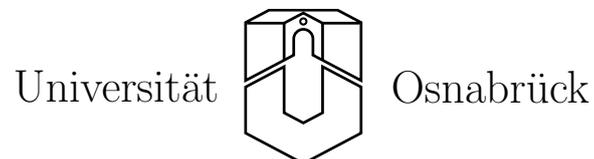

**Strukturanalyse von Praseodymoxidschichten mit
Röntgenbeugung**

Bachelorarbeit

Susanne Hahne

Fachbereich Physik



29. August 2008

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Bachelor-Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet und zuvor noch keine Bachelor-Prüfung der Fachrichtung Physik abgelegt habe.

Osnabrück, den 29. August 2008.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Theoretische Betrachtung der Röntgenbeugung	4
2.1.1	Kinematische Näherung	5
2.1.2	Streuung am Elektron	5
2.1.3	Streuung am Atom	6
2.1.4	Streuung an einer Einheitszelle	7
2.1.5	Streuung am Einkristall	7
2.1.6	Streuung am unendlich ausgedehnten Kristall	8
2.1.7	Streuung am halbumendlichen Kristall	9
2.1.8	Streuung an einer dünnen Schicht	11
2.1.9	Debye-Waller-Faktor	12
2.1.10	Streuung am kristallinen Schichtsystem	13
2.2	Material	14
2.2.1	Silizium	14
2.2.2	Praseodymoxid auf Silizium(111)-Substrat	15
2.2.3	Aufbereitung eines Materials	16
3	Zu Grunde liegendes Programm	18
3.1	Die Modellparameter	19
3.2	Die Fehlerfunktion	20
3.3	Die Optimierungsalgorithmen	21
3.4	Die Benutzeroberfläche	23
4	Modifikationen am Programm	25
4.1	Laufzeitprognose	25
4.2	Koppelung der Fitparameter	26
4.3	Der Fitparameter GROUND	28
4.4	Plot von Einzelintensitäten der Säulen	28
4.5	Laufzeitanalyse	29
4.5.1	Metropolis	29
4.5.2	HillClimb	30

4.5.3	Nelder-Mead	31
4.5.4	Differential-Evolution	31
5	Simulations- und Messergebnisse	33
5.1	Realisierung von ungeraden Lagenzahlen	35
5.2	Parameterwahl	36
5.3	Probe p450m	38
5.4	Probe p550m	42
5.5	Probe p700o	45
6	Diskussion und Ausblick	48
6.1	Diskussion der Simulations- und Messergebnisse	48
6.2	Diskussion des Programms	51
7	Zusammenfassung	53
8	Abstract	54
A	Modelle zu Probe p450m	55
B	Modelle zu Probe p550m	59
C	Modelle zu Probe p700o	61
D	Modell zur Laufzeitanalyse	63
E	Dynamische Berechnung der Verbindungsvektoren zweier Schichten	64
	Literatur	65
	Abbildungsverzeichnis	67
	Tabellenverzeichnis	71

1 Einleitung

Katalysatoren sind allgemein bekannt als Stoffe, die eine chemische Reaktion beschleunigen ohne dabei sich selbst oder das thermodynamische Gleichgewicht zu ändern. Die Tatsache, dass inzwischen nahezu alle Chemierzeugnisse während ihrer Produktion mit Katalysatoren in Berührung kommen, erklärt ihre enorme Wichtigkeit.

Von besonderem Interesse ist die Katalyse die an Festkörperoberflächen stattfindet, wie sie nicht zuletzt von Kraftfahrzeugkatalysatoren bekannt ist.

In dieser Arbeit soll Praseodymoxid als Vertreter der Elemente der seltenen Erde untersucht werden, welche auf Grund ihrer hohen Sauerstoffkapazität und -mobilität großes Potential für die verschiedensten Katalyseprozesse besitzen. Praseodymoxid selbst kann beispielsweise für die Gewinnung von Ethan und Ethylen aus Methan eingesetzt [1] werden.

Weiterhin bietet sich Praseodymoxid auf Grund seiner hohen Dielektrizitätszahl als Isolator material an. Eine Besonderheit dieses Materials ist, dass die laterale Gitterkonstante nur wenig von der Silizium(111)-Gitterkonstante abweicht, welches sich daher als Trägermaterial für dünne und wohldefinierte Praseodymoxidschichten anbietet [2]. Da Silizium zu moderaten Preisen und in großen Mengen verfügbar ist, bleiben Praseodymoxidisolatoren auch unter finanziellen Gesichtspunkten interessant.

Um die Eigenschaften des Materials und auch den Herstellungsprozess zu optimieren, ist die genaue Struktur dieses Schichtsystems von größtem Interesse. Sie kann mit Hilfe von Röntgenbeugung untersucht werden, welche auf Grund der hohen Eindringtiefe Informationen über die gesamte Struktur liefert.

Um die Daten der Röntgenbeugung besser auswerten zu können, bietet es sich an, die Beugung an einem solchen Schichtsystem zunächst zu simulieren und dann mit den Messdaten zu vergleichen. Dank der heutigen Rechenleistung ist dies mit einer enormen Zeit- und Kostenersparnis verbunden.

So wurde in dieser Arbeit mit einem Programm gearbeitet, welches die Röntgenbeugung an einem vom Benutzer vorgegebenen Modell berechnet und an reale Messdaten anpasst. Sogar Fehlstellen im Schichtsystem werden in dieser Arbeit durch ein entsprechendes Material simuliert. Je nach Güte der Anpassung können so detaillierte Strukturinformationen gewonnen werden.

In Abschnitt 2 sollen zunächst kurz die theoretischen Grundlagen der Röntgenbeugung an Praseodymoxidschichten auf Silizium(111) dargestellt werden. Daraufhin wird in Abschnitt 3 und 4 das eingesetzte Programm, sowie die in dieser Arbeit daran vorgenommenen Änderungen erklärt. Anschließend werden in Abschnitt 5 die erhaltenen Ergebnisse vorgestellt, welche in Abschnitt 6 diskutiert werden. Den Abschluss dieser Arbeit bildet die Zusammenfassung in Abschnitt 7.

2 Theoretische Grundlagen

Um das Verständnis der Arbeit zu erleichtern, werden im folgenden Abschnitt zunächst die theoretischen Grundlagen zur Röntgendiffraktometrie erläutert. Anschließend wird in Abschnitt 2.2 auf das untersuchte Materialsystem eingegangen.

2.1 Theoretische Betrachtung der Röntgenbeugung

Erstmals 1912 von M. von Laue, W. Friedrich und P. Knipping vorgestellt, entwickelte sich die Röntgendiffraktometrie schnell zu einem probaten Mittel zur Untersuchung von Kristallstrukturen.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Simulation basiert auf Untersuchungsergebnissen, die mit eben dieser Röntgendiffraktometrie (kurz XRD¹) erzielt wurden. Die besondere Eignung der Röntgenstrahlung für diese Experimente wird durch das Braggsche Beugungsgesetz erklärt, welches im folgenden kurz aus Abbildung 2.1 abgeleitet wird.

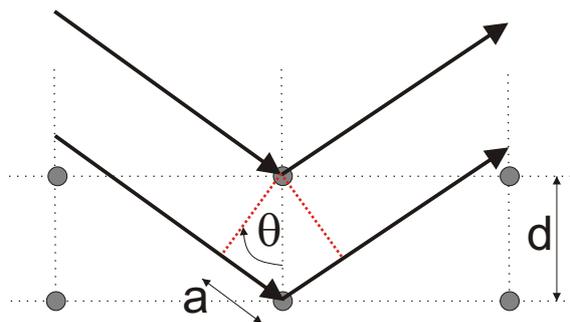


Abbildung 2.1: Strahlengang bei Beugung am Kristall nach Bragg. Dabei ist θ der Einfallswinkel, d der Netzebenenabstand und $2a$ der Gangunterschied. Für konstruktive Interferenz sollte dieser einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge ($n \cdot \lambda$) entsprechen.

Der eintreffende Strahl wird an den einzelnen Netzebenen reflektiert. Konstruktive Interferenz zwischen zwei Strahlen tritt dabei auf, wenn der Gangunterschied $2a$ einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht. Beugungsmaxima liegen also vor, wenn die Bedingung

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta). \quad (2.1)$$

erfüllt ist.

Um Beugungsmaxima erster Ordnung beobachten zu können, darf die Wellenlänge nicht größer als $2d$ sein. Nach unten ist sie ebenfalls beschränkt, weil sonst der Einfallswinkel zu klein würde. Demnach sollte die Wellenlänge im Bereich des Netzebenenabstandes liegen, der bei Kristallen einige Angström beträgt. Dies begründet die Wahl von Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von circa $1,2 \text{ \AA}$ für diese Art von Beugungsexperimenten.

Im Folgenden wird nun Schritt für Schritt hergeleitet, wie sich das gemessene Beugungssignal zusammensetzt. Das heißt ausgehend von der einfachsten denkbaren Situation, der Streuung am freien Elektron, über zu einem komplexen Schichtsystem.

¹x-ray diffraction

2.1.1 Kinematische Näherung

Die Herleitung dieses geschlossenen Ausdrucks für die Beugungsamplitude geschieht im Rahmen der *kinematischen Näherung* [3]. Diese fasst mehrere Annahmen zusammen:

- Ein Röntgenquant möge nur einmal mit einem Streupotential wechselwirken. Mehrfachstreuung ist demnach ausgeschlossen. Diese Näherung verliert ihre Gültigkeit mit zunehmender Dicke der untersuchten Probe. Da hier aber nur sehr dünne Schichten untersucht werden, ist sie legitim.
- Die gestreuten Intensitäten seien so schwach, dass die ausfallende Welle nicht nennenswert mit der einfallenden wechselwirkt und sie sich nicht gegenseitig auslöschen. Somit werde die gesamte Probe mit gleicher Intensität bestrahlt.
- Es träten keine Brechungseffekte beim Übergang zwischen den Medien auf. Um diese Näherung zu rechtfertigen, sollte man nicht im Bereich des kritischen Winkels der Totalreflexion, welcher ungefähr $0,15^\circ$ beträgt, messen.

2.1.2 Streuung am Elektron

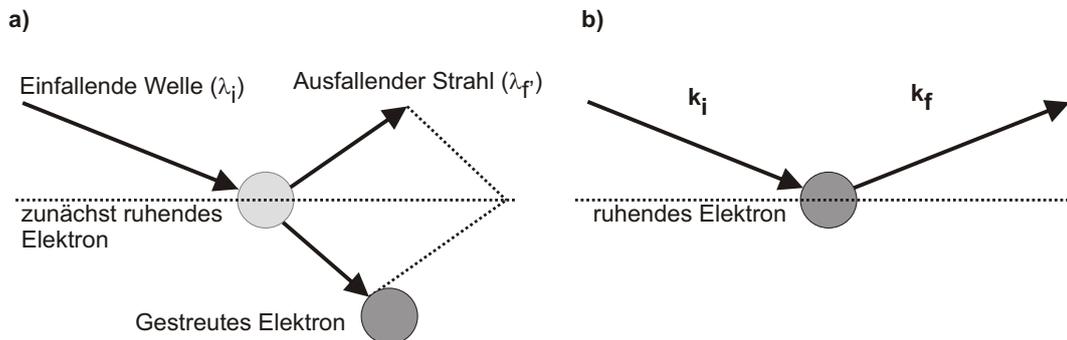


Abbildung 2.2: Streueffekte am Elektron, welches sich an Position \mathbf{r}_e befindet. a) Compton-Effekt: inelastische Streuung am Atom mit einfallender Wellenlänge (λ_i) kleiner als die der ausfallenden Welle (λ_f). b) Thomson-Streuung: elastische Streuung am Atom mit einfallender Welle (\mathbf{k}_i) gleich ausfallender Welle (\mathbf{k}_f)

Die elementare Streuung am freien Elektron setzt sich zusammen aus dem Anteil von elastischer und inelastischer Wechselwirkung zwischen Photon und Elektron.

Beim elastischen Stoß kann das Elektron als ruhend betrachtet werden, so dass nur das Photon Impuls überträgt. Durch den Energieverlust verlängert sich die Wellenlänge nach Compton um

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e \cdot c} \cdot (1 - \cos\phi) = \lambda_C \cdot (1 - \cos\phi). \quad (2.2)$$

Die Wellenlängenänderung beträgt also maximal $2\lambda_C = 4,86\text{pm}$ und kann daher bei der Untersuchung mit Röntgenstrahlung vernachlässigt werden.

Elastische Streuung bedeutet, dass das Elektron vom einfallenden Strahl zu einer Schwingung mit dessen Frequenz angeregt wird. Die Amplitude des ausfallenden Strahls ergibt sich aus der Thomson-Formel

$$A_{el} = A_0 \cdot \frac{e^2}{m_e \cdot c^2 \cdot R_0} \cdot P^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i \cdot (\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}_e} \quad (2.3)$$

Dabei ist A_{el} die Amplitude des ausfallenden Strahls, A_0 die des einfallenden Strahls, e die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit und R_0 der Abstand vom Elektron zum Detektor.

Durch den Polarisationsfaktor P wird berücksichtigt, dass der Detektor in Detektionsrichtung polarisierte Strahlung nicht wahrnimmt.

2.1.3 Streuung am Atom

Die nächste Ebene ist die Streuung am Atom. Dabei trifft der Röntgenstrahl auf die Elektronenhülle des Atoms und regt sie zum Schwingen an. Der Atomkern selbst kann auf Grund seiner großen Masse als ruhend angesehen werden und trägt nicht zur Streuung bei.

Da die Elektronen räumlich verteilt sind, muss man die Phasenbeziehungen der von ihnen ausgesandten Strahlen berücksichtigen, wenn man die Einzelamplituden aufsummiert. Ausgehend von der Elektronendichteverteilung ρ_a des Atoms ergibt sich die Gesamtamplitude zu

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot c_{el} \cdot \int d^3r \rho_a(\mathbf{r}) \cdot e^{i \cdot \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_a + \mathbf{R})} \quad (2.4)$$

mit Streuvektor \mathbf{q} .

Diese Amplitude lässt sich durch numerische Verfahren lösen, wobei in dieser Arbeit von einer kugelsymmetrischen Elektronenhülle ausgegangen wird.

Um den Ausdruck für die Gesamtamplitude übersichtlich zu halten, führt man den Atomformfaktor

$$f(\mathbf{q}) = \int d^3r \rho_a(\mathbf{r}) \cdot e^{i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.5)$$

ein. Gleichung 2.4 reduziert sich damit auf

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot c_{el} \cdot f(\mathbf{q}) \cdot e^{i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a} \quad (2.6)$$

Die Atomformfaktoren kann man entweder tabelliert nachschlagen [4] oder analog zu [5] mit vier Gaußfunktionen

$$f(q) = \sum_{i=1}^4 a_i \cdot e^{-b_i \left(\frac{q}{4\pi}\right)^2 + c} \quad (2.7)$$

annähern. Auf Grund der Kugelsymmetrie ist die Richtung des Streuvektors nicht mehr relevant und es muss nur noch der Betrag des Streuvektors berücksichtigt werden.

2.1.4 Streuung an einer Einheitszelle

Betrachtet man die Streuung an einer Einheitszelle muss man die Streubeiträge der enthaltenen Atome

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot c_{el} \cdot \sum_{j=1}^N f_j(q) \cdot e^{i \cdot \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n + \mathbf{r}_j)} \quad (2.8)$$

summieren. Dabei gibt \mathbf{r}_n die Position der n-ten Einheitszelle und $\mathbf{r}_n + \mathbf{r}_j$ die des j-ten Atoms an.

Auch hier kann man den Ausdruck wieder vereinfachen, indem man den Strukturfaktor

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(q) \cdot e^{i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.9)$$

definiert.

Im Gegensatz zum Atomformfaktor muss hier die Information über die Richtung des Streuvektors erhalten bleiben, denn es liegt im Normalfall keine Kugelsymmetrie vor. Die genauen Atompositionen sind entscheidend für die Phasenbeziehung der Streubeiträge der einzelnen Atome untereinander.

Gleichung 2.8 reduziert sich somit auf

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot c_{el} \cdot F(\mathbf{q}) \cdot e^{i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n}. \quad (2.10)$$

2.1.5 Streuung am Einkristall

Um die phasenrichtige Gesamtamplitude eines Einkristalls

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot c_{el} \cdot \frac{1}{N} \sum_n F(\mathbf{q}) \cdot e^{i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n}. \quad (2.11)$$

zu erhalten, werden die Einzelamplituden der Einheitszellen aufsummiert. Anschließend wird normiert, indem durch die Anzahl der Summanden geteilt wird.

2.1.6 Streuung am unendlich ausgedehnten Kristall

Möchte man die Streuamplitude eines unendlich ausgedehnten Einkristalls bestimmen, empfiehlt sich zunächst folgende Vorgehensweise.

Man betrachte einen Kristall, der aus $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ identischen Einheitszellen entlang der Kristallvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} aufgebaut ist. Dann lautet Gleichung 2.8

$$\begin{aligned}
 A(\mathbf{q}) &= A_0 \cdot c_{el} \cdot \frac{1}{N_1 \cdot N_2 \cdot N_3} \cdot F(\mathbf{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i \cdot \mathbf{q} \cdot (n_1 \cdot \mathbf{a} + n_2 \cdot \mathbf{b} + n_3 \cdot \mathbf{c})} \\
 &= A_0 \cdot c_{el} \cdot \frac{1}{N_1 \cdot N_2 \cdot N_3} \cdot F(\mathbf{q}) \cdot \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{i \cdot n_1 \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{i \cdot n_2 \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{b}} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i \cdot n_3 \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}}. \quad (2.12)
 \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck entspricht bis auf die Vorfaktoren einer Reihe von N-Spalt Funktionen

$$S_{0,N}(x) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{i \cdot x \cdot n} = \frac{a - e^{i \cdot x \cdot N}}{1 - e^{i \cdot x}}. \quad (2.13)$$

Die Intensität

$$I_{0,N}(x) = |S_{0,N}(x)|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} \cdot N \cdot x\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \cdot x\right)} \quad (2.14)$$

entspricht dem Betragsquadrat der N-Spalt Funktion.

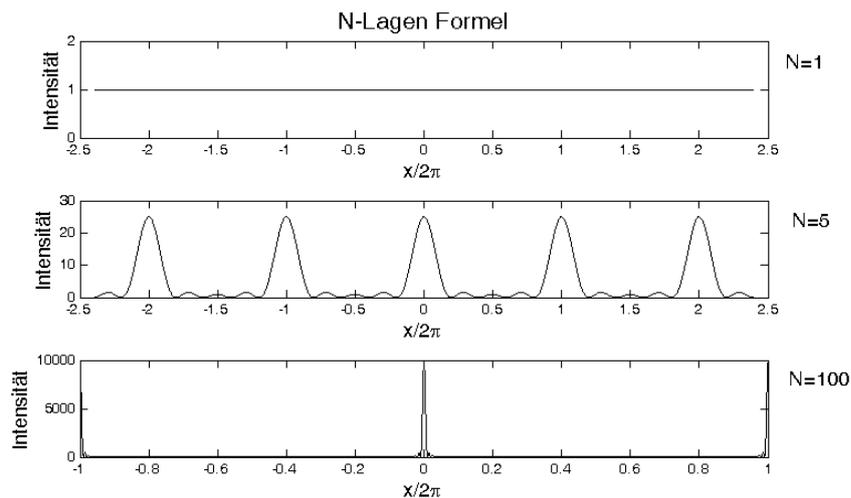


Abbildung 2.3: Verlauf der N-Spalt Funktion. Beispielhaft gezeigt für eine, fünf und einhundert Lagen.

Eine Analyse der N-Spalt-Funktion ergibt die Hauptmaxima bei $x = 2\pi k$ mit $k \in \mathbb{Z}$ und Nebenmaxima bei $x = \frac{2\pi}{N} \cdot m$ mit $m \in \mathbb{Z}$, $\frac{m}{N} \neq k$. Gleichung 2.13 mit N-Spalt-Funktionen formuliert lautet dann

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot c_{el} \cdot \frac{1}{N_1 \cdot N_2 \cdot N_3} \cdot F(\mathbf{q}) \cdot S_{0,N_1}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}) \cdot S_{0,N_2}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{b}) \cdot S_{0,N_3}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}). \quad (2.15)$$

Beim unendlich ausgedehnten Kristall ($N_i \rightarrow \infty$) geht Gleichung 2.15 über in eine periodische Anordnung von Delta-Peaks [5].

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot c_{el} \cdot F(\mathbf{q}) \sum_h \sum_k \sum_l \delta(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} - h \cdot 2\pi) \cdot \delta(\mathbf{q} \cdot \mathbf{b} - k \cdot 2\pi) \cdot \delta(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} - l \cdot 2\pi). \quad (2.16)$$

Intensitätsmaxima liegen demnach vor, wenn die Argumente der Delta-Funktionen Null werden. Außerhalb der Maxima verschwindet die Amplitude. Zusammengefasst erhält man daraus die *Laue-Gleichungen*

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi \cdot h \quad (2.17)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{b} = 2\pi \cdot k \quad (2.18)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} = 2\pi \cdot l, \quad (2.19)$$

welche die Positionen der Intensitätsmaxima angeben. Letztere liegen also an den Kreuzungspunkten des reziproken Gitters, welches durch seine Basisvektoren

$$\mathbf{a}' = \frac{2\pi}{V_{EZ}} (\mathbf{b} \times \mathbf{c}); \quad \mathbf{b}' = \frac{2\pi}{V_{EZ}} (\mathbf{c} \times \mathbf{a}); \quad \mathbf{c}' = \frac{2\pi}{V_{EZ}} (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (2.20)$$

aufgespannt wird, wobei V_E das Realraumvolumen der Einheitszelle ist. Vor allem aber lässt sich damit der Streuvektor \mathbf{q} direkt angeben

$$\mathbf{q} = H \cdot \mathbf{a}' + K \cdot \mathbf{b}' + L \cdot \mathbf{c}' \quad (2.21)$$

2.1.7 Streuung am halbunendlichen Kristall

Man spricht von halbunendlichen Kristallen, wenn der Kristall eine Oberfläche besitzt und die Ausdehnung des Kristalls groß gegen die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ist.

Durch die Geometrie bilden sich hier die sogenannten Stangen aus, auch als Crystal Truncation Rods (kurz CTR) bekannt. Diese Intensitätsverteilung senkrecht zur Kristalloberfläche kommt dadurch zu Stande, dass die N-Spalt Funktion (vgl. 2.14) in dieser Richtung durch die endliche Lagenanzahl keine idealen δ -Peaks ausbildet, während lateral weiterhin punktuelle Maxima vorliegen. Die Intensität verläuft entsprechend der N-Spalt Funktion und für monoatomare Lagen erhielte man schließlich eine konstante Intensität senkrecht zur Kristalloberfläche (vgl. Abbildungen 2.3 und 2.4).

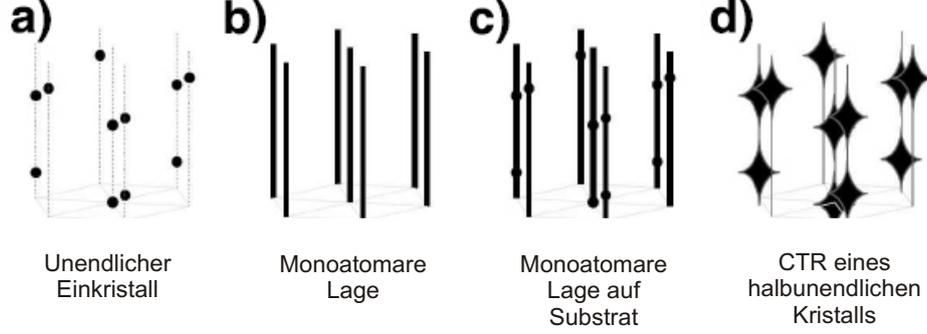


Abbildung 2.4: Intensitätsmaxima bei verschiedenen Kristallgeometrien (Entnommen aus [6] und überarbeitet). a) Unendlicher Einkristall mit punktuellen Maxima. b) Monoatomare Lage: Konstante Intensität senkrecht zur Kristalloberfläche. c) Überlagerung der Intensitäten von monoatomarer Lage und Substrat. d) CTR eines halboneindlichen Kristalls mit Intensitätsverteilung entsprechend der N-Spalt Formel.

Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass eine Oberfläche eine gewisse Rauigkeit mit sich bringen kann. Bei einer endlichen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ändert sich Gleichung 2.12 daher ab in

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot c_{el} \frac{1}{N_1 \cdot N_2} \cdot F(\mathbf{q}) \cdot \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} e^{i \cdot n_1 \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} e^{i \cdot n_2 \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{b}} \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1, n_2)} e^{n_3 \cdot (i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)}, \quad (2.22)$$

wobei $e^{n_3 \cdot \epsilon}$ die Dämpfung in tieferen Lagen berücksichtigt. Die Höhenformel $N_3(n_1, n_2)$ beschreibt den Verlauf der Kristalloberfläche (siehe dazu auch Abbildung 2.5).

Bei der vorgestellten Methode wird nur die Intensität entlang der Stangen gemessen. Berücksichtigt man zusätzlich die ersten beiden Laue Bedingungen 2.17, lässt sich Gleichung 2.22 schreiben als

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot c_{el} \cdot \frac{1}{N_1 \cdot N_2} \cdot F(\mathbf{q}) \cdot \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_2=-\infty}^{N_3(n_1, n_2)} e^{n_3 \cdot (i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)} \quad (2.23)$$

$$= A_0 \cdot c_{el} \cdot F(\mathbf{q}) \cdot \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \frac{e^{N_3(n_1, n_2)(i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)}}{1 - e^{-(i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)}} \quad (2.24)$$

$$= A_0 \cdot c_{el} \cdot F(\mathbf{q}) \cdot \frac{1}{N_1 \cdot N_2} \cdot \frac{e^{N_3(n_1, n_2)(i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)}}{1 - e^{-(i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)}}. \quad (2.25)$$

Um sich die Mittelung zu sparen, ersetzt man die Höhenfunktion $N_3(n_1, n_2)$ durch eine Gaußfunktion mit der mittleren Schichtdicke \bar{N}_3 und der Rauigkeit σ :

$$\begin{aligned} \overline{e^{N_3(n_1, n_2)(i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)}} &:= \int_{-\infty}^{\infty} dn_3 \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(n_3 - \bar{N}_3)^2}{2 \cdot \sigma^2}} e^{n_3 \cdot (i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)} \\ &= e^{-\frac{\sigma^2 \cdot (\mathbf{q} \cdot \mathbf{c})^2}{2 \cdot \sigma^2}} e^{\bar{N}_3 \cdot (i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann man das Koordinatensystem so wählen, dass $\bar{N}_3 = 0$ gilt (Näheres siehe [5]). Summierung über die Braggbedingungen (vgl. 2.17), liefert schließlich einen Ausdruck für die Streuamplitude am halbumendlich ausgedehnten Kristall

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot c_{el} \cdot F(\mathbf{q}) \cdot \frac{e^{-\sigma^2 \cdot (1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}))}}{1 - e^{-i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon}}. \quad (2.27)$$

2.1.8 Streuung an einer dünnen Schicht

Möchte man nun die Streuamplitude einer nur lateral unendlich ausgedehnten Schicht bestimmen, muss zusätzlich ein Ausdruck für die Rauigkeit der Unterseite eingeführt und die Summationsgrenzen in Gleichung 2.23 müssen entsprechend angepasst werden.

Die Streuamplitude ist dann durch

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot c_{el} \cdot \frac{1}{N_1 \cdot N_2} \cdot \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \sum_{n_3=N_3^-(n_1, n_2)}^{N_3^+(n_1, n_2)} e^{n_3 \cdot (i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)} \quad (2.28)$$

gegeben. $N_3^\pm(n_1, n_2)$ ist dabei die Höhenfunktion von Schichtunter- bzw. Schichtoberseite. Wenn nun die Schichtdicke klein gegen die Eindringtiefe des Röntgenstrahls ist, kann man $\epsilon = 0$ setzen und der Ausdruck vereinfacht sich zu

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot c_{el} \cdot \frac{1}{N_1 \cdot N_2} \cdot \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \frac{e^{N_3^-(n_1, n_2) \cdot i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}} - e^{(N_3^+(n_1, n_2) + 1) \cdot i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}}}{1 - e^{i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}}}. \quad (2.29)$$

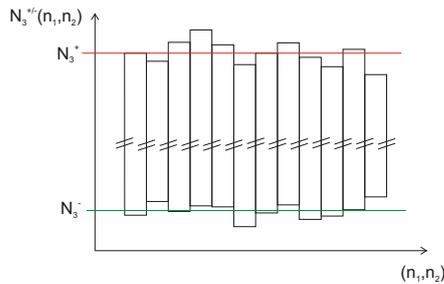


Abbildung 2.5: Veranschaulichung der Höhenfunktionen N_3^\pm . Sie geben wieder, wie hoch der Kristall an Position (n_1, n_2) in n_3 -Richtung gewachsen ist. Da die Wahl des Koordinatensystems beliebig ist, kann auch der Nullpunkt ohne Beschränkung der Allgemeinheit frei gesetzt werden, was in den Abschnitten 2.1.7 und 2.1.8 ausgenutzt wird.

Geht man nun analog zu Gleichung 2.23[ff] vor, so erhält man wiederum einen geschlossenen Ausdruck für die Streuamplitude einer dünnen Schicht

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot c_{el} \cdot F(\mathbf{q}) \cdot \frac{e^{-\sigma_-^2(1-\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{c}))} - e^{i\sqrt{N_3}\cdot\mathbf{q}\cdot\mathbf{c}} \cdot e^{-\sigma_+^2(1-\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{c}))}}{1 - e^{i\cdot\mathbf{q}\cdot\mathbf{c}}}. \quad (2.30)$$

2.1.9 Debye-Waller-Faktor

Bei der Modellentwicklung ist die Temperatur bisher unbeachtet geblieben. Sie beeinflusst allerdings durch die mit der thermischen Bewegung verbundenen Auslenkung der Atome aus ihrer Ruhelage die Phasenbeziehungen. Insgesamt wird die Amplitude abgeschwächt und das Rauschen in der Messung leicht erhöht, was vor allem bei starken Streuvektoren auffällt.

Um den Einfluss der Temperatur mathematisch zu beschreiben (siehe [7]), wird zunächst die gemittelte Änderung des Strukturfaktors durch die Auslenkung der Atome aus ihrer Ruhelage

$$\overline{F(\mathbf{q})} = \sum_j \overline{f_j e^{i\cdot\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_j+\mathbf{u})}} = \overline{e^{i\cdot\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}}} \cdot \sum_j f_j \cdot e^{\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (2.31)$$

betrachtet. $\mathbf{u}(t)$ gibt dabei die Auslenkung an.

Da $\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}$ klein gegen 1 ist, bietet sich eine Reihenentwicklung an

$$\overline{e^{i\cdot\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}}} = 1 + \overline{i\cdot\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}} + \frac{1}{2}\overline{(i\cdot\mathbf{q}\cdot\mathbf{u})^2}, \quad (2.32)$$

die bereits nach den ersten drei Gliedern abgebrochen werden kann.

Geht man davon aus, dass die Schwingung der Atome unabhängig voneinander ist, fällt der zweite Term weg. Nun kann man das Skalarprodukt im dritten Term ausschreiben ($\overline{(i\cdot\mathbf{q}\cdot\mathbf{u})^2} = |\mathbf{q}|^2 \cdot \overline{u^2} \cdot |\cos^2\theta|$) und den Winkelanteil über eine Kugel mitteln

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{4\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos^2\theta \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = \frac{1}{3}. \quad (2.33)$$

Damit lässt sich Gleichung 2.32 schreiben als

$$\overline{e^{i\cdot\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}}} = 1 - \frac{1}{6} \cdot |\mathbf{q}|^2 \cdot \overline{u^2} \quad (2.34)$$

Der rechte Term entspricht dabei wiederum einer Reihenentwicklung von $e^{-\frac{1}{6}|\mathbf{q}|^2 \cdot \overline{u^2}}$ bis zum zweiten Glied. Damit lautet der zeitlich gemittelte Strukturfaktor

$$\overline{F(\mathbf{q}, D)} = e^{-\frac{1}{6}|\mathbf{q}|^2 \cdot \overline{u^2}} \cdot \sum_j f_j \cdot e^{\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j}. \quad (2.35)$$

Der hier auftretende Faktor

$$D = -\frac{1}{6}\overline{u^2} \quad (2.36)$$

wird im Folgenden analog zu [5] als *Debye-Waller Faktor* bezeichnet.

2.1.10 Streuung am kristallinen Schichtsystem

Dass die Dicke der bisher betrachteten Schichten klein sein muss gegen die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, bedeutet Schichten mit einer abzählbaren Anzahl Atomlagen. Diese liegen nicht frei vor, sondern werden auf ein Substrat aufgedampft, welches im vorliegenden Modell durch einen halbbunendlichen Kristall dargestellt wird.

Um einen möglichst allgemeinen Ausdruck für die Amplitude zu finden, wird zugelassen, dass auch mehrere Schichten auf dem Substrat liegen können, die nicht unbedingt voll aufgefüllt sind. Dazu wird der Füllfaktor Θ_m eingeführt, der die Streuamplitude einer Schicht relativ zu den anderen Schichten abschwächen kann.

Die Streuamplitude eines solchen Schichtsystems lautet aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen

$$\begin{aligned}
 A(\mathbf{q}) &= & (2.37) \\
 A_0 &\cdot c_{el} \cdot \overline{F_0(\mathbf{q}, D)} \cdot \frac{e^{-\sigma_0^2(1-\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{c}))}}{1 - e^{-i\cdot\mathbf{q}\cdot\mathbf{c}-\epsilon}} + \\
 A_0 &\cdot c_{el} \cdot \sum_{m=1}^M \Theta_m \cdot \overline{F_m(\mathbf{q}, D)} \cdot e^{i\cdot\mathbf{q}\cdot\mathbf{p}_m} \cdot \frac{e^{-\sigma_{-m}^2(1-\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{j}_m))} - e^{i\cdot\mathbf{q}\cdot\mathbf{j}_m \cdot \overline{N_3}} \cdot e^{-\sigma_{+m}^2(1-\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{j}_m))}}{1 - e^{i\cdot\mathbf{q}\cdot\mathbf{j}_m}}.
 \end{aligned}$$

Dabei ist M die Anzahl der Schichten, \mathbf{j}_m der Vertikale Einheitszellenvektor und \mathbf{p}_m die Phase der m -ten Schicht.

Entscheidend ist hier die Phasenbeziehung der Schichten untereinander. Die Phase \mathbf{p}_m einer Schicht berechnet sich aus dem Grenzflächenvektor \mathbf{g} und den Verschiebungen aller unteren Schichten (siehe Abbildung 2.6).

$$\mathbf{p}_m = \mathbf{g}_m + \sum_{m'=1}^{m-1} \mathbf{g}'_{m'} + \overline{N_{m'}} \cdot \mathbf{j}'_{m'} \quad (2.38)$$

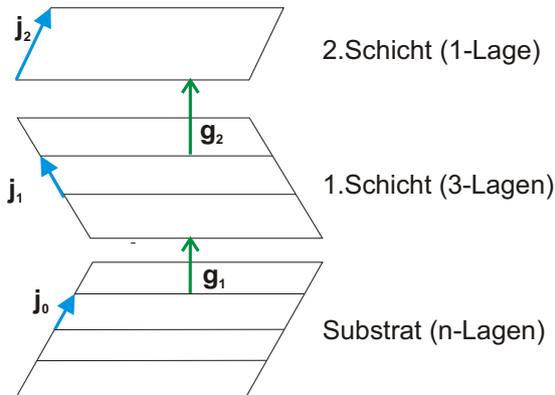


Abbildung 2.6: Modell eines beispielhaften Schichtsystems. \mathbf{g}_i sind die Grenzflächenvektoren; zu ihnen werden entsprechend der Lagenanzahl die vertikalen Einheitszellenvektoren der darüberliegenden Schicht (\mathbf{j}_i) addiert um den Phasenvektor \mathbf{p}_m zu erhalten.

2.2 Material

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben bestehen aus Praseodymoxidschichten auf Silizium-(111)-Substrat. Der Aufbau und die Eigenschaften dieser Materialien soll daher im Folgenden näher erläutert werden.

2.2.1 Silizium

Die Siliziumeinheitszelle liegt bei Raumtemperatur in Diamantstruktur vor, was bedeutet, dass die Einheitszelle aus zwei fcc²-Gittern, die um ein Viertel der Raumdiagonalen gegeneinander verschoben sind (siehe Abbildung 2.7), besteht.

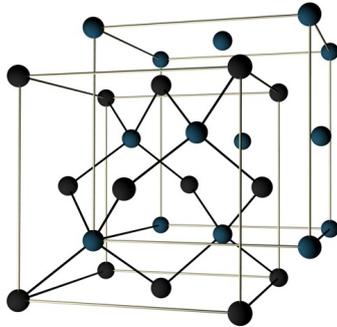


Abbildung 2.7: Die Silizium-Einheitszelle in 3D-Ansicht. Sie setzt sich aus zwei gegeneinander versetzten fcc-Gittern zusammen.

Spaltet man den Siliziumkristall entlang der (111)-Ebene, entstehen energetisch ungünstige ungesättigte Bindungen. Daraufhin rekonstruiert sich die Oberfläche innerhalb des Temperaturbereichs von 360°C bis 830°C zu einer 7x7 Überstruktur, um die Anzahl ungesättigter Bindungen zu reduzieren [8]. Das DAS Modell der Struktur ist in Abbildung 2.8 dargestellt, wobei DAS für **D**imer-**A**datom-**S**tacking-Fault-Modell steht.

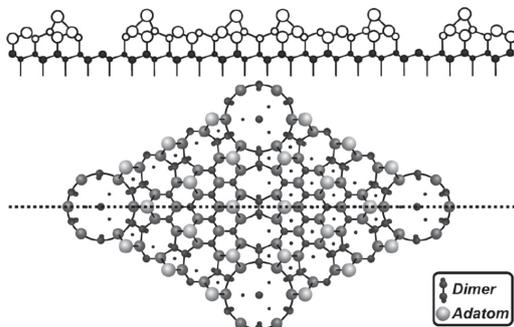


Abbildung 2.8: DAS Modell einer 7x7 Überstruktur von Silizium(111); Unten die Draufsicht, oben ein Querschnitt entlang der gepunkteten Linie. Die ausgefüllten Punkte deuten die zu Grunde liegende Silizium(111)-Struktur an, während die Kreise für verschiedene Lagen der Rekonstruktion stehen. Genaueres kann [8] entnommen werden.

²face-centered-cubic: kubisch-flächenzentriert

Da die untersuchten Proben innerhalb dieses Temperaturbereichs präpariert wurden, wird auf Strukturen, die sich außerhalb dieser Temperaturen ausbilden, nicht eingegangen.

2.2.2 Praseodymoxid auf Silizium(111)-Substrat

Wird das Silizium(111)-Substrat bei hinreichenden Temperaturen³ mit Praseodym bedampft, bildet sich zunächst hexagonales Praseodymoxid (Pr_2O_3) aus, obwohl dieses bei Raumtemperatur nur metastabil ist. Ein Vergleich der lateralen Gitterkonstanten [10] von Silizium und hexagonalem Pr_2O_3 mit

$$a_{\text{Si}(111)} = 3,840\text{\AA} \quad a_{\text{Pr}_2\text{O}_3,\text{hex}} = 3,859\text{\AA} \quad a_{\text{Pr}_2\text{O}_3,\text{cub}} = 5,567\text{\AA} \quad a_{\text{Si}(\text{fcc})} = 5,410\text{\AA}$$

zeigt, dass sie nur um etwa 0,5% voneinander abweichen, die von stabilem kubischem Pr_2O_3 gegenüber fcc-Silizium jedoch um 2,8%, was die Ausbildung des hexagonalen Pr_2O_3 erklärt. Wird die Probe anschließend in 1 bar N_2 , oder 10^{-5} mbar O_2 getempert, geht das hexagonale Pr_2O_3 in kubisches über. Soll PrO_2 erzeugt werden, sollte in 1 bar O_2 getempert werden, wie von S. Gevers [11] beschrieben. Man geht davon aus, dass der Sauerstoff in die Probe eindringt und so die Phasenumwandlung entsprechend Abbildung 2.9 begünstigt.

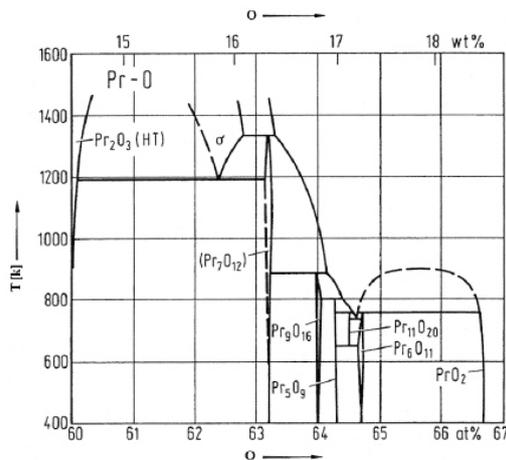


Abbildung 2.9: Phasendiagramm der Praseodymoxide. Entnommen aus [6].

Die genaue Struktur der Proben nach dem Tempern ist noch nicht bekannt, dennoch zeigen erste Simulationsergebnisse nach [6], dass sich durchaus mehrere sogenannter Säulen ausbilden können. Dies sind abgeschlossene Bereiche im Kristall mit unterschiedlichen Schichtsystemen. In der genannten Arbeit wurde mit einer Säule aus kubischem PrO_2 neben einer aus kubischem Pr_2O_3 gearbeitet.

Der Adsorptionsplatz des aufgedampften Materials, auch Adsorbat genannt, ist ein weiterer wichtiger Faktor bei der Untersuchung von Schichtsystemen und gibt an, wo das Adsorbat aufwächst.

Für Pr_2O_3 wurde der Adsorptionsplatz bereits von N. Jeuttner [10] bestimmt. Demnach liegt das Praseodymatom des Oxids über einem Siliziumatom der ersten Lage unter der Oberfläche.

³Laut [9] etwa 625°C

Dieser Platz wird **T4** genannt, wie Abbildung 2.10 entnommen werden kann.

Für PrO_2 ist eine Einordnung in dieses System dadurch erschwert, dass sich bei der Phasenumwandlung eine amorphe Silikatschicht zwischen Substrat und Adsorbat bildet. Daher ist noch nicht eindeutig geklärt, ob die Wahl eines festen Adsorptionsplatzes überhaupt gerechtfertigt ist.

Wie von A. Greuling [6] gezeigt, stellt sich aber heraus, dass der Adsorptionsplatz auf die 00L-Stange gar keinen Einfluss hat, da keine lateralen Informationen enthalten sind. Und auch auf der 01L-Stange beeinflusst der Adsorptionplatz die Messung nur dort, wo Substrat- und Adsorbatsignal in der gleichen Größenordnung liegen. Daher wird in dieser Arbeit ohne Beschränkung der Allgemeinheit der **H3** Adsorptionsplatz gewählt und auf Simulationen im Bereich starker Siliziumsignale verzichtet.

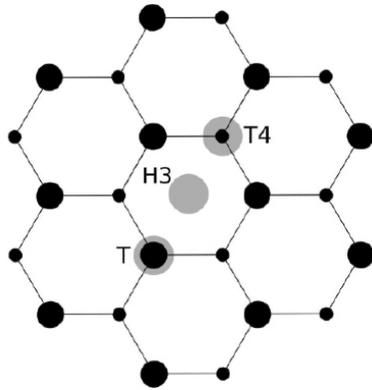


Abbildung 2.10: Mögliche Adsorptionsplätze von Praseodym auf Silizium(111) (Draufsicht; Entnommen aus [10]). **Top** liegt über einem Siliziumatom der obersten Lage, **Top 4** über einem der nächst tieferen. **Hollow 3** liegt zwischen **T** und **T4**.

2.2.3 Aufbereitung eines Materials

Die Simulation eines solchen Schichtsystems erfordert ein einheitliches Koordinatensystem. Um das Modell möglichst universell zu gestalten, werden also die absoluten Atompositionen⁴ mit Hilfe der Vektoren dargestellt, die die Oberflächeneinheit zelle des Substrats aufspannen. In diesem Fall wird Silizium(111) als Substrat genutzt. Dessen Oberflächenvektoren lauten

$$\mathbf{a} = \frac{1}{2} [10\bar{1}] \quad \mathbf{b} = \frac{1}{2} [\bar{1}10] \quad \mathbf{c} = \frac{1}{2} [111]$$

$$\mathbf{a}' = \frac{2}{3} [11\bar{2}] \quad \mathbf{b}' = \frac{2}{3} [\bar{1}2\bar{1}] \quad \mathbf{c} = [111].$$

Aus den reziproken Oberflächenvektoren \mathbf{a}' , \mathbf{b}' und \mathbf{c}' kann man analog zu [12] Transformationsmatrizen

$$M_{Mat \rightarrow Sub} = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & \frac{2}{3} & -\frac{4}{3} \\ -\frac{2}{3} & \frac{4}{3} & -\frac{2}{3} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad M_{Sub \rightarrow Mat} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{3} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix}.$$

entwickeln, die die Umrechnung vom entsprechenden Material in Substratoberflächenkoordinaten und anders herum ermöglicht.

⁴Für PrO_2 dem Programm PowderCell entnommen

Nach der Transformation wurde die PrO_2 -Einheitszelle zunächst um 180° um die Flächennormale gedreht, da es in B-Orientierung auf Silizium(111) aufwächst.

Zusätzlich wird die Zelle gestreckt, so dass die laterale Gitterkonstante mit der des Siliziums übereinstimmt. Dadurch wird das pseudomorphe Wachstum berücksichtigt. Vertikal wird die Zelle ebenfalls gestreckt, damit sie einem ganzzahligen Vielfachen der vertikalen Siliziumgitterkonstanten entspricht. So kann später am internen Streckfaktor direkt die Gitterfehlanspassung abgelesen werden.

3 Zu Grunde liegendes Programm

Die Simulationsergebnisse aus Abschnitt 5 wurden mit dem Programm *RodsNPlots* erstellt, welches von A. Greuling in seiner Masterarbeit [6] vorgestellt wurde. Es handelt sich um ein Programm zur Simulation von Röntgenbeugung an dünnen Schichten.

Bei der Entwicklung standen 3 Punkte im Vordergrund:

1. Minimierung der Rechenzeit
2. Zuverlässiges Auffinden des globalen Minimums der Fehlerfunktion zwischen Mess- und Simulationsdaten
3. Eine graphische Benutzeroberfläche, um die Handhabung übersichtlich zu gestalten

Für die graphische Benutzeroberfläche bietet sich Java an, denn diese Programmiersprache verfügt über eine umfangreiche Bibliothek mit Bausteinen für solche Oberflächen⁵.

Allerdings treten während der Berechnung der Simulationsdaten aufwändige Matrixberechnungen auf, so dass eine dafür geeignete Plattform gewählt werden sollte, damit die Rechenzeiten gering bleiben. Hier fiel die Wahl auf Matlab, eine kommerzielle numerische Mathematiksoftware mit Spezialisierung auf Matrixoperationen.

Unter Matlab ist die Gestaltung einer handlichen Benutzeroberfläche jedoch sehr umständlich, so dass die konkrete Umsetzung der Programmidee aus einem Programmkern in Java besteht, der die Berechnungen an Matlab übergibt. Ermöglicht wird dies durch Jmatlink - ein frei verfügbares Werkzeug, mit dem unter Java ein Matlab Command-Window aufgerufen werden kann, an welches dann die Berechnungen in Matlab-Code übergeben werden.

Das zuverlässige Auffinden der globalen Minima ist Aufgabe der Optimierungsalgorithmen, die in Abschnitt 3.3 erläutert werden.

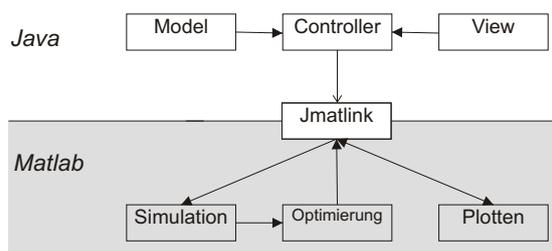


Abbildung 3.1: Konzept des Kontrollflusses der Anwendung.

Die Programmhierarchie ist strikt nach dem Model-View-Controller Prinzip entsprechend Abbildung 3.1 aufgebaut. Danach werden Simulationsdaten (Model), Benutzeroberfläche (View) und Programmsteuerung (Controller) in getrennten Klassen angelegt, was die Wartbarkeit des Programms verbessert und gleichzeitig die Fehleranfälligkeit senkt.

⁵Besser bekannt als API (application programming interface)

3.1 Die Modellparameter

Die Idee hinter einem Simulationsprogramm ist, die Realität möglichst genau abzubilden, um dann Vergleiche anstellen zu können.

Für die Untersuchung von Röntgendiffraktometrie könnte zum Beispiel jedes einzelne Atom mit seinen Beugungseigenschaften modelliert werden. Dies stünde jedoch in keinem Verhältnis zur Rechenzeit, so dass ein weiter vereinfachtes Modell zur Simulation herangezogen wird.

Dieses Modell teilt die Kristallstruktur in Säulen und Schichten ein. Eine Säule beschreibt den vertikalen Aufbau des Kristalls, welcher aus einem Substrat und darüberliegenden Schichten besteht. Von diesen Säulen können in einem Kristall mehrere nebeneinander koexistieren.

Die Berechnung der Amplitude einer Säule geschieht nach der in Abschnitt 2.1 hergeleiteten Vorschrift

$$A_{ges} = A_0 \cdot c_{el} \cdot (A_{Substrat} + A_{Schichten}). \quad (3.1)$$

Die Beugungsamplitude setzt sich also zusammen aus dem Substratbeitrag

$$A_{Substrat} = \overline{F_0(\mathbf{q}, D)} \cdot \frac{e^{-\sigma_0^2(1-\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_0))}}{1 - e^{-i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_0 - \epsilon}} \quad (3.2)$$

und dem Beitrag der aufliegenden Schichten

$$A_{Schichten} = \sum_{m=1}^M \Theta_m \cdot \overline{F_m(\mathbf{q}, D)} \cdot e^{i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_m} \cdot \frac{e^{-\sigma_{-m}^2(1-\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_m))} - e^{i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_m \cdot \overline{N_3}} \cdot e^{-\sigma_{+m}^2(1-\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_m))}}{1 - e^{i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_m}}. \quad (3.3)$$

Die Phasenbeziehung ist entsprechend Gleichung 2.38 durch

$$\mathbf{p}_m = \mathbf{g}_m + \sum_{m'=1}^{m-1} \mathbf{g}'_{m'} + \overline{N_{m'}} \cdot \mathbf{j}'_{m'} \quad (3.4)$$

gegeben.

Einzelne Parameter in dieser Rechenvorschrift werden vom Programm manipuliert, um Simulations- und Messdaten möglichst gut anzupassen. Der Benutzer kann dabei durch Definition einer unteren und einer oberen Grenze den Bereich, in dem variiert werden soll, einschränken. Die Bedeutung der Variablen in den Gleichungen 3.2-3.4 sind bereits aus Abschnitt 2.1 bekannt, dennoch soll im Folgenden kurz erläutert werden, wie die Parameter der Benutzeroberfläche (siehe Abbildung 3.2) diese Werte beeinflussen.

Layer entspricht der mittleren Lagenanzahl \overline{N}_i .

Theta gibt den Füllgrad einer Schicht Θ_i an.

Intern ist der vertikale Streckfaktor. Er fließt sowohl in den Strukturfaktor \overline{F}_i , als auch in den Verbindungsvektor \mathbf{j}_i zweier Einheitszellen einer Schicht ein.

Grenz ist ebenfalls ein Streckfaktor. Er streckt den Verbindungsvektor zwischen zwei Schichten \mathbf{g}_i .

Place definiert den Adsorptionsplatz der nächsten Schicht bezüglich der darunterliegenden. Diese Information ist im Verbindungsvektor \mathbf{g}_i enthalten.

RMSTop ist die Rauigkeit der Schichtoberseite. Sie wird sowohl beim Substrat σ_0 , als auch bei den Schichten selbst $\sigma_{+,i}$ benötigt.

RMSBot gibt dementsprechend die Rauigkeit der Schichtunterseite $\sigma_{-,i}$ an.

DW steht für den Debye-Waller Faktor, welcher in den Strukturfaktor \overline{F}_i eingeht.

Die Parameter *Layer* und *Place* stellen allerdings Sonderfälle dar, denn sie werden vom Benutzer fest vorgegeben und nicht angepasst. Für den Adsorptionsplatz ist dies offensichtlich, da es sich dabei nach [10] um eine Materialkonstante handelt.

Auch die Lagenanzahl lässt sich in den meisten Fällen direkt von den anzupassenden Messdaten ablesen, da sie der Anzahl Oszillationen zwischen zwei Bragg-Peaks entspricht. Das geht direkt aus der N-Spalt-Formel hervor, wie zum Beispiel Abbildung 2.3 entnommen werden kann. So lässt sich hier Rechenzeit einsparen.

Für die Gesamtamplitude werden schließlich die Einzelamplituden aller Säulen überlagert. Ob kohärent oder inkohärent wird dabei vom Benutzer vorgegeben.

3.2 Die Fehlerfunktion

Um den Fehler zwischen Mess- und Simulationsdaten zu bestimmen, stehen mehrere Fehlerfunktionen zur Auswahl. Allerdings sollte die Fehlerfunktion folgenden Ansprüchen nach Wormington et al. [13] genügen.

- Es sollte möglichst genau ein globales Minimum geben, das deutlich tiefer liegt als alle lokalen Minima. Das erhöht die Wahrscheinlichkeit, das richtige Minimum zu finden.
- Der Rechenaufwand sollte gering sein, da die Fehlerfunktion sehr oft berechnet werden muss.
- Der Fehler sollte nicht zu stark vom absoluten Wert der Daten abhängen. Dies ist entscheidend für Messungen, die sich über mehrere Größenordnungen erstrecken und in denen auch Bereiche geringer Intensität wichtige Informationen enthalten, wie es bei der Röntgenbeugung der Fall ist.
- Ausreißer sollten nicht zu stark gewichtet werden, da die meisten Messungen mehr oder weniger verrauscht sind.

Für Messungen im Bereich der Röntgendiffraktometrie werden die Anforderungen am besten vom mittleren absoluten Fehler logarithmierter Daten

$$E = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left| \log(I_{\text{mess}}^j) - \log(I_{\text{sim}}^j) \right| \quad (3.5)$$

erfüllt. Er wird aus der simulierten Intensität I_{sim} , gemessener Intensität I_{mess} und der Anzahl der Messpunkte N berechnet. Der Fehlerwert E wird im folgenden als *gof*⁶ bezeichnet.

3.3 Die Optimierungsalgorithmen

In *RodsNPlots* sind vier Optimierungsalgorithmen realisiert, von denen hier aber nicht alle beschrieben werden sollen. Die Erläuterungen beschränken sich zum einen auf den Metropolisalgorithmus, weil sich an Hand dessen das Prinzip eines Optimierungsprozesses sehr anschaulich erklären lässt. Des Weiteren wird auf den Differential-Evolution-Algorithmus eingegangen, da er, wie sich in der Praxis herausgestellt hat, in diesem Anwendungsbereich die zuverlässigsten Ergebnisse liefert.

Die beiden unkommentierten Algorithmen sind der Nelder-Mead Algorithmus, ein Simplexverfahren benannt nach seinen Entwicklern J. Nelder, R. Mead et al. [14], und der sogenannte HillClimb Algorithmus, ein einfaches Intervallhalbierungsverfahren.

Metropolis

Der Metropolisalgorithmus, ebenfalls nach seinem Entwickler benannt, wurde in [15] erstmals vorgestellt. Er diente damals zur Berechnung eines thermodynamischen N-Teilchen System im kanonischen Ensemble.

Dieser Algorithmus gehört zur Klasse der Monte-Carlo Methoden, das heißt, die zur Berechnung herangezogenen Punkte werden zufällig ausgewählt. Die auf die Optimierung der Fehlerfunktion angepasste Version des Metropolisalgorithmus beginnt damit den Fehler einmal aus dem gegebenen Modell zu berechnen. Die so bestimmte *gof* wird zunächst zwischengespeichert.

Nun wird ein zufällig gewählter Parameter aus 3.1 ebenfalls zufällig entsprechend

$$x_{\text{neu}} = x_{\text{alt}} + \text{rand} \cdot (\text{max} - \text{min}) \cdot s \quad (3.6)$$

variiert. $x_{\text{alt,neu}}$ sind der alte bzw. neue Parameterwert, *rand* eine Zufallszahl $\in [-0,5; 0,5]$, *s* skaliert die Schrittweite und *min/max* geben die untere/obere Grenze für den Parameter an. Sicherheitshalber wird noch einmal geprüft, ob die Randbedingungen verletzt wurden und der Wert gegebenenfalls korrigiert. Anschließend wird die *gof* erneut berechnet.

Ist der Fehler kleiner als zuvor, wird das neue Modell akzeptiert. Andernfalls wird eine Zufallszahl z gewürfelt. Nur wenn diese der Bedingung

$$z < e^{-\frac{\text{gof}_{\text{neu}} - \text{gof}_{\text{alt}}}{T}} \quad (3.7)$$

⁶goodness of fit

genügt, wird das neue Modell angenommen. Realisiert wird diese Auswahl durch eine Zufallszahl z . gof_{neu} , gof_{alt} geben die Fehler an und über T kann geregelt werden, ob das System eine eher hohe oder niedrige Akzeptanz hat.

Diese Vorgehensweise wird so oft wiederholt, bis die maximale Anzahl Durchläufe, die der Benutzer zuvor bestimmt hat, erreicht wurde. Die kleinste bis dahin gefundene gof gibt das beste Modell an.

Die Qualität der Ergebnisse kann durch die Schrittweite s und den Akzeptanzfaktor T enorm beeinflusst werden.

Wird T zu groß gewählt, wird nahezu jede Änderung akzeptiert und der Fehler nicht optimiert. Wählt man den Faktor zu klein, werden im Prinzip nur noch Verbesserungen akzeptiert und man ist anfällig für lokale Minima. Um diese beiden Extremfälle auszuschließen, bietet das Programm die Möglichkeit $T4$ am Anfang festzulegen und es dann mit steigender Anzahl Durchläufe zu verkleinern. Diese Vorgehensweise ist auch unter dem Begriff *Simulated Annealing* bekannt.

Mit der Schrittweite s verhält es sich ähnlich. Wird sie groß gewählt, wird der Bereich um das globale Minimum zwar schnell erreicht, doch ist die exakte Suche durch die große Schrittweite eingeschränkt. Wählt man sie jedoch klein, ist der Algorithmus wiederum anfällig für lokale Minima und die Suche dauert insgesamt länger. Deswegen erlaubt das Programm es auch hier die Schrittweite pro Durchlauf zu verringern.

Die beiden Einstellungen sind jedoch optional, so dass man die für die jeweilige Situation günstigste Einstellung vornehmen kann.

Differential Evolution

Der Differential-Evolution⁷ Algorithmus wurde in der Form, in der er in *RodsNPlots* verwendet wird, erstmals in [13] vorgestellt. Er gehört zur Klasse der genetischen Algorithmen, die mehrere Populationen parallel mutieren lassen und diese dann rekombinieren. Dabei überstehen bei der Optimierung einer Fehlerfunktion nur die Populationen mit der kleinsten gof die anschließende Selektion.

Die konkrete Umsetzung in *RodsNPlots* beginnt damit, einen Satz von m Startpopulationen zu generieren, die dann im Parametervektor

$$\mathbf{P} = [\mathbf{p}_0, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{m-1}] \quad (3.8)$$

gespeichert werden. Dabei ist \mathbf{p}_0 der vom Benutzer vorgegebene Parametersatz, alle weiteren werden aus diesem unter Einhaltung der Grenzen zufällig erzeugt. Anschließend wird die gof aller Startmodelle berechnet und im Vektor \mathbf{b} zwischengespeichert.

Die Mutation basiert auf zwei zufällig aus $\mathbf{p}_0 - \mathbf{p}_m$ gewählten Parametersätzen $\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b$ und genügt der Vorschrift

$$\mathbf{b}' = \mathbf{b} + k_m (\mathbf{p}_a - \mathbf{p}_b). \quad (3.9)$$

Entscheidend ist hier die Mutationskonstante $k_m = 0,7$, die analog zu [13] gewählt wurde. Nun wird ein Testvektor \mathbf{t} generiert, indem man für jeden Parameter entscheidet, ob er aus

⁷Im Programm als *DE* bezeichnet

\mathbf{p}_0 oder \mathbf{b}' gewählt werden soll. Die Chancen stehen dabei 1:1. Sollte die gof des Testvektors besser sein als die von \mathbf{p}_0 , wird \mathbf{p}_0 durch \mathbf{t} ersetzt.

Diese Vorgehensweise wiederholt man nun für alle übrigen \mathbf{p}_i ($i \in [1; m - 1]$), wobei jedes Mal auch \mathbf{b}' neu berechnet wird.

Bei ausreichender Populationsgröße und Anzahl Generationen konvergiert dieser Algorithmus gegen das globale Minimum, was ihn in der Praxis zu einem der zuverlässigsten Algorithmen macht.

3.4 Die Benutzeroberfläche

Die Benutzeroberfläche von *RodsNPlots* ist grob⁸ in 5 Bereiche eingeteilt:

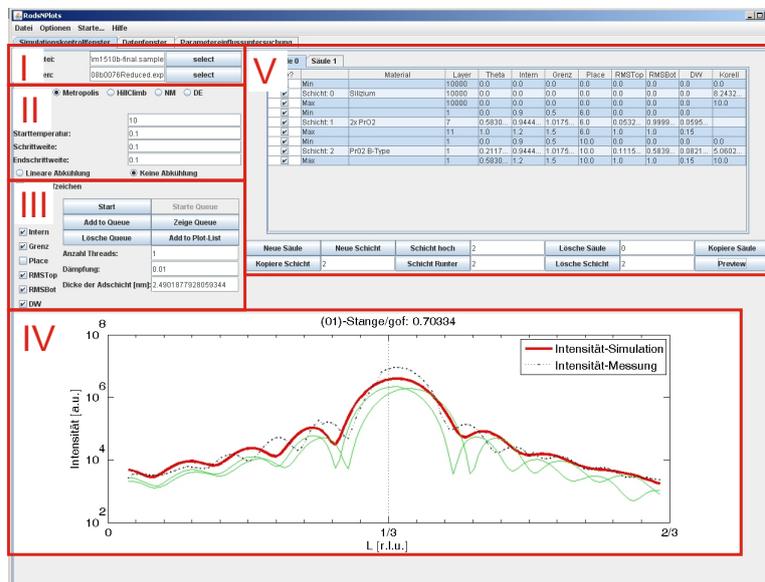


Abbildung 3.2: Graphische Benutzeroberfläche des Programms *RodsNPlots*

I: Modell-/Messdatenauswahl Über diese Schaltflächen können die Messdaten sowie bereits vorhandene Modelle geladen werden.

II: Simulationseinstellungen Hier wird der gewünschte Optimierungsalgorithmus ausgewählt und für ihn spezifische Einstellungen vorgenommen.

III: Simulationssteuerung In diesem Bereich kann unter anderem ausgewählt werden, welche Parameter variiert werden sollen oder wie stark die Dämpfung sein soll. Außerdem befinden sich hier die Schaltflächen zum Starten der Optimierung.

⁸Genauerer siehe [6]

Der Benutzer kann auch mehrere fertig definierten Optimierungsaufträge in eine Schlange (Queue) einreihen, die auf Wunsch nach und nach abgearbeitet wird.

IV: Vorschaufenster Nach einem Klick auf Preview werden in diesem Bereich des Fensters die Mess- und Simulationsdaten für die ausgewählte Stange angezeigt.

V: Modelldaten Auf Basis dieser Parameter wird die Optimierung durchgeführt. Aufbauend auf dem Substrat können mehrere Schichten und Säulen definiert werden, auf die Bedeutung der Parameter wurde in Abschnitt 3.1 eingegangen, auf die physikalisch sinnvolle Wahl in Abschnitt 5.2.

4 Modifikationen am Programm

Bei der Arbeit mit *RodsNPlots* haben sich einige Defizite herausgestellt, die die Handhabung beeinträchtigen. Einige davon wurden im Rahmen dieser Arbeit behoben. Die genauen Änderungen sollen im folgenden Abschnitt erläutert werden.

4.1 Laufzeitprognose

Die Dauer einer Minimalberechnung⁹ ist mit unter 5 Minuten nicht besonders lang, doch bereits dabei wirkt es auf den Benutzer befremdlich, wenn er in dieser Zeit keine Rückmeldung über den Fortschritt der Simulation erhält.

Deswegen wurde das Programm so abgewandelt, dass ein zusätzliches Fenster in angemessenen Zeitabständen den Verlauf der *gof* sowie die bisher benötigte Zeit anzeigt. Dieses Fenster enthält außerdem einen Button mit dem die Simulation kontrolliert angehalten werden kann, wenn ein lokales Minimum vermutet wird oder offensichtlich keine Verbesserung mehr zu erwarten ist (siehe Abbildung 4.1).

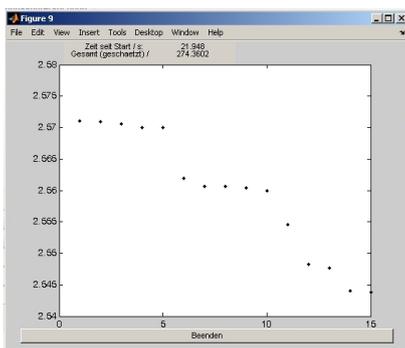


Abbildung 4.1: Ansicht des Laufzeitprognosefensters. Oben wird die bisher benötigte Zeit der geschätzten Gesamtzeit gegenüber gestellt. In der Mitte ist der *gof*-Verlauf zu sehen. Unten befindet sich der Button zum Beenden der Simulation.

Die Laufzeitprognose basiert auf einem simplen Algorithmus, der aus der bisher benötigten Zeit und bereits abgeschlossener Anzahl Durchläufe die Zeit pro Durchlauf abschätzt und dann auf die Gesamtanzahl Durchläufe hochrechnet.

Da die Ausgabe des *gof*-Verlaufs allerdings wiederum Rechenzeit benötigt, wurde die Funktion so angelegt, dass für einige Optimierungsalgorithmen zu Beginn vermerkt wird, ob bei der Simulation eine Mindestanzahl Durchläufe erreicht werden wird. Solange dies nicht der Fall ist, bleibt die Funktion außer Kraft gesetzt.

Nötig wird dies durch die stark unterschiedliche Laufzeit pro Durchgang der einzelnen Algorithmen. So ist der Metropolisalgorithmus beispielsweise unter 1000 Durchläufen schneller in seiner Berechnung, als in der Initialisierung des Fensters. Der Differential-Evolution Algorithmus hingegen benötigt schon bei kleinen Populationsgrößen so lange für die Berechnung einer Generation, dass die Ausgabe nicht ins Gewicht fällt. Die genaue Konfiguration für die einzelnen Algorithmen kann Tabelle 4.1 entnommen werden.

⁹Modell aus 3 Schichten berechnet mit Differential Evolution (400 Messpunkte; 100 Generationen; Populationsgröße: 300)

Algorithmus	Mindestanzahl Durchläufe	Anzahl Durchläufe vor Aktualisierung
Metropolis	1000	100
HillClimb	0	0
Nelder Mead	100	50
Differential Evolution	0	0

Tabelle 4.1: Konfiguration der Laufzeitprognose für die einzelnen Optimierungsalgorithmen. Die Werte wurden empirisch ermittelt, so dass das Programm durch das Plotten des Zwischenberichts nicht merklich verlangsamt wird.

4.2 Koppelung der Fitparameter

Ein weiteres Manko war bislang, dass einzelne Fitparameter nur umständlich per Hand untereinander gekoppelt werden konnten.

Ein gutes Beispiel für die Notwendigkeit solcher Koppelungen sind die in Abschnitt 5 untersuchten Simulationen. Um dort eine ungerade Lagenanzahl zu realisieren, wird auf die Schicht aus Praseodymoxid mit doppelter Einheitszelle eine weitere aus einfachem Praseodymoxid aufgebracht. Da die beiden Materialien zusammen eine Schicht bilden sollen, müssen einige Fitparameter, wie zum Beispiel der interne Streckfaktor (`INTERN`) exakt gleich sein.

Weiterhin sollte eine Lage nicht stärker bedeckt sein, als die darunterliegende.

Die Koppelungen sollten folgenden Ansprüchen genügen:

- Einem Parameter soll der Wert eines beliebigen anderen zugewiesen werden können. Aus Gründen der Selbstkonsistenz müssen die Grenzen ebenfalls mit übernommen werden.
- Für den Füllgrad Θ gilt dabei eine Sonderregelung: Eine Schicht darf maximal bis zum selben Grad gefüllt sein wie die darunterliegende Schicht. Daher sollte es möglich sein die obere Grenze des Füllgrads an den tatsächlichen Füllgrad der unteren Schicht zu koppeln.
- Der Fitparameter `KORELL`, der bisher die Koppelung von der Rauigkeit einer Schichtunterseite an die Rauigkeit der Schichtoberseite der darunterliegenden Schicht ermöglichte, wird überflüssig.
- Koppelungen zwischen verschiedenen Säulen seien ausgeschlossen. Da diese getrennte Schichtsysteme darstellen, die im Kristall lateral koexistieren und untereinander keinen Bezug haben, wäre es physikalisch nicht sinnvoll, Parameter verschiedener Säulen voneinander abhängig zu machen.

Zum besseren Verständnis der Umsetzung sollte bekannt sein, dass die Fitparameter mitsamt Grenzen sowohl unter Java als auch unter Matlab in einer Matrix

```
size(dataset) = (anzSäulen, 3*anzSchichten, anzFitparameter)
```

gespeichert werden. Diese tritt im Laufe des Programms unter verschiedenen Namen in Erscheinung und wird hier deshalb allgemein als `dataset` bezeichnet. `anzSäulen` gibt die Anzahl

der Säulen wieder. Das dreifache der Anzahl an Schichten (`anzSchichten`) wird benötigt, da die untere und obere Grenze mitgespeichert werden. `anzFitparameter` entspricht der Anzahl Fitparameter. Die anderen Größen hängen vom aktuellen Modell ab. Einzelne Werte können dementsprechend mittels

```
dataset(Säulen Nr., Zeilen Nr., Spalten Nr.)
```

abgerufen werden.

Dieser Aufbau und die Beschränkung der Koppelung auf eine Säule führten dazu, dass eine weitere Matrix

```
size(koppelMask) = (anzSäulen, 3*anzSchichten, anzFitparameter, 2)
```

eingeführt wurde, die die Verweise enthält. Sie enthält 2 zusätzliche Felder pro Eintrag für Zeilen- und Spaltenkoordinate des Verweises. So kann zu jedem Wert von `dataset` direkt aus `koppelMask` abgefragt werden, ob eine Koppelung vorliegt, und der Wert entsprechend überschrieben werden. In Matlab lautet eine solche Kommandozeile:

```
if koppelMask(j,k,1) ~= 0
    dataset(j,k,1) = dataset(j, koppelMask(j,k,1,1), koppelMask(j,k,1,2));
end
```

Als Anzeichen dafür, dass keine Koppelung vorliegt, wurde die 0 gewählt, da Matrizen unter Matlab 1 indiziert¹⁰ sind, sie als Koordinate also nicht auftreten kann.

Die Eingabe der Verweise erfolgt über einen Großbuchstaben, der die Spalte definiert, gefolgt von einer Zahl für die Zeile. Nach der Eingabe wird direkt überprüft, ob das Feld, auf das verwiesen wurde, gültig ist. Ansonsten wird der Benutzer durch eine Fehlermeldung darauf aufmerksam gemacht und der Wert zurückgesetzt, damit der aktuelle Parameterwert nicht verloren geht. Falsche Koordinaten, wie zum Beispiel „FF5“ oder „5G8“, werden ebenfalls auf diesem Weg abgefangen.

Weiterhin wird sichergestellt, dass der Verweis nicht in einem der Grenzfelder steht, da diese ohnehin mit übernommen werden. Einzige Ausnahme dabei ist das Feld Theta, das aus den bereits genannten Gründen auch eine Koppelung der oberen Grenze erlaubt. Gültige Koordinaten können Tabelle 4.2 entnommen werden.

Werte wie Lagenanzahl (`Layer`) und Adsorptionsplatz (`Place`), die nicht optimiert werden, sowie die Grundamplitude (`Ground`), wurden von der Koppelung ausgeschlossen.

Von der Idee, Kettenverknüpfungen zu ermöglichen, wurde ebenfalls Abstand genommen. Die Überprüfung auf eventuelle Zirkelbezüge würde zu viel Rechenzeit in Anspruch nehmen, denn es müsste nach jeder Eingabe die komplette Koppelungsmatrix durchlaufen werden, um sicherzustellen, dass nicht aus Versehen ein Kreisbezug geschlossen wurde.

Dieser Aufwand steht in keinem Verhältnis zum Nutzen, denn es entstehen dadurch keinerlei Nachteile. Möchte man mehrere Werte untereinander verknüpfen, muss lediglich immer auf den gleichen Wert verwiesen werden. Verweist der Benutzer dennoch auf ein bereits gekoppeltes Feld wird er durch eine Fehlermeldung darauf hingewiesen und der Wert wird zurückgesetzt, so dass der aktuelle Parameterwert nicht verloren geht.

¹⁰Das heißt die Indizierung beginnt mit 1, nicht wie sonst in Programmiersprachen üblich mit 0

Spalte mit zugehörigem Großbuchstaben	
Theta	F(<i>üllgrad</i>)
Intern	I(<i>ntern</i>)
Grenz	G(<i>renz</i>)
RMSTop	T(<i>op</i>)
RMSBot	B(<i>ottom</i>)
DW	D(<i>ebye-Waller</i>)

Mögliche Zeilennummern
$2 + n \cdot 3$, wobei $n < \text{AnzahlSchichten} - 1$ mit $n \in \mathbb{Z}$

Tabelle 4.2: Eine Übersicht über die möglichen Verweiskordinaten. Der Großbuchstabe für die Spaltenangabe wurde entsprechend dem Spaltennamen bzw. der Spaltenbezeichnung gewählt.

4.3 Der Fitparameter GROUND

Die Intensitätsachse der gemessenen Daten ist relativ willkürlich, da sie von der Güte des Detektors, dem Abstand der Probe vom Detektor und ähnlichen Faktoren abhängt. Hingegen liefert die Simulation, begrenzt durch die Genauigkeit der Näherungen in Abschnitt 2, absolute Intensitätswerte. Diese werden durch die Matlab-Funktion `optimult` an die Messdaten angepasst.

Wie der Name schon sagt, skaliert diese Funktion die Simulationsdaten mittels eines Faktors. Dabei blieb bisher allerdings eine eventuelle Verschiebung der Messdaten entlang der Intensitätsachse unberücksichtigt.

Um dies auszugleichen, wurde ein neuer Fitparameter namens `GROUND` eingeführt. Er wird auf die berechnete Simulationsintensität addiert, sodass sich Gleichung 3.1 zu

$$A_{ges} = A_0 \cdot c_{el} \cdot (A_{Substrat} + A_{Schichten}) + ground \quad (4.1)$$

abwandelt.

4.4 Plot von Einzelintensitäten der Säulen

Im Vorschaubereich wird, wie in Abbildung 4.2 zu erkennen ist, die Gesamtintensität in Rot und die Messdaten in Schwarz aufgetragen. Liegt ein Modell mit mehreren Säulen vor, ist es eventuell von Interesse den Beitrag der einzelnen Säulen zu sehen. Bisher mussten dazu die einzelnen Säulen nacheinander deaktiviert werden und die Vorschau stets erneuert werden.

Die Ausgabe wurde daher so abgewandelt, dass die Intensitäten der einzelnen Säulen direkt in Grün mitgeplottet werden. Um die Erweiterung zu aktivieren, muss das aktuelle Modell jedoch aus mindestens zwei Säulen bestehen.

Die Linien sind bewusst dünn gewählt worden, so dass sie zwar einen Hinweis geben, die Gesamtamplitude jedoch nicht überdecken. Die Übersichtlichkeit leidet so kaum, da die meisten Modelle mit maximal drei Säulen arbeiten.

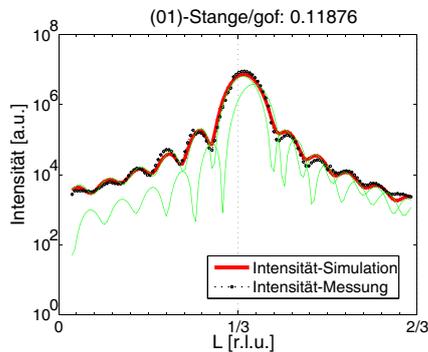


Abbildung 4.2: Typisches Vorschaubild. In Rot ist die simulierte Intensität dargestellt, die schwarze Linie steht für die Messwerte. Zusätzlich sind in Grün die Einzelintensitäten der, in diesem Fall zwei, Säulen zu erkennen.

4.5 Laufzeitanalyse

Abschließend soll untersucht werden, wie die Änderungen die Laufzeit des Programms beeinflussen.

Dazu stellt Matlab ein nützliches Werkzeug zur Verfügung, den sogenannten Profiler. Dieser listet auf, wieviel Rechenzeit für jede Matlab-Funktion aufgewandt wurde. Er kann sogar aufschlüsseln, welche Programmzeile einer Funktion am häufigsten aufgerufen wurde.

Um einen Eindruck zu bekommen, wie sich die Rechenzeit verändert, wurde ein typisches Modell, siehe Tabelle D, erstellt und mit den verschiedenen Algorithmen folgendermaßen optimiert:

1. Schritt: Mit dem zu Grunde liegenden Programm.
2. Schritt: Mit dem modifizierten Programm. Dabei wurde die Mindestanzahl Durchläufe so gewählt, dass die Laufzeitprognose aktiviert wird. Außerdem besteht das Modell aus zwei Säulen, in denen jeweils 4 Werte gekoppelt sind.

Alle Simulationen wurden bei gleicher Auslastung des Rechners¹¹ durchgeführt, das heißt es liefen nur *RodsNPlots* und die Entwicklungsumgebung *Eclipse*.

Im folgenden Abschnitt werden für jeden Algorithmus die fünf Funktionen mit der größten Rechenzeit aufgelistet. Relevant ist dabei die sogenannte *self-time*, die angibt, wie lange das Programm in der jeweiligen Funktion selbst, ohne Unterfunktionen, verweilt hat.

4.5.1 Metropolis

Das Modell wurde über 10000 Schritte, mit einer Schrittweite von 0,1 bei einer Starttemperatur von 0,1 optimiert. Die Hauptfunktion heißt *Metropolis*.

Die Laufzeit des Metropolisalgorithmus verlängert sich für diese Konfiguration um 43%. Die Addition des *Ground-Faktors* findet in *berechneAmplitude* statt und hat, wie zu erkennen

¹¹AMD Athlon 46 X2 Dual Core Processor 4600+, 2,40Ghz, 2,00GB RAM; Betriebssystem: Windows XP.

Ursprüngliches Programm		Modifiziertes Programm	
Funktion	Dauer / s	Funktion	Dauer / s
berechneAmplitude	15,50	berechneAmplitude	18,86
experimentalData	7,94	experimentalData	9,49
optimult	2,23	Metropolis	5,83
strukturfaktorQ	1,84	optimult	4,02
Metropolis	1,83	A_NLQ (N-Lagenformel)	2,87
Gesamtzeit / s	35,63	Gesamtzeit / s	51,03

Tabelle 4.3: Die fünf rechenzeitintensivsten Unterfunktionen bei der Optimierung mit dem Metropolisalgorithmus.

ist, kaum Einfluss auf die Rechenzeit. Mehr ins Gewicht fallen die Koppelungen und die Laufzeitprognose, die in `Metropolis` und `ruettelDataset` (nicht aufgeführt) einfließen. Sie sind insgesamt für eine Laufzeitzunahme von 20% verantwortlich.

4.5.2 HillClimb

Das Modell wurde über 1000 Iterationen, mit 7 Halbierungen und einer Startschrittweite von 0,1 optimiert. Die Hauptfunktion heißt `intervallschachtelungsSuche`.

Ursprüngliches Programm		Modifiziertes Programm	
Funktion	Dauer / s	Funktion	Dauer / s
berechneAmplitude	79,35	berechneAmplitude	97,62
experimentalData	37,85	experimentalData	49,49
optimult	11,50	optimult	20,99
strukturfaktorQ	8,95	A_NLQ (N-Lagenformel)	9,10
V	6,69	slit_integration	8,36
Gesamtzeit / s	161,94	Gesamtzeit / s	204,89

Tabelle 4.4: Die fünf rechenzeitintensivsten Unterfunktionen bei der Optimierung mit dem HillClimb Algorithmus.

Der HillClimb Algorithmus benötigt in diesem Fall 26% mehr Rechenzeit als im ursprünglichen Programm. Er verliert vor allem durch die `plot`-Befehle von Laufzeitprognose und Einzelstangendarstellung. Die Koppelungen müssen für diesen Algorithmus nur einmal pro Durchlauf ausgewertet werden und tragen daher kaum zur Laufzeit bei.

An Hand der vorliegenden Messung kann sehr schön gezeigt werden, dass die Laufzeiten gewissen Schwankungen unterliegen. Die Berechnung des Strukturfaktors gelang mit dem modifizierten Programm beispielsweise 23% schneller als mit dem ursprünglichen, wobei daran erinnert sei, dass das Programm vor jeder Simulation neu gestartet wurde, dies also kein Effekt der von Greuling [6] vorgenommenen Optimierungen sein kann. Denn diese stellen bereits sicher, dass Größen nur dann neu berechnet werden, wenn sich die Parameter, die zu Grunde liegen, geändert haben.

4.5.3 Nelder-Mead

Das Modell wurde über 1000 Iterationen optimiert. Die Hauptfunktion heißt `simplexSuche`.

Ursprüngliches Programm		Modifiziertes Programm	
Funktion	Dauer / s	Funktion	Dauer / s
berechneAmplitude	2,46	berechneAmplitude	2,52
strukturfaktorQ	1,82	strukturfaktorQ	1,90
bestimmeSchwerpunkt	1,18	bestimmeSchwerpunkt	1,37
experimentalData	1,10	experimentalData	1,24
A_NQL (N-Lagenformel)	0,72	nelderMead	1,03
Gesamtzeit / s	8,88	Gesamtzeit / s	9,87

Tabelle 4.5: Die fünf rechenzeitintensivsten Unterfunktionen bei der Optimierung mit dem Nelder-Mead Algorithmus.

Der Nelder-Mead Algorithmus bleibt mir einer Verlängerung der Laufzeit von nur 11% relativ unbeeindruckt von den Modifikationen. Einen nennenswerten Einfluss liefern lediglich die Koppelungen, da sie durch die aufwendige Simplexsuche ständig ausgewertet werden müssen. So verdoppelt sich die Laufzeit der Unterfunktion `nelderMead`, ist aber immer noch vernachlässigbar gegenüber der Amplitudenberechnung in `berechneAmplitude`.

4.5.4 Differential-Evolution

Das Modell wurde über 100 Generationen mit einer Populationsgröße von 300 optimiert. Die Hauptfunktion heißt `DE`

Ursprüngliches Programm		Modifiziertes Programm	
Funktion	Dauer / s	Funktion	Dauer / s
berechneAmplitude	59,65	berechneAmplitude	71,22
strukturfaktorQ	42,10	strukturfaktorQ	58,05
experimentalData	24,70	DE	41,27
DE	23,43	berechneAmplitude	40,81
berechneAmplitude	16,35	experimentalData	31,85
Gesamtzeit / s	187,76	Gesamtzeit / s	271,33

Tabelle 4.6: Die fünf rechenzeitintensivsten Unterfunktionen bei der Optimierung mit dem Differential-Evolution Algorithmus.

Beim Differential-Evolution Algorithmus verlängert sich die Laufzeit um 45%. Auch in diesem Fall wird die Zunahme hauptsächlich von den Koppelungen verursacht, die pro Generation doppelt ausgewertet werden müssen.

Insgesamt zeigt sich bei dieser Laufzeitanalyse, dass die Amplitudenberechnung in `berechneAmplitude` und `experimentalData` das größte Einsparpotential bieten, wie bereits von [6] erläutert. Auf Grund deren enormer Rechenzeit fallen die Verluste durch die Koppelungen nicht so stark ins Gewicht. Mit einer Verlängerung der Rechenzeit zwischen 11% und 45% gegenüber dem ursprünglichen Programm kann man sie dennoch nicht vernachlässigen. Betrachtet man allerdings den Aufwand, den ein Anpassen per Hand darstellt, ist diese Verschlechterung der Laufzeit vertretbar, da in fast jedem Modell eine Koppelung nötig wird, wie Abschnitt 5 zeigen wird.

5 Simulations- und Messergebnisse

Da die genaue Struktur von Praseodymschichten auf Silizium(111) nicht bekannt ist, wurden derartige Strukturen am Hasylab in Hamburg mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die dazu nötigen Proben stammen von der IHP-GmbH in Frankfurt Oder . Sie wurden hergestellt, indem eine Silizium(111)-Oberfläche bei 625°C mit Praseodymoxid bedampft wurde. Dabei entsteht zunächst hexagonales Pr_2O_3 , wie in Abschnitt 2.2 erläutert. Durch anschließendes Tempern in 1bar Sauerstoff, kann es in kubisches PrO_2 umgewandelt werden.

Am Hasylab wurden dann die Intensitäten entlang der CTRs, die aus Abschnitt 2.1.7 bekannt sind, gemessen. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Probenoberflächen nicht zwangsläufig eben sind, sondern auch treppenförmig sein können [16]. Dadurch sind die CTRs gegenüber der vertikalen kristallographischen Achse leicht geneigt, wie in Abbildung 5.1 erkennbar ist.

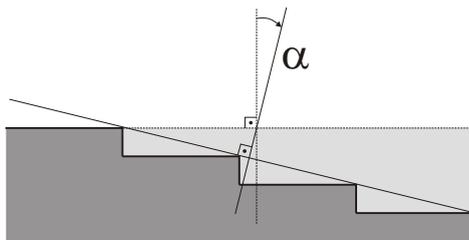


Abbildung 5.1: Ideale Oberfläche (hellgrau) im Vergleich zur tatsächlichen treppenförmigen Oberfläche (dunkelgrau) mit den jeweiligen CTRs.

Dennoch wurde die Intensitäten der 00L-Stange entlang der idealen CTR aufgenommen, da die Neigung so gering ist und die Intensitätspeaks so breit sind, dass der Messfehler vernachlässigbar klein ist. Außerdem wäre die Justage der schrägen CTRs extrem aufwändig. Lediglich die Scans der 01L-Stange erfolgten entlang der tatsächlichen CTRs, da sie Informationen über den lateralen Aufbau der Probe liefern.

Ausgangspunkt der folgenden Simulationen war die Beobachtung sogenannter Überstrukturpeaks in den Scans der (00L)-Stange. Sie könnten von geordneten Sauerstofffehlstellen im Material verursacht worden sein.

Durch sie würde sich die Einheitszelle entsprechend Abbildung 5.3 verdoppeln, um die Symmetrie vollständig wiederzugeben. Das hätte wiederum zur Folge, dass sich entsprechend den Laue-Gleichung 2.17

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}' = \mathbf{q} \cdot 2\mathbf{c} = 2\pi \cdot l \quad (5.1)$$

der Abstand der Bragg-Peaks verkürzen, was zu zusätzlichen Intensitätsmaxima bei halbem Abstand der Maxima des reinen PrO_2 führen würde - den Überstrukturpeaks. Beispielhafte Beugungsbilder sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

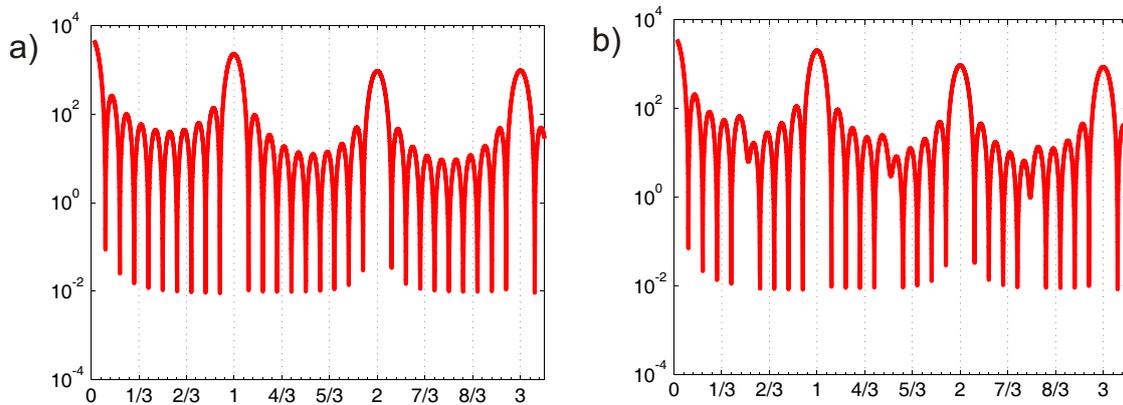


Abbildung 5.2: Simulierte Beugungsverläufe für reines PrO_2 (a) und fehstellenbehaftetes PrO_2 (b). Bei letzterem sind die Überstrukturen, z.B. bei $L = 1,5$, deutlich zu erkennen.

Die Vermutung, dass es sich um Sauerstofffehlstellen handelt, basiert auf der Tatsache, dass die Herstellung von PrO_2 sehr schwierig ist. Denn die Stöchiometrie des Praseodymoxids strebt unter Normalbedingungen eher gegen Pr_6O_{11} , wie in [17] dargelegt wurde. Entscheidend dafür, dass solche Fehlstellen im XRD-Scan nachweisbar sind, ist ihre periodische Anordnung. Basierend auf diesen Vermutungen und Erkenntnissen wurde ein neues fiktives Material in das Programm *RodsNPlots* implementiert, welches einer doppelten PrO_2 - Einheitszelle entspricht, in der das obere Sauerstoffatom fehlt. Eine Säule diesen Materials wurde dann Säulen mit normalem PrO_2 gegenübergestellt, um den Einfluss eventueller Sauerstofffehlstellen genauer zu untersuchen.

Die Einheitszellen der in den Simulationen verwandten Materialien sind in [Abbildung 5.3](#) zu sehen.

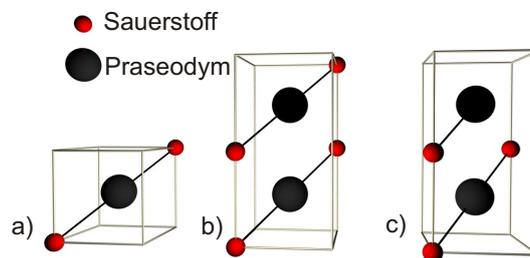


Abbildung 5.3: 3D-Ansichten der verschiedenen Praseodymoxid-Einheitszellen. a) PrO_2 b) Doppelte PrO_2 - Einheitszelle c) Neu konstruiertes Material. Im Gegensatz zur doppelten PrO_2 -Einheitszelle fehlt das obere Sauerstoffatom.

5.1 Realisierung von ungeraden Lagenzahlen

Bei der Untersuchung der in dieser Arbeit analysierten Proben stellte sich heraus, dass einige aus einer ungeraden Anzahl Lagen bestehen. Dies stellt insofern ein Problem dar, als dass mit dem modifizierten PrO_2 durch dessen doppelte Einheitszelle nur gerade Lagenanzahlen möglich sind.

Soll dennoch ein Modell mit ungerader Lagenanzahl erstellt werden, muss eine zusätzliche Lage PrO_2 mit einfacher Einheitszelle aufgebracht werden. Damit das Programm dieses System jedoch nicht wie zwei getrennte Schichten behandelt, müssen für beide Schichten die gleichen äußeren Einflüsse gelten. Konkret heißt das, dass die internen Streckfaktoren **Intern** und der Streckfaktor des Grenzvektors **Grenz** den gleichen Wert annehmen müssen. Hinzu kommt, dass die Debye-Waller Faktoren übereinstimmen sollten. Zuletzt muss darauf geachtet werden, dass die Rauigkeit der Schichtoberseite der unteren Schicht mit der der oberen übereinstimmt, damit keine Hohlräume entstehen.

Die Umsetzung über die graphische Benutzeroberfläche, ist in Abbildung 5.4 dargestellt.

Säule 0		Säule 1									
Use?		Material	Layer	Theta (F)	Intern (I)	Grenz (G)	Place (P)	RMSTop ...	RMSBot ...	DW (D)	Ground
<input checked="" type="checkbox"/>	Min		10000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Schicht: 0	Silizium	10000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.38128...
<input checked="" type="checkbox"/>	Max		10000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Min		1	0.0	0.9	0.5	6.0	0.0	0.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Schicht: 1	2x PrO2	9	0.74144...	0.93444...	0.89604...	6.0	0.99987...	0.99993...	0.10905...	
<input checked="" type="checkbox"/>	Max		11	1.0	1.2	1.5	6.0	1.0	1.0	0.15	
<input checked="" type="checkbox"/>	Min		1	0.0	0.9	0.5	10.0	0.0	0.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Schicht: 2	PrO2 B-Type	1	0.74144...	I5	G5	10.0	0.99811...	0.93220...	D5	
<input checked="" type="checkbox"/>	Max		1	F5	1.2	1.5	10.0	1.0	1.0	0.15	

Abbildung 5.4: GUI-Darstellung einer Modell-Säule mit allen in Abschnitt 5.1 beschriebenen Koppelungen zur Realisierung einer ungeraden Lagenanzahl. Die Verweise werden über den in Abschnitt 4.2 beschriebene Buchstabe-Zahl-Code eingegeben und in der Benutzeroberfläche dunkelgrau hinterlegt. Um beispielsweise die internen Streckfaktoren aneinander zu koppeln, wird in das entsprechende Feld der oberen Schicht I5 eingegeben.

5.2 Parameterwahl

Um zu verdeutlichen, dass die Parameter im folgenden Abschnitt mit Bedacht gewählt wurden, sollen an dieser Stelle zunächst physikalisch sinnvolle Grenzen für die einzelnen Fitparameter diskutiert werden.

Diese Vorgaben sollten immer berücksichtigt werden, auch wenn mit anderen Werten vielleicht bessere Anpassungen an die Messdaten gelingen.

Layer Die Lagenanzahl kann, wie bereits in Abschnitt 3.1 aufgezeigt, direkt aus den Messdaten abgelesen werden. Denn aus der N-Lagenformel geht hervor, dass die Anzahl der Oszillationen zwischen zwei Bragg-Peaks plus zwei für die Peaks selbst der Lagenanzahl des Schichtsystems entspricht - siehe Abbildung 2.3. Dafür bietet sich eine Messung der 01L-Stange der vorliegenden Probe an, da diese oft weniger verrauscht ist.

Theta Dieser Wert ist relativ frei, da er die Amplituden der einzelnen Säulen relativ zueinander abschwächt. Wichtig ist jedoch darauf zu achten, dass eine Schicht nicht dichter besetzt ist, als die nächstuntere, da eine solche Besetzung energetisch äußerst ungünstig ist und so auch noch nicht beobachtet wurde.

Intern Der interne Streckfaktor sollte im Bereich zwischen 0,9 und 1,1 liegen. Stärkere Stauungen bzw. Streckungen der Einheitszelle wären nur durch starke mechanische Einflüsse denkbar, die aber bei den betrachteten Messungen nicht vorlagen.

Grenz Der Streckfaktor des vertikalen Verbindungsvektors sollte zwischen 0,8 und 1,2 liegen. Größere Werte sind nur vertretbar, wenn triftige Gründe vorliegen, die eine amorphe Zwischenschicht vermuten lassen. Zu kleine Faktoren sind deshalb unrealistisch, weil sich die obere Einheitszelle dann bis in die untere erstrecken würde.

Place Wie bereits in Abschnitt 2.2 dargelegt, handelt es sich bei den Adsorptionsplätzen um Materialkonstanten. Für die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Simulationen ist nur $H3$ für das PrO_2 relevant. Er wird relativ zur unterliegenden Schicht über die Verbindungsvektoren

$$g_{\text{adsorb,einfach}} = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 1 \right) \quad (5.2)$$

$$g_{\text{adsorb,doppelt}} = \left(\frac{4}{3}, \frac{2}{3}, 2 \right) \quad (5.3)$$

definiert. Die Einteilung in *einfach* und *doppelt* ergibt sich durch die Einführung des neuen Materials mit doppelter Einheitszelle.

RMSBot/RMSTop Die Rauigkeiten sollten möglichst klein gehalten werden. Ein guter Richtwert ist 1, wenn davon ausgegangen wird, dass alle Schichten bis auf die letzte voll besetzt sind.

DW Der Debye-Waller Faktor wird beschränkt durch den Schmelzpunkt des Materials. Laut [18] ist dieser erreicht, wenn die mittlere thermische Auslenkung u ungefähr ein Zehntel des Abstandes zum nächsten Nachbarn a erreicht:

$$\frac{u}{a} < 0,1 \quad (5.4)$$

Für Praseodymoxid entspricht a dem Abstand Praseodym-Sauerstoff und kann unter Zuhilfenahme des bekannten Netzebenenabstandes¹² $d_{Pr} = 2,665$ nm des PrO_2 und der geometrischen Anordnung des PrO_2 im Einkristall entsprechend Abbildung 5.5 zu

$$b = \sqrt{2 \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2}$$

$$a = \sqrt{b^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2} = \sqrt{3 \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2} = 2,308 \text{ nm} \quad (5.5)$$

berechnet werden.

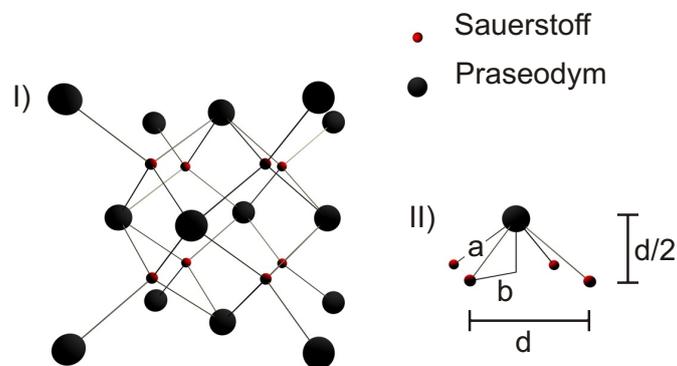


Abbildung 5.5: I) Einkristall des reinen PrO_2 . II) Ausschnitt aus dem Einkristall. Unter Zuhilfenahme einfacher geometrischer Zusammenhänge kann der nächste Nachbarabstand a aus dem Netzebenenabstand d entsprechend Gleichung 5.5 berechnet werden.

Daraus ergibt sich schließlich ein maximaler Debye-Waller Faktor von weshalb für PrO_2 basierte Modelle stets eine obere Grenze von 130 \AA^2 für diesen Parameter gewählt werden sollte.

Der Debye-Waller Faktor des Siliziumsubstrats bei Raumtemperatur wurde in [18] zu $0,33 \text{ \AA}^2$ bestimmt. Da der nächste Nachbarabstand analog zu Abbildung 2.7 ein Viertel der Raumdiagonalen beträgt und die Kantenlänge des Siliziums mit $5,431$ nm ebenfalls bekannt ist, lässt sich die obere Grenze auf 158 \AA^2 abschätzen.

Ground Ground hängt von der kleinsten gemessenen Amplitude ab und kann daher gut von den vorhandenen Messdaten abgelesen werden. Durch die willkürliche Wahl der Intensitätsachse müssen bei diesem Wert keine äußeren Gegebenheiten berücksichtigt werden.

¹²Entnommen aus dem Programm PowderCell 2.4

5.3 Probe p450m

Die erste untersuchte Probe wird mit dem Kürzel p450m identifiziert. Dabei handelt es sich um ca. 5 nm auf Silizium aufgedampftes Praseodymoxid, welches anschließend eine halbe Stunde in 1bar O_2 bei $450^\circ C$ getempert wurde.

Auf Grund der Behandlung der Probe, sprich dem Tempern in 1bar Sauerstoff, wird angenommen, dass sich kubisches PrO_2 ausgebildet hat. Deswegen wurden die Messdaten in einem ersten Versuch mit einem sehr einfachen Modell aus 23 Lagen PrO_2 B-Typ angepasst. Die 23 Lagen wurden aus der Messung der 01L-Stange in Abbildung 5.7 abgeschätzt.

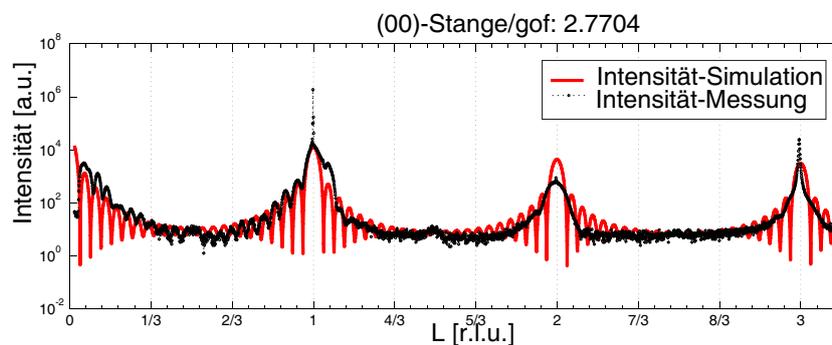


Abbildung 5.6: Scan entlang der 00L-Stange von Probe p450m. Die Anpassung in rot basiert auf Modell A.1 und zeigt deutliche Abweichung im Bereich der Bragg-Peaks. Die Überstrukturen bei $L = 0,5$ und $1,5$ werden in der Simulation gar nicht wiedergegeben. Die Legende ist in allen folgenden Abbildungen gleich und wird deshalb zu Gunsten der Übersichtlichkeit weggelassen.

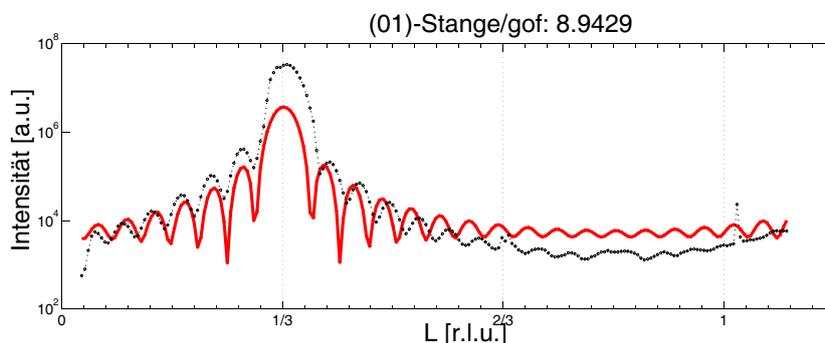


Abbildung 5.7: Scan entlang der 01L-Stange von Probe p450m. Die Anpassung in rot basiert auf Modell A.4; wie zu erkennen, kann dieses einfache Modell den Verlauf der Messdaten nicht ausreichend wiedergeben.

Wie sich jedoch zeigt, reicht dieses Modell nicht aus um die Messdaten anzunähern. Im Bereich der Bragg-Peaks auf der 00L-Stange, bei $L=1,2,\dots$, treten große Abweichungen auf. Die Überstruktur bei $L=1,5$ ist mit reinem PrO_2 erst gar nicht möglich.

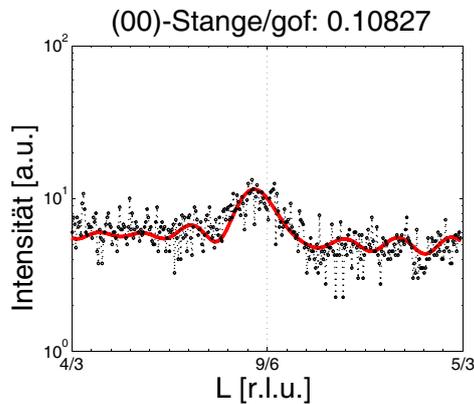


Abbildung 5.8: Dieser Ausschnitt zeigt die Überstruktur bei $L=1,5$ auf der 00L-Stange. Die internen Streckfaktoren aus den Modellen A.2 - A.3 und den Modellen A.5 - A.6 wurden hieraus zu $i_{\text{PrO}_2\text{normal}} = 0,99744$ und $i_{\text{PrO}_2\text{mod}} = 1,01019$ bestimmt.

Deswegen wurde wie bereits in Abschnitt 5 angedeutet, eine zweite Säule aus modifiziertem PrO_2 hinzugefügt. Der Anpassungsprozess wurde damit begonnen, den Bereich um den Überstrukturpeak auf der 00L-Stange anzupassen, wie in Abbildung 5.8 gezeigt. Da diese Stelle nur vom modifizierten Material nachgebildet werden kann, wurde dieser erste Fit zur Bestimmung der internen Streckfaktoren genutzt. Für eine vollständige Anpassung ist dieser Bereich zu stark verrauscht, weshalb die so bestimmten Streckfaktoren festgehalten wurden, entsprechend Abschnitt 5.1 gekoppelt wurden und mit diesem Modell schließlich der Bereich um den 2. Bragg-Peak angepasst wurde.

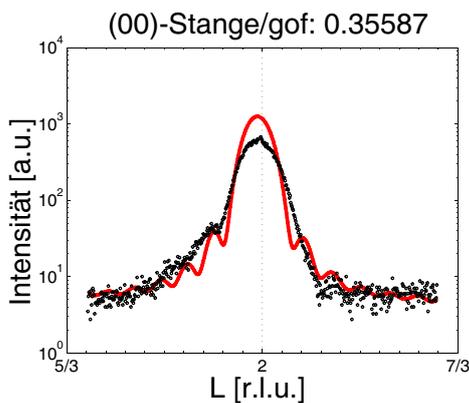


Abbildung 5.9: Anpassung des 2. Bragg-Peaks der 00L-Stange. Mit dem ersten Modell A.2 gelingt es nicht die rechte Flanke ohne Oszillationen anzupassen.

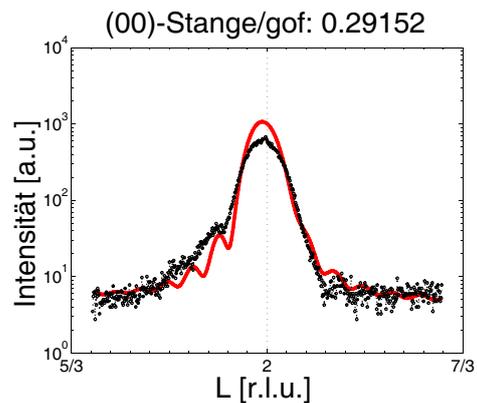


Abbildung 5.10: Anpassung des 2. Bragg-Peaks der 00L-Stange. Mit dem Modell A.3 wird der steile rechte Flanke gut nachgebildet. Lediglich die Oszillationen der linken Flanke sind noch etwas zu stark.

Dieses Vorgehen lieferte eine enorme Verbesserung der Anpassung im Vergleich zu den Modellen A.1 und A.4. Doch vor allem die Abweichungen in der rechten Flanke des 2. Bragg-Peaks

auf der 00L-Stange, wie in Abbildung 5.9 zu erkennen, lassen vermuten, dass weitere Säulen in der Probe vorliegen. Zu ähnlichen Ergebnissen führt die Anpassung der 01L-Stange im Bereich des 1. Bragg-Peaks in Abbildung 5.11.

Da die Siliziumsubstratoberfläche sehr attraktiv für Sauerstoff ist, bildet sich dort eine amorphe Oxidschicht mit Praseodymeinschlüssen aus, wie bereits in [6] gezeigt. Diese ist mit XRD nicht nachweisbar, könnte aber unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Daher wurde eine weitere Säule aus 22 Lagen PrO_2 konstruiert und dem Modell hinzugefügt.

Diese Simulation lieferte schließlich eine gute Annäherung an die Messdaten, wie den Abbildungen 5.10 und 5.12 entnommen werden kann.

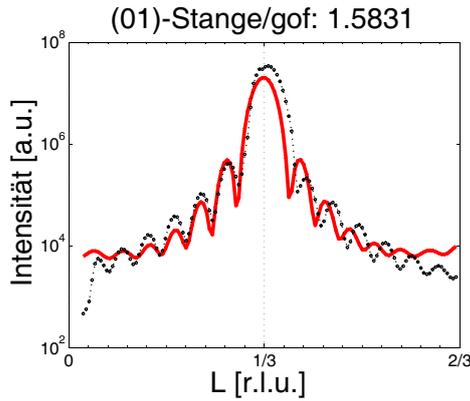


Abbildung 5.11: Anpassung des 1. Bragg-Peaks der 01L-Stange. Die erste Anpassung mit Modell A.5 liefert bereits gute Ergebnisse.

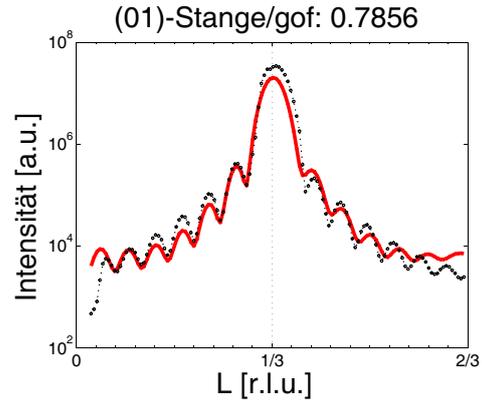


Abbildung 5.12: Anpassung des 1. Bragg-Peaks der 01L-Stange. Durch die zusätzliche Säule in A.6 wird die gesamte Anpassung optimiert, wie der *gof*-Angabe entnommen werden kann.

Mit diesem Modell ergibt sich eine Schichtdicke von 3,8 nm, was einer Abweichung von 1,2 nm von der Herstellerangabe entspricht. Dies liegt neben den ungenauen Herstellerangaben vor allem an der amorphen Pr-O-Si-Schicht, die sich zwischen Siliziumsubstrat und Adsorbat ausbildet und mit Röntgenbeugung nicht nachweisbar ist.

Um die Zusammensetzung der Probe zu bestimmen, wurde über die Anteile der Säulen, die bei den Optimierungen der 00L- und der 01L-Stangen ermittelt wurden,

$$\text{Anteil}(Saeule) = \frac{\sum_{i=0}^{\text{anzSchichten}(Saeule)} \Theta_i \cdot N_i}{\sum_{j=0}^{\text{anzSaeulen}} \sum_{i=0}^{\text{anzSchichten}} \Theta_{i,j} \cdot N_{i,j}} \quad (5.6)$$

gemittelt.

Die Auswertung liefert eine Zusammensetzung der Probe aus ca. 64% normalem PrO_2 und 36% modifiziertem PrO_2 . Eine Betrachtung der Lagenabstände, die aus Modell A.3 bestimmt wurden, liefert 3,07 Å bzw. 3,03 Å für die beiden PrO_2 Säulen und 6,22 Å für das modifizierte PrO_2 .

Der Fehler wird über eine Änderung der *gof* um 10% definiert, da die Simulation so innerhalb der Messgenauigkeit liegt. So kann er auf 0,03 Å für die einfache Einheitszelle und 0,06 Å für

die doppelte Einheitszelle abgeschätzt werden, woraus folgt, dass lediglich der Wert für die erste Säule PrO_2 mit der Volumengitterkonstante von $3,08 \text{ \AA}$ vereinbar ist. Die Abweichungen der Gitterkonstanten der anderen beiden Säulen, das heißt $1,0\%$ beim modifizierten PrO_2 und $1,7\%$ bei der zweiten Säule PrO_2 , könnten auf weitere Oxidationsstufen des Praseodymoxids hindeuten.

5.4 Probe p550m

Die zweite untersuchte Probe p550m besteht ebenfalls aus 5 nm auf Silizium(111) aufgedampften Praseodymoxid, welches eine halbe Stunde in 1bar Sauerstoff getempert wurde. Die Temperatur betrug dabei 550°C. Somit sollte sich auch hier kubisches PrO_2 ausgebildet haben.

Bei erstem Blick auf den Scan der 00L-Stange in Abbildung 5.13 fällt direkt auf, dass Überstrukturpeaks in dieser Messung auf Grund des Rauschens nur schwer nachweisbar sind. Dies deutet darauf hin, dass sich, wenn überhaupt, nur wenige geordnete Sauerstofffehlstellen ausgebildet haben.

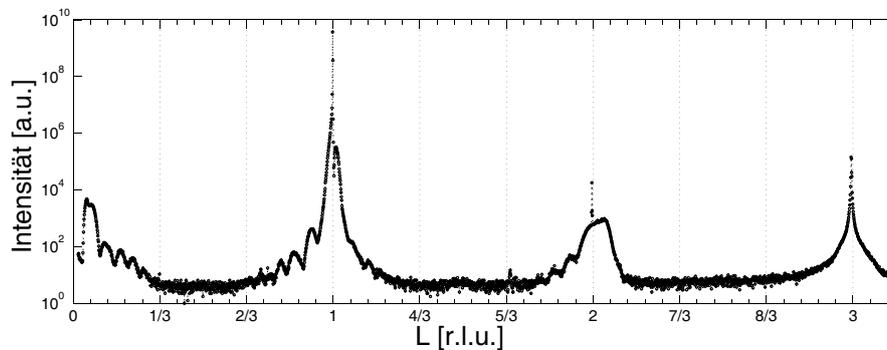


Abbildung 5.13: Scan entlang der 00L-Stange von Probe p550m. Bei $L = 1,5$ kann eine leichte Überstruktur erahnt werden. Ob diese von Sauerstofffehlstellen verursacht wird, soll in diesem Abschnitt untersucht werden.

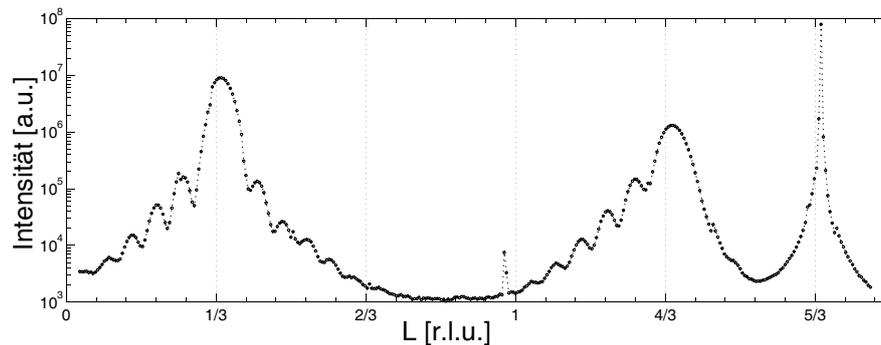


Abbildung 5.14: Scan entlang der 01L-Stange von Probe p550m. Die Lagenanzahl dieser Probe wird anhand dieser Messung auf 17 festgelegt.

Mit Hilfe eines einfachen Modells soll nun diese Vermutung überprüft werden. Dazu wird eine Säule aus normalem PrO_2 einer aus modifiziertem PrO_2 gegenübergestellt. Da diesmal kein Überstrukturpeak zur Bestimmung der internen Streckfaktoren zur Verfügung steht, werden diese zur Optimierung freigegeben, aber dennoch wie in den Abschnitten 5.1 und 5.2 beschrieben gekoppelt. Die Säulen enthalten jeweils 17 Lagen ihres Materials, wie Abbildung 5.14 entnommen wurde.

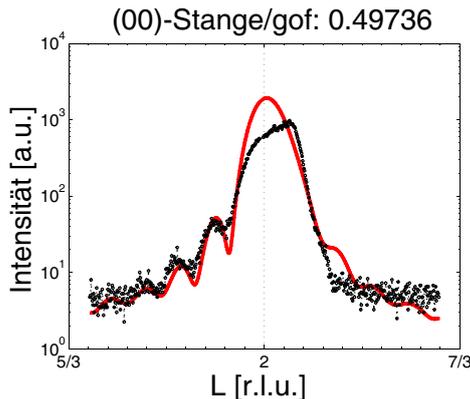


Abbildung 5.15: Anpassung des 2. Bragg-Peaks auf der 00L-Stange. Mit dem ersten Modell B.1 kann weder das verzerrte Maximum, noch die steil abfallende rechte Flanke simuliert werden.

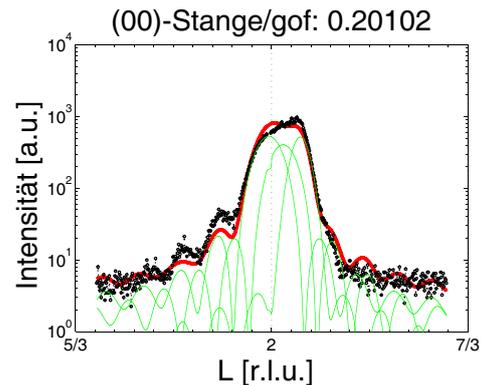


Abbildung 5.16: Anpassung des 2. Bragg-Peaks auf der 00L-Stange. Die zusätzliche Säule in Modell B.2 bessert die Mängel aus Modell B.1 aus.

Deswegen wird auch bei dieser Probe das Modell um eine weitere Säule PrO_2 erweitert, die wiederum eine Lage weniger als die beiden anderen Säulen enthält. Denn auch hier kann eine amorphe Zwischenschicht angenommen werden.

Die Anpassungen sind in den Abbildungen 5.15 und 5.17 dargestellt. Obwohl die 01L-Stange bereits von diesem einfachen Modell gut wiedergegeben wird, zeigt die Anpassung an die 00L-Stange, dass das Modell noch nicht ausreicht. Das verbreiterte asymmetrische Maximum wird nicht zufriedenstellend angepasst und die steil abfallende rechte Flanke des Peaks enthält in der Simulation zu starke Oszillationen.

Diese Anpassungen spiegeln die Messergebnisse sehr gut wieder, wie in den Abbildungen 5.16 und 5.18 zu erkennen ist.

Der 2. Bragg-Peak der 00L-Stange eignet sich außerdem sehr schön als Nachweis für die Theorie von mehreren Säulen. Der verzerrte Peak kann mit einer einzigen Säule nicht angepasst werden, da diese nur symmetrische Oszillationen liefern kann, wie in Abschnitt 2.1.7 beschrieben wurde. Als Summe zweier oder mehrerer Säulen können solche asymmetrischen Beugungseffekte jedoch ohne Weiteres modelliert werden. Zur Veranschaulichung wurde in Abbildung 5.16 vom Plot der Einzelamplituden nach Abschnitt 4.4 Gebrauch gemacht.

Eine Auswertung der Modelldaten liefert eine Schichtdicke von ca 2,52 nm. Es gibt also auch hier eine Abweichung von der Herstellerangabe, welche durch die amorphe Zwischenschicht teilweise erklärt werden kann, vermutlich aber größtenteils durch ungenaue Angaben des Herstellers zustande kommt.

Die Zusammensetzung ergibt sich analog zu Gleichung 5.6 zu 71% PrO_2 und 29% modifiziertem PrO_2 . Dies bestätigt die Vermutung, dass sich in dieser Probe relativ wenige geordnete Fehlstellen ausgebildet haben. Bei dieser Probe sind die Lagenabstände, welche aus Modell B.2 bestimmt wurden, von der Säule mit modifiziertem PrO_2 (6,10 Å) und der zweiten Säule mit reinem PrO_2 (3,09Å) mit den Volumengitterkonstanten von 3,08 beziehungsweise 6,15 vereinbar. Die erste Säule reinen PrO_2 weicht mit 3,01 Å um 2,3% von diesem Wert ab. Diese Abweichung deutet darauf hin, dass hier eine weitere Oxidationsstufe des Praseodymoxids vorliegt.

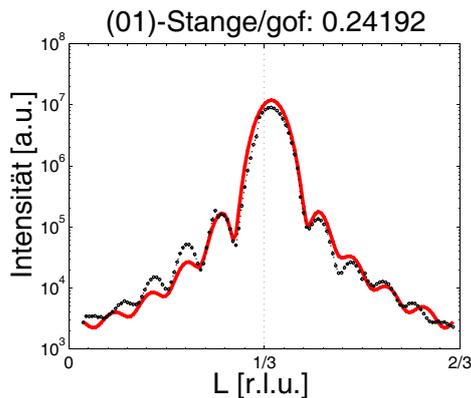


Abbildung 5.17: Anpassung des 1. Bragg-Peaks auf der 01L-Stange. Bereits mit dem einfachen Modell B.3 kann dieser Abschnitt gut modelliert werden.

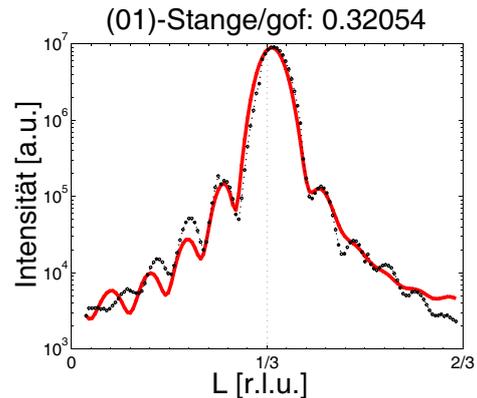


Abbildung 5.18: Anpassung des 1. Bragg-Peaks auf der 01L-Stange. Die zusätzliche Säule in Modell B.4 bringt insbesondere die starken Oszillationen der linken Flanke besser zur Geltung.

5.5 Probe p700o

Für die dritte analysierte Probe wurde wieder 5 nm Praseodymoxid auf Silizium(111) aufgedampft und anschließend eine halbe Stunde in 1bar Sauerstoff getempert. Die Temperatur während des Temperns betrug 700°C.

Aufgrund dieser Präparation wird wieder davon ausgegangen, dass kubisches PrO_2 in der Probe vorliegt. Die Lagenanzahl ergibt sich aus Abbildung 5.20 zu 13.

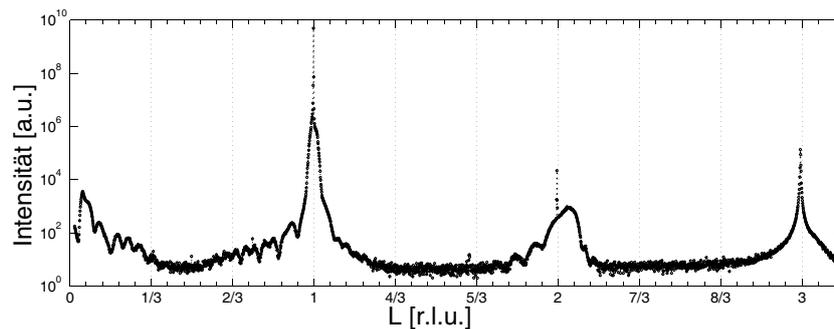


Abbildung 5.19: Scan entlang der 00L-Stange der Probe p700o. In dieser Probe sind keine Überstrukturen zu erkennen.

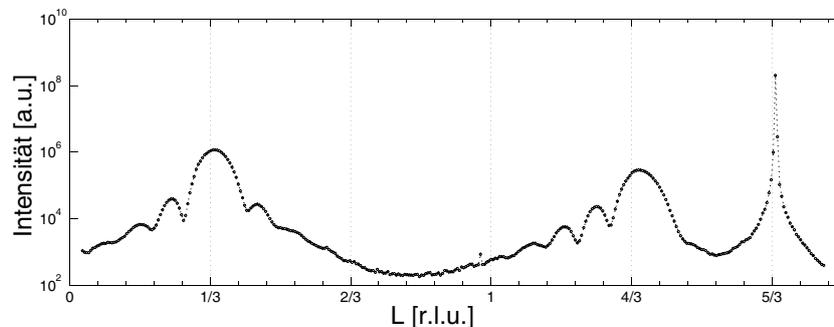


Abbildung 5.20: Scan entlang der 01L-Stange der Probe p700o. Dieser Abbildung wurde die Lagenzahl von 13 entnommen.

Die Messdaten der 00L-Stange in Abbildung 5.19 zeigen keinerlei Überstruktur. Auch eine versuchsweise Anpassung zeigt, dass sich mit einem Modell aus einer Säule normalem PrO_2 und einer aus modifiziertem PrO_2 zwar der 2. Bragg-Peak der 00L-Stange anpassen lässt, dies jedoch keinesfalls die Messwerte in dem Bereich wiedergibt, in dem der Überstrukturpeak zu erkennen sein müsste.

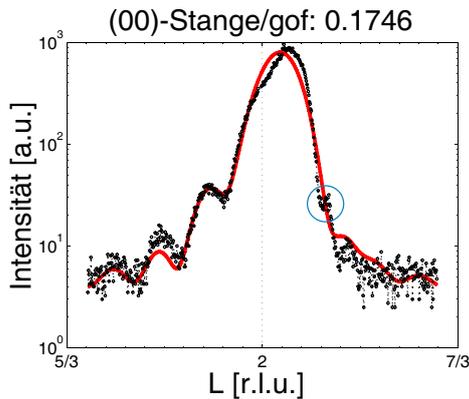


Abbildung 5.21: Anpassung des 2. Bragg-Peaks der 00L-Stange. Modell C.1 gibt diesen Bereich gut wieder. Mit dem Kreis ist der Messfehler markiert, von dem im Text die Rede ist.

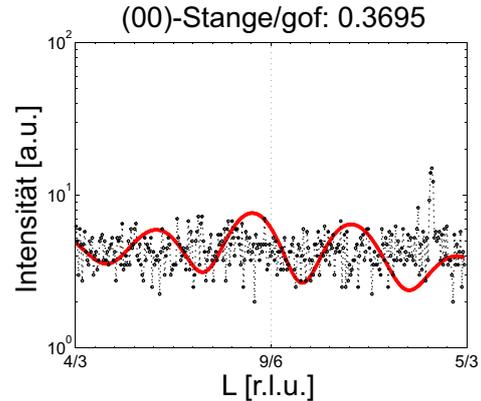


Abbildung 5.22: Der Bereich, in dem die Überstruktur des modifizierten PrO_2 erwartet würde, zeigt jedoch deutlich, dass Modell C.1 für die Anpassung dieser Probe nicht geeignet ist.

Diese Probe unterscheidet sich also deutlich von den beiden vorhergehenden und erfordert ein anderes Schichtmodell. Die Tatsache, dass der 2. Bragg-Peak der 00L-Stange wiederum asymmetrisch ist, ist ein starker Hinweis darauf, dass mehrere Säulen vorliegen. Das ist durchaus plausibel, da auch hier amorphe Zwischenschichten vorliegen werden, deren unterschiedliche Dicken durch verschiedene Lagenanzahlen in den Säulen dargestellt werden.

Es wird also ein Modell aus 3 Säulen erstellt, welche aus 12, 13 und 14 Lagen PrO_2 bestehen. Bei der ungeraden Lagenanzahl muss wieder auf die nötigen Koppelungen geachtet werden.

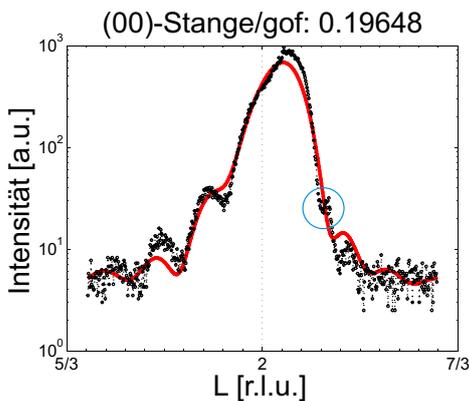


Abbildung 5.23: Anpassung des 2. Bragg-Peaks der 00L-Stange. Modell C.2 kann diesen Bereich gut wiedergeben.

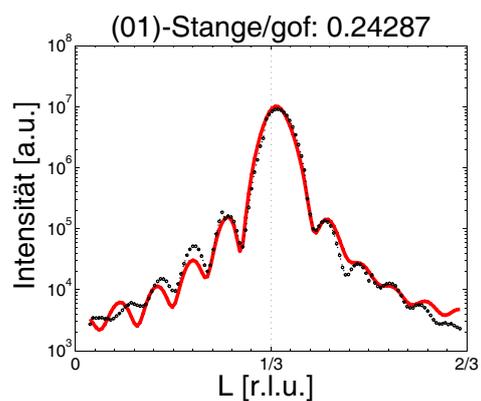


Abbildung 5.24: Anpassung des 2. Bragg-Peaks der 01L-Stange. Auch dieser Bereich der Messung kann mit Modell C.3 gut nachgebildet werden.

Schwierigkeiten bei der Anpassung macht ein kleiner Peak in der rechten Flanke des 2. Bragg-Peaks der 00L-Stange. Seine Ausdehnung ist jedoch klein gegen die periodischen Peaks, so dass hier ein Messfehler vermutet wird und bei der Anpassung auf dieses Merkmal nicht

eingegangen wird. Dennoch zeigen die Anpassungen in den Abbildungen 5.23 und 5.24, dass die Messdaten mit diesem Modell gut wiedergegeben werden können.

Eine Betrachtung der Lagenabstände, die aus Modell C.2 bestimmt wurden, zeigt jedoch große Abweichungen von der Volumengitterkonstante. Die erste Säule weicht mit 2,87 Å um 7,0%, die zweite mit 3,16 Å um 2,6% und die dritte mit 2,98 Å um 3,3% ab. Die Abweichungen könnten wie schon bei den ersten beiden Proben darauf hindeuten, dass weitere Oxidationsstufen des Praseodymoxids in der Probe vorliegen. Dies müsste jedoch durch das Einpflegen entsprechender Materialien in das Programm untersucht werden.

Eine Untersuchung der Zusammensetzung erübrigt sich, da hier von reinem PrO_2 ausgegangen wird. Die Schichtdicke wurde vom Programm zu 2,14 nm berechnet, was trotz der nicht registrierten amorphen Zwischenschicht bedeutet, dass auch die Dicke dieser Probe vom Hersteller nur näherungsweise angegeben worden sein kann.

6 Diskussion und Ausblick

In diesem Abschnitt sollen nun zunächst die Simulations- und Messergebnisse aus Abschnitt 5 diskutiert werden. Anschließend wird auf die Änderungen am verwandten Programm sowie weitere Verbesserungsmöglichkeiten eingegangen.

6.1 Diskussion der Simulations- und Messergebnisse

Durch die Simulationsergebnisse aus Abschnitt 5 wurde bestätigt, dass sich beim Bedampfen einer Silizium(111)-Oberfläche mit Praseodymoxid und anschließendem Tempern keine einkristalline Schicht ausbildet, sondern ein Säulensystem aus einander ähnlichen Materialien.

So zeigt die Analyse der Probe m1510b, dass die Messergebnisse am besten mit drei Säulen PrO_2 mit um jeweils eine Lage unterschiedliche Höhen nachgebildet werden können.

Anders verhält es sich bei den Proben m1511b und m1508b. Bei ihren Messungen wurden Überstrukturpeaks festgestellt, der bei reinem PrO_2 nicht auftreten kann. Er muss vielmehr von geordneten Fehlstellen im Material herrühren, die eine Verdoppelung der Einheitszelle zur Erhaltung der Symmetrie erfordern, wie in Abschnitt 5 erläutert wurde.

Die Überstrukturen könnten dadurch entstehen, dass ein Sauerstoffatom des Praseodymoxids fehlt. Dass es zu diesen Sauerstofffehlstellen kommt, kann angenommen werden, da die Herstellung von PrO_2 sehr schwierig ist und die Stöchiometrie eher gegen Pr_6O_{11} tendiert. Deshalb wurde ein neues Material entsprechend Abbildung 5.3 entwickelt, das aus einer doppelten PrO_2 Einheitszelle besteht, der das obere Sauerstoffatom entnommen wurde. Mit diesem neuen Material konnten die Modelle A.3/A.6 und B.2/B.4 entwickelt werden, die die Messergebnisse der Proben m1511b und m1508b zufriedenstellend nachbilden, wie in den Abschnitten 5.3 und 5.4 dargelegt wurde.

Fraglich bleibt jedoch, ob sich die Sauerstofffehlstellen so regelmäßig ausbilden, dass sie in einem XRD-Scan zu erkennen sind. Weiterhin wäre es interessant den Einfluss der Temperatur auf die Fehlstellen zu untersuchen. Bei den drei untersuchten Proben von einem Trend zu sprechen wäre verfrüht, dennoch nahm die Konzentration der geordneten Fehlstellen mit zunehmender Temperatur ab. In der Probe m1510b, welche von den drei Proben am wärmsten getempert wurde, konnten schließlich keine Überstrukturen mehr festgestellt werden.

Probe	Temperatur [°C]	Zusammensetzung [%]	
		PrO_2 (modifiziert)	PrO_2
m1511b	450	36	64
m1508b	550	29	71
m1510b	700	-	100

Tabelle 6.1: Zusammensetzung der einzelnen Proben sowie deren Temperatur während des Temper-Prozesses.

Dennoch löst dieses Fehlstellen-Modell das Modell aus [6] ab. Dort wurde ein Säulenmodell aus kubischen PrO_2 nebst kubischem Pr_2O_3 vorgestellt. Ein solches Modell ist jedoch nicht haltbar, da sich beim Betrachten des Phasendiagramm der Praseodymoxide herausstellt, dass diese Materialien nicht gleichzeitig in einer Probe vorliegen können. Oxidationsstufen in der

näheren Umgebung des PrO_2 sind hingegen sehr wohl möglich.

Ein weiteres Indiz dafür sind die teilweise recht starken Abweichungen der Gitterkonstanten von der Volumengitterkonstante, wie in Tabelle 6.1 aufgezeigt. Geeignete Kandidaten wären nach [19] Praseodymoxide deren Struktur durch PrO_x mit $1,8 < x < 1,99$ gegeben ist. Dies müsste durch das Implementieren entsprechender Materialien ins Programm untersucht werden.

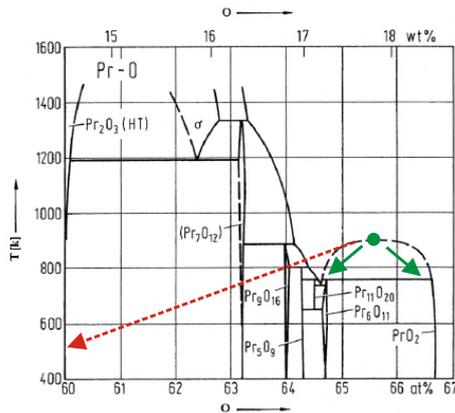


Abbildung 6.1: Das Phasendiagramm der Praseodymoxide zeigt, dass eine Probe, die im Bereich der sogenannten Mischungslücke nahe des PrO_2 präpariert wurde, zwar sowohl in PrO_2 als auch in Pr_6O_{11} oder ähnliche übergehen kann. Ein Übergang in Pr_2O_3 kann jedoch ausgeschlossen werden.

Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass sich die Sauerstofffehlstellen nur vertikal periodisch wiederholen und lateral stöchiometrisch verteilt sind [20]. Dies kann jedoch mit dem der Berechnung zu Grunde liegendem Algorithmus nicht zufriedenstellend nachgebildet werden, da eine große Anzahl Säulen notwendig wäre, um die zufällige Verteilung zu simulieren.

Die Abweichung der vertikalen Gitterkonstanten könnte in diesem Fall dadurch erklärt werden, dass sich das kubische PrO_2 nach seiner Umwandlung lateral weiterhin am Silizium(111) orientiert, vertikal allerdings seine Gitterkonstante variiert [20].

Probe	G.K. Säule 1 [Å] (Mat.)	G.K. Säule 2 [Å] (Mat.)	G.K. Säule 3 [Å] (Mat.)
m450m	3,07 (PrO_2)	6,22 (PrO_2 mod)	3,03 (PrO_2)
m550m	3,01 (PrO_2)	6,12 (PrO_2 mod)	3,09 (PrO_2)
m700o	2,87 (PrO_2)	3,32 (PrO_2)	2,98 (PrO_2)

Tabelle 6.2: Gitterkonstanten (G.K.) der Materialien in den einzelnen Proben. Die kursiv gedruckten Werte stimmen mit der Volumengitterkonstante des Materials von $3,08\text{Å}$ für die einfache und $6,15\text{Å}$ für die doppelte Einheitszelle überein, wobei ein Fehler von $0,03\text{Å}$ für die einfache und $0,06\text{Å}$ für die doppelte Einheitszellen angenommen wird.

Natürlich stellt sich bei Simulationsergebnissen immer die Frage nach der Qualität der ermittelten Parameter. Da die Werte meist erst durch die Simulation bestimmt werden, existieren keine Literaturwerte, die eine Kontrolle ermöglichen würden. Dennoch wurde in dieser Arbeit Wert darauf gelegt, für jeden Parameter physikalisch sinnvolle Grenzen zu ermitteln.

So wurde beispielsweise ein konkreter Zahlenwert für die obere Grenze des Debye-Waller Faktors bestimmt. Sie wurde bisher unter anderem im [6] und [5] relativ willkürlich gesetzt und nahm Werte über 10 an. Allerdings sind Proben mit solchen Debye-Waller Faktoren absolut

unrealistisch, da sie den Schmelzpunkt bei Weitem überschritten hätten. Er sollte bei den untersuchten Materialien einen Wert von maximal 1,3 annehmen. Trotz dieser gesicherten oberen Grenze bleiben die Debye-Waller Faktoren selbst aber mit Vorsicht zu genießen, da sie aus Anpassungen in Bereichen der Messungen gewonnen wurden, in dem sie kaum Einfluss haben.

Überhaupt bleibt auf Grund dieser neuen Erkenntnisse zu überlegen, ob es sich lohnt, den Debye-Waller Faktor weiterhin mit zu optimieren, da er erst ab Werten von 5 \AA^2 einen nennenswerten Einfluss auf die Simulation hätte, wie von [6] gezeigt wurde.

Die Abschwächung des Röntgenstrahls auf Grund des längeren Wegs im Oxid bei kleinen Einfallswinkeln, welche über die Dämpfung in die Berechnung eingeht, hat da schon einen viel größeren Einfluss auf die Messergebnisse und sollte daher bei der Optimierung mit Bedacht eingestellt werden.

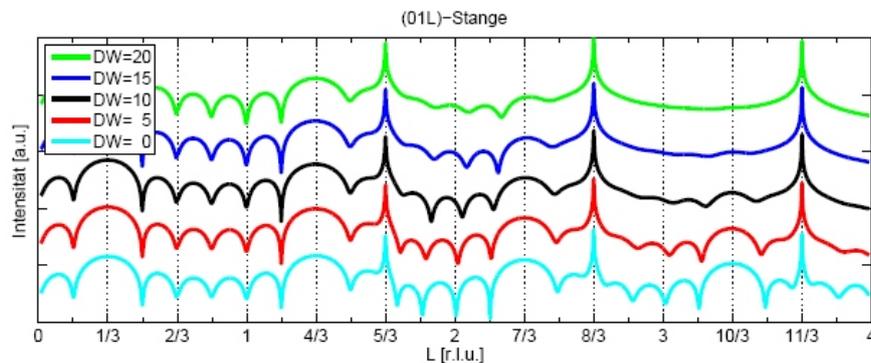


Abbildung 6.2: Einfluss des Debye-Waller Faktors (DW) auf das Beugungsbild - entnommen aus [6]. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Einfluss dieses Faktors nur bei starken Streuvektoren und auch erst ab Werten von 5 \AA^2 erkennbar wird.

Bei den Untersuchungen wurde stets auf einen realistischen Probenaufbau geachtet. Bei bisherigen Modellen kam es vor, dass eine vollständig besetzte Schicht auf einer weniger als halbvollen Schicht lag. Liegen nicht im höchsten Grade poröse Proben vor, ist auch ein solches Modell nicht haltbar. Hier bietet es sich an, die Füllgrade entsprechend Abschnitt 5.2 zu koppeln.

Bei der Modellentwicklung sollten also nicht nur schöne Anpassungen von Interesse sein, sondern auch immer kritisch über das Modell nachgedacht werden. Es bleibt zu klären, ob die Überstrukturen wirklich von einem fehlenden Sauerstoffatom verursacht werden und ob weitere Oxidationsstufen des Praseodymoxids in den Proben vorliegen. Vor allem aber sollten die hier erhaltenen Ergebnisse anhand der Analyse weiterer Proben überprüft werden.

Dennoch können anhand der bekannten Umstände während Präparation und Behandlung der Probe sinnvolle Grenzen ermittelt werden, in denen der Parameter dann variiert werden kann.

6.2 Diskussion des Programms

Das Programm *RodsNPlots* stellt ein leistungsfähiges Programm zur Untersuchung von CTR-Scans dar und liefert bei richtiger Handhabung zuverlässige Informationen über die vorliegende Proben.

Richtige Handhabung bedeutet in diesem Zusammenhang, dass nicht nur „schöne“ Fitergebnisse im Vordergrund stehen, sondern jeden einzelnen Fitparameter entsprechend Abschnitt 5.2 kritisch hinterfragt. Auch wenn so keine exakten Anpassungen an die Messdaten entstehen, kann der qualitativen Verlauf der meisten Messdaten gut nachgebildet werden und es wird gewährleistet, dass ein physikalisch sinnvolles Modell dahinter steht.

Durch die Modifikationen aus Abschnitt 4 wurde vor allem der Benutzerkomfort gesteigert. So kann die Simulation kontrolliert beendet werden, wenn die Rechenressourcen anderweitig benötigt werden oder keine Verbesserung mehr zu erwarten sind. Die Anzeige des *gof* Verlaufs dient dazu Letzteres festzustellen. Ändert die *gof* sich nur noch unmerklich, sprich im Bereich der 5. Nachkommastelle, wurde ein, im besten Fall das globale, Minimum ausreichend angenähert und die Simulation kann beendet werden. Die Abschätzung der Laufzeit erlaubt zudem eine bessere Arbeitseinteilung, da so nicht langwierig auf das Simulationsende gewartet werden muss.

Eine weitere Änderung, die die Arbeit mit Modellen aus mehreren Säulen erleichtert, ist die Anzeige der Einzelamplituden. Sie fördert das Verständnis vom Einfluss der einzelnen Säulen und stellt sicher, dass alle Säulen sinnvolle Beugungsbeiträge liefern.

Zudem wurde das Programm um eine Funktion erweitert, die eine ganz neue Art von Modellen ermöglicht - die Parameterkoppelung. Sie erlaubt einzelne Fitparameter untereinander zu koppeln, sodass sie den gleichen Wert annehmen bzw. einander eine obere Grenze vorgeben. Für diese Funktion gibt es zwei Hauptanwendungsgebiete:

1. Koppelung des Füllgrades: Da eine Schicht nicht dichter besetzt sein kann als ihre zu Grunde liegende, ist es im Programm nun möglich, die obere Grenze mit dem Füllgrad der darunter liegenden Schicht zu koppeln.
2. Verknüpfen zweier Schichten zu einer: In der vorliegenden Arbeit wurde mit einem Material bestehend aus einer doppelten Einheitszelle gearbeitet. Sollen dennoch ungerade Lagenanzahlen umgesetzt werden, muss eine weitere Schicht aus einfachen Einheitszellen hinzugefügt werden. Das Programm würde diese nun getrennt berechnen. Da es sich aber um eine Schicht handeln soll, müssen die entsprechenden Fitparameter aneinander gekoppelt werden.

Natürlich können beliebige andere Koppelungen vorgenommen werden. Die Frage nach deren Sinnhaftigkeit bleibt dann allerdings dem Benutzer überlassen.

Wie abschließend in Abschnitt 4.5 gezeigt wurde sind diese Änderungen mit einer Steigerung der Rechenzeit verbunden, die hauptsächlich von den Koppelungen verursacht wird. Betrachtet man jedoch den Aufwand, den eine solche Koppelung per Hand bedeuten würde, ist dies vertretbar.

Eine Überarbeitung wert wäre die Angabe der Verbindungsvektoren zweier Schichten, in Abbildung 2.6 als \mathbf{g}_i bezeichnet. Sie müssen bisher über den `Place`-Parameter per Hand eingegeben werden, obwohl es sich um Materialkonstanten handelt.

Wie in Abschnitt E angedeutet, wäre es daher geschickter, sie im Programm dynamisch berechnen zu lassen. So können Benutzerfehler ausgeschlossen werden. Aufgrund des zeitlich begrenzten Rahmens dieser Arbeit wurde darauf jedoch verzichtet.

Weiterhin sollte überprüft werden, warum die Simulation der Beugung an einer Lage aus einem Material mit nur einem Atom mit Formfaktor 1 nicht proportional zu $1 - \cos(x)$ ist, wie man es nach Gleichung 2.27 erwarten würde. Zwar kam es diesbezüglich nur bei monoatomaren Lagen zu Unstimmigkeiten, doch bei einem Programm, das den Anspruch erhebt, physikalisch korrekt zu arbeiten, sollte so etwas überprüft werden. Leider wurde dieses Fehlverhalten zu spät entdeckt, als dass es in dieser Arbeit noch untersucht werden könnte, da dies, wie jede Fehlersuche, mit großem Aufwand verbunden ist.

Insgesamt konnte das Programm *RodsNPlots* um einige nützliche Funktionen erweitert werden, so dass nun ein noch leistungsfähigeres Programm zur Auswertung von XRD-Messungen zur Verfügung steht.

7 Zusammenfassung

Diese Arbeit kann in zwei Abschnitte gegliedert werden. Zunächst wurde das in [6] vorgestellte Programm *RodsNPlots* zur Simulation von Röntgenbeugung an kristallinen Schichtsystemen überarbeitet. Anschließend wurden Messungen von Praseodymschichten auf Silizium(111)-Substrat anhand dieses Programms angepasst, um Informationen über deren genaue Struktur zu erhalten. Die Messdaten wurden am Hasylab mit Hilfe von Synchrotronstrahlung gewonnen.

Bei der Arbeit mit dem ursprünglichen *RodsNPlots* fiel auf, dass in vielen Modellen bestimmte Parameter den gleichen Wert annehmen sollen. Dies war aber nur umständlich von Hand möglich. Deswegen wurde das Programm dahingehend erweitert, einzelne Parameter zu koppeln. Diese Koppelung wird durch einfache Verweise in Form einer Buchstabe-Zahl Kombination über die Benutzeroberfläche eingegeben. Das Programm stellt sicher, dass nur auf gültige Felder verwiesen werden kann.

Desweiteren wurde ein neuer Fitparameter eingeführt, der die willkürliche Achsenskalierung der Detektoren während der Messungen kompensiert.

Die Überarbeitung des Programms brachte zudem Verbesserungen in der Benutzerfreundlichkeit. So wurde eine Simulationssteuerung eingeführt, die die Dauer der Simulation abschätzt und ermöglicht, sie gegebenenfalls kontrolliert abubrechen. Desweiteren können bei Modellen aus mehreren Säulen nun die Einzelamplituden betrachtet werden.

Eine genauere Analyse zeigte, dass diese Modifikationen zwar mit Laufzeiteinbußen verbunden sind, welche aber bei Betrachtung des enormen praktischen Nutzens vertretbar sind.

Mit dem so abgeänderten Programm wurden dann Messungen von Praseodymoxidschichten auf Silizium(111)-Substrat angepasst, da deren Struktur noch nicht hinreichend bekannt ist. Bei Proben mit Überstrukturpeaks erwiesen sich Modelle mit zwei Säulen PrO_2 sowie einer Säule modifiziertem PrO_2 als besonders vielversprechend. Das modifizierte PrO_2 besteht aus einer doppelten PrO_2 Einheitszelle, der das obere Sauerstoffatom fehlt. Diese Fehlstelle wäre eine mögliche Erklärung der Überstrukturpeaks, was jedoch noch nicht zweifelsfrei bewiesen werden konnte. Denn jede andere periodisch angeordnete Fehlstelle, die eine Verdoppelung der Einheitszellengröße bewirkt, führt zu Überstrukturen. Für die Sauerstofffehlstelle spricht jedoch, die Tatsache, dass reines PrO_2 schwierig herzustellen ist und unter normal Bedingungen meist Pr_6O_{11} ausgebildet wird.

Proben ohne Überstrukturpeak konnten mit einem Modell aus mehreren Säulen PrO_2 mit unterschiedlichen Schichthöhen zufriedenstellend angepasst werden. Die minimale Abweichung zu den Messwerten könnte durch weitere Oxidationsstufen des Praseodymoxids ausgeglichen werden, was aber noch überprüft werden muss.

Durch das Einpflegen des fiktiven modifizierten PrO_2 konnten dementsprechend erstmals Überstrukturen mit einem physikalisch sinnvollen Modell nachgebildet werden. Das Programm *RodsNPlots* wurde also nicht nur hinsichtlich seiner Benutzerfreundlichkeit optimiert, sondern erlaubt durch die Koppelung von Parametern eine neue Art von Modellen.

8 Abstract

This work can be separated into two paragraphs. Initially the program *RodsNPlots* described in [6], which simulates x-ray diffraction on crystalline layersystems, was adapted. Subsequently measurements of praseodymium oxide layers on silicon(111)-substrate were fitted with the program to get information about their structure.

While working with the original *RodsNPlots* it became obvious that many models need some parameters to take the same value. Since this has to be done by hand, a linking mechanism was installed in the program. The links are filled in the user interface in form of a simple letter-number combination. The program itself verifies the validity of this combination. Furthermore a new parameter was introduced. It compensates the arbitrary scaled intensity axis of the detectors during the measurement.

Moreover the adaption of the program improved the user-friendliness. Now the estimated time is shown and the user can abort the simulation controlled. Additionally the amplitudes of single columns are shown in the plot.

A detailed analysis showed an increasing operating time, but due to the practical advantages it is justifiable.

To get informations about their structure, measurements of praseodymium oxide on silicon(111) were fitted with the edited program.

Models with two columns of PrO_2 as well as a column of modified PrO_2 seemed to be very promising for samples with an overstructure. The modified PrO_2 consists of a double PrO_2 unit cell, in which the top oxygen atom is missing. This imperfection is a possible reason for overstructures. This, however, could not be proved doubtless, because every periodic imperfection, that causes a duplication of the unit cell, leads to overstructures. Still an additional argument for the missing oxygen would be the fact, that it is difficult to produce pure PrO_2 and Pr_6O_{11} is more often available than of PrO_2 .

Samples without an overstructure could be fitted satisfactory with a model consisting of two columns of PrO_2 . The minimal gap between measurement and simulation could be closed by adding columns of other oxidation states of the praseodymium, but this requires further investigation.

According to the fictitious modified PrO_2 overstructures could be simulated by physically reasonable model for the first time. So the program *RodsNPlots* was not just optimized according to its user-friendliness, but also allows new kind of models with the parameter-linking system.

A Modelle zu Probe p450m

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	15.000
1	PrO ₂	23	0.98	1.002	0.900	1.000	0.419	0.000	

Tabelle A.1: Modell A.1 für Probe p450m. Die Anpassung ist in Abbildung 5.6 zu sehen.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	18.824
1	2x PrO ₂	11	0.68	0.997	0.985	1.100	0.003	1.300	
2	PrO ₂	1	0.00	*0.997	*0.997	2.954	*1.500	*1.300	
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	15.946
1	2x PrO ₂ (mod)	11	0.64	1.010	1.044	0.909	0.305	1.300	
2	PrO ₂	1	0.06	*1.010	*1.010	1.000	*1.000	*1.300	

Tabelle A.2: Modell A.2 für Probe p450m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.9 zu sehen.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	18.824
1	2x PrO ₂	11	0.68	0.997	0.985	1.100	0.003	1.300	
2	PrO ₂	1	0.00	*0.997	*0.997	2.954	*1.100	*1.300	
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	15.946
1	2x PrO ₂ (mod)	11	0.64	1.010	1.044	0.909	0.305	1.300	
2	PrO ₂	1	0.06	*1.010	*1.010	1.000	*0.909	*1.300	
0	Silizium	1	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	10.000
1	2x PrO ₂	11	0.20	0.983	0.965	1.000	1.000	1.300	

Tabelle A.3: Modell A.3 für Probe p450m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.10 zu sehen.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
0	Silizium	1000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	15.000
1	PrO ₂	23	0.52	0.995	1.100	1.000	0.608	1.300	

Tabelle A.4: Modell A.4 für Probe p450m. Die Anpassung ist in Abbildung 5.7 zu sehen.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	18.821
1	2x PrO ₂	11	1.00	0.997	1.024	1.500	0.848	0.000	
2	PrO ₂	1	0.01	*0.997	*0.997	4.000	*1.500	*0.000	
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	16.359
1	2x PrO ₂ (mod)	11	1.00	1.010	0.969	1.000	0.999	1.175	
2	PrO ₂	1	0.21	*1.010	*1.010	1.000	*1.000	*1.175	

Tabelle A.5: Modell A.5 für Probe p450m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.11 zu sehen.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	15.291
1	2x PrO ₂	11	1.00	0.997	1.046	1.494	1.909	0.000	
2	PrO ₂	1	1.00	*0.997	*0.997	3.976	*1.494	*0.000	
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	15.881
1	2x PrO ₂ (mod)	11	1.00	1.010	0.922	0.867	1.000	0.134	
2	PrO ₂	1	0.04	*1.010	*1.010	0.837	*0.867	*0.134	
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	10.000
1	2x PrO ₂	11	1.00	0.973	0.982	0.836	1.000	1.014	

Tabelle A.6: Modell A.6 für Probe p450m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.12 zu sehen.

B Modelle zu Probe p550m

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.677
1	2x PrO ₂	8	0.50	1.000	1.002	0.522	0.999	1.300	
2	PrO ₂	1	0.50	*1.000	*1.000	0.000	*0.522	*1.300	
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	4.121
1	2x PrO ₂ (mod)	8	0.24	0.984	0.959	0.711	0.700	0.000	
2	PrO ₂	1	0.24	*0.984	*0.984	0.705	*0.711	*0.000	

Tabelle B.1: Modell [B.1](#) für Probe p550m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in [Abbildung 5.15](#) zu sehen.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	7.041
1	2x PrO ₂	8	0.55	0.977	1.006	2.749	3.847	1.299	
2	PrO ₂	1	0.38	*0.977	*0.977	0.700	*2.749	*1.299	
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	7.248
1	2x PrO ₂ (mod)	8	0.50	0.991	0.987	0.008	0.041	1.300	
2	PrO ₂	1	*0.50	*0.991	*0.991	1.000	*0.008	*1.300	
0	Silizium	1	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	9.026
1	2x PrO ₂	8	0.60	1.002	0.880	0.839	0.000	1.287	

Tabelle B.2: Modell [B.2](#) für Probe p550m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in [Abbildung 5.16](#) zu sehen.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.887
1	2x PrO ₂	8	0.73	0.960	1.080	1.964	0.700	1.300	
2	PrO ₂	1	0.00	*0.960	*0.960	1.173	*1.964	*1.300	
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	5.368
1	2x PrO ₂ (mod)	8	0.50	0.977	0.973	1.000	1.000	1.295	
2	PrO ₂	1	0.50	*0.977	*0.977	0.929	*1.000	*1.295	

Tabelle B.3: Modell B.3 für Probe p550m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.17 zu sehen.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	5.00
1	2x PrO ₂	8	0.50	0.991	1.010	0.941	1.000	1.300	
2	PrO ₂	1	0.50	*0.991	*0.991	0.995	*0.941	*1.300	
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	5.02
1	2x PrO ₂ B-Typ (mod)	8	0.74	0.977	0.997	3.999	3.367	1.296	
2	PrO ₂ B-Typ	1	0.74	*0.977	*0.977	0.820	*3.999	*1.296	
0	Silizium	1	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.108	10.00
1	2x PrO ₂ B-Typ	8	0.83	0.962	1.133	1.000	1.000	1.489	

Tabelle B.4: Modell B.4 für Probe p550m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.18 zu sehen.

C Modelle zu Probe p700o

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	7.806
1	2x PrO ₂	6	0.03	0.996	0.956	0.953	0.005	1.300	
2	PrO ₂	1	0.03	*0.996	*0.996	1.000	*0.953	*1.300	
0	Silizium	10000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	7.032
1	2x PrO ₂ (mod)	6	0.04	0.980	1.084	1.000	1.000	1.300	
2	PrO ₂	1	0.02	*0.980	*0.980	0.701	*1.000	*1.300	
0	Silizium	1	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	4.049
1	2x PrO ₂	6	0.01	1.040	0.978	0.201	0.057	1.086	

Tabelle C.1: Modell C.1 für Probe p700o (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.21 zu sehen.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
0	Silizium	10000	0.00	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	5.684
1	2x PrO ₂	6	0.03	0.995	1.012	0.601	1.000	1.496	
2	PrO ₂	1	0.03	*0.995	*0.995	0.999	*0.601	*1.296	
0	Silizium	10000	0.00	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	8.939
1	2x PrO ₂	6	0.01	1.032	1.066	0.000	0.016	1.300	
0	Silizium	10000	0.00	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	5.615
1	2x PrO ₂	7	0.03	0.977	0.987	1.000	1.000	1.298	

Tabelle C.2: Modell C.2 für Probe p700o (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.23 zu sehen.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
0	Silizium	1000	0.00	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	8.849
1	2x PrO ₂	6	0.24	0.930	1.096	0.823	0.587	1.322	
2	PrO ₂	1	0.09	*0.930	*0.930	0.914	*0.823	*1.222	
0	Silizium	1000	0.00	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	8.843
1	2x PrO ₂	6	0.17	1.026	1.197	0.013	0.435	0.485	
0	Silizium	1000	0.00	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	3.017
1	2x PrO ₂	7	0.65	0.967	0.915	1.000	0.464	1.296	

Tabelle C.3: Modell C.3 für Probe p700o (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.24 zu sehen.

D Modell zur Laufzeitanalyse

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW
Min	Silizium	10000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0	Silizium	10000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Max	Silizium	10000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Min	2x PrO ₂ B	1	0.00	0.90	0.50	0.00	0.00	0.00
1	2x PrO ₂ B	9	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
Max	2x PrO ₂ B	11	1.00	1.20	1.50	1.00	1.00	0.15
Min	PrO ₂ B	1	0.00	0.90	0.50	0.00	0.00	0.00
2	PrO ₂ B	1	1.00	1.00*	1.50*	0.00	0.00	0.15*
Max	PrO ₂ B	1	1.00*	1.20	1.50	1.00	1.00	0.15
Min	Silizium	10000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0	Silizium	10000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Max	Silizium	10000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Min	2x PrO ₂ B (mod)	1	0.00	0.90	0.50	0.00	0.00	0.00
1	2x PrO ₂ B (mod)	9	1.00	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00
Max	2x PrO ₂ B (mod)	11	1.00	1.20	1.50	1.00	1.00	0.15
Min	PrO ₂ B	1	0.00	0.90	0.50	0.00	0.00	0.00
2	PrO ₂ B	1	1.00	1.00*	1.50*	0.00	0.00	0.15*
Max	PrO ₂ B	1	1.00*	1.20	1.50	1.00	1.00	0.15

Tabelle D.1: Modell zu Laufzeitanalyse bestehend aus zwei Säulen. Die mit * gekennzeichneten Felder wurden gekoppelt.

E Dynamische Berechnung der Verbindungsvektoren zweier Schichten

Mitentscheidend für die Beugungseigenschaften eines Materials ist sein Adsorptionsplatz. Für Praseodymoxid ist das der Platz, an dem sich das Praseodymatom relativ zur darunterliegenden Schicht positioniert.

Der Adsorptionsplatz wird in *RodsNPlots* durch einen Verbindungsvektor zwischen den Schichten repräsentiert. Dabei handelt es sich um Materialkonstanten, die nur minimal durch einen Streckfaktor modifiziert werden können. Das bedeutet jedoch gleichzeitig, dass zu jedem möglichen Adsorptionsplatz mehrere Verbindungsvektoren gespeichert werden müssen, je nachdem welches Material vorliegt.

Nicht zuletzt deshalb bietet es sich also an, die Verbindungsvektoren dynamisch zu berechnen. Im diesem Abschnitt soll eine Variante zur Umsetzung dieses Vorhabens beschrieben werden.

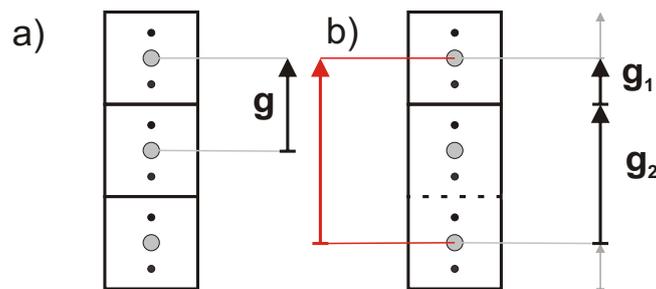


Abbildung 5.1: a) Altes System: Es gibt einen starren Verbindungsvektor, der die Ursprünge der Einheitszellen miteinander verbindet. Liegt nun aber ein Material mit größerer Einheitszelle zu Grunde, wie rechts angedeutet, würde der rote Verbindungsvektor benötigt. b) Alternative Implementierung: Der Verbindungsvektor setzt sich aus zwei Teilvektoren zusammen, die jeweils die untere/obere Grenze einer Einheitszelle mit dem Ursprung verbinden. Dieser zusammengesetzte Verbindungsvektor müsste nur einmal pro Modell berechnet werden.

Die Idee basiert darauf, statt nur eines starren Verbindungsvektors zu jeder Schicht, beziehungsweise zu jeder Einheitszelle eines Materials, zwei Teilvektoren zu speichern. Sollten nun Schichten mit zwei unterschiedlichen Einheitszellengeometrien aufeinanderstoßen, tritt nicht länger das Problem auf, dass der Verbindungsvektor zu kurz oder zu lang ist, wie in Abbildung 5.1 a) angedeutet.

Statt dessen kann die Verbindung zur unteren Einheitszellengrenze auf die zum Ursprung des darunterliegenden Materials addiert werden, wie in Abbildung 5.1 b) veranschaulicht.

Das System sollte natürlich so implementiert werden, dass der Adsorptionsplatz weiterhin frei gewählt werden kann, um dessen Einfluss auf das Beugungsbild zu untersuchen. Dazu müsste dann lediglich der obere Teilvektor variiert werden.

Literatur

- [1] K. Asami, K. Kusakabe, N. Ashi, and Y. Ohtsuka, APPLIED CATALYSIS A-GENERAL **156** (1997).
- [2] A. Schaefer *et al.*, SURFACE SCIENCE **601** (2007).
- [3] M. Hanke, *Streuung von Röntgenstrahlen an selbstorganisierten Halbleiter-Inselstrukturen*, Doktorarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, 2002.
- [4] I. U. of Crystallography, editor, *International tables for X-ray crystallography* (Birmingham: Knyoch, 3. edition, 1976).
- [5] C. Deiter, *Röntgenstrukturanalyse von Halbleiter-Isolator-Schichtsystemen*, Doktorarbeit, Universität Bremen, 2005.
- [6] A. Greuling, *Röntgenstrukturanalyse von Isolatorschichten*, Master's thesis, Universität Osnabrück, 2007.
- [7] P. Kopitzki, K und Herzog, editor, *Einführung in die Festkörperphysik* (Teubner, 2004).
- [8] K. TAKAYANAGI, Y. TANISHIRO, S. TAKAHASHI, and M. TAKAHASHI, SURFACE SCIENCE **164** (1985).
- [9] T. Schroeder *et al.*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **98** (2005).
- [10] N. Jeuttner, *Wachstum von Praseodymoxid auf Silizium (111) und (113)*, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität zu München, 2005.
- [11] S. Gevers, *SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten*, Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2007.
- [12] O. Bunk, *Halbleiter-Oberflächenrekonstruktionen mit Röntgenbeugung*, Doktorarbeit, Universität Hamburg, 1999.
- [13] M. Wormington, C. Panaccione, K. Matney, and D. Bowen, PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON SERIES A-MATHEMATICAL PHYSICAL AND ENGINEERING SCIENCES **357** (1999).
- [14] J. NELDER and R. MEAD, COMPUTER JOURNAL **7** (1965).
- [15] N. METROPOLIS, A. ROSENBLUTH, M. ROSENBLUTH, A. TELLER, and E. TELLER, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **21** (1953).
- [16] A. Munkholm and S. Brennan, JOURNAL OF APPLIED CRYSTALLOGRAPHY **32** (1999).
- [17] U. K. B.G. Hyde, E.E. Garver and L. Eyring, THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY **69** (1965).
- [18] D. M. J. Als-Nielsen, editor, *Elements of Modern X-Ray Physics* (John Wiley & Sons, Ltd, 2001).

LITERATUR

- [19] H. L. und R. Börnstein, editor, *Numerical data and functional relationships in science and technology* (Springer-Verlag, 2001).
- [20] T. Weisemoeller *et al.*, Applied Physics Letters **93** (2008).

Abbildungsverzeichnis

2.1 Strahlengang bei Beugung am Kristall nach Bragg. Dabei ist θ der Einfallswinkel, d der Netzebenenabstand und $2a$ der Gangunterschied. Für konstruktive Interferenz sollte dieser einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge ($n \cdot \lambda$) entsprechen. 4

2.2 Streueffekte am Elektron, welches sich an Position \mathbf{r}_e befindet. a) Compton-Effekt: inelastische Streuung am Atom mit einfallender Wellenlänge (λ_i) kleiner als die der ausfallenden Welle ($\lambda_{f'}$). b) Thomson-Streuung: elastische Streuung am Atom mit einfallender Welle (\mathbf{k}_i) gleich ausfallender Welle (\mathbf{k}_f) 5

2.3 Verlauf der N-Spalt Funktion. Beispielhaft gezeigt für eine, fünf und einhundert Lagen. 8

2.4 Intensitätsmaxima bei verschiedenen Kristallgeometrien (Entnommen aus [6] und überarbeitet). a) Unendlicher Einkristall mit punktuellen Maxima. b) Monoatomare Lage: Konstante Intensität senkrecht zur Kristalloberfläche. c) Überlagerung der Intensitäten von monoatomarer Lage und Substrat. d) CTR eines halbunendlichen Kristalls mit Intensitätsverteilung entsprechend der N-Spalt Formel. 10

2.5 Veranschaulichung der Höhenfunktionen N_3^\pm . Sie geben wieder, wie hoch der Kristall an Position (n_1, n_2) in n_3 -Richtung gewachsen ist. Da die Wahl des Koordinatensystems beliebig ist, kann auch der Nullpunkt ohne Beschränkung der Allgemeinheit frei gesetzt werden, was in den Abschnitten 2.1.7 und 2.1.8 ausgenutzt wird. 11

2.6 Modell eines beispielhaften Schichtsystems. \mathbf{g}_i sind die Grenzflächenvektoren; zu ihnen werden entsprechend der Lagenanzahl die vertikalen Einheitszellenvektoren der darüberliegenden Schicht (\mathbf{j}_i) addiert um den Phasenvektor \mathbf{p}_m zu erhalten. 13

2.7 Die Silizium-Einheitszelle in 3D-Ansicht. Sie setzt sich aus zwei gegeneinander versetzten fcc-Gittern zusammen. 14

2.8 DAS Modell einer 7x7 Überstruktur von Silizium(111); Unten die Draufsicht, oben ein Querschnitt entlang der gepunkteten Linie. Die ausgefüllten Punkte deuten die zu Grunde liegende Silizium(111)-Struktur an, während die Kreise für verschiedene Lagen der Rekonstruktion stehen. Genauereres kann [8] entnommen werden. 14

2.9 Phasendiagramm der Praseodymoxide. Entnommen aus [6]. 15

2.10 Mögliche Adsorptionsplätze von Praseodym auf Silizium(111) (Draufsicht; Entnommen aus [10]). **Top** liegt über einem Siliziumatom der obersten Lage, **Top 4** über einem der nächst tieferen. **Hollow 3** liegt zwischen **T** und **T4**. 16

3.1 Konzept des Kontrollflusses der Anwendung. 18

3.2 Graphische Benutzeroberfläche des Programms *RodsNPlots* 23

4.1	Ansicht des Laufzeitprognosefensters. Oben wird die bisher benötigte Zeit der geschätzten Gesamtzeit gegenüber gestellt. In der Mitte ist der <i>gof</i> -Verlauf zu sehen. Unten befindet sich der Button zum Beenden der Simulation.	25
4.2	Typisches Vorschaubild. In Rot ist die simulierte Intensität dargestellt, die schwarze Linie steht für die Messwerte. Zusätzlich sind in Grün die Einzelintensitäten der, in diesem Fall zwei, Säulen zu erkennen.	29
5.1	Ideale Oberfläche (hellgrau) im Vergleich zur tatsächlichen treppenförmigen Oberfläche (dunkelgrau) mit den jeweiligen CTRs.	33
5.2	Simulierte Beugungsverläufe für reines PrO ₂ (a) und fehstellenbehaftetes PrO ₂ (b). Bei letzterem sind die Überstrukturen, z.B. bei L = 1,5, deutlich zu erkennen.	34
5.3	3D-Ansichten der verschiedenen Praseodymoxid-Einheitenzellen. a) PrO ₂ b) Doppelte PrO ₂ - Einheitszelle c) Neu konstruiertes Material. Im Gegensatz zur doppelten PrO ₂ -Einheitszelle fehlt das obere Sauerstoffatom.	34
5.4	GUI-Darstellung einer Modell-Säule mit allen in Abschnitt 5.1 beschriebenen Koppelungen zur Realisierung einer ungeraden Lagenanzahl. Die Verweise werden über den in Abschnitt 4.2 beschriebene Buchstabe-Zahl-Code eingegeben und in der Benutzeroberfläche dunkelgrau hinterlegt. Um beispielsweise die internen Streckfaktoren aneinander zu koppeln, wird in das entsprechende Feld der oberen Schicht I5 eingegeben.	35
5.5	I) Einkristall des reinen PrO ₂ . II) Ausschnitt aus dem Einkristall. Unter Zuhilfenahme einfacher geometrischer Zusammenhänge kann der nächste Nachbarabstand <i>a</i> aus dem Netzebenenabstand <i>d</i> entsprechend Gleichung 5.5 berechnet werden.	37
5.6	Scan entlang der 00L-Stange von Probe p450m. Die Anpassung in rot basiert auf Modell A.1 und zeigt deutliche Abweichung im Bereich der Bragg-Peaks. Die Überstrukturen bei L = 0,5 und 1,5 werden in der Simulation gar nicht wiedergegeben. Die Legende ist in allen folgenden Abbildungen gleich und wird deshalb zu Gunsten der Übersichtlichkeit weggelassen.	38
5.7	Scan entlang der 01L-Stange von Probe p450m. Die Anpassung in rot basiert auf Modell A.4; wie zu erkennen, kann dieses einfache Modell den Verlauf der Messdaten nicht ausreichend wiedergeben.	38
5.8	Dieser Ausschnitt zeigt die Überstruktur bei L=1,5 auf der 00L-Stange. Die internen Streckfaktoren aus den Modellen A.2 - A.3 und den Modellen A.5 - A.6 wurden hieraus zu $i_{PrO_2normal} = 0,99744$ und $i_{PrO_2mod} = 1,01019$ bestimmt.	39
5.9	Anpassung des 2. Bragg-Peaks der 00L-Stange. Mit dem ersten Modell A.2 gelingt es nicht die rechte Flanke ohne Oszillationen anzupassen.	39
5.10	Anpassung des 2. Bragg-Peaks der 00L-Stange. Mit dem Modell A.3 wird der steile rechte Flanke gut nachgebildet. Lediglich die Oszillationen der linken Flanke sind noch etwas zu stark.	39

5.11	Anpassung des 1. Bragg-Peaks der 01L-Stange. Die erste Anpassung mit Modell A.5 liefert bereits gute Ergebnisse.	40
5.12	Anpassung des 1. Bragg-Peaks der 01L-Stange. Durch die zusätzliche Säule in A.6 wird die gesamte Anpassung optimiert, wie der <i>gof</i> -Angabe entnommen werden kann.	40
5.13	Scan entlang der 00L-Stange von Probe p550m. Bei $L = 1,5$ kann eine leichte Überstruktur erahnt werden. Ob diese von Sauerstofffehlstellen verursacht wird, soll in diesem Abschnitt untersucht werden.	42
5.14	Scan entlang der 01L-Stange von Probe p550m. Die Lagenanzahl dieser Probe wird anhand dieser Messung auf 17 festgelegt.	42
5.15	Anpassung des 2. Bragg-Peaks auf der 00L-Stange. Mit dem ersten Modell B.1 kann weder das verzerrte Maximum, noch die steil abfallende rechte Flanke simuliert werden.	43
5.16	Anpassung des 2. Bragg-Peaks auf der 00L-Stange. Die zusätzliche Säule in Modell B.2 bessert die Mängel aus Modell B.1 aus.	43
5.17	Anpassung des 1. Bragg-Peaks auf der 01L-Stange. Bereits mit dem einfachen Modell B.3 kann dieser Abschnitt gut modelliert werden.	44
5.18	Anpassung des 1. Bragg-Peaks auf der 01L-Stange. Die zusätzliche Säule in Modell B.4 bringt insbesondere die starken Oszillationen der linken Flanke besser zur Geltung.	44
5.19	Scan entlang der 00L-Stange der Probe p700o. In dieser Probe sind keine Überstrukturen zu erkennen.	45
5.20	Scan entlang der 01L-Stange der Probe p700o. Dieser Abbildung wurde die Lagenzahl von 13 entnommen.	45
5.21	Anpassung des 2. Bragg-Peaks der 00L-Stange. Modell C.1 gibt diesen Bereich gut wieder. Mit dem Kreis ist der Messfehler markiert, von dem im Text die Rede ist.	46
5.22	Der Bereich, in dem die Überstruktur des modifizierten PrO_2 erwartet würde, zeigt jedoch deutlich, dass Modell C.1 für die Anpassung dieser Probe nicht geeignet ist.	46
5.23	Anpassung des 2. Bragg-Peaks der 00L-Stange. Modell C.2 kann diesen Bereich gut wiedergeben.	46
5.24	Anpassung des 2. Bragg-Peaks der 01L-Stange. Auch dieser Bereich der Messung kann mit Modell C.3 gut nachgebildet werden.	46
6.1	Das Phasendiagramm der Praseodymoxide zeigt, dass eine Probe, die im Bereich der sogenannten Mischungslücke nahe des PrO_2 präpariert wurde, zwar sowohl in PrO_2 als auch in Pr_6O_{11} oder ähnliche übergehen kann. Ein Übergang in Pr_2O_3 kann jedoch ausgeschlossen werden.	49

6.2	Einfluss des Debye-Waller Faktors (DW) auf das Beugungsbild - entnommen aus [6]. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Einfluss dieses Faktors nur bei starken Streuvektoren und auch erst ab Werten von 5\AA^2 erkennbar wird. . .	50
5.1	a) Altes System: Es gibt einen starren Verbindungsvektor, der die Ursprünge der Einheitszellen miteinander verbindet. Liegt nun aber ein Material mit größerer Einheitszelle zu Grunde, wie rechts angedeutet, würde der rote Verbindungsvektor benötigt. b) Alternative Implementierung: Der Verbindungsvektor setzt sich aus zwei Teilvektoren zusammen, die jeweils die untere/obere Grenze einer Einheitszelle mit dem Ursprung verbinden. Dieser zusammengesetzte Verbindungsvektor müsste nur einmal pro Modell berechnet werden.	64

Tabellenverzeichnis

4.1	Konfiguration der Laufzeitprognose für die einzelnen Optimierungsalgorithmen. Die Werte wurden empirisch ermittelt, so dass das Programm durch das Plotten des Zwischenberichts nicht merklich verlangsamt wird.	26
4.2	Eine Übersicht über die möglichen Verweiskordinaten. Der Großbuchstabe für die Spaltenangabe wurde entsprechend dem Spaltennamen bzw. der Spaltenbezeichnung gewählt.	28
4.3	Die fünf rechenzeitintensivsten Unterfunktionen bei der Optimierung mit dem Metropolisalgorithmus.	30
4.4	Die fünf rechenzeitintensivsten Unterfunktionen bei der Optimierung mit dem HillClimb Algorithmus.	30
4.5	Die fünf rechenzeitintensivsten Unterfunktionen bei der Optimierung mit dem Nelder-Mead Algorithmus.	31
4.6	Die fünf rechenzeitintensivsten Unterfunktionen bei der Optimierung mit dem Differential-Evolution Algorithmus.	31
6.1	Zusammensetzung der einzelnen Proben sowie deren Temperatur während des Temper-Prozesses.	48
6.2	Gitterkonstanten (G.K.) der Materialien in den einzelnen Proben. Die kursiv gedruckten Werte stimmen mit der Volumengitterkonstante des Materials von 3,08Å für die einfache und 6,15Å für die doppelte Einheitszelle überein, wobei ein Fehler von 0,03Å für die einfache und 0,06Å für die doppelte Einheitszellen angenommen wird.	49
A.1	Modell A.1 für Probe p450m. Die Anpassung ist in Abbildung 5.6 zu sehen.	55
A.2	Modell A.2 für Probe p450m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.9 zu sehen.	55
A.3	Modell A.3 für Probe p450m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.10 zu sehen.	56
A.4	Modell A.4 für Probe p450m. Die Anpassung ist in Abbildung 5.7 zu sehen.	57
A.5	Modell A.5 für Probe p450m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.11 zu sehen.	57
A.6	Modell A.6 für Probe p450m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.12 zu sehen.	58
B.1	Modell B.1 für Probe p550m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.15 zu sehen.	59
B.2	Modell B.2 für Probe p550m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.16 zu sehen.	59
B.3	Modell B.3 für Probe p550m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.17 zu sehen.	60

B.4	Modell B.4 für Probe p550m (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.18 zu sehen.	60
C.1	Modell C.1 für Probe p700o (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.21 zu sehen.	61
C.2	Modell C.2 für Probe p700o (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.23 zu sehen.	61
C.3	Modell C.3 für Probe p700o (Mit * gekennzeichnete Werte sind gekoppelt). Die Anpassung ist in Abbildung 5.24 zu sehen.	62
D.1	Modell zu Laufzeitanalyse bestehend aus zwei Säulen. Die mit * gekennzeichneten Felder wurden gekoppelt.	63