, dass die Optimierungsstrategie in diesem Fall robuste Strukturparameter liefert.

6.2 Nickeloxid auf Magnesiumoxid

Der Datensatz, welcher vom BM25 am ESRF stammt, zeigt Messdaten von NiO auf MgO(001) und erstreckt sich über etwa sechs Größenordnungen in der Intensität. Für die Auswertung wurde DE mit folgenden Parametereinstellungen verwendet: rand1bin, popsize = 20, mutation = 0.7, recombination = 0.8 und maxiter = 1000. In Abbildung 20 ist die Anwendung von DE auf den realen Messdatensatz von Nickeloxid auf Magnesiumoxid dargestellt. Die Intensität der realen Messdaten ist in blau und die simulierte Intensität in rot,

jeweils logarithmisch, dargestellt. Optisch ist zu erkennen, dass die simulierte Intensität vor allem im Bereich der Laue-Oszillationen zum Teil recht stark von der gemessenen abweicht. Sowohl der Substratpeak als auch der Schichtpeak stimmen mit der experimentellen Intensität in der Position sehr gut überein, jedoch nicht in der Höhe der Intensität.

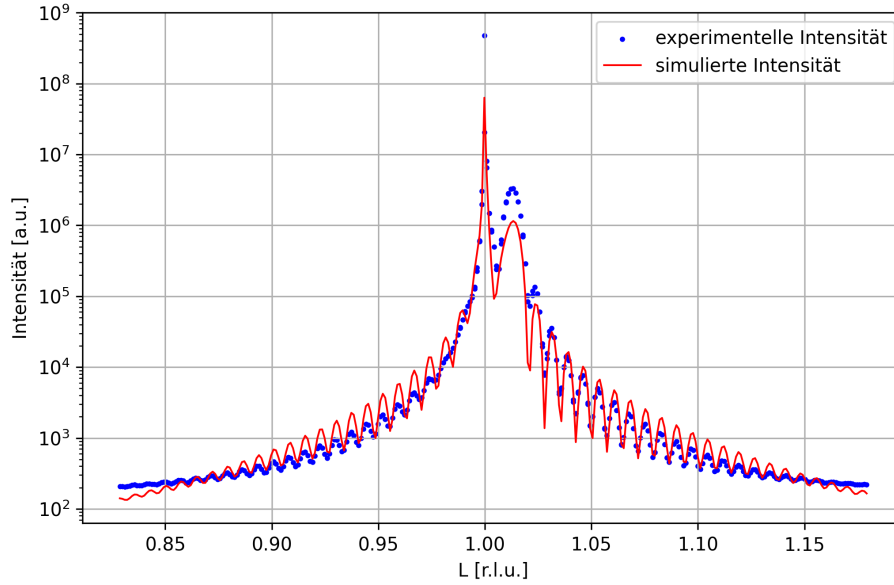


Abbildung 20: Intensität der XRD-Messung von NiO auf MgO(001) gegen L aufgetragen in blau, sowie die durch DE gefittete Intensität in rot.

In Tabelle 4 sind die Werte der Parameter der simulierten Intensität dargestellt. Die Simulationsgrenzen sind in eckigen Klammern dargestellt. Die Fehlerfunktion lieferte nach 430 Iterationen einen Wert von 16,796.

Parameter	MgO/NiO [Grenzen]
N	139 [100, 160]
β	0.9999 [0.99, 0.9999]
d_{sub} [Å]	2.1038 [1.5, 3.0]
d_{lay} [Å]	2.0770 [1.5, 3.0]
d_{int} [Å]	2.6707 [1.5, 3.0]
σ_-	1.3757 [0.0, 2.5]
σ_+	5.0000 [0, 5]
D	0.0061 [0, 0.05]
Θ	0.4039 [0.001, 1000]
α	0.5325 [0, 1]

Tabelle 4: Werte der Parameter der simulierten Intensität mit Simulationsgrenzen in eckigen Klammern für Nickeloxid auf Magnesiumoxid.

Der Lagenabstand des Substrats weicht um 0,10% vom erwarteten Wert ab (vgl. 2.3.3) und entspricht damit den Erwartungen. Der Lagenabstand der Schicht zeigt eine etwas größere Abweichung von 0,55% zum erwarteten Wert (vgl. 2.3.4). Aus dem Lagenabstand der Schicht und der Anzahl an Lagen folgt eine Schichtdicke von 28,9 nm. Da hier keine erwartete Schichtdicke bekannt ist, ist eine Einordnung diesbezüglich nicht möglich. Der Rauheitsparameter σ_- liegt relativ mittig innerhalb der vorgegebenen Grenzen, während σ_+ den oberen Grenzwert annimmt. Zudem stimmt der Verlauf der simulierten Intensität im Bereich der Laue-Oszillationen frequenztechnisch mit dem Verlauf der experimentellen Intensität überein, weicht aber in der Intensität zum Teil stark ab. Das deutet darauf hin, dass die Rauheit der gemessenen Intensität höher ist als die der simulierten. Des Weiteren liegt der Fitparameter θ nahe an dessen unterer Grenze, während α sehr mittig innerhalb der Grenzen liegt. Daraus lässt sich folgern, dass es einen größeren Anpassungsbedarf bei der Gesamtintensität gab. Insgesamt liefert die Optimierungsstrategie in diesem Fall sehr gute Parameter, in Bezug auf die Peaks von Substrat und Schicht, während die Rauheiten mit größerer Abweichung bestimmt wurden.

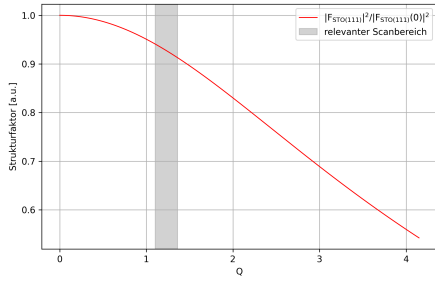
6.3 Vergleich der beiden Systeme

Beim Vergleich beider Systeme ist zu erkennen, dass die Schichtdicke sowie die Substrat- und Lagenabstände sehr gut rekonstruiert werden. Bei den Rauheiten fällt auf, dass diese für Magnetit auf Strontiumtitanat wesentlich besser reproduziert werden. Auch in Bezug auf die Gesamtintensität wird das erste System besser reproduziert, obwohl Magnetit auf Strontiumtitanat ein viel komplexeres System darstellt.

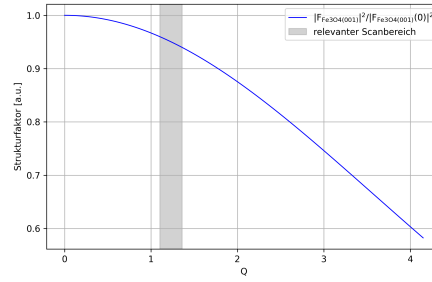
7 Strukturfaktorproblematik

Im letzten Schritt wird untersucht, inwieweit der streuvektorabhängige Strukturfaktor für die betrachtete Anwendung vereinfachend als konstant behandelt werden kann. Hierzu wird der Betrag des Strukturfaktors entlang der $(00L)$ -Richtung als Funktion des Streuvektors Q berechnet und im für die Auswertung relevanten Bereich dargestellt. Dies ist für alle vier untersuchten Materialien in Abbildung 21 dargestellt.

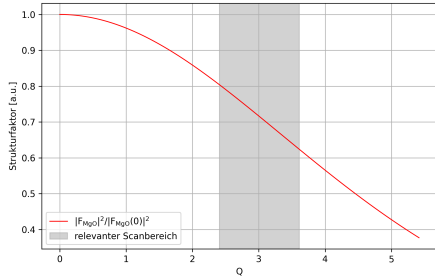
Im für die Auswertung relevanten Bereich ($L \in [0.8, 1.2]$) zeigt der normierte Strukturfaktor für Nickeloxid und Magnesiumoxid keine konstante, sondern eine monotone Variation. Die peak-to-peak Änderung von $|F(q)|^2/|F(0)|^2$ beträgt dabei etwa 25 – 30%. Dies wiederholt sich bei Strontiumtitanat. Einzig für Magnetit kann der relevante Bereich im Vergleich als nahezu konstant angesehen werden. Damit ist die Annahme eines nahezu konstanten Strukturfaktors in diesem Bereich nicht mehr durch die Konstanz des Strukturfaktors zu begründen. Aufgrund dessen wird im Folgenden untersucht, ob diese relativ starke Variation des normierten Strukturfaktors einen relevanten Einfluss auf die rekonstruierten Strukturparameter hat.



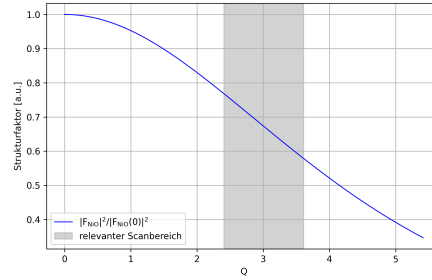
(a) Substrat (SrTiO_3)



(b) Schicht (Fe_3O_4)



(c) Substrat (MgO)



(d) Schicht (NiO)

Abbildung 21: Normierter Betrag des Strukturfaktors $|F(q)|^2/|F(0)|^2$ entlang der $(00L)$ -Richtung für Substrat und Schicht der betrachteten Materialsysteme. Der grau hinterlegte Bereich kennzeichnet jeweils den für die Optimierung relevanten Streuvektorbereich $L \in [0.8, 1.2]$.

Im Folgenden wird für beide Systeme der Einfluss des konstanten Strukturfaktors auf die rekonstruierten Fitparameter untersucht.

7.1 Magnetit auf Strontiumtitanat mit konstantem Strukturfaktor

In Abbildung 22 ist die Anwendung von DE mit konstantem Strukturfaktor auf den realen Messdatensatz von Magnetit auf Strontiumtitanat dargestellt. Die Intensität der realen Messdaten ist in blau und die simulierte Intensität in rot, jeweils logarithmisch, dargestellt.

Optisch ist zu erkennen, dass die simulierte Intensität im Bereich der Laue-Oszillationen links neben dem Substratpeak stärker abnimmt als die gemessene Intensität. Dies kann auf eine höhere Rauheit der simulierten Intensität hindeuten. Zudem weicht die simulierte Intensität rechts neben dem Schichtpeak stärker ab als bei Verwendung des von q abhängigen Strukturfaktors. Der Schichtpeak und der Substratpeak stimmen allerdings nach wie vor sehr gut mit der experimentellen Intensität überein.

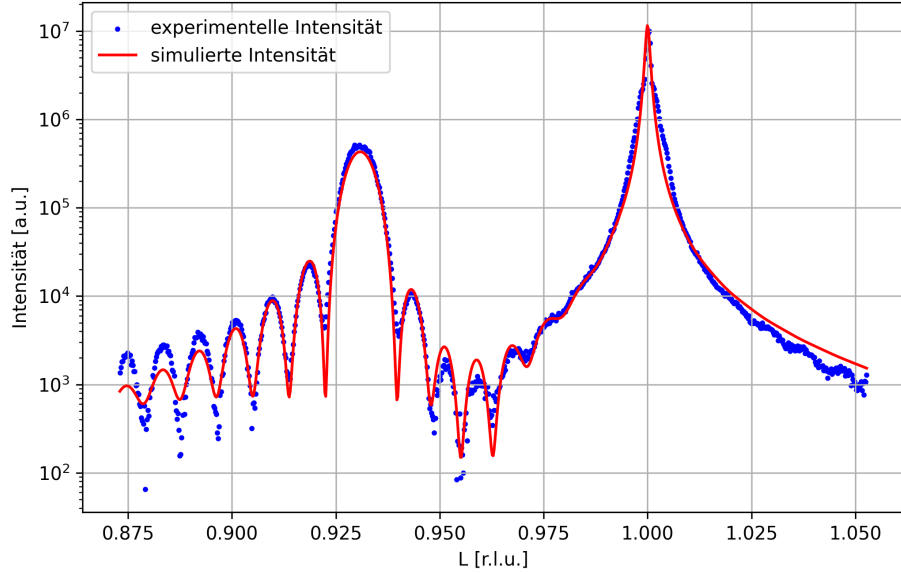


Abbildung 22: Intensität des SrTiO₃(111) und Fe₃O₄(222) Peaks gegen L aufgetragen in blau, sowie die durch DE mit konstantem Strukturfaktor gefittete Intensität in rot.

In Tabelle 5 sind die Fitparameter der simulierten Intensität mit von q abhängigem Strukturfaktor im Vergleich zu den Parametern der simulierten Intensität mit konstantem Strukturfaktor und der Abweichung zu dieser für Magnetit auf Strontiumtitanat dargestellt.

Parameter	F(q)	F = 1	Abweichung[%]
N	53	53	0
β	0.9962	0.9963	0.01
d_{sub} [Å]	2.2431	2.2435	0.02
d_{lay} [Å]	4.8179	4.8185	0.01
d_{int} [Å]	2.7079	3.3928	25.29
σ_-	4.2913	2.5780	-39,92
σ_+	10.2151	11.5931	11.89
D	0.0371	0.0500	34,77
Θ	0.4641	0.9253	-
α	0.1830	343.3951	-

Tabelle 5: Werte der Parameter der simulierten Intensität mit von q abhängigem Strukturfaktor im Vergleich zu Parametern der simulierten Intensität mit konstantem Strukturfaktor und Abweichung zu dieser für Magnetit auf Strontiumtitanat.

Obwohl der Strukturfaktor im betrachteten Fitbereich keine konstante Größe darstellt, zeigt der Vergleich von Fits mit streuvektorabhängigem Struktur-

faktor und mit konstantem Strukturfaktor ($F = 1$), dass die rekonstruierten Strukturparameter zum Teil nur geringfügig verändert werden. Insbesondere weichen die Lagenabstände sowie die Lagenanzahl und der Dämpfungsfaktor nahezu gar nicht ab. Im Gegensatz dazu weichen die Rauheiten, der Debye-Waller-Faktor und der Abstand des Interfaces mit einer Abweichung zwischen 12 – 40% sehr stark ab.

Demgegenüber zeigen die Skalierungsparameter α und Θ deutlichere Änderungen, was darauf hinweist, dass diese Parameter die vernachlässigte q -Abhängigkeit des Strukturfaktors teilweise kompensieren. Die grundlegenden Strukturinformationen der Probe bleiben hiervon jedoch unbeeinflusst.

7.1.1 Nickeloxid auf Magnesiumoxid mit konstantem Strukturfaktor

In Abbildung 23 ist die Anwendung von DE mit konstantem Strukturfaktor auf den realen Messdatensatz von Nickeloxid auf Magnesiumoxid dargestellt. Die Intensität der realen Messdaten ist in blau und die simulierte Intensität in rot, jeweils logarithmisch, dargestellt.

Optisch ist zu erkennen, dass die simulierte Intensität, genau wie im vorherigen Kapitel, vor allem im Bereich der Laue-Oszillationen zum Teil recht stark von der gemessenen abweicht. Sowohl der Substratpeak als auch der Schichtpeak stimmen mit der experimentellen Intensität in der Position sehr gut überein, jedoch nicht in der Intensität.

In Tabelle 6 sind die Fitparameter der simulierten Intensität mit einem von q abhängigen Strukturfaktor im Vergleich zu den Parametern der simulierten Intensität mit konstantem Strukturfaktor und der Abweichung zu dieser für Nickeloxid auf Magnesiumoxid dargestellt.

Obwohl der Strukturfaktor im betrachteten Fitbereich keine konstante Größe darstellt, zeigt der Vergleich von Fits mit streuvektorabhängigem Strukturfaktor und mit konstantem Strukturfaktor ($F = 1$), dass die rekonstruierten Strukturparameter nur geringfügig verändert werden. Insbesondere die Lagenabstände sowie die Lagenanzahl weichen in beiden Systemen faktisch nicht ab. Auch die anderen Parameter, unter anderem die Rauheiten, weichen nur sehr gering, weniger als 1,7%, von denen mit vom Streuvektor abhängigen Strukturfaktor ab.

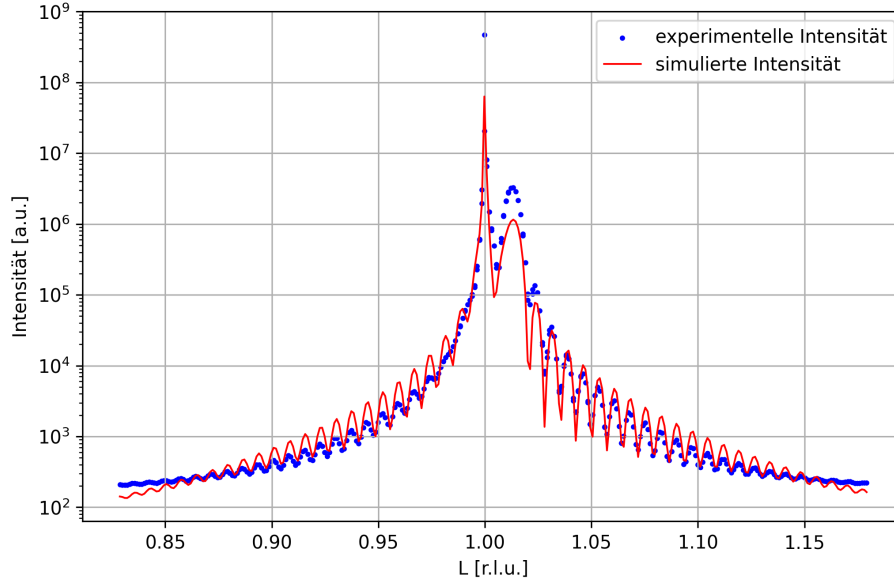


Abbildung 23: Intensität der XRD-Messung von NiO auf MgO(001) gegen L aufgetragen in blau, sowie die durch DE mit konstantem Strukturfaktor gefittete Intensität in rot.

Parameter	$F(q)$	$F = 1$	Abweichung[%]
N	139	139	0
β	0.9999	0.9999	0
d_{sub} [Å]	2.1038	2.1038	0
d_{lay} [Å]	2.0770	2.0770	0
d_{int} [Å]	2.6707	2.6734	0.1
σ_-	1.3757	1.3889	0.96
σ_+	5.0000	5.0000	0
D	0.0061	0.0062	1.64
Θ	0.4039	0.6852	-
α	0.532	154.5438	-

Tabelle 6: Werte der Parameter der simulierten Intensität mit von q abhängigem Strukturfaktor im Vergleich zu Parametern der simulierten Intensität mit konstantem Strukturfaktor und Abweichung zu dieser für Nickeloxid auf Magnesiumoxid.

Demgegenüber zeigen die Skalierungsparameter α und Θ deutlichere Änderungen, allerdings nicht so stark wie bei Magnetit auf Strontiumtitanat. Das weist darauf hin, dass diese Parameter α und Θ die vernachlässigte q -Abhängigkeit des Strukturfaktors teilweise kompensieren. Die wesentlichen Strukturinformationen der Probe bleiben hiervon jedoch unbeeinflusst.

Die Vereinfachung des Strukturfaktors stellt daher im betrachteten Fall eine begrenzt physikalisch relevante Einschränkung dar. Sie führt zu einer redu-

zierten und numerisch stabileren Modellbeschreibung bei nahezu unveränderter Rekonstruktionsqualität. Da zwischen den beiden Systemen vor allem im Bereich der Abweichung der Rauheiten große Unterschiede bestehen, ist es möglich, dass andere Systeme in diesem Bereich bei Verwendung eines konstanten Strukturfaktors noch stärker abweichen.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein auf Differential-Evolution basierendes Pythonprogramm zur Analyse von XRD-Daten entwickelt. Ziel war es, ein Programm zu entwickeln, mit dem strukturelle Parameter (ultra)dünner Schichtsysteme aus den Intensitätsverläufen der XRD-Messungen rekonstruiert werden können. Dabei wurden der Differential-Evolution-Algorithmus sowie die aus der Theorie hergeleitete Formel für den Intensitätsverlauf eines Zwei-Schicht-Systems implementiert.

Zunächst wurde die Funktion und Güte des Algorithmus an theoretischen Daten zum einen für Magnetit(Fe_3O_4) auf Strontiumtitanat(SrTiO_3)(111) und zum anderen für Nickeloxid(NiO) auf Magnesiumoxid(MgO)(001) untersucht. Dabei wurden acht verschiedene Suchstrategien hinsichtlich ihrer Rekonstruktionsgüte verglichen und schließlich die Suchstrategie `rand1bin` als die mit Abstand beste ermittelt. Zusätzlich wurden die acht Suchstrategien bezüglich ihrer goodness of fit (gof) nach 500 Iterationen für beide Systeme miteinander verglichen. Zuletzt wurde der Einfluss von Rauschen auf die goodness of fit und auf die Güte der rekonstruierten Messparameter untersucht, wobei die Robustheit der wichtigsten Parameter N , d_{sub} und d_{lay} auch bei starkem Rauschen auffiel.

Anschließend wurde der Algorithmus auf reale XRD-Messdaten beider Systeme angewendet. Dabei wurde die Anpassung des Fits an die reale Messkurve diskutiert und die Fitparameter der simulierten Intensitätskurve mit den zu erwartenden Parametern verglichen. Erneut fiel vor allem die Güte der wichtigsten rekonstruierten Messparameter N , d_{sub} und d_{lay} auf.

Als letztes wurde untersucht, welchen Einfluss ein vereinfachend als konstant betrachteter Strukturfaktor hat. Die Idee der Argumentation über einen nahezu konstanten normierten Betrag des Strukturfaktors im relevanten Scanbereich musste leider verworfen werden. Trotzdem zeigten sich bei der Anwendung des Algorithmus mit konstantem Strukturfaktor erstaunlich gute Fits. Auch die Abweichung der Fitparameter bei konstantem Strukturfaktor im Vergleich zu denen mit vom Streuvektor abhängigen Strukturfaktoren war vor allem für die wichtigsten Fitparameter N , d_{sub} und d_{lay} extrem gering.

Interessant wäre die Anwendung des Algorithmus auf die Messdaten weiterer Schicht- und Mehrschichtsysteme, um die Robustheit oder eventuelle Abweichungen noch besser verifizieren zu können.

9 Abstract

In this thesis, a Python program based on differential evolution was developed for the analysis of XRD data. The aim was to develop a program that can be used to reconstruct structural parameters of (ultra)thin layer systems from the intensity curves of the XRD measurements. The differential evolution algorithm and the formula derived from theory for the intensity curve of a two-layer system were implemented.

First, the function and quality of the algorithm were tested on theoretical data for magnetite (Fe_3O_4) on strontium titanate (SrTiO_3) (111) and nickel oxide (NiO) on magnesium oxide (MgO) (001), respectively. Eight different search strategies were compared in terms of their reconstruction quality, and the `rand1bin` search strategy was ultimately determined to be by far the best. In addition, the eight search strategies were compared with each other in terms of their goodness of fit (gof) after 500 iterations for both systems. Finally, the influence of noise on the goodness of fit and on the quality of the reconstructed measurement parameters was investigated, whereby the robustness of the most important parameters N , d_{sub} and d_{lay} was also noticeable even in the presence of strong noise.

The algorithm was then applied to real XRD measurement data from both systems. The adjustment of the fit to the real measurement curve was discussed and the fit parameters of the simulated intensity curve were compared with the expected parameters. Once again, the quality of the most important reconstructed measurement parameters N , d_{sub} and d_{lay} was particularly striking.

Finally, the influence of a structure factor that was simplified as constant was investigated. Unfortunately, the idea of arguing for a nearly constant normalized value of the structure factor in the relevant scan range had to be rejected. Nevertheless, the application of the algorithm with a constant structure factor showed surprisingly good fits. The deviation of the fit parameters with a constant structural factor compared to those with structural factors dependent on the scatter vector was also extremely small, especially for the most important fit parameters N , d_{sub} and d_{lay} .

It would be interesting to apply the algorithm to measurement data from other single-layer and multi-layer systems in order to better verify its robustness or identify any potential deviations.

10 Anhang

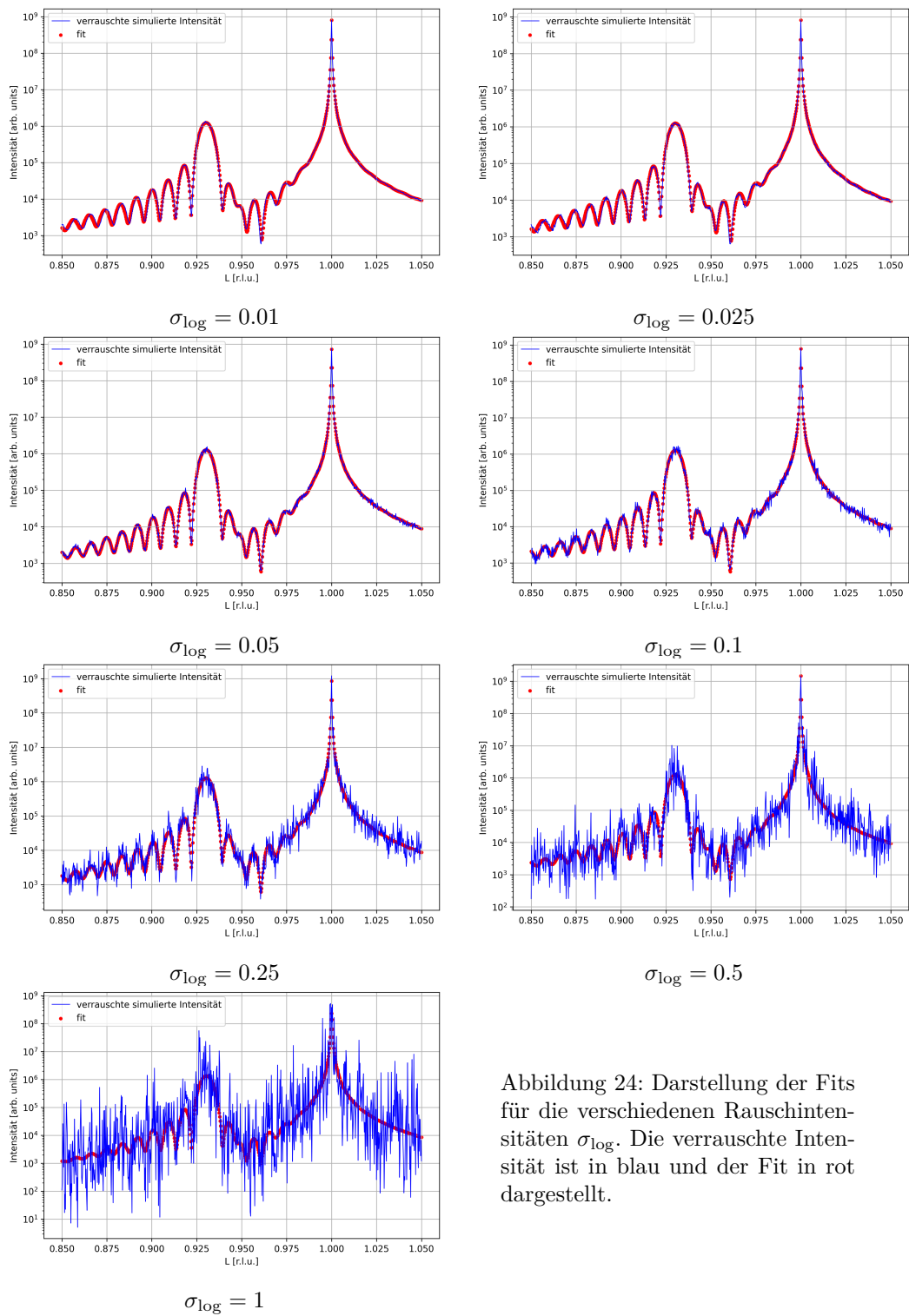


Abbildung 24: Darstellung der Fits für die verschiedenen Rauschintensitäten σ_{\log} . Die verrauschte Intensität ist in blau und der Fit in rot dargestellt.

Literaturverzeichnis

- [1] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson, 2014, Bd. 3.
- [2] K. Price, R. Storn et al., *Differential Evolution*. Springer, 2005.
- [3] R. Gross, A. Marx, *Festkörperphysik*. De Gruyter, 2023, Bd. 4, S.66–69.
- [4] I. K. Robinson, D. J. Tweet, “Surface X-ray diffraction,” *Rep. Prog. Phys.*, Jg. 55, S. 599, 1992.
- [5] M. Hanke, “Streuung von Röntgenstrahlen an selbstorganisierten Halbleiter-Inselstrukturen,” *Humboldt-Universität Berlin*, 2002.
- [6] A. H. Compton, “A quantum theory of the scattering of X-rays by light elements,” *Phys. Rev.*, 21(5):483–502, 1923.
- [7] Graz Center of Physics. “Atomic form factors,” besucht am 24. Feb. 2026. Adresse: <https://lampz.tugraz.at/~hadley/ss1/crystaldiffraction/atomicformfactors/formfactors.php>.
- [8] C. Deiter, “Röntgenstrukturanalyse von Halbleiter-Isolator-Schichtsystemen,” *Universität Bremen*, 2005.
- [9] F. Bertram, “Röntgenstrukturanalyse von Oxidschichten,” *Universität Osnabrück*, 2009.
- [10] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*. B. G. Teubner, 2002, Bd. 4, S.39–40.
- [11] L. Witte, “Anfangsstadium des epitaktischen Wachstums von Fe_3O_4 -Schichten auf $\text{SrTiO}_3(111)$,” *Universität Osnabrück*, 2024.
- [12] M. Saghayezhian, “Polar compensation at the surface of $\text{SrTiO}_3(111)$,” *Physical Review B*, Jg. 93, 2016.
- [13] H. S. C. O’Neill, W. A. Dollase, “Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements: MgCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , Fe_3O_4 and the temperature dependence of the cation distribution in ZnAl_2O_4 ,” *Physics and Chemistry of Minerals*, Jg. 20, S. 541–555, 1994.
- [14] R. Oka, M. Kim et al., “Heteroepitaxial tuning of resonant forbidden reflections in a spinel,” *The Royal Society of Chemistry*, 2024.
- [15] L. Hüffmeier, “Wachstum dünner Metall- und Oxidschichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ mittels Elektronenstrahlverdampfung,” *Universität Osnabrück*, 20026.

- [16] S. A. Akalin, “Physically-Deposited Hole Transporters in Perovskite PV:NiO x Improved with Li/Mg Doping,” *Adv. Mater. Technol.*, 2024.
- [17] R. Storn, *On the usage of differential evolution for function optimization*. IEEE, 1996, S. 519–523.
- [18] R. Storn, K. Price, “Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces,” *Journal of Global Optimization*, Jg. 11, S. 341–359, 1997.
- [19] M. Björck, G. Andersson, “GenX: an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution,” *Journal of Applied Crystallography*, Jg. 40, 2007.

Hilfsmittelverzeichnis

- Copilot: (eingebunden in Microsoft Visual Studio Code) Unterstützung bei der Verwendung von Python in Bezug auf Syntax, Pakete und Fehlersuche.
- Gemini: (eingebunden in der Suchfunktion der Suchmaschine von Google) Allgemeine Recherche.
- Writefull: (eingebunden in Overleaf) Sprachliche Überarbeitung des gesamten Textes und Rechtschreib- sowie Grammatikprüfung.
- ChatGPT: Unterstützung bei der Recherche geeigneter Pakete und Befehle sowie bei der Erstellung von LaTeX-Code für Tabellen und grafische Darstellungen zur Verwendung in Overleaf.

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während der Entstehung dieser Bachelorarbeit unterstützt und begleitet haben. Ein großer Dank gilt Prof. Dr. Joachim Wollschläger, der mir die Möglichkeit bot, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe Dünne Schichten und Grenzflächen anzufertigen. Mit seiner lockeren und humorvollen Art sorgte er nicht nur für eine gute Arbeitsatmosphäre, sondern hatte auch stets ein offenes Ohr für Fragen. Ebenfalls danke ich Dr. Florian Bertram, der sich bereit erklärt hat, die Position des Zweitprüfers einzunehmen. Des Weiteren möchte ich mich bei meinem Betreuer Tobias Pollenske für seine Hilfe bei all meinen Fragen bezüglich der Arbeit sowie für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken. Auch den restlichen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe sowie für die netten Gespräche und Hilfen zwischendurch. Besonders Bedanken möchte ich mich bei Laurenz Hüffmeier und Luis Witte, die sowohl durch fachlichen Austausch als auch durch ihre humorvolle Art stets zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben. Zudem danke ich meinen Freunden, die mich nicht nur beim Korrekturlesen meiner Arbeit, sondern auch während des Studiums unterstützt und immer an mich geglaubt haben. Als letztes möchte ich meiner gesamten Familie meinen tiefsten Dank dafür aussprechen, dass sie mich während der Bachelorarbeit und meines gesamten Studiums bestärkt und unterstützt haben. Durch ihre Geduld und ihr Vertrauen war es mir möglich, diesen Weg bis zu diesem Punkt zu beschreiten.

Erklärung zur selbstständigen Abfassung der Bachelorarbeit
Declaration of Authorship for the Bachelor's Thesis²

Nachname, Vorname / Surname, First name: Lorch, Simon

Geburtsdatum / Date of Birth: 18.07.2001

Matrikelnummer / Student ID Number: 986417

Titel der Bachelorarbeit / Title of Bachelor's Thesis:

Entwicklung eines Differential-Evolution basierten Python-Programms
zur Analyse von XRD-Daten

Ich versichere, dass ich die eingereichte Bachelorarbeit¹ selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

Falls Werkzeuge mit künstlicher Intelligenz (KI) eingesetzt wurden, habe ich deren Einsatzweise und -zweck transparent angegeben.

Ich versichere, dass die eingereichte Druckversion der Bachelorarbeit und eine ggf. digital eingereichte Version identisch sind.

I hereby confirm that the Bachelor's Thesis¹ submitted herewith is my own work and that I have not received any unauthorized help. I have used no resources or literature other than that cited in the thesis. I have clearly marked the work of other authors which I have quoted verbatim or in paraphrase.

In the case tools with artificial intelligence (AI) were used, their way and purpose of usage has been made transparent.

I certify that the submitted print version of the Bachelor's Thesis and the digitally submitted version, if so, are identical.

Ort, Datum / Place, date

Unterschrift / Signature

¹ Bei einer Gruppenarbeit gilt die Erklärung für den entsprechend gekennzeichneten Anteil der Arbeit.

In the case of group work, the declaration applies to those parts of the thesis which are clearly labelled as belonging to the author named above.

² The English version of this declaration is a translation of the German original for information purposes only. The English version of this declaration is not legally binding. In cases of conflict, the original (German) version shall prevail.