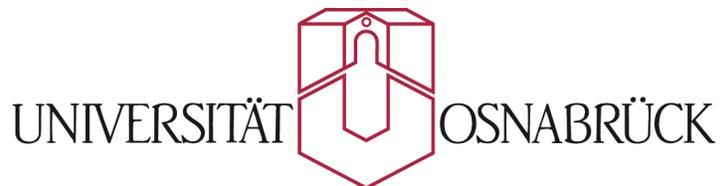


Röntgenstrukturanalyse von Isolatorschichten

Masterarbeit

**vorgelegt von
Andreas Greuling**

Fachbereich Physik



5. Juli 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	2
2.1	Röntgenbeugung an Schichtsystemen	2
2.1.1	Streuung an einem Elektron	3
2.1.2	Streuung an einem Atom	5
2.1.3	Streuung an einer Einheitszelle	6
2.1.4	Beugung am Einkristall	6
2.1.5	Beugung am unendlich ausgedehnten Kristall	7
2.1.6	Beugung am halbunendlichen Kristall	8
2.1.7	Beugung an einer dünnen Schicht	10
2.1.8	Beugung am kristallinen Schichtsystem	11
2.1.9	Debye-Waller Faktor	12
2.2	Praseodymoxidschichten auf Silizium(111)	14
3	Eingesetztes Programm	20
3.1	Beschreibung des Modellsystems und Bedeutung der Modellparameter	22
3.2	Fehlerfunktion	23
3.3	Fehlerbetrachtung	25
3.4	Eingesetzte Algorithmen	25
3.4.1	Hillclimb mittels Schrittweithalbung	25
3.4.2	Simplexverfahren nach Nelder-Mead	26
3.4.3	Differential Evolution	29
3.4.4	Metropolis	30
3.5	Optimierung des Programmcodes	31
3.6	Leistungsumfang des Programms	32
4	Untersuchung des Programms	35
4.1	Einfluss der Modellparameter auf den Intensitätsverlauf	35
4.1.1	Einfluss der Lagenzahl	35
4.1.2	Einfluss des Füllgrades	36
4.1.3	Einfluss des Lagenabstandes der Adsorbatschicht	37
4.1.4	Einfluss des Grenzflächenabstandes	38
4.1.5	Einfluss des Adsorptionsplatzes	39
4.1.6	Einfluss der Rauigkeit	39
4.1.7	Einfluss des Debye-Waller Faktors	40

4.2	Verhalten der eingesetzten Algorithmen	41
4.2.1	Untersuchung eines simplen Modells	41
4.2.2	Untersuchung eines komplexen Modells	42
4.2.3	Verhalten bei Optimierung eines einzelnen Parameters	43
4.2.4	Schrittweite und Temperatur beim Metropolisalgorithmus	45
4.3	Strategien bei der Suche nach einem Modell	47
5	Experimentelle Grundlagen	48
5.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung am Synchrotron	48
5.2	Experimenteller Aufbau am Hasylab	49
5.3	Korrekturfaktoren	53
6	Simulations- und Messergebnisse	55
6.1	Probe A (5 nm, bei 300°C und 1 bar in O ₂ getempert)	57
6.2	Probe B (5 nm, bei 700°C und 1 bar in O ₂ getempert)	63
6.3	Probe C (10 nm, bei 300°C und 1 bar in O ₂ getempert)	66
6.4	Probe D (10 nm, bei 700°C und 1 bar in O ₂ getempert)	70
7	Diskussion und Ausblick	74
7.1	Diskussion der Simulations- und Messergebnisse	74
7.2	Diskussion des Programms	76
8	Zusammenfassung	78
9	Abstract	79
A	Tabellen	80
A.1	Untersuchung des Parametereinflusses	80
A.2	Untersuchung eines simplen Modells	80
A.3	Untersuchung eines komplexen Modells	81
A.4	Simulations- und Messergebnisse	82
A.4.1	Probe A (5 nm, bei 300°C und 1 bar in O ₂ getempert)	82
A.4.2	Probe B (5 nm, bei 700°C und 1 bar in O ₂ getempert)	87
A.4.3	Probe C (10 nm, bei 300°C und 1 bar in O ₂ getempert)	88
A.4.4	Probe D (10 nm, bei 700°C und 1 bar in O ₂ getempert)	89
	Literaturverzeichnis	92
	Abbildungsverzeichnis	95

1 Einleitung

Der Einsatz von Katalysatoren gewinnt in der heutigen Zeit zunehmend an Bedeutung, da die meisten chemischen Produktionsprozesse katalysiert ablaufen. Dabei sind besonders Katalyseprozesse an der Oberfläche von Festkörpern wichtig, wie sie zum Beispiel auch im Autoabgaskatalysator stattfinden [1].

Selten-Erd-Oxide sind aufgrund ihrer hohen Sauerstoffspeicherkapazität und Sauerstoffmobilität viel versprechende Kandidaten für eine Vielzahl von Katalyseprozessen [2], [3], [4]. Bei der zukünftigen Synthese von Ethan und Ethylen aus Methan könnten besonders Praseodymoxide von großem Interesse sein [5]. Neben der Bedeutung für Katalyseanwendungen ist Praseodymoxid aufgrund seiner hohen Dielektrizitätskonstante auch als Isolatormaterial grundsätzlich interessant [6]. Als Trägermedium für eine dünne und wohldefinierte Praseodymoxidschicht bietet sich Silizium(111) an [7], da die lateralen Gitterkonstanten der (111)-Oberfläche nur wenig von denen des Praseodymoxides¹ abweichen. Zudem besteht bereits die Möglichkeit, Siliziumwafer industriell in hoher Qualität zu erträglichen Kosten herzustellen.

Sowohl für Katalyseanwendungen als auch für andere Einsatzgebiete ist aber zunächst die Struktur von Praseodymoxidschichten auf Silizium(111) zu klären, da sich mit dem grundlegenden Verständnis des Schichtwachstums die Herstellungsprozesse besser optimieren lassen. Ein sehr wichtiges Mittel ist dabei die Strukturanalyse mittels Röntgenbeugung.

In dieser Arbeit wurde ein Simulationsprogramm entwickelt, mit dessen Hilfe die Röntgenbeugungsintensität eines Schichtsystems berechnet werden kann. Basierend auf einer vom Nutzer vorzugebenden Modellvorstellung des Systems ist es möglich, die genauen Parameter zu bestimmen. Dazu werden die Modellparameter derart optimiert, dass der resultierende Beugungsverlauf möglichst gering von dem gemessenen Beugungsverlauf abweicht. In Abschnitt 2 werden zunächst einige Grundlagen der Röntgenbeugung an Schichtsystemen und der untersuchten Materialien erläutert. Anschließend wird in Abschnitt 3 das entwickelte Programm vorgestellt. In Abschnitt 4 wird der Einfluss der einzelnen Simulationsparameter und das Verhalten der eingesetzten Algorithmen untersucht. Anschließend werden in Abschnitt 5 experimentelle Grundlagen behandelt. Dazu gehören die Erzeugung von Röntgenstrahlung am Synchrotron, der experimentelle Aufbau der am Hasylab durchgeführten Experimente und die angewandten Korrekturen. Die mit dem entwickelten Programm erzielten Ergebnisse werden in Abschnitt 6 vorgestellt und in Abschnitt 7 diskutiert. Den Abschluss dieser Arbeit bildet schließlich eine Zusammenfassung.

¹Dies gilt für alle in dieser Arbeit behandelten Praseodymoxide (hexagonales Pr_2O_3 , kubisches Pr_2O_3 und PrO_2).

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden zuerst einige Grundlagen behandelt, die das Verständnis der Arbeit erleichtern sollen. In Abschnitt 2.1 wird zunächst ein Ausdruck hergeleitet, der die quantitative Beschreibung der Röntgenbeugung an Schichtsystemen erlaubt. Anschließend wird das in dieser Arbeit untersuchte Materialsystem vorgestellt.

2.1 Röntgenbeugung an Schichtsystemen

Bereits am 28. Dezember 1895 veröffentlichte W. C. Röntgen eine Arbeit über Röntgenstrahlung mit dem Titel „Über eine neue Art von Strahlen“. Neben der bedeutenden Rolle der Röntgenstrahlung für in der Medizin eingesetzte Bildgebungsverfahren, entwickelte sich die Strukturuntersuchung mittels Röntgenbeugung seit dem Nachweis von Röntgenbeugung an Kristallen (1912 durch M. von Laue, W. Friedrich und P. Knipping) zu einer wichtigen Methode der Festkörperphysik.

Die Eignung der Röntgenstrahlung² für Strukturuntersuchungen ist dabei in der Wellenlänge begründet. Diese wird für Beugungsuntersuchungen in der Größe der zu untersuchenden Strukturen gewählt (im Ångström-Bereich). Dass das sinnvoll ist, kann man sich anhand der Bragg-Gleichung klarmachen, die wir mit Hilfe von Abbildung 2.1 herleiten.

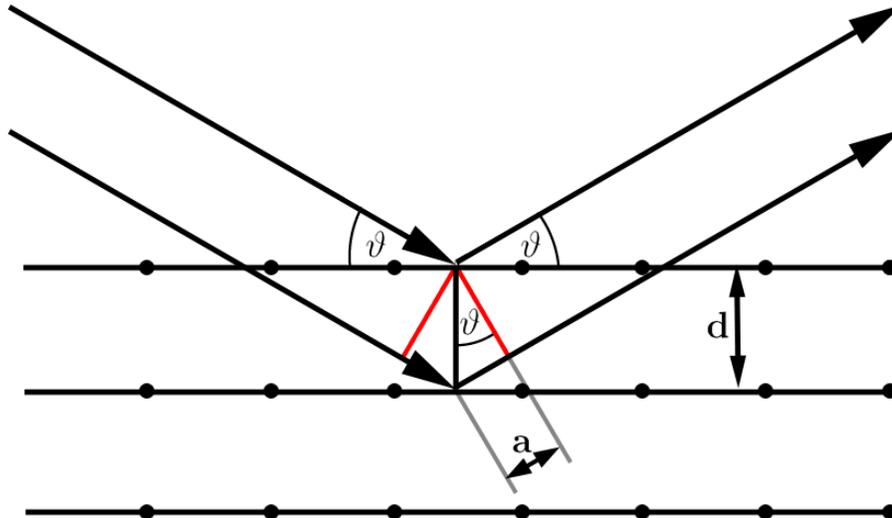


Abbildung 2.1: Braggsche Reflexion an einer Netzebenenchar. Dabei ist d der Netzebenenabstand, ϑ der Einfalls- und Ausfallswinkel und $2a$ der Gangunterschied zweier an benachbarten Ebenen reflektierten Wellenzüge.

Zwischen dem oberen und unteren Wellenzug besteht ein Gangunterschied von $2a$. Entspricht dieser Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ , so tritt konstruktive

²nach Jost [8] spricht man bei elektromagnetischer Strahlung mit Wellenlängen von etwa 10^{-1} Å bis 10^2 Å von Röntgenstrahlung.

Interferenz auf:

$$2a = n\lambda \quad (2.1)$$

Außerdem liest man in Abbildung 2.1 folgende Beziehung für $\sin \vartheta$ ab:

$$\sin \vartheta = \frac{a}{d} \quad (2.2)$$

Löst man nun Gleichung 2.2 nach a auf und setzt sie in Gleichung 2.1 ein, so erhält man als Bedingung für konstruktive Interferenz die Bragg-Gleichung

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (2.3)$$

Um die erste Beugungsordnung messen zu können, darf nach Gleichung 2.3 λ nicht größer als $2d$ sein. Zu klein darf man λ aber auch nicht wählen, da dann der Einfallswinkel zu klein wird. Die Wellenlänge muss also in der Größenordnung des Netzebenenabstandes liegen. Zusätzlich müssen bei der Wahl der Wellenlänge für eine anstehende Strukturuntersuchung noch die Absorptionskanten der zu untersuchenden Materialien berücksichtigt werden, da für Wellenlängen nahe der Absorptionskante resonante (anomale) Streueffekte berücksichtigt werden müssen (näheres in [9]). Resonante Streuung wird im Folgenden vernachlässigt.

Hat man nun eine geeignete Wellenlänge gewählt und möchte dünne Schichtsysteme auf der Oberfläche von Einkristallen untersuchen, so steht man vor dem Problem, dass durch die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung von einigen μm der Intensitätsanteil der dünnen Schicht gegenüber dem des dicken Substrats sehr gering ist. Um die nötigen Messzeiten hinreichend kurz zu halten, empfiehlt sich statt der Nutzung klassischer Röntgenstrahlungsquellen (Röntgenröhren) der Einsatz von Synchrotronstrahlungsquellen, da diese eine wesentlich höhere Brillianz³ aufweisen.

Um die Messdaten besser verstehen zu können, wird im Folgenden eine Formel zur Berechnung der Beugungsamplitude eines Schichtsystems hergeleitet. Dabei wird auf [8], [10] und [11] zurückgegriffen.

2.1.1 Streuung an einem Elektron

Trifft Röntgenstrahlung auf die Elektronenhülle eines Atoms, so wird diese zu einer erzwungenen Schwingung angeregt, wobei die Atomkerne aufgrund ihrer großen Masse in Ruhe bleiben. Die schwingenden Elektronen verursachen kohärente Streustrahlung, deren Frequenz mit der Frequenz der einfallenden Strahlung übereinstimmt.

³Brillanz ist die Zahl der Photonen pro Fläche, Raumwinkel und Zeit innerhalb eines schmalen Wellenlängenbereichs.

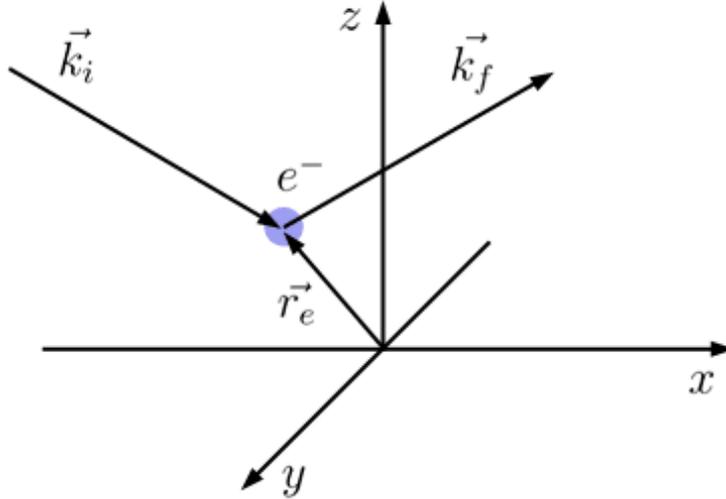


Abbildung 2.2: Streuung eines Photons an einem Elektron. \vec{k}_i ist der Wellenvektor der einfallenden Welle, \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle und \vec{r}_e der Ortsvektor des an der Streuung beteiligten Elektrons.

Die Amplitude einer an einem Elektron gestreuten Welle (siehe Abbildung 2.2) ist nach der Thomson-Formel gegeben durch

$$A_{elek} = A_0 \cdot \frac{e^2}{m_e c^2 R_0} \cdot P^{1/2} \cdot e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_e} \quad (2.4)$$

Dabei ist A_{elek} die Amplitude der gestreuten Welle, A_0 die Amplitude der eingehenden Welle, e die Ladung des Elektrons, m_e die Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, R_0 der Abstand des Elektrons zum Detektor und P der Polarisationsfaktor. Der Polarisationsfaktor berücksichtigt, dass der Detektor in Detektionsrichtung polarisierte Komponenten nicht registriert (siehe auch Abschnitt 5.3). Den Term $\frac{e^2}{m_e c^2 R_0} \cdot P^{1/2}$ aus Gleichung 2.4 fassen wir unter der Größe C zusammen:

$$C = \frac{e^2}{m_e c^2 R_0} \cdot P^{1/2} \quad (2.5)$$

Neben der elastischen Streustrahlung tritt bei der Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und Probe inelastische Streustrahlung auf, deren Frequenz niedriger als die der erregenden Strahlung ist. Die inelastische Streuung ist durch den Compton-Effekt [12] zu erklären. Stoßen ein Photon und ein Elektron zusammen, so kommt es zum Energie- und Impulsübertrag. Da das Elektron für den Stoßprozess als näherungsweise ruhend angesehen werden darf, ist die Energie des Photons nach dem Stoß stets kleiner als zuvor.

Bei den in Röntgenbeugungsexperimenten zur Kristallstrukturanalyse eingesetzten Wellenlängen ($\sim 1 \text{ \AA}$) kann jedoch die inelastische Streuung vernachlässigt werden und wird daher im Folgenden nicht weiter berücksichtigt. Außerdem wird die Beugungsintensität in der kinematischen Näherung berechnet. Diese beinhaltet folgende Vereinfachungen:

- Mehrfachstreuung wird aufgrund des geringen Streuquerschnitts eines Elektrons nicht berücksichtigt.
- Es wird angenommen, dass einfallender und ausfallender Strahl nicht miteinander wechselwirken.
- Brechungseffekte werden vernachlässigt.

Weitere Einzelheiten zur kinematischen Näherung sind in [13] zu finden.

2.1.2 Streuung an einem Atom

Betrachtet man nun die Streuung an einem Atom, so sind die Beiträge der Elektronen des Atoms zu summieren. Der Streubeitrag des Atomkerns kann aufgrund seiner Masse vernachlässigt werden. Wären die Elektronen im Atomkern lokalisiert, so müsste die rechte Seite von Gleichung 2.4 lediglich mit der Elektronenzahl Z multipliziert werden. Wegen der räumlichen Ausdehnung der Elektronenhülle entstehen aber bei der Summation Phasendifferenzen zwischen den einzelnen Teilgebieten der Hülle, die für eine verringerte Gesamtamplitude sorgen. Die Gesamtamplitude ergibt sich unter Berücksichtigung der Elektronenverteilung zu:

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot C \cdot \int d^3r \rho_a(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_a + \vec{r})} \quad (2.6)$$

Dabei ist \vec{q} der Streuvektor und $\rho_a(\vec{r})$ die Elektronenverteilung für das Atom am Ort \vec{r}_a . Sie kann über quantenmechanische Näherungsverfahren berechnet werden, wobei in dieser Arbeit Werte genutzt wurden, bei deren Berechnung die Elektronenhülle als kugelsymmetrisch angenommen wurde. Führt man nun den Atomformfaktor⁴

$$f(\vec{q}) = \int \rho_a(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (2.7)$$

ein, so lässt sich Gleichung 2.6 wie folgt schreiben:

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot C \cdot f(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_a} \quad (2.8)$$

Die Atomformfaktoren $f(\vec{q})$ sind tabelliert in der Literatur verfügbar [14]. Die in der Literatur vorhandenen Daten werden im Programm analog zu [11] durch eine Näherung mit 4 Gaußfunktionen beschrieben:

$$f(q) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i \left(\frac{q}{4\pi}\right)^2} + c \quad (2.9)$$

Da eine kugelsymmetrische Elektronenverteilung angenommen wurde, ist der Atomformfaktor nun nicht mehr von der Richtung des Streuvektors \vec{q} abhängig, sondern nur noch von seinem Betrag q .

⁴Der Atomformfaktor ist die Fouriertransformierte der Elektronenverteilung.

2.1.3 Streuung an einer Einheitszelle

Um nun die Streuamplitude für eine Einheitszelle eines Kristalls berechnen zu können, sind die Einzelamplituden der Atome der Einheitszelle zu summieren:

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot C \cdot \sum_{j=1}^N f_j(q) \cdot e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_n + \vec{r}_j)} \quad (2.10)$$

$$= A_0 \cdot C \cdot F(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_n} \quad (2.11)$$

Dabei ist \vec{r}_n die Position der n-ten Einheitszelle und $\vec{r}_n + \vec{r}_j$ die Position des j-ten Atoms. Der Strukturfaktor $F(\vec{q})$ ist definiert als

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(q) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (2.12)$$

Während der Atomformfaktor unabhängig von der Richtung des Streuvektors ist, ist bei der Berechnung des Strukturfaktors auch die Richtung des Streuvektors \vec{q} entscheidend, da die relative Position der Atome aufgrund von Phasendifferenzen wichtig ist. Diese haben wiederum Einfluss auf die Art der Interferenz.

2.1.4 Beugung am Einkristall

Durch phasenrichtige Überlagerung der Einzelamplituden aller Einheitszellen erhält man schließlich die Beugungsamplitude für den Gesamtkristall. Es ist dabei über alle Einheitszellen an den Orten \vec{r}_n zu summieren und durch die Zahl der Summanden N zu teilen:

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot C \cdot \frac{1}{N} \sum_n F_n(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_n} \quad (2.13)$$

Geht man nun von einem Kristall aus, in dem $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ identische Einheitszellen entlang der Kristallvektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} aneinandergereiht sind, so lässt sich Gleichung 2.13 folgendermaßen schreiben:

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot C \cdot \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \cdot F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i\vec{q} \cdot (n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c})} \quad (2.14)$$

$$= A_0 \cdot C \cdot \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \cdot F(\vec{q}) \cdot \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{in_1 \vec{q} \cdot \vec{a}} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{in_2 \vec{q} \cdot \vec{b}} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{in_3 \vec{q} \cdot \vec{c}} \quad (2.15)$$

Dabei gleichen die Summen in Gleichung 2.15 formal der N-Spalt-Funktion $S_{0,N}(x)$:

$$S_{0,N}(x) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{inx} = \frac{1 - e^{ixN}}{1 - e^{ix}} \quad (2.16)$$

$$I = |S_{0,N}(x)|^2 = \frac{\sin^2(Nx/2)}{\sin^2(x/2)} \quad (2.17)$$

In Abbildung 2.3 ist die Intensität I der N-Spalt-Funktion für $N = 6$ zur Veranschaulichung dargestellt.

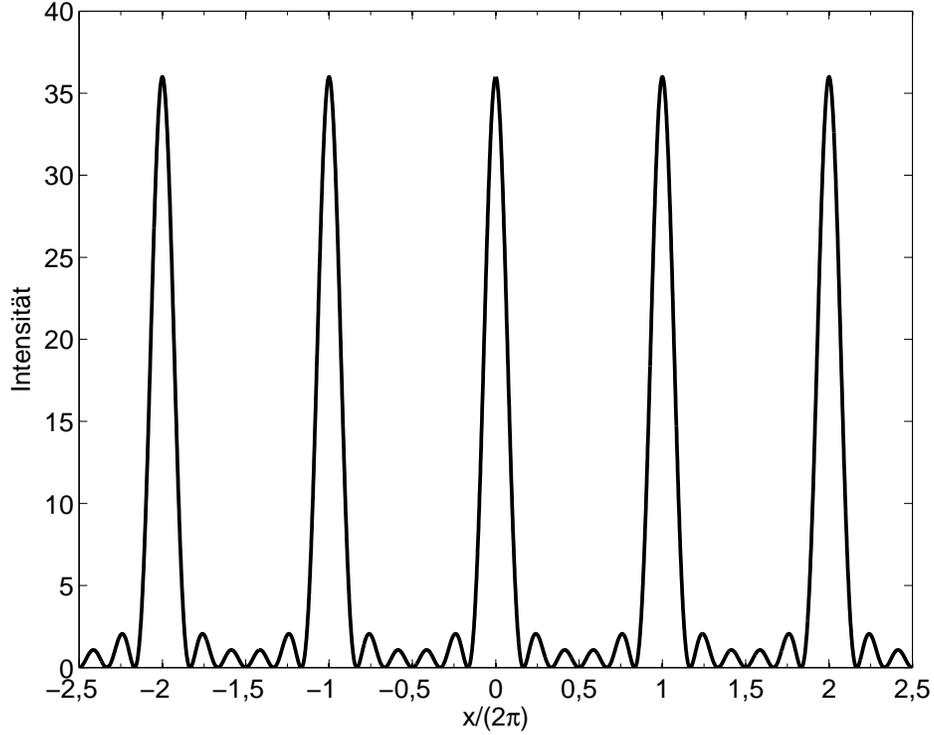


Abbildung 2.3: Intensitätsverlauf der N-Spalt-Funktion für $N = 6$.

Die N-Spalt-Funktion hat ihre Hauptmaxima bei $x = 2\pi k$ ($k \in \mathbb{Z}$) und ihre Nebenmaxima bei $x = \frac{2\pi}{N} \cdot m$ ($m \in \mathbb{Z}$, $\frac{m}{N} \neq k$). Unter Einsatz der N-Spalt-Funktion lässt sich Gleichung 2.15 folgendermaßen formulieren:

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot C \cdot \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \cdot F(\vec{q}) S_{0,N_1}(\vec{q} \cdot \vec{a}) S_{0,N_2}(\vec{q} \cdot \vec{b}) S_{0,N_3}(\vec{q} \cdot \vec{c}) \quad (2.18)$$

2.1.5 Beugung am unendlich ausgedehnten Kristall

Für N gegen unendlich geht der Intensitätsverlauf der N-Spalt-Funktion in eine periodische Anordnung von δ -Peaks über. Nach einigen Umformungen (siehe Deiter [11]) erhält man aus Gleichung 2.18

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot C \cdot F(\vec{q}) \sum_h \sum_k \sum_l \delta(\vec{q} \cdot \vec{a} - h \cdot 2\pi) \delta(\vec{q} \cdot \vec{b} - k \cdot 2\pi) \delta(\vec{q} \cdot \vec{c} - l \cdot 2\pi) \quad (2.19)$$

Aus Gleichung 2.19 kann man nun direkt die Bedingungen für ein Intensitätsmaximum ablesen, wobei die Intensität außerhalb der Maxima gleich null ist. Man erhält die Laue-Glei-

chungen:

$$\vec{q} \cdot \vec{a} = 2\pi \cdot h \quad (2.20)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{b} = 2\pi \cdot k \quad (2.21)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{c} = 2\pi \cdot l \quad (2.22)$$

Die sich aus den Laue-Gleichungen ergebenden Punkte maximaler Intensität werden auch Bragg-Punkte genannt und liegen an den Kreuzungspunkten des reziproken Gitters. Die Einheitsvektoren des reziproken Gitters werden wie folgt definiert:

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V_E} (\vec{b} \times \vec{c}) \quad (2.23)$$

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi}{V_E} (\vec{c} \times \vec{a}) \quad (2.24)$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi}{V_E} (\vec{a} \times \vec{b}) \quad (2.25)$$

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

$$\vec{q} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^* \quad (2.26)$$

kann als Linearkombination der Basisvektoren des reziproken Raumes geschrieben werden. Dies wird bei der späteren Berechnung innerhalb des Programms ausgenutzt.

2.1.6 Beugung am halbbunendlichen Kristall

Man benutzt für die Untersuchung an Schichtsystemen in der Regel quasi-halbbunendliche Kristalle, das heißt Kristalle, deren Ausdehnung gegenüber der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung sehr groß ist. Bedingt durch die Oberfläche und die endliche Eindringtiefe der Röntgenstrahlen ergibt sich zusätzlich zur Intensität an den reziproken Gitterpunkten weitere Intensität, deren Verlauf stangenförmig ist. Diese Stangen stehen senkrecht zur Oberfläche des Kristalls und werden auch Crystal Truncation Rods (CTR) genannt. Der prinzipielle Verlauf der Stangen ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

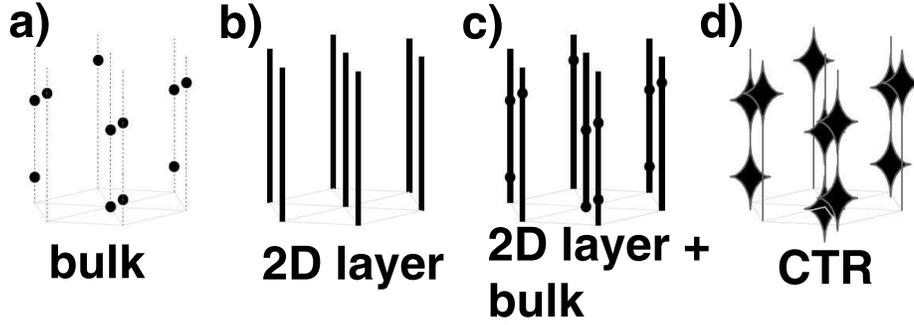


Abbildung 2.4: Verlauf der Beugungsintensität für a) unendlichen Kristall b) monoatomare Lage c) Überlagerung von unendlichem Kristall und monoatomarer Lage d) halbusendlichen Kristall mit Diamantstruktur. Entnommen aus [11].

Bei der Berechnung der Beugungsintensität eines halbusendlichen Kristalls müssen wir nun noch beachten, dass die Oberfläche über eine gewisse Rauigkeit verfügt. Unter Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit und einer endlichen Eindringtiefe können wir Gleichung 2.15 wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned}
 A(\vec{q}) &= \frac{A_0 \cdot C}{N_1 N_2} \cdot F(\vec{q}) \cdot \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} e^{in_1 \vec{q} \cdot \vec{a}} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} e^{in_2 \vec{q} \cdot \vec{b}} \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1, n_2)} e^{n_3 \epsilon} e^{in_3 \vec{q} \cdot \vec{c}} \\
 &= \frac{A_0 \cdot C}{N_1 N_2} \cdot F(\vec{q}) \cdot \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} e^{in_1 \vec{q} \cdot \vec{a}} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} e^{in_2 \vec{q} \cdot \vec{b}} \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1, n_2)} e^{n_3(i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)} \quad (2.27)
 \end{aligned}$$

Dabei ist $e^{n_3 \epsilon}$ ein Faktor, der den Intensitätsanteil der tieferen Lagen dämpft. $N_3(n_1, n_2)$ ist eine Funktion, die die Höhe am Punkt (n_1, n_2) bestimmt und somit den Einfluss der Rauigkeit widerspiegelt (siehe Abbildung 2.5).

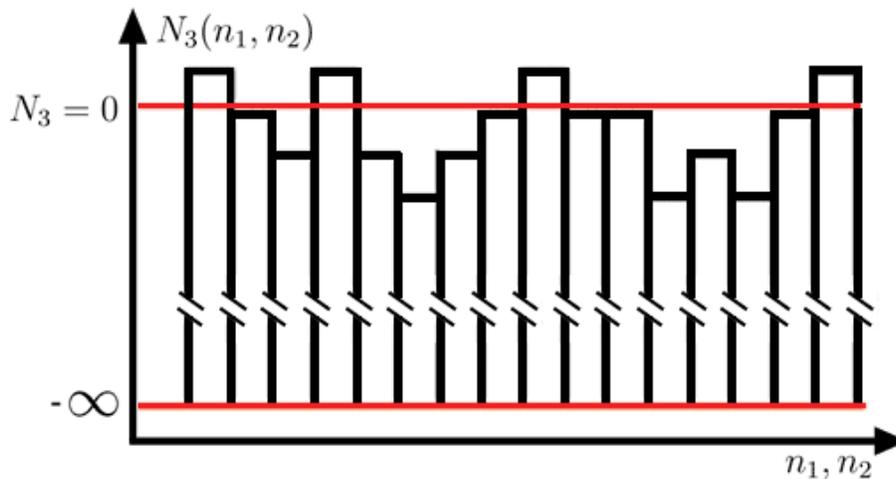


Abbildung 2.5: Verlauf der Rauigkeitsfunktion $N_3(n_1, n_2)$. Entnommen aus [11] und überarbeitet.

Betrachten wir nun nur die Intensität auf den Stangen und berücksichtigen die erste und zweite Lauegleichung (Gleichung 2.20 und 2.21), so können wir Gleichung 2.27 folgendermaßen schreiben:

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

$$= A_0 \cdot C \cdot F(\vec{q}) \cdot \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \frac{e^{N_3(n_1, n_2)(i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)}}{1 - e^{-(i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)}} \quad (2.29)$$

$$= \frac{A_0 \cdot C}{N_1 N_2} \cdot F(\vec{q}) \cdot \frac{\langle e^{N_3(n_1, n_2)(i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)} \rangle}{1 - e^{-(i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)}} \quad (2.30)$$

Damit wir die Mittelung $\langle \dots \rangle$ über den Ort nicht explizit ausführen müssen, setzen wir nun statt $N_3(n_1, n_2)$ eine Gaußverteilung mit der mittleren Schichtdicke $\overline{N_3}$ und der Rauigkeit σ an:

$$\begin{aligned} \langle e^{N_3(n_1, n_2)(i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)} \rangle &:= \int_{-\infty}^{\infty} dn_3 \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(n_3 - \overline{N_3})^2}{2\sigma^2}} e^{n_3(i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)} \\ &= e^{-\frac{\sigma^2(\vec{q} \cdot \vec{c})^2}{2}} e^{\overline{N_3}(i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Summieren wir nun noch über alle Bragg-Bedingungen⁵ und setzen ohne Beschränkung der Allgemeinheit $\overline{N_3} = 0$, so erhalten wir aus Gleichung 2.30 und 2.31

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot C \cdot F(\vec{q}) \cdot \frac{e^{-\sigma^2(1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{c}))} \cdot 1}{1 - e^{-(i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)}} \quad (2.32)$$

2.1.7 Beugung an einer dünnen Schicht

Betrachten wir nun eine lateral unendlich ausgedehnte Schicht, so können wir eine Rauigkeit für die Schichtunterseite und eine Rauigkeit für die Schichtoberseite einführen. Analog zu Gleichung 2.28 lässt sich dann schreiben:

$$A(\vec{q}) = \frac{A_0 \cdot C}{N_1 N_2} \cdot F(\vec{q}) \cdot \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \sum_{n_3=N_3^-(n_1, n_2)}^{N_3^+(n_1, n_2)} e^{n_3(i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon)} \quad (2.33)$$

Dabei sind $N_3^-(n_1, n_2)$ und $N_3^+(n_1, n_2)$ die Funktionen, welche den Rauigkeitsverlauf für Schichtunter- und Schichtoberseite beschreiben.

Um die Berechnung zu vereinfachen gehen wir davon aus, dass die Schichtdicke klein gegen die Eindringtiefe ist. Damit können wir $\epsilon = 0$ setzen und erhalten

$$A(\vec{q}) = \frac{A_0 \cdot C}{N_1 N_2} \cdot F(\vec{q}) \cdot \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \frac{e^{N_3^-(n_1, n_2)i\vec{q} \cdot \vec{c}} - e^{(N_3^+(n_1, n_2) + 1)i\vec{q} \cdot \vec{c}}}{1 - e^{i\vec{q} \cdot \vec{c}}} \quad (2.34)$$

⁵näheres siehe [11].

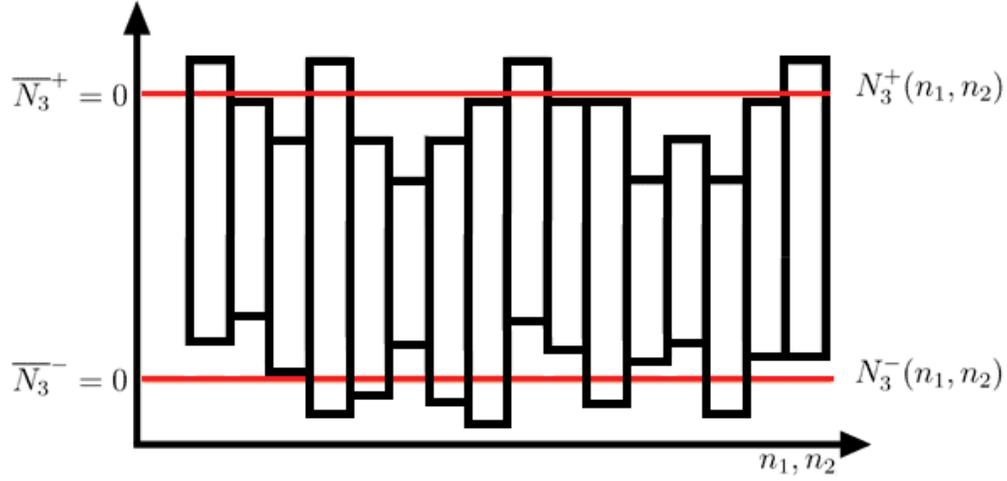


Abbildung 2.6: Verlauf der Rauigkeitsfunktionen $N_3^-(n_1, n_2)$ und $N_3^+(n_1, n_2)$. Entnommen aus [11] und überarbeitet.

Formen wir Gleichung 2.34 analog zu Gleichung 2.29 (näheres siehe [11]) um, so erhalten wir folgenden Ausdruck für die Beugungsamplitude $A(\vec{q})$ einer dünnen Schicht:

$$A(\vec{q}) = A_0 C \cdot F(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma_-^2(1 - \cos \vec{q} \cdot \vec{c})} - e^{i \overline{N}_3 \vec{q} \cdot \vec{c}} \cdot e^{-\sigma_+^2(1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{c}))}}{1 - e^{i \vec{q} \cdot \vec{c}}} \quad (2.35)$$

2.1.8 Beugung am kristallinen Schichtsystem

Die im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Proben bestehen aus einer Kombination von einem quasi-halbinendlichen Kristall und einer oder mehrerer Schichten, die auf diesem Kristall gewachsen sind. Dabei können innerhalb einer Schicht Hohlräume auftreten. Um dies zu modellieren wird ein Füllfaktor Θ_m eingeführt, über den man die Streuamplitude einer Schicht relativ zu der anderer Schichten abschwächen kann. Die Beugungsamplitude für ein solches System lässt sich wie folgt berechnen:

$$A(\vec{q}) = A_0 C \left(F_0(\vec{q}) \cdot \frac{e^{-\sigma_0^2(1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{c}))}}{1 - e^{-i \vec{q} \cdot \vec{c}} - \epsilon} + \sum_{m=1}^M \Theta_m \cdot F_m(\vec{q}) \cdot e^{i \vec{q} \cdot \vec{p}_m} \cdot \frac{e^{-\sigma_{-m}^2(1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{j}_m))} - e^{i \vec{q} \cdot \vec{j}_m \overline{N}_3} e^{-\sigma_{+m}^2(1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{j}_m))}}{1 - e^{i \vec{q} \cdot \vec{j}_m}} \right) \quad (2.36)$$

Dabei ist M die Anzahl der Schichten und \vec{j}_m der vertikale Einheitszellenvektor. \vec{p}_m bestimmt die Phase der jeweiligen Schicht und berechnet sich aus dem Grenzflächenvektor \vec{g} und den aus den darunterliegenden Schichten erzeugten Verschiebungen $\overline{N}_{m'} \cdot \vec{j}_{m'}$:

$$\vec{p}_m = \vec{g}_m + \sum_{m'=1}^{m-1} \vec{g}_{m'} + \overline{N}_{m'} \cdot \vec{j}_{m'} \quad (2.37)$$

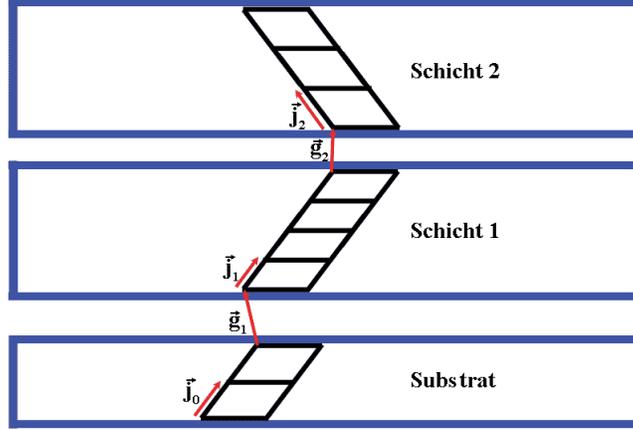


Abbildung 2.7: Schichtaufbau des Modells.

2.1.9 Debye-Waller Faktor

Simuliert man die Röntgenbeugungsintensität nach Gleichung 2.36, so weicht diese besonders bei hohen $|\vec{q}|$ -Werten stark von dem nach der Messung zu erwartenden Verlauf ab. Der gemessene Intensitätsverlauf wird hin zu hohen $|\vec{q}|$ -Werten gedämpft. Das lässt sich dadurch erklären, dass die Atome des Kristalls aufgrund der von Null verschiedenen Temperatur um ihre Ruhelage schwingen. Durch die thermische Bewegung ändern sich die Phasenbeziehungen, was zu einer geringeren Amplitude und erhöhter Untergrundintensität führt. Den Einfluß der Auslenkung aus der Ruhelage fassen wir im Debye-Waller-Faktor zusammen, der im Folgenden nach Kopitzki [15] hergeleitet wird.

Ist $\vec{u}(t)$ die momentane Auslenkung eines Atoms aus seiner Ruhelage, so lässt sich der zeitliche Mittelwert des Strukturformfaktors nach Gleichung 2.12 folgendermaßen schreiben:

$$\overline{F(\vec{q})} = \sum_j f_j \overline{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j + \vec{u})}} = \overline{e^{i\vec{q} \cdot \vec{u}}} \sum_j f_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (2.38)$$

Da $\vec{q} \cdot \vec{u}$ im Allgemeinen klein gegen 1 ist, können wir die Reihenentwicklung von $\overline{e^{i\vec{q} \cdot \vec{u}}}$ nach den ersten drei Gliedern abbrechen:

$$\overline{e^{i\vec{q} \cdot \vec{u}}} = 1 + i\overline{(\vec{q} \cdot \vec{u})} - \frac{1}{2}\overline{(\vec{q} \cdot \vec{u})^2} \quad (2.39)$$

Setzen wir voraus, dass die einzelnen Gitteratome voneinander unabhängig um ihre Ruhelage schwingen, so erhalten wir:

$$\overline{(\vec{q} \cdot \vec{u})} = 0 \quad (2.40)$$

$$\overline{(\vec{q} \cdot \vec{u})^2} = |\vec{q}|^2 \overline{u^2} \cos^2 \theta \quad (2.41)$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen \vec{q} und \vec{u} . Mittelt man $\overline{\cos^2 \theta}$ über eine Kugel, so ergibt sich

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Theta=0}^{\pi} \int_{\Phi=0}^{2\pi} \cos^2 \Theta \sin \Theta d\Theta d\Phi = \frac{1}{3} . \quad (2.42)$$

Damit schreibt sich Gleichung 2.39 wie folgt:

$$\overline{e^{i\vec{q}\cdot\vec{u}}} = 1 - \frac{1}{6}|\vec{q}|^2\overline{u^2} \quad (2.43)$$

Den Term auf der rechten Seite von Gleichung 2.43 erhält man auch, wenn man $e^{-1/6|\vec{q}|^2\overline{u^2}}$ in eine Reihe entwickelt und nach dem zweiten Glied abbricht. In guter Näherung gilt also

$$\overline{e^{i\vec{q}\cdot\vec{u}}} = e^{-1/6|\vec{q}|^2\overline{u^2}} \quad . \quad (2.44)$$

Für den mittleren Strukturfaktor $\overline{F(\vec{q})}$ ergibt sich somit nach Gleichung 2.38 und 2.44

$$\overline{F(\vec{q})} = e^{-1/6|\vec{q}|^2\overline{u^2}} \sum_j f_j e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad . \quad (2.45)$$

Im Hinblick auf den Einsatz im Simulationsprogramm definieren wir

$$D = -\frac{1}{6}\overline{u^2} \quad . \quad (2.46)$$

D ist die Größe, die vom Optimierungsprogramm variiert werden kann. Sie wird in dieser Arbeit analog zu [11] als Debye-Waller Faktor bezeichnet.

2.2 Praseodymoxidschichten auf Silizium(111)

Um die untersuchten Systeme dünner Praseodymoxidschichten auf Silizium(111) besser verstehen zu können, wird der grundlegende Aufbau der beteiligten Materialien in diesem Abschnitt näher betrachtet.

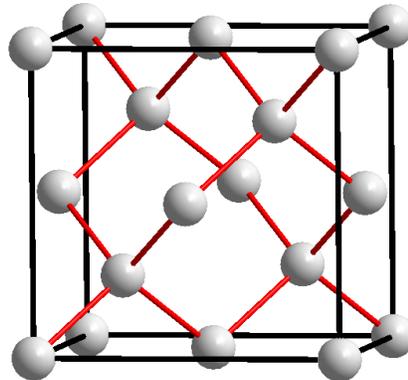


Abbildung 2.8: 3D-Ansicht einer Silizium-Einheitszelle.

Die Silizium-Einheitszelle besteht bei Raumtemperatur aus zwei kubisch-flächenzentrierten (fcc) Gittern, die um $\frac{1}{4}$ der Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind. Die kubische Gitterkonstante dieser Diamantstruktur beträgt $5,431 \text{ \AA}$. Spaltet man den Silizium-Kristall entlang der (111)-Ebene, so weist der Kristall vertikal zur Kristalloberfläche einen Lagenabstand von $3,136 \text{ \AA}$ auf. Zudem entstehen an der Oberfläche ungesättigte Bindungen (dangling bonds). Da dies energetisch ungünstig ist, formt sich eine 2×1 Rekonstruktion [16]. Erhitzt man die Silizium-Probe auf über 380° C [16], so bildet sich die in [17] vorgestellte 7×7 -Rekonstruktion, die ab einer Temperatur von etwa 850° C in eine 1×1 -Struktur übergeht.

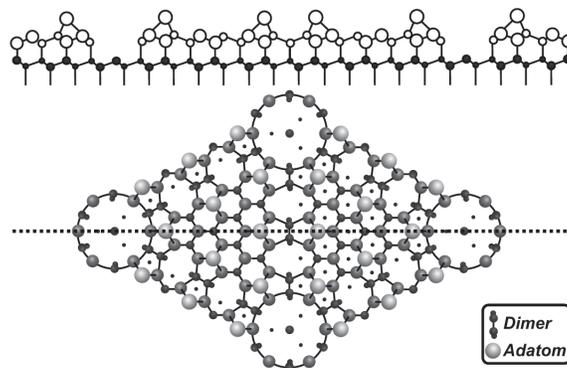


Abbildung 2.9: 7×7 -Rekonstruktion der Silizium(111)-Oberfläche nach dem Dimer-Adatom-Stacking-Fault-Modell (DAS-Modell) [17].

Bedampft man einen Silizium(111)-Wafer bei hinreichenden Substrattemperaturen⁶ mit Praseodymoxid, so bildet sich zunächst ein hexagonales $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ System (vergleiche [19]). Die laterale Gitterkonstante des hexagonalen Praseodymoxids (0,3859 nm) und des Silizium(111)-Substrats (0,3840 nm) weichen dabei nur um 0,5% voneinander ab, weswegen die Oxidschicht pseudomorph aufwächst. Ab einer kritischen Schichtdicke von $t_c = 3 \pm 0,5$ nm relaxiert die Pr_2O_3 -Schicht nach [19] zu ihrer Bulk-Struktur⁷. Zudem bilden sich vereinzelt Kristallkörner der kubischen Pr_2O_3 Phase, wobei die [111]-Richtung des Siliziums und die des kubischen Pr_2O_3 aufeinander fällt. Die laterale Gitterkonstante des kubischen Pr_2O_3 weicht um etwa 2,7% von der des Siliziums ab. Dieser Unterschied ist ungefähr fünfmal größer als der Unterschied zwischen der hexagonalen Phase und Silizium, was eine Erklärung dafür ist, dass zunächst hexagonales Pr_2O_3 gebildet wird, obwohl dieses bei Raumtemperatur nur metastabil ist und eigentlich die kubische Pr_2O_3 Phase bevorzugt wird [20], [21].

Der Phasenübergang zum kubischen Pr_2O_3 kann durch Tempern in Stickstoff begünstigt werden, wie bereits von Liu et al. [22] gezeigt wurde. Der Grund für diese Begünstigung des Phasenübergangs war damals noch unverstanden. Es wurde vermutet, dass der Stickstoff in die Probe eindringt und zum Phasenübergang führt, wofür jedoch kein Beweis geliefert wurde. Mittlerweile geht man davon aus, dass Sauerstoffverunreinigungen im Stickstoff für die Umwandlung verantwortlich sind. Daher liegt es nahe in Sauerstoff zu tempern, sofern man einen Phasenübergang erreichen möchte. Die genaue Zusammensetzung der Praseodymoxidschichten ist bis jetzt noch ungeklärt und wird daher in Abschnitt 6 untersucht.

Wie man am Phasendiagramm in Abbildung 2.10 erkennen kann, sind abhängig vom Sauerstoffanteil mehrere Phasen möglich.

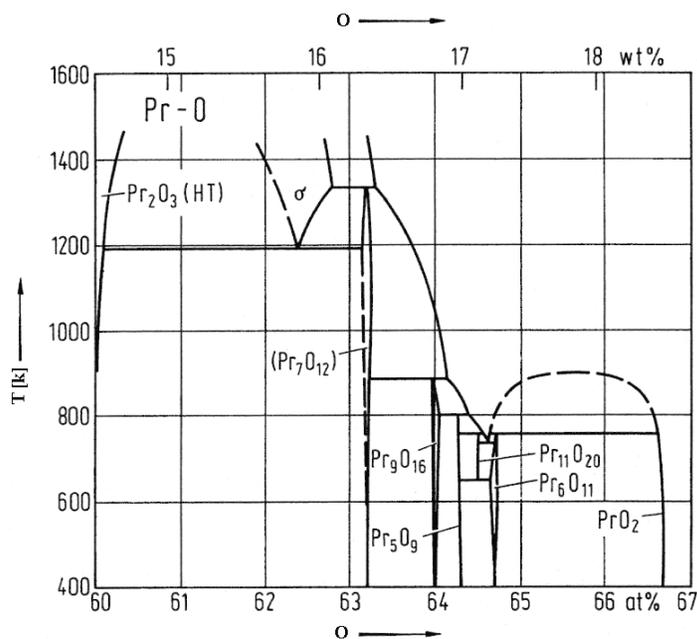


Abbildung 2.10: Phasendiagramm für Praseodymoxid, entnommen aus [23].

⁶Nach [18] reichen 625°C aus.

⁷Diese Schichtdicke entspricht etwa 5 Lagen.

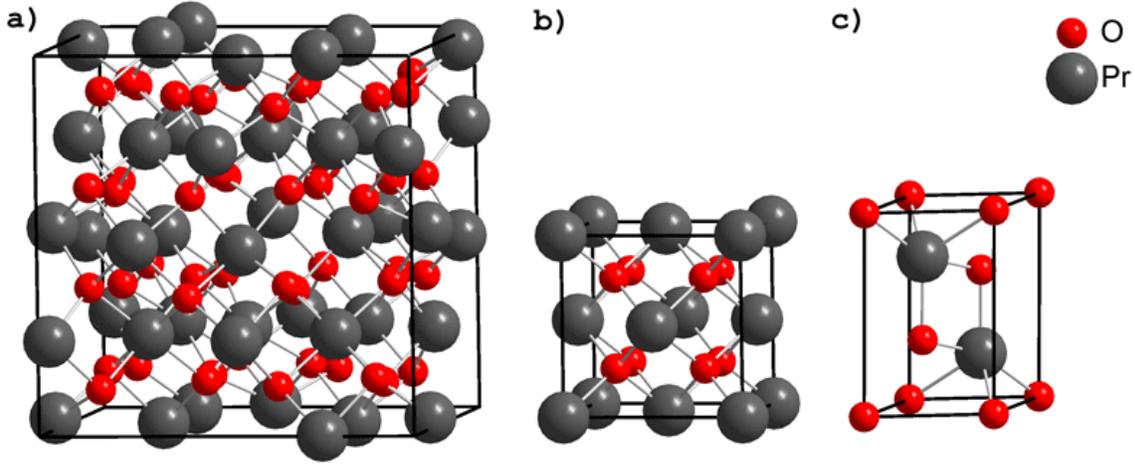


Abbildung 2.11: Einheitszellen der untersuchten Praseodymoxide. a) kubisches Pr_2O_3 , b) PrO_2 und c) hexagonales Pr_2O_3 .

Für die Untersuchungen dieser Arbeit gehen wir davon aus, dass nur hexagonales Pr_2O_3 , kubisches Pr_2O_3 und PrO_2 relevant sind. Die Zwischenphasen werden für die Analyse zunächst als vernachlässigbar angenommen, da diese laut Literatur [19] nicht auftreten. Abbildung 2.11 zeigt einen Überblick über die bei der Strukturanalyse berücksichtigten Praseodymoxide.

Möchte man jetzt ein Schichtsystem bestehend aus einem Silizium-Substrat und Praseodymoxid simulieren, so müssen die Atompositionen⁸ innerhalb einer Einheitszelle zunächst passend für das Programm aufbereitet werden. Dazu werden alle Koordinaten bezogen auf die Vektoren bestimmt, welche die Silizium(111)-Oberflächeneinheitszelle aufspannen. Das Oberflächenkoordinatensystem wird durch die Vektoren $\vec{a} = \frac{1}{2}[10\bar{1}]$, $\vec{b} = \frac{1}{2}[\bar{1}10]$ und $\vec{c} = \frac{1}{3}[111]$ aufgespannt. Mit den zugehörigen reziproken Vektoren $\vec{a}^* = \frac{2}{3}[11\bar{2}]$, $\vec{b}^* = \frac{2}{3}[\bar{1}2\bar{1}]$ und $\vec{c}^* = [111]$ erhält man die Transformationsmatrix $M_{B \rightarrow OF}$ zur Transformation von Bulk- in Oberflächenkoordinaten:

$$M_{B \rightarrow OF} = \begin{pmatrix} 2/3 & 2/3 & -4/3 \\ -2/3 & 4/3 & -2/3 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad M_{OF \rightarrow B} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 1/3 \\ 0 & 1/2 & 1/3 \\ -1/2 & 0 & 1/3 \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

Nach der Transformation in Oberflächenkoordinaten müssen wir noch eine Einheitszelle wählen, aus der wir den Kristall aufbauen können. Für das Silizium nehmen wir zunächst eine Zelle, die durch die Vektoren (Angabe bezüglich der Oberflächenbasis) $\vec{p}_1 = [100]$, $\vec{p}_2 = [010]$ und $\vec{p}_3 = \frac{1}{3}[213]$ aufgespannt wird.

Für PrO_2 wird ebenfalls die Transformation aus Gleichung 2.47 durchgeführt. Zudem wurde die Zelle derart gestreckt, dass die laterale Gitterkonstante mit der Gitterkonstante des Siliziumsubstrates übereinstimmt (pseudomorphes Wachstum).

Zur Bestimmung des Strukturfaktors des kubischen Pr_2O_3 wurde wiederum die Transformation aus Gleichung 2.47 auf die Bulkkoordinaten angewandt und die Zelle anschließend lateral gestreckt, um für pseudomorphes Wachstum zu sorgen. Dabei wurde berücksichtigt, dass die

⁸Die Atompositionen der Pr-Oxide wurden mit Hilfe des Programms PowderCell ermittelt.

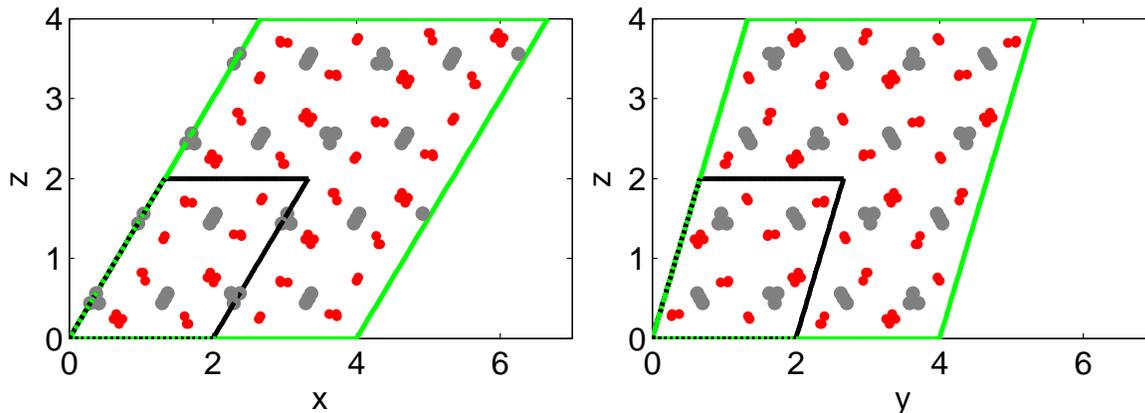


Abbildung 2.12: Seitenansicht auf die anfangs gewählte Einheitszelle (schwarze Zelle) für kubisches Pr_2O_3 . Die x-, y- und z-Achse sind dabei entlang der Basisvektoren des Siliziums (\vec{a} , \vec{b} und \vec{c}) orientiert.

für das Silizium gewählte Einheitszelle nicht ausreicht um die Struktur des kubischen Pr_2O_3 wiederzugeben. Da die Bulk-Gitterkonstante von kubischem Pr_2O_3 ungefähr doppelt so groß wie die von Silizium ist, könnte man zunächst annehmen, dass die laterale und vertikale Ausdehnung der Zelle jeweils doppelt so groß sein muss. In [Abbildung 2.12](#) ist dies als schwarze Zelle dargestellt.

Man erkennt, dass die schwarze Zelle in [Abbildung 2.12](#) die Symmetrie nicht ausreichend wiedergibt. Mit der grünen Zelle könnte der Kristall korrekt aufgebaut werden, allerdings lässt sich auch eine kleinere Zelle wählen. Dies hat den Vorteil, dass bei der Strukturfaktorberechnung Zeit gespart wird. In [Abbildung 2.13](#) ist die schließlich für das Programm gewählte Zelle gezeigt.

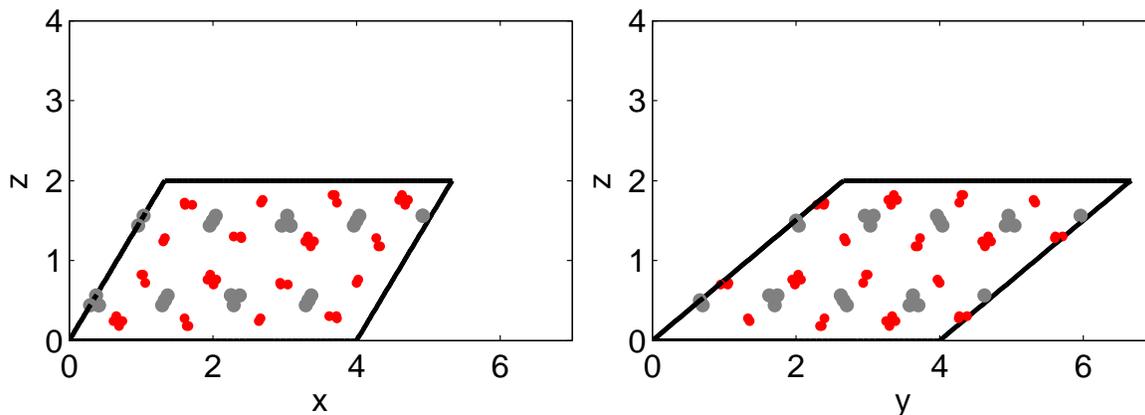


Abbildung 2.13: Seitenansicht auf die endgültig gewählte Einheitszelle (schwarze Zelle) für kubisches Pr_2O_3 . Die x-, y- und z-Achse sind dabei entlang der Basisvektoren des Siliziums (\vec{a} , \vec{b} und \vec{c}) orientiert.

Für hexagonales Pr_2O_3 muss keine Drehung durchgeführt werden, da die (0001)-Richtung des Pr-Oxids laut [19] entlang der [001]-Richtung orientiert ist. Die Richtungen $[10\bar{1}0]$ und $[01\bar{1}0]$ des hexagonalen Pr_2O_3 sind entlang der Siliziumoberflächenvektoren [100] und [010] orientiert. Die Koordinaten der Pr_2O_3 -hex-Zelle sind also nur lateral zu strecken, um pseudomorphes Wachstum zu berücksichtigen.

Neben der lateralen Streckung wurden die Atompositionen vertikal so gestreckt, dass sie der vertikalen Si-Gitterkonstante, beziehungsweise einem gradzahligen Vielfachen davon, entsprechen. Dies wurde so gewählt, damit man aus dem Streckfaktor *Intern* (siehe Abschnitt 3.1) auch gleich die vertikale Gitterfehlانpassung bezogen auf das Siliziumgitter ablesen kann. Zusätzlich wurden die vorgestellten Materialien dem Programm auch in B-Orientierung (um 180° um die Flächennormale der Silizium(111)-Oberfläche gedreht) hinzugefügt, da die Praseodymoxide auf Silizium(111) in B-Orientierung wachsen.

Nun ist noch die Frage des Adsorptionsplatzes des Praseodyms zu klären. Die zunächst in Frage kommenden Adsorptionsplätze sind in Abbildung 2.14 dargestellt.

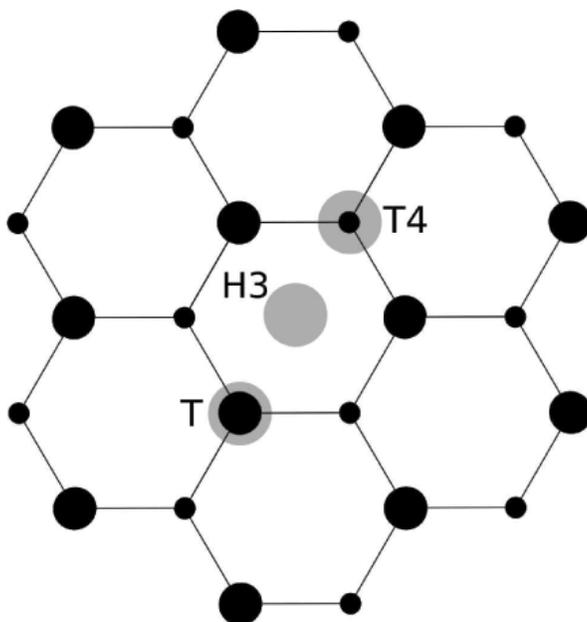


Abbildung 2.14: Position der Adsorptionsplätze des Praseodyms auf der Si(111)-Oberfläche (Draufsicht), entnommen aus [11]. $T(op)$ sitzt dabei über einem Siliziumatom der obersten Lage, $T(op)_4$ über einem Siliziumatom der zweitobersten Lage und $H(ollow)_3$ zwischen T und T_4 .

Hexagonales Pr_2O_3 wächst nach Jeutter [24] auf dem T_4 -Adsorptionsplatz auf. Für die beiden übrigen Materialien ist die Frage des Adsorptionsplatzes, soweit dem Autor bekannt, bis jetzt nicht geklärt. Das Problem hierbei ist, dass im Zusammenhang mit der Phasenumwandlung zu kubischem Pr_2O_3 beziehungsweise PrO_2 eine amorphe Silikatschicht auftritt.

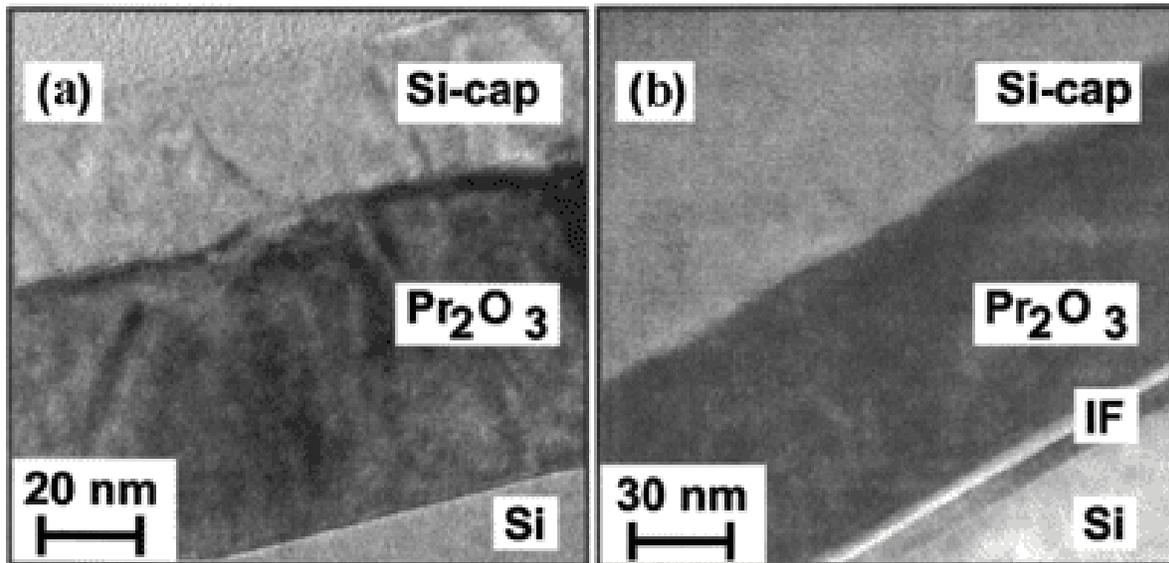


Abbildung 2.15: TEM-Aufnahme einer Pr₂O₃-Schicht auf Silizium(111) mit Silizium-Capping, entnommen aus [6]. a) zeigt den Querschnitt für eine hexagonale Pr₂O₃-Schicht, b) den Querschnitt für eine kubische Pr₂O₃-Schicht. Zwischen dem Substrat und der Pr₂O₃-Schicht ist in b) noch eine Interfaceschicht (IF) zu erkennen.

Aus der TEM⁹-Aufnahme in Abbildung 2.15 lässt sich schließen, dass diese Zwischenschicht beim Tempern (im Zusammenhang mit der Phasenumwandlung) gebildet wird. Da der genaue Aufbau der Schicht nicht bekannt ist, ist zunächst auch nicht klar, wie die Position des Praseodymoxides relativ zum Siliziumsubstrat zu wählen ist, beziehungsweise ob die Wahl einer festen Relativposition überhaupt sinnvoll ist. Dieses Problem wird in Abschnitt 6 weiter untersucht. Auch lässt sich aufgrund der amorphen Zwischenschicht anzweifeln, dass PrO₂ und kubisches Pr₂O₃ immer eine pseudomorph angepasste Gitterkonstante haben. Da sich diese Frage mit der momentan vorliegenden Messdatenbasis nicht klären lässt, nehmen wir zunächst pseudomorphes Wachstum an.

⁹Transmissionselektronenmikroskop

3 Eingesetztes Programm

Um den vertikalen Schichtaufbau der am Hasylab mittels Röntgenbeugung untersuchten Proben besser verstehen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm zur Simulation von Röntgenbeugung an dünnen Schichtsystemen entwickelt. Als Grundlage wurde hierfür das von Deiter in [11] vorgestellte Programm herangezogen. Wegen der ungünstigen Sprachwahl (es kam die Programmiersprache Python zum Einsatz) wurde das Programm komplett neu geschrieben. Insbesondere folgende Punkte sollten bei der Neuprogrammierung berücksichtigt werden.

1. Die Berechnung der Röntgenbeugung muss hinreichend effizient erfolgen, da Rechenzeit eine knappe Ressource ist.
2. Der eingesetzte Optimierungsalgorithmus sollte möglichst zuverlässig das globale Minimum finden, um möglichst nah an die physikalische Realität heran zu kommen.
3. Eine grafische Benutzeroberfläche muss zum Einsatz kommen, um dem Nutzer effizientes Arbeiten zu ermöglichen.

Um Punkt (1) erfüllen zu können ist es wichtig, eine geeignete Programmiersprache zu wählen. Hierbei fiel die Wahl auf Matlab (MATrix LABoratory), ein umfangreiches kommerzielles Numerik-Werkzeug. Der Hauptgrund für diese Wahl ist dabei, dass Matlab Matrix- und Vektoroperationen sehr schnell durchführen kann. Bei geeigneter Programmierung ist also schon allein durch die Sprachwahl eine Verbesserung zu erwarten. Näheres zur Optimierung der Berechnung kann in Abschnitt 3.5 nachgelesen werden.

Um Punkt (2) zu erfüllen, wurden im Programm einige vielversprechende Optimierungsverfahren umgesetzt. Die implementierten Algorithmen werden in Abschnitt 3.4 vorgestellt und in Abschnitt 4.2 miteinander verglichen.

Um Punkt (3) zu erfüllen ist Matlab leider nicht besonders geeignet, da es die Programmierung von komplexen grafischen Oberflächen nur unzureichend unterstützt. Die Programmiersprache Java bietet hingegen eine umfangreiche API¹⁰ und den vollen Komfort einer objektorientierten Programmiersprache. Letzteres ist besonders wichtig, um einen (auch von anderen) gut lesbaren Code schreiben zu können. Eine spätere Weiterentwicklung wird dadurch beschleunigt oder überhaupt erst möglich gemacht. Aus diesen Gründen wurde die grafische Benutzeroberfläche komplett in Java entwickelt¹¹. Matlab verfügt zwar schon von Haus aus über eine integrierte Java Virtual Machine (JVM)¹², die eine Integration (mit gewissen Einschränkungen) von Java-Code in Matlabprogramme ermöglicht, allerdings opfert man dabei zahlreiche Vorteile. Zum Beispiel wird der Programmcode durch direkte Mischung von Code schlecht lesbar. Dies bedeutet für die Praxis, dass der Aufwand für Wartungs- oder Erweiterungsaufgaben ansteigt. Außerdem müsste man dabei auch für die Entwicklung der grafischen Benutzeroberfläche auf den Matlab-Editor zurückgreifen, der nicht ansatzweise mit modernen Entwicklungswerkzeugen wie etwa Eclipse [27] mithalten kann.

¹⁰Application Programming Interface.

¹¹Näheres zur Sprache Java lässt sich zum Beispiel im Buch von Krüger [25] nachlesen.

¹²Die JVM ist ein Bytecode-Interpreter, der zur Ausführung von Javaprogrammen benötigt wird. Weitere Informationen zur JVM lassen sich beispielweise in [26] finden.

Die Simulation erfolgt auf Basis eines Modells, dessen Grundstruktur vom Benutzer vorgegeben werden muss. Angefangen bei den vom Nutzer vorgegebenen Startparametern werden die Parameter des Modells derart optimiert, dass der simulierte Intensitätsverlauf möglichst gut mit dem gemessenen Intensitätsverlauf übereinstimmt. Möglichst gut meint dabei, dass die eingesetzte Fehlerfunktion möglichst kleine Werte liefert (siehe dazu auch Abschnitt 3.2).

Die Kommunikation zwischen der in Java geschriebenen grafischen Benutzeroberfläche und Matlab erfolgt über das frei verfügbare JMatlink, welches ebenfalls in Java geschrieben ist. Über JMatlink ist es möglich eine Matlab-Konsole zu starten, auf der dann beliebiger Matlab-Code ausgeführt werden kann. Der zusätzliche Overhead hat hierbei keinen nennenswerten Einfluss auf die benötigte Rechenzeit.

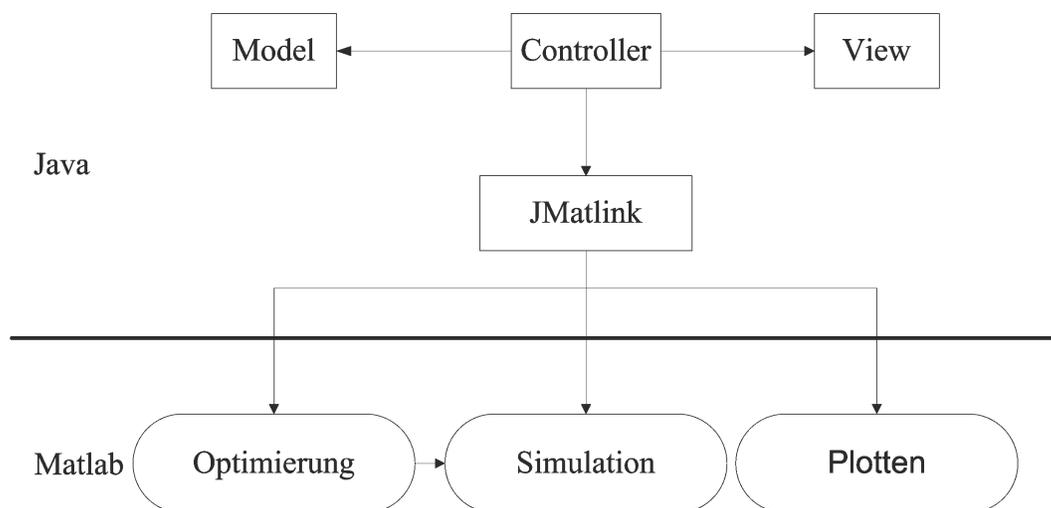


Abbildung 3.1: Kontrollfluss der Anwendung. Das Model verwaltet sämtliche Daten und die View übernimmt alle Darstellungsaufgaben. Der Controller sorgt für die Kommunikation zwischen Model und View und startet die Aufgaben, welche von Matlab ausgeführt werden sollen, über JMatlink.

In Abbildung 3.1 ist der Kontrollfluss des entwickelten Programms dargestellt. Die Java-Ebene wurde dabei nach dem sogenannten Model-View-Controller-Entwurfsmuster entwickelt. Das Model (nicht zu verwechseln mit dem Modell) übernimmt die Verwaltung sämtlicher Daten des Programms, die View den Aufbau der grafischen Benutzeroberfläche und der Controller sämtliche Kommunikationsaufgaben. Durch diese klare Trennung der verschiedenen Aufgabenbereiche ist der Programmcode leichter zu erweitern.

Die eigentliche Berechnung der Beugungsamplituden erfolgt nun in Matlab. Steht eine Optimierungsaufgabe oder auch nur das einmalige Berechnen der Beugungsamplitude eines Modells an, so startet der Controller die Berechnung in Matlab über das JMatlink-Interface. Nachdem die Aufgabe abgearbeitet wurde, holt sich der Controller die relevanten Daten ab und lässt sie im Model speichern. Sämtliche Plotaufgaben (zum Beispiel das Anzeigen des berechneten Beugungsverlaufes) werden derzeit ebenfalls von Matlab erledigt, da sich damit mit einigem Aufwand gute Plots erstellen lassen. Die mit Matlab erstellten Plots werden dann von JMatlink in den Javateil der Anwendung geladen und in die grafische Benutzeroberfläche eingebunden. Im folgenden Abschnitt wird das im Programm eingesetzte Modellsystem näher beschrieben.

3.1 Beschreibung des Modellsystems und Bedeutung der Modellparameter

Die Grundidee der Simulationssoftware ist es, reale Messdaten mit Hilfe eines physikalisch sinnvollen Modellsystems möglichst genau nachbilden zu können. Dabei macht es selbst für dünne Schichten keinen Sinn, jedes Atom der untersuchten Probe einzeln zu modellieren, da dies zu nicht praktikablen Rechenzeiten führen würde. Um das Problem in angemessener Zeit lösen zu können, wurde im Programm auf ein Modellsystem zurückgegriffen, das aus so genannten Säulen und Schichten aufgebaut ist. Die Säulen stellen dabei Kristallitspezies dar, die bezüglich der Probenoberfläche lateral koexistieren. Eine Säule besteht aus einer Stapelung von Schichten, die den vertikalen Schichtaufbau der Probe beschreibt. Eine Schicht kann dabei das Substrat, eine molekulare Lage oder auch eine Stapelung aus mehreren identischen molekularen Lagen darstellen. Die Amplitude $A(\vec{q})$ für eine Säule wird im Programm auf Basis von Gleichung 3.1 berechnet, die in Abschnitt 2.1 hergeleitet wurde. Dabei wird die komplette Berechnung im Oberflächenkoordinatensystem des Siliziumsubstrats durchgeführt.

$$A(\vec{q}) = A_0 C \cdot (A_{Bulk} + A_{NL}) \quad (3.1)$$

A_{Bulk} ist die Amplitude des Substratmaterials und A_{NL} die Amplitude der Adsorbatschichten:

$$A_{Bulk} = \Theta_0 \cdot F_0(\vec{q}) \cdot \frac{e^{-\sigma_0^2(1 - \cos(2\pi\vec{q} \cdot \vec{j}_0))}}{1 - e^{-2\pi i\vec{q} \cdot \vec{j}_0 - \epsilon}} \quad (3.2)$$

$$A_{NL} = \sum_{m=1}^M \Theta_m \cdot F_m(\vec{q}) \cdot e^{2\pi i\vec{q} \cdot \vec{p}_m} \cdot \frac{e^{-\sigma_{-m}^2(1 - \cos 2\pi\vec{q} \cdot \vec{j}_m)} - e^{2\pi i\vec{q} \cdot \vec{j}_m \overline{N_m}} e^{-\sigma_{+m}^2(1 - \cos 2\pi\vec{q} \cdot \vec{j}_m)}}{1 - e^{2\pi i\vec{q} \cdot \vec{j}_m}} \quad (3.3)$$

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

Die einzelnen Parameter können vom Nutzer über die grafische Benutzeroberfläche modifiziert werden. Dabei wird sowohl ein aktueller Wert, als auch eine untere und obere Grenze vorgegeben, die bestimmen, in welchem Bereich der Parameter variiert werden darf.

Im Folgenden wird die Bedeutung der in Gleichung 3.2-3.4 genannten Parameter erläutert, wobei die in Klammer angegebenen Variablen die direkt über die Benutzeroberfläche modifizierbaren Größen darstellen:

F_m : Strukturfaktor des Materials. Bei der Berechnung des Strukturfaktors werden Debye-Waller-Faktor (DW) und eine eventuelle vertikale Streckung der Einheitszelle ($Intern$) berücksichtigt.

$\overline{N_m}$: Mittlere Anzahl der Lagen (*Layer*).

Θ_m : Füllgrad einer Schicht (*Theta*).

Säule 0	Säule 1	Säule 2									
Use?		Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	Place	RMSTop	RMSBot	DW	Korell
<input checked="" type="checkbox"/>	Min		1000	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Schicht 0	Silizium	1000	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Max		1000	1.0	1.0	0.0	0.0	40.0	2.0	10.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Min		0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Schicht 1	Pr02 B-Type	50	1.0	0.9812	1.0	0.0	20.0	0.0	0.0	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Max		50	1.0	2.0	2.0	0.0	50.0	40.0	20.0	

Abbildung 3.2: Screenshot der Modelltabelle des entwickelten Programms. Es können die Startparameter des Modellsystems, sowie untere und obere Grenze für die Optimierung festgelegt werden.

\vec{j}_m : Verbindungsvektor zweier Einheitszellen der Schicht m . \vec{j}_m kann über (*Intern*) vertikal skaliert werden.

\vec{g}_m : Der Vektor, welcher den Adsorptionsplatz bezüglich der darunter liegenden Schicht berücksichtigt. \vec{g}_m wird durch die Variable (*place*) angegeben und kann vertikal skaliert werden (*Grenz*), um den Grenzflächenabstand zu verändern.

$\sigma_0, \sigma_{-m}, \sigma_{+m}$: Die Rauigkeiten von Substrat (*RMSTop*), Schichtunterseite (*RMSBot*) und Schichtoberseite (*RMSTop*). Über (*Korell*) kann zusätzlich festgelegt werden, dass die untere Schichtrauigkeit der Schicht mit der oberen Schichtrauigkeit der darunter liegenden Schicht übereinstimmt. Dies wird auch bei der Optimierung entsprechend berücksichtigt.

ϵ : Dämpfung der verwendeten Röntgenstrahlung. Die Dämpfung kann über ein Feld (nicht in Abbildung 3.2 gezeigt) mit dem Namen Dämpfung verändert werden.

\vec{q} : Die Streuvektoren \vec{q} werden dem Programm über eine ASCII-Datei übergeben, in dem zu jedem Streuvektor die gemessene Intensität anzugeben ist.

Zur Berechnung der Gesamtbeugungsamplitude werden die Amplituden der Säulen schließlich je nach Benutzervorgabe kohärent oder inkohärent überlagert.

Bei der Modellierung eines Modellsystems gibt es zunächst das Problem, dass man den groben Schichtaufbau nicht kennt. Das heißt man weiß nicht, wieviele Lagen welches Stoffes auf dem untersuchten Substrat adsorbiert sind. Diese Daten müssen zunächst ermittelt werden, da es schon allein aufgrund mangelnder Rechenleistung nicht praktikabel ist, Modelle mit völlig variablen Schichtdicken und Stoffen berechnen zu lassen. Im Fall der am Hasylab untersuchten Proben (siehe Abschnitt 6) lassen sich diese Information aus der qualitativen Analyse der Reflexpositionen und der Reflexabstände bestimmen. Auch der Adsorptionsplatz (*Place*-Spalte in Abbildung 3.2) wird dem Modell fest vorgegeben, um das Optimierungsproblem zu vereinfachen.

Hat man sich ein Modell überlegt und dessen Startparameter festgelegt, so können die in Abschnitt 3.4 vorgestellten und in Abschnitt 4.2 untersuchten Algorithmen eingesetzt werden, um das nun anstehende nichtlineare Optimierungsproblem zu lösen. Das Ziel der Optimierung ist bei allen Algorithmen, die Fehlerfunktion zu minimieren.

3.2 Fehlerfunktion

Die Wahl der Fehlerfunktion ist entscheidend für die physikalische Verlässlichkeit der Lösung und das Konvergenzverhalten. Wir stellen nach Wormington et al. [28] folgende Anforderun-

gen an die Fehlerfunktion:

1. Es sollte möglichst genau ein tiefes globales Minimum geben und lokale Minima sollten möglichst deutlich höher als das globale Minimum liegen. Andernfalls wird es unwahrscheinlich, das richtige Minimum zu finden.
2. Die Fehlerfunktion sollte schnell berechenbar sein, da sie während der Optimierung sehr oft berechnet werden muss.
3. Der Funktionswert sollte möglichst schwach von den absoluten Werten der Daten abhängen, da sich Röntgenbeugungsdaten oft über mehrere Größenordnungen erstrecken, und auch Bereiche mit geringer absoluter Intensität Strukturinformation tragen.
4. Stark abweichende Punkte sollten nicht überbewertet werden, da die anzupassenden Messdaten verrauscht sind. Das Rauschen folgt dabei einer Poisson-Verteilung (siehe [28]).

Nach obigen Kriterien wurden in [28] folgende Funktionen bezüglich ihrer Eignung für die Anpassung von Röntgenbeugungsdaten untersucht:

- Mittlerer quadratischer Fehler:

$$E = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [I_{mess}^j - I_{sim}^j]^2 \quad (3.5)$$

- Mittlerer absoluter Fehler:

$$E = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |I_{mess}^j - I_{sim}^j| \quad (3.6)$$

- Mittlerer quadratischer Fehler logarithmierter Daten:

$$E = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [\log I_{mess}^j - \log I_{sim}^j]^2 \quad (3.7)$$

- Mittlerer absoluter Fehler logarithmierter Daten:

$$E = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\log I_{mess}^j - \log I_{sim}^j| \quad (3.8)$$

Dabei ist I_{mess} die gemessene Intensität, I_{sim} die simulierte Intensität, N die Zahl der Messpunkte und E der Fehlerwert. Gleichung 3.5 und 3.6 erwiesen sich dabei als nicht geeignet, da sie den Datenbereich geringer Intensität schlecht beschreiben. Gleichung 3.7 und 3.8 sind grundsätzlich geeignet, da sie auch den Kurvenverlauf bei geringen Intensitäten berücksichtigen. Für das in dieser Arbeit eingesetzte Optimierungsprogramm wurde die Fehlerfunktion aus Gleichung 3.8 verwendet, da diese weniger sensitiv auf verrauschte Daten reagiert. Im Folgenden bezeichnen wir den Fehlerwert als *gof* (goodness of fit).

3.3 Fehlerbetrachtung

Um die Aussagekraft eines aus der Simulation gewonnenen Parameters abschätzen zu können, ist eine Fehlerangabe wünschenswert. Kennt man den Fehler für jeden Messpunkt, so können all diejenigen Simulationsparametersätze eine vernünftige Lösung bilden, deren simulierter Beugungsverlauf innerhalb der Messfehler liegt. Leider ist die Aufgabe, eine noch zulässige Abweichung eines Parameters in Abhängigkeit aller übrigen Parameter zu bestimmen, ein ähnlich hartes Problem wie die Optimierung selbst und deshalb nicht praktikabel.

Daher werden für eine Fehlerangabe eines Parameters die Grenzen angegeben, innerhalb derer eine maximale Abweichung der *gof* nicht überschritten wird.

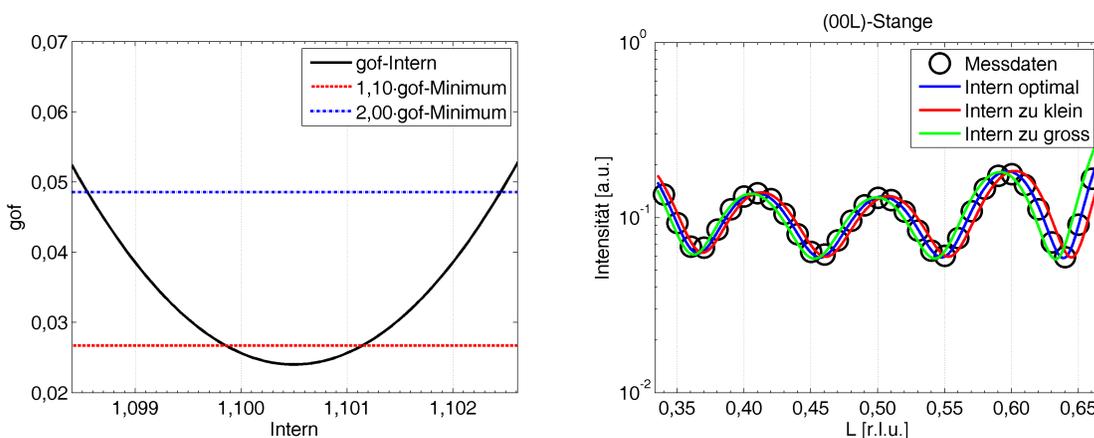


Abbildung 3.3: Einfluss des Streckfaktors *Intern*. Links ist die *gof* in Abhängigkeit vom Streckfaktor *Intern* gezeigt und rechts der Verlauf der Beugungsintensität in Abhängigkeit vom Streckfaktor *Intern*.

In Abbildung 3.3 ist dies für den vertikalen Streckfaktor des Lagenabstandes der Adsorbatschicht gezeigt. Die in Abschnitt 6 gemachten Fehlerangaben basieren auf dem Wert, der eine Abweichung der *gof* um 10 Prozent liefert. Dass möglicherweise nur ein lokales Minimum gefunden wurde, wird für die Fehlerangabe nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse der Optimierung stets kritisch zu betrachten.

3.4 Eingesetzte Algorithmen

In diesem Abschnitt wird die Funktionsweise der im Programm umgesetzten Optimierungsalgorithmen vorgestellt. Dabei werden zu Beginn zwei direkte Suchverfahren vorgestellt. Im Anschluss daran werden noch ein evolutionärer Algorithmus und ein Monte-Carlo-Verfahren mit Simulated Annealing erläutert.

3.4.1 Hillclimb mittels Schrittweithalbierung

Bei der Entwicklung des Programms zur Simulation von Röntgenbeugung wurde am Anfang der in [11] vorgestellte Algorithmus implementiert, um die Leistungsfähigkeit der Neuentwicklung besser mit dem alten Programm vergleichen zu können.

Das Optimierungsverfahren wird in dieser Arbeit unter dem Namen 'Hillclimb' geführt, und nutzt eine einfache, auf Schrittweithalbierung basierende, direkte Suchmethode. Dabei werden alle zu variierenden Parameter des Startmodells nacheinander abgearbeitet. Der aktuelle Wert des jeweiligen Parameters wird solange um die Anfangsschrittweite erhöht, bis keine Verbesserung mehr eintritt. Wurde durch Erhöhen des Wertes keinerlei Verbesserung erzielt, so wird der Parameter solange um die Schrittweite erniedrigt, bis keine Verbesserung mehr erzielt werden kann. Nun wird die Schrittweite halbiert und der letzte Schritt wiederholt. Nachdem die maximale Anzahl an Halbierungen erreicht ist, wird der nächste Parameter des Modells auf dieselbe Weise optimiert. Das ganze Verfahren wird mehrfach wiederholt, da auch bei weiteren Durchläufen noch Verbesserungen auftreten.

3.4.2 Simplexverfahren nach Nelder-Mead

Das Simplexverfahren nach Nelder-Mead wurde 1965 erstmals von J.A. Nelder und R. Mead in [29] vorgestellt und ermöglicht eine effiziente und robuste Suche. Auch Matlab bietet in der Funktion `fminsearch` eine Implementation dieses Verfahrens an, die aber leider nicht direkt einsetzbar ist, weil keine Randbedingungen umgesetzt werden können. Im Folgenden wird das Basisverfahren (ohne Randbedingungen) näher beschrieben. Die Randbedingungen werden später berücksichtigt, indem nach jedem Schritt geprüft wird, ob die Randbedingungen verletzt wurden. Ist dies der Fall, so wird der naheliegende erlaubte Wert angenommen.

Ziel des Verfahrens ist es, eine Funktion $f(x)$, mit $x \in \mathbb{R}^n$, zu minimieren¹³. Um dieses Ziel zu erreichen spannen wir einen Simplex¹⁴ auf, den wir nach den im Weiteren beschriebenen Regeln verformen.

Das Startsimplex sei durch eine $(n + 1)$ -elementige Punktmenge P gegeben.

$$P = \{x_1, \dots, x_{n+1}\} \subset \mathbb{R}^n \quad (3.9)$$

Zusätzlich seien die von x_1 ausgehenden Kanten $(x_2 - x_1, \dots, x_{(n+1)} - x_1)$ linear unabhängig. Die durchzuführenden Schritte sind dann folgende:

- 1) Berechne $f(x)$ für alle $x \in P$ und bestimme den schlechtesten, zweitschlechtesten und besten Punkt (x_s , x_z und x_b).
- 2) Bestimme das Zentrum z der n besten Punkte

$$z = \frac{1}{n} \sum_{i \neq s} x_i \quad (3.10)$$

und berechne den *reflektierten Punkt* r (siehe Abbildung 3.4) folgendermaßen:

$$r = z + \alpha(z - x_s) \quad (3.11)$$

α kann dabei gegebenenfalls an das Problem angepasst werden. In der Regel setzt man aber $\alpha = 1$.

¹³Im Programm wird letztendlich die in Abschnitt 3.2 genannte Fehlerfunktion eingesetzt.

¹⁴Unter einem Simplex verstehen wir einen Polyeder (bzw. ein Polytop) mit $n + 1$ Ecken.

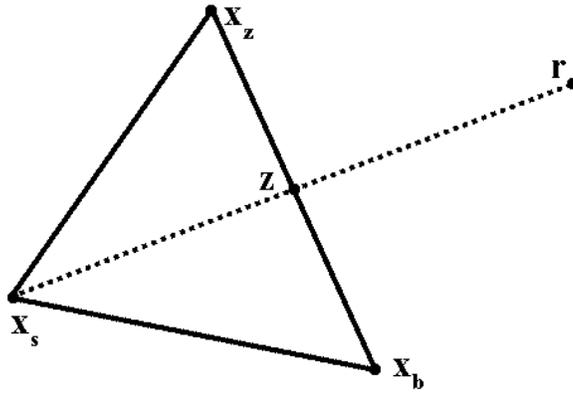


Abbildung 3.4: Reflektion von x_s am Zentrum z des Simplex führt zum reflektierten Punkt r . Siehe Gleichung 3.11.

3) Falls $f(x_b) \leq f(r) \leq f(x_z)$, ersetze x_s durch r .

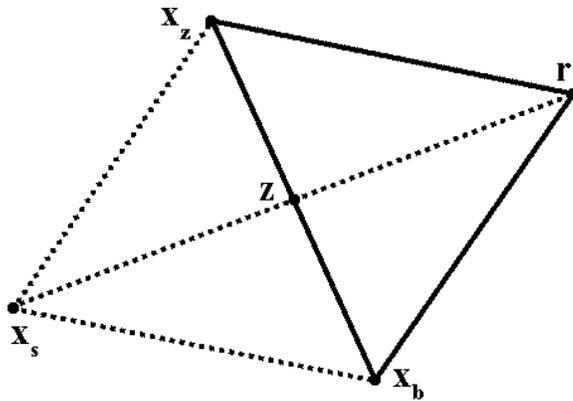


Abbildung 3.5: Ersetzung von x_s durch r .

4) Falls $f(r) < f(x_b)$, berechne einen *expandierten Punkt* e :

$$e = z + \beta(z - x_s) \tag{3.12}$$

Dabei gelte $\beta > \alpha$. In der Regel setzt man $\beta = 2$.

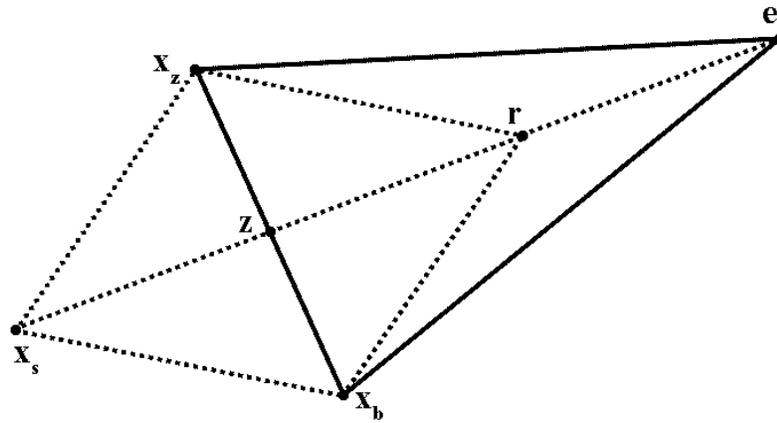


Abbildung 3.6: Bestimmung des expandierten Punktes. Siehe Gleichung 3.12.

Falls $f(e) < f(r)$, ersetze x_s durch e . Andernfalls ersetze x_s durch r .

5) Falls $f(r) > f(x_z)$, berechne *kontrahierten Punkt* k wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{Falls } f(r) > f(x_s) & : k = z + \gamma(x_s - z) \\ \text{Sonst} & : k = z + \gamma(z - x_s) \end{aligned} \quad (3.13)$$

Dabei ist $0 < \gamma < \alpha$. In der Regel setzt man $\gamma = 1/2$.

Falls $f(k) < f(x_s)$, ersetze x_s durch k .

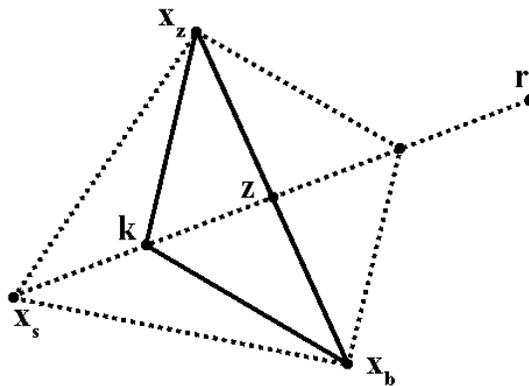


Abbildung 3.7: Bestimmung des kontrahierten Punktes. Siehe Gleichung 3.13.

Andernfalls kontrahiere den Simplex um x_b . Die Punkte x_i des kontrahierten Simplex werden dabei nach Gleichung 3.14 bestimmt.

$$x_i = \frac{(x_i + x_b)}{2} \quad (3.14)$$

Damit ist bereits ein Iterationsschritt beschrieben. Wiederholen wir die Schritte 1) bis 5) nun oft genug, so nähern sich die Simplexe einem lokalen Minimum.

Bisher wurde noch verschwiegen, wie das Startsimplex zu wählen ist. Um ein vernünftiges Startsimplex zu erhalten, wählen wir, basierend auf dem Startparametersatz, zunächst $(n+1)$ -Punkte. Beim j -ten Punkt ($j \in 1, \dots, n$) ändern wir nun den j -ten Parameter um einen Bruchteil des Abstandes von oberer und unterer Grenze und verhindern dabei auch eine mögliche Verletzung der Randbedingungen. Den $(n+1)$ -ten Punkt lassen wir von dieser Änderung unberührt. Damit ergibt sich ein Startsimplex, das schnell und einfach zu konstruieren ist und zu brauchbaren Ergebnissen führt.

3.4.3 Differential Evolution

Weitere Möglichkeiten unser nichtlineares Optimierungsproblem zu lösen bietet die Klasse der genetischen Algorithmen. Die Grundidee dieser Algorithmenklasse ist, mit mehreren Populationen zu starten (verschiedene Startmodelle) und diese dann über Mutation (zufällige Änderung einzelner Parameter) und Rekombination (aus zwei Modellen wird ein drittes konstruiert) mit anschließender Selektion zu ändern. Bei der Selektion 'überleben' die Modelle mit besserer 'Fitness', also die Parameterkombinationen, die einen kleineren Fehler liefern. Dieser Aufbau ermöglicht zum einen eine massive Parallelisierbarkeit, zum anderen ist die Lösung nicht allzu anfällig gegen die vom Benutzer vorgegebenen Startwerte. Gegen zu weite Grenzen bei geringer Populationsgröße ist dieser Ansatz hingegen anfällig.

In dieser Arbeit wurde auf den Algorithmus Differential Evolution (DE) zurückgegriffen, weil dieser bereits von M. Wormington et al. [28] erfolgreich bei der Röntgenstrukturanalyse eingesetzt wurde. Der erstmals in [30] veröffentlichte Algorithmus wird im Folgenden erläutert.

Zu Beginn des Algorithmus wird eine Startpopulation mit m Parametersätzen generiert, die im Parametervektor $\vec{P} = [\vec{p}_0, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_{m-1}]$ gespeichert wird. Dabei werden die vom Nutzer vorgegebenen Startparameter in \vec{p}_0 gespeichert. Die übrigen Parametersätze werden unter Einhaltung der vorgegebenen Grenzen ausgewürfelt. Anschließend wird für jeden Parametersatz der Fehlerwert mittels der *gof*-Funktion berechnet. Der Parametersatz mit der besten *gof* wird im Vektor \vec{b} gespeichert.

Die eigentliche Idee von DE ist es, zwei Parametersätze \vec{p}_a und \vec{p}_b zufällig auszuwählen und den besten Parametersatz \vec{b} wie folgt mit dem Differenzvektor $(\vec{p}_a - \vec{p}_b)$ zu mutieren:

$$\vec{b}' = \vec{b} + k_m(\vec{p}_a - \vec{p}_b) \quad (3.15)$$

Dabei ist k_m eine Mutationskonstante, die empirisch vom Nutzer zu wählen ist. Hier wird analog zu [28] $k_m = 0,7$ gewählt. Aus dem Vektor \vec{b}' und dem Vektor \vec{p}_0 wird dann ein Testvektor \vec{t} konstruiert. Die einzelnen Parameter werden dabei zufällig aus \vec{b}' und \vec{p}_0 gewählt. Dies wird umgesetzt, indem eine Zufallszahl zwischen 0 und 1 generiert wird. Ist die generierte Zahl kleiner als 0,5, so wird der Parameter aus \vec{b}' gewählt, andernfalls aus \vec{p}_0 . Verletzt eine Komponente dabei die Randbedingungen, so wird die Komponente durch einen zufälligen Wert ersetzt, der innerhalb der Grenzen liegt. Nun wird die *gof* des Testvektors berechnet und mit der *gof* von \vec{p}_0 verglichen. Liefert der Testvektor \vec{t} eine bessere Anpassung, so wird \vec{p}_0 durch \vec{t} ersetzt.

Anschließend wird die obige Vorgehensweise für die übrigen p_i wiederholt ($i = 1, 2, \dots, m-1$), wobei jedesmal ein neuer Vektor \vec{b}' berechnet wird. Iteriert man diesen Algorithmus

über viele Generationen, so konvergiert er gegen das globale Minimum, falls die Population und die Anzahl der Generationen groß genug gewählt wurde. Im Laufe der Evolution werden die Unterschiede zwischen einigen Parametersätzen geringer, was kleinere Schrittweiten bei der Mutation und somit Konvergenz ermöglicht.

3.4.4 Metropolis

Bereits 1953 führten Metropolis et al. in [31] einen Algorithmus ein, der in der Literatur unter dem Namen Metropolis-Algorithmus bekannt ist. Ihr Ziel war es damals, die Eigenschaften eines N -Teilchen-Systems im D -dimensionalen Raum mit Hilfe des kanonischen Ensembles zu errechnen. Um den Gleichgewichtswert irgendeiner Größe F bei der Temperatur T zu bestimmen, muss der Ausdruck in Gleichung 3.16 ausgewertet werden.

$$\langle F \rangle = \frac{1}{Z} \int F \cdot e^{-\frac{E(p,q)}{kT}} d^{DN} p d^{DN} q \quad (3.16)$$

$$Z = \int e^{-\frac{E(p,q)}{kT}} d^{DN} p d^{DN} q \quad (3.17)$$

Dabei ist $d^{DN} p d^{DN} q$ ein Volumenelement des DN -dimensionalen Phasenraumes, $E(p, q)$ die Energie der Konfiguration und k die Boltzmannkonstante. Die numerische Integration des Ausdrucks in Gleichung 3.16 erfordert eine Auswertung des Integrals an mehreren Punkten. Offensichtlich ist es hier eine schlechte Idee, Punkte mit regelmässigen Abständen zu verwenden, da das aufgrund der hohen Dimensionalität des Problems zu einer sehr hohen Anzahl an Punkten führen würde. Im Metropolis-Algorithmus wird auf zufällige Auswahl an Punkten zur Integralberechnung zurückgegriffen, weswegen der Algorithmus in die Klasse der so genannten Monte Carlo Methoden einzuordnen ist.

Der naivste Ansatz wäre nun, die Position der N Partikel zu würfeln und sie jeweils mit $e^{-E(p,q)/kT}$ zu wichten. Dieser Ansatz ist nicht praktikabel, da $e^{-E(p,q)/kT}$ gegebenenfalls für viele Punkte sehr klein ist (und damit für die Berechnung des Integrals unwichtig). Die Grundidee des Metropolis-Algorithmus ist es, bei einer willkürlichen Startkonfiguration der N Partikel zu beginnen. Im Folgenden wird dann in jedem Schritt die Position eines Partikels zufällig verändert¹⁵ und die Energieänderung ΔE des Systems berechnet. Falls $\Delta E \leq 0$, wird der Schritt immer erlaubt. Falls $\Delta E > 0$, wird der Schritt mit einer Wahrscheinlichkeit von $e^{-\Delta E/kT}$ erlaubt. Das heißt, wir würfeln eine Zahl z zwischen 0 und 1 und erlauben den Schritt, falls $z < e^{-\Delta E/kT}$. Nach dem M -ten Schritt kann der neue Durchschnitt folgendermaßen berechnet werden:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M F_j \quad (3.18)$$

Basierend auf obiger Idee wurde im Rahmen dieser Arbeit eine problemspezifische Metropolis-Variante implementiert.

¹⁵Die Schrittweite sei zunächst willkürlich.

Der Grundablauf ist dabei folgender:

1. Berechne die gof der Beugungsamplituden des Startmodells und merke diese als gof_a .
2. Ändere einen zufällig ausgewählten Parameter x des aktuellen Modells um einen Zufallswert:

$$x = x + \text{rand} \cdot (\max - \min) \cdot s;$$

Dabei ist rand eine Zufallszahl zwischen $-0,5$ und $0,5$, \min/\max die untere/obere Grenze und s ein Faktor zum Einstellen der Schrittweite.

3. Teste, ob die Randbedingungen verletzt werden und korrigiere gegebenenfalls den neuen Wert.
4. Berechne die gof der Beugungsamplituden des aktuellen Modells.
5. Falls $(gof - gof_a) < 0$ akzeptiere das neue Modell. Andernfalls würfelle eine Zahl z zwischen 0 und 1, und akzeptiere den Schritt nur, falls $z < e^{-(gof - gof_a)/T}$. Kleine T führen dabei zur niedriger Akzeptanz von Verschlechterungen, hohe T zu hoher Akzeptanz.
6. Falls die maximale Anzahl an Sweeps (Durchläufen) erreicht ist, gib das beste gefundene Modell zurück. Ansonsten wiederhole die Schritte 2-6.

Möchte man diesen Algorithmus einsetzen, so muss man darauf achten, dass sinnvolle Temperaturen und Schrittweiten gewählt werden. Bei hohen Temperaturen werden auch Verschlechterungen mit hoher Wahrscheinlichkeit akzeptiert, so dass ein Random-Walk im Parameterraum durchführt wird, der nicht 'zielgerichtet' ist. Bei einer Temperatur nahe 0 werden hingegen nur noch Verbesserungen akzeptiert, was eine hohe Anfälligkeit gegen lokale Minima bedeutet. Es macht daher Sinn, mit einer moderaten Temperatur zu starten und diese während des Verfahrens zu reduzieren. Eine derartige Vorgehensweise ist auch unter dem Begriff Simulated Annealing bekannt und lässt sich im entwickelten Programm optional einsetzen.

Neben der Wahl der Temperatur ist auch die Einstellung der Schrittweite wichtig. Dabei ist es sinnvoll, zunächst mit einer hohen Schrittweite anzufangen, um sich dem (hoffentlich globalen) Minimum schnell nähern zu können. Um aber auch nahe des Minimums Verbesserungen mit hoher Wahrscheinlichkeit erreichen zu können, ist eine Anpassung der Schrittweite nötig. Im Programm kann man dazu Start- und Endschrittweite angeben, wobei bei steigender Sweepzahl die Schrittweite linear zwischen Start- und Endwert variiert wird. Ist n die Anzahl der durchzuführenden Sweeps, so würde dabei die Endschrittweite allerdings erst im Sweep $n + 1$ erreicht werden. Auf diese Weise kann man 0 als Endschrittweite angeben, wenn man eine möglichst kleine Endschrittweite haben möchte.

3.5 Optimierung des Programmcodes

Betrachtet man Gleichung 3.2 und 3.3 näher, so lässt sich vermuten, dass man durch Nutzung der Matrixoperationen von Matlab einiges an Rechenzeit sparen kann. Matlab greift auf das sogenannte BLAS¹⁶-Paket zurück, das eine extrem effiziente Umsetzung von Vektor-

¹⁶Basic Linear Algebra Subprograms

und Matrixoperationen erlaubt. Durch Einsatz des Matlab-Profilers¹⁷ konnte obige Vermutung bestätigt werden. Außerdem wurde darauf geachtet, dass bei der Optimierung eines Parametersatzes nur die nötigen Terme erneut berechnet werden. Die Streuvektoren \vec{q} sind beispielsweise für die gesamte Optimierung eines Modells, bezogen auf einen Messdatensatz, immer gleich. Der Strukturfaktor muss also nur erneut berechnet werden, wenn der vertikale Streckfaktor geändert wurde. Ähnliches gilt für andere Terme. Mit dieser Herangehensweise ließen sich deutliche Verbesserungen bei der Laufzeit erzielen.

Um dies zu verdeutlichen, wurde die Laufzeit des Programms mit dem in [11] vorgestellten Programm verglichen. Es wurde dabei die Zeit für einmaliges Berechnen der kompletten Beugungsamplitude eines Modells mit einem Siliziumsubstrat und einigen Adsorbatschichten bestehend aus Kalziumdifluorid und Kalziummonofluorid für 1000 Berechnungen bestimmt¹⁸. Dieses Materialsystem wurde gewählt, da die nötigen Strukturparameter in beiden Programmen vorliegen. Mit einem Messdatensatz von 500 Datenpunkten ergab sich für das alte Programm eine Rechenzeit von 820 s. Das in dieser Arbeit entwickelte Programm benötigt bei fairer Berechnung¹⁹ hingegen nur 10 s. Ändert man nun, wie bei dem Metropolis-Algorithmus, vor jeder Berechnung der Beugungsamplitude zufällig einen der Modellparameter, so führt dies zu einer Rechenzeit von etwa 4 s, was etwa einer Verbesserung von einem Faktor 200 gegenüber dem alten Programm entspricht. Dies stellt eine sehr deutliche Verbesserung dar und macht die zahlreichen für diese Arbeit durchgeführten Simulationen innerhalb des begrenzten Zeitrahmens erst möglich.

Neben geeigneter Sprachwahl und sorgfältiger Programmierung besteht die Möglichkeit, die Berechnungen über Parallelisierung weiter zu beschleunigen. Im entwickelten Programm ist es bis jetzt möglich, mehrere Modelle parallel auf einem Rechner laufen zu lassen. Das ist natürlich nur auf Rechnern mit mehreren Prozessorkernen wirklich sinnvoll.

Weitere massive Verbesserungen könnte man noch über verteiltes Rechnen erzielen. So lässt sich beispielsweise der in Abschnitt 3.4 vorgestellte Algorithmus Differential Evolution grundsätzlich gut parallelisieren. Bei Verteilung der Optimierungsaufgabe eines Modells auf mehrere Rechner könnte jeder dieser Rechner seine eigene Population optimieren und die gewonnenen Erkenntnisse in gewissen Abständen mit den übrigen Rechnern austauschen, was in gleicher Zeit eine Optimierung einer insgesamt größeren Population erlauben würde. Das würde zwar zusätzlichen Programmieraufwand und erhöhten Ressourceneinsatz bedeuten (und ist daher in dieser Arbeit nicht mehr realisierbar), ist aber durchaus realistisch. Als Rechner kämen dabei prinzipiell alle nicht voll ausgelasteten Rechner in Frage, die mit dem Simulationsrechner über eine Netzwerkverbindung verbunden sind. Die nötige Rechenzeit dürfte bei dieser Lösung etwa linear mit der Anzahl der eingesetzten Rechner skalieren.

3.6 Leistungsumfang des Programms

Um dem Leser einen Überblick über den Leistungsumfang des entwickelten Programms zu geben, werden in diesem Abschnitt die wesentlichen Elemente kurz vorgestellt.

¹⁷Der Matlab-Profiler ist ein Werkzeug, das eine umfangreiche Laufzeitanalyse eines Programms ermöglicht. Mit dem Profiler lässt sich ermitteln, wie viel Rechenzeit in welchem Teil des Programms verbracht wird.

¹⁸Die Berechnungen fanden auf einem Rechner mit folgender Hard-/Software statt: Athlon 64 X2 3800+, 1 GB-RAM, Matlab 7.0.4.365(R14), Win XP Professional SP2

¹⁹Fair meint hier, dass für die 1000 Berechnungen des gleichen Modells alle Teilberechnungen erneut durchgeführt wurden.

Möchte man den Beugungsverlauf eines Schichtsystems simulieren und die einzelnen Parameter bezüglich eines realen Systems optimieren, so ist es zunächst wichtig, ein Startmodell zu finden, das das reale System möglichst gut beschreibt. Dabei wird man in der Regel nicht sofort ein gutes Startmodell für die Optimierung finden, sondern muss des Öfteren Modifikationen am Modell vornehmen. Daher wurde darauf geachtet, dass nötige Modifikationen effizient durchführbar sind. Die Säulen- und Schichtzahl kann einfach über die in Abbildung 3.8 gezeigte Buttonleiste modifiziert werden.

Neue Säule	Neue Schicht	Schicht hoch	1	Lösche Säule	0	Kopiere Säule
Kopiere Schicht	1	Schicht Runter	1	Lösche Schicht	1	Preview

Abbildung 3.8: Buttonleiste zur Modifikation des Modellaufbaus. Mit den Buttons können neue Säulen und Schichten hinzugefügt und gelöscht werden. Die Schichten können zudem hoch- und runtergeschoben werden. Mit dem Button Preview kann schließlich das Beugungsbild angezeigt werden.

Dadurch ist es möglich neue Schichten und Säulen zu erzeugen und zu löschen, wobei entweder Standard-Werte verwendet werden oder bereits vorhandene Schichten/Säulen kopiert werden. Dabei können auch Schichten innerhalb einer Säule hoch- und runtergeschoben werden.

Ist die Grundstruktur erstellt, so können die einzelnen Parameter über die in Abbildung 3.2 gezeigte Tabelle modifiziert werden. Nach Fertigstellung des gewünschten Modells empfiehlt es sich, vor Start einer zeitintensiven Optimierung zunächst den Beugungsverlauf für das aktuelle Modell über den Button 'Preview' berechnen zu lassen²⁰, um eventuelle Probleme frühzeitig zu erkennen.

Möchte man nun die Parameter des Startmodells an Messdaten anpassen, so kann man festlegen, welche Parameter während der Optimierung variiert werden sollen. Dabei lassen sich einzelne Parameter, einzelne Schichten oder auch Parametertypen in allen Schichten sperren/freigeben. Dies wurde eingeführt, da es nicht benutzerfreundlich wäre, jedesmal die untere und obere Grenze eines Parameters auf den aktuellen Wert zu ändern, nur um den Parameter für die nachfolgende Optimierung festzuhalten.

Neben der Auswahl des einzusetzenden Optimierungsverfahrens bietet das Programm zudem die Möglichkeit, eine Auftragschlange zu verwenden. Dabei lassen sich mehrere Aufträge formulieren. Sofern es gewünscht wird, werden voneinander unabhängige Aufträge parallel ausgeführt. Dies könnte beispielsweise so aussehen:

1. Optimiere Modell m_1 mit dem Metropolis-Algorithmus und erhalte Modell m_2 .
2. Optimiere Modell m_2 mit dem Nelder-Mead-Algorithmus und erhalte Modell m_3 .
3. Optimiere Modell m_1 mit dem Differential Evolution-Algorithmus und erhalte Modell m_4 .
4. Optimiere Modell m_5 mit dem Metropolis-Algorithmus und erhalte Modell m_6 .

Dabei können die Aufträge **1** und **2** nicht gleichzeitig berechnet werden, da der zweite Auftrag auf dem Ergebnis des ersten Auftrages weiterrechnen soll²¹. Die Aufträge **3** und **4** können

²⁰Ist im Optionsmenü 'Autopreview' ausgewählt, so wird dies automatisch bei jeder Modelländerung gemacht.

²¹In Abschnitt 4.2 wird geklärt, warum dies sinnvoll ist.

hingegen prinzipiell parallel zu Auftrag **1/2** berechnet werden. Die maximale Anzahl Threads (parallel gerechneter Aufträge) kann dabei vom Nutzer vorgegeben werden. Auf einem N-Kern-System ist es beispielsweise sinnvoll, maximal N parallele Threads einzusetzen, da eine höhere Threadzahl nur zu pseudoparalleler Berechnung führen würde.

Wurde die Optimierung abgeschlossen, so besteht oft der Wunsch, das Ergebnis zu präsentieren. Um diesen Schritt zu erleichtern ist es möglich, das Modell als \LaTeX -Tabelle zu exportieren. Der simulierte Beugungsverlauf lässt sich als Grafik (EPS,PDF,PNG) exportieren oder auch direkt unter Matlab öffnen. Letzteres hat den Vorteil, dass man Darstellungseigenschaften (wie zum Beispiel Achsenbeschriftungen) zügig ändern kann.

Weiterhin ist es möglich, die Veränderung des kompletten Verlaufes der Beugungsintensität in Abhängigkeit eines Parameters als Animation zu zeigen. Da ein flüssiges Erstellen der einzelnen Bilder in Echtzeit derzeit nicht möglich ist²², muss der Nutzer zunächst den gewünschten Parameterbereich und die Anzahl der zu berechnenden Bilder vorgeben. Nach Berechnung der Bilder können diese dann mit einem Schieberegler durchfahren werden.

Neben der eigentlichen Optimierung bietet das Programm noch einige Möglichkeiten, den Einfluss der Parameter auf den Verlauf der Beugungsintensitäten zu visualisieren. Es kann zum Beispiel der *gof*-Verlauf in Abhängigkeit eines Parameters (Beispiel in Abschnitt 4.2.3) oder zweier Parameter dargestellt werden. Damit lassen sich recht gut die Probleme visualisieren, die bei einigen Parametern bei der Optimierung auftreten.

In Abbildung 3.9 ist als Beispiel der vom Nelder-Mead-Algorithmus während der Optimierung verfolgte Weg in einer *gof*-Map²³ skizziert. Der rote Kreis markiert den Startpunkt der Optimierung. Auf der x- und y-Achse sind der Grenzflächenabstandstreckfaktoren zwischen Schicht 1-2 und zwischen Schicht 2-3 dargestellt. Die *gof* ist farblich kodiert.

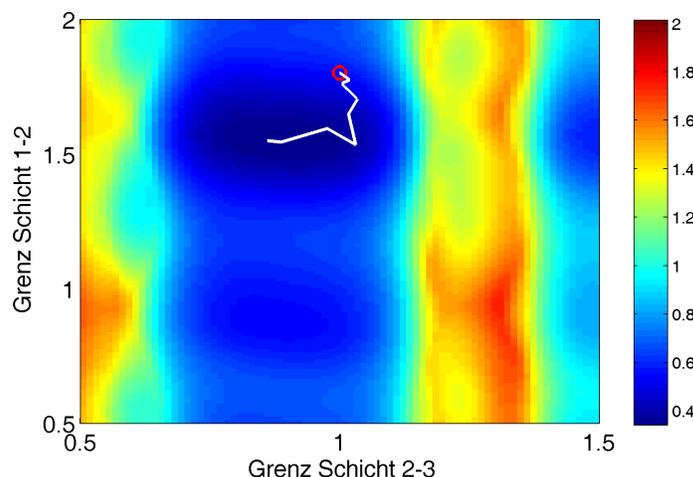


Abbildung 3.9: Farbkodierter *gof*-Verlauf in Abhängigkeit von dem Grenzflächenabstandstreckfaktor zwischen Schicht 1 und 2 und von dem Grenzflächenabstandstreckfaktor zwischen Schicht 2 und 3.

²²Die Geschwindigkeit der Bilderzeugung ist dabei nicht durch die Berechnung der Beugungsdaten limitiert, sondern durch den Plotvorgang und den anschließenden JPEG-Export.

²³Die *gof*-Map wurde für ein Modell aus 3 Schichten berechnet. Schicht 1 war das Si-Substrat, Schicht 2 bestand aus 14 Lagen PrO_2 und Schicht 3 aus einer Lage PrO_2 .

4 Untersuchung des Programms

Um das in dieser Arbeit entwickelte Programm möglichst effektiv bedienen zu können ist es hilfreich, zu verstehen, wie die verschiedenen Modellparameter den Intensitätsverlauf beeinflussen. Dies ermöglicht die Wahl vernünftiger Startparameter und Grenzen und erlaubt eine bessere Einschätzung der Vertrauenswürdigkeit der einzelnen Parameter. Daher wird der Einfluss der Parameter in Abschnitt 4.1 näher untersucht. Anschließend werden die eingesetzten Algorithmen in Abschnitt 4.2 verglichen. In Abschnitt 4.3 werden schließlich noch einige typische Strategien für die Suche eines vernünftigen Modells genannt.

4.1 Einfluss der Modellparameter auf den Intensitätsverlauf

Bei der Untersuchung des Einflusses der Parameter auf den Intensitätsverlauf wurde auf ein Modell zurückgegriffen, das aus einem Siliziumsubstrat und einer PrO_2 -Adsorbatschicht mit 6 Lagen besteht (siehe Tabelle A.5). Bei der folgenden Untersuchung wurde jeweils einer der Parameter variiert.

4.1.1 Einfluss der Lagenzahl

Die mittlere Lagenzahl einer Schicht wird in dem in Abschnitt 3.1 vorgestellten Modellsystem als Parameter *Layer* eingeführt. Abbildung 4.1 zeigt den Einfluss dieses Parameters auf der (01L)-Stange.

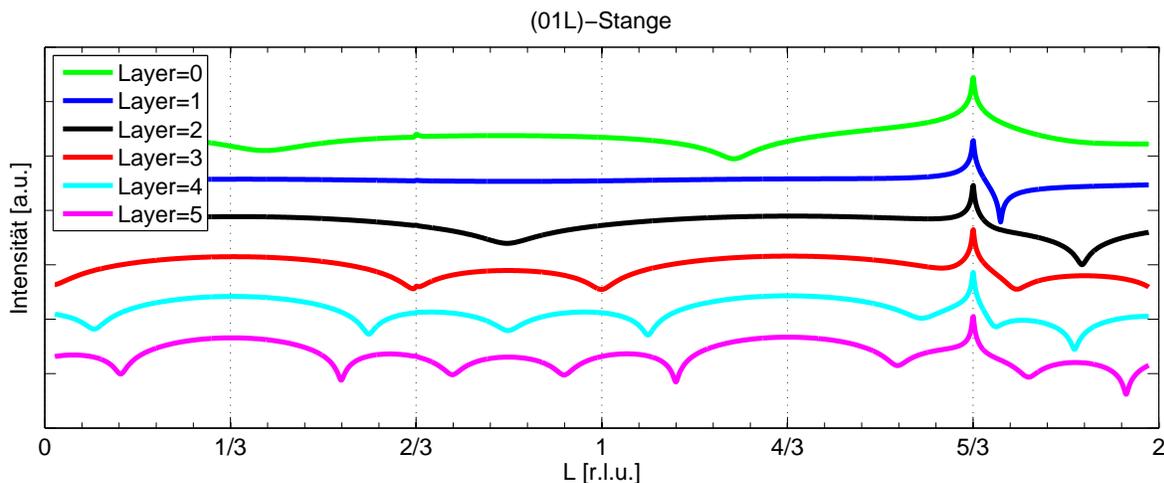


Abbildung 4.1: Einfluss der mittleren Lagenzahl *Layer* auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.

Die Zahl der Lagen bestimmt die Breite der Braggreflexe und die Zahl der Schwingungen zwischen diesen. Dies lässt sich gut an obiger Abbildung anhand des Bereiches zwischen den Braggreflexen des Adsorbats bei $L = \frac{1}{3}$ und $L = \frac{4}{3}$ beobachten. Ist N die Anzahl der Layer, so treten dabei $N - 1$ - Minima für $N > 1$ auf. Für $N = 1$ treten aufgrund mangelnder Periodizität keine Braggreflexe auf und für $N = 0$ ist schließlich nur noch der Intensitätsbeitrag des Substrates zu sehen.

Da eine direkte Anpassung der mittleren Lagenzahl über den Parameter *Layer* nicht sinnvoll ist, muss diese bei der Modellerstellung durch den Nutzer vorgegeben werden. Die Lagenzahl kann dabei in der Regel durch Analyse des Intensitätsverlauf der Messungen gewonnen werden, indem der Abstand *A* zwischen zwei benachbarten Maxima bestimmt wird. Ein guter Wert für die Lagenzahl *N* ist dann in der Regel

$$N = \frac{c_{Si}}{A \cdot c_{Schicht}} + 1, \quad (4.1)$$

wobei sinnvollerweise auf einen ganzzahligen Wert gerundet wird. Mit c_{Si} und $c_{Schicht}$ sind dabei die vertikale Silizium(111)-Gitterkonstante und die vertikale Gitterkonstante der Adsorbatschicht gemeint.

4.1.2 Einfluss des Füllgrades

Möchte man dem Programm einen Übergang zwischen zwei ganzzahligen Lagenzahlen ermöglichen, so kann man dies mit Hilfe des Füllgrades erreichen.

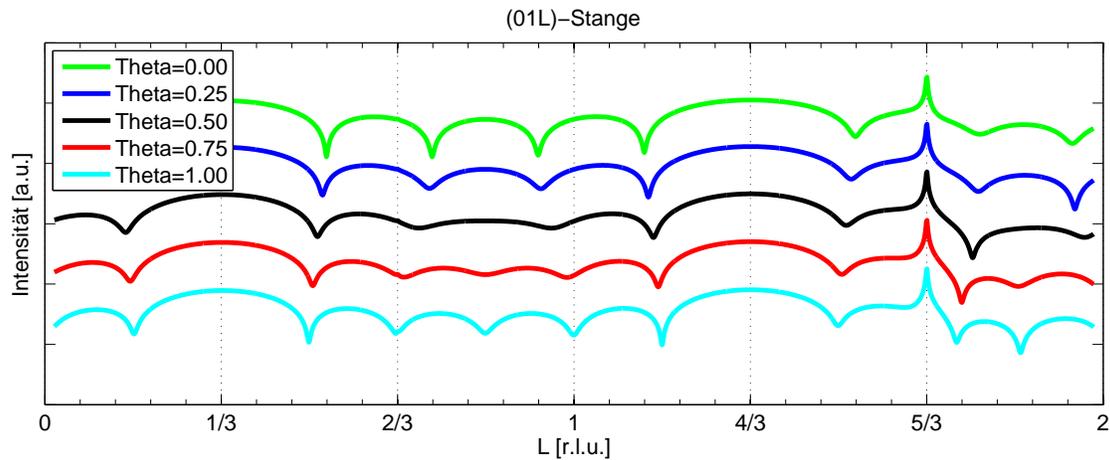


Abbildung 4.2: Einfluss des Füllgrades *Theta* der obersten Lage der Adsorbatschicht auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.

Abbildung 4.2 zeigt den Übergang zwischen 5 und 6 Lagen. Dieser wird realisiert, indem die Intensität der obersten Lage mit dem Faktor *Theta* multipliziert wird. Die Unterschiede im Verlauf sind wiederum sehr deutlich zwischen $L = \frac{1}{3}$ und $L = \frac{4}{3}$ zu beobachten.

Verändert man den Füllgrad der gesamten Adsorbatschicht, so nimmt die Gesamtintensität der Adsorbatschicht im Vergleich zum Siliziumsubstrat ab (siehe Abbildung 4.3).

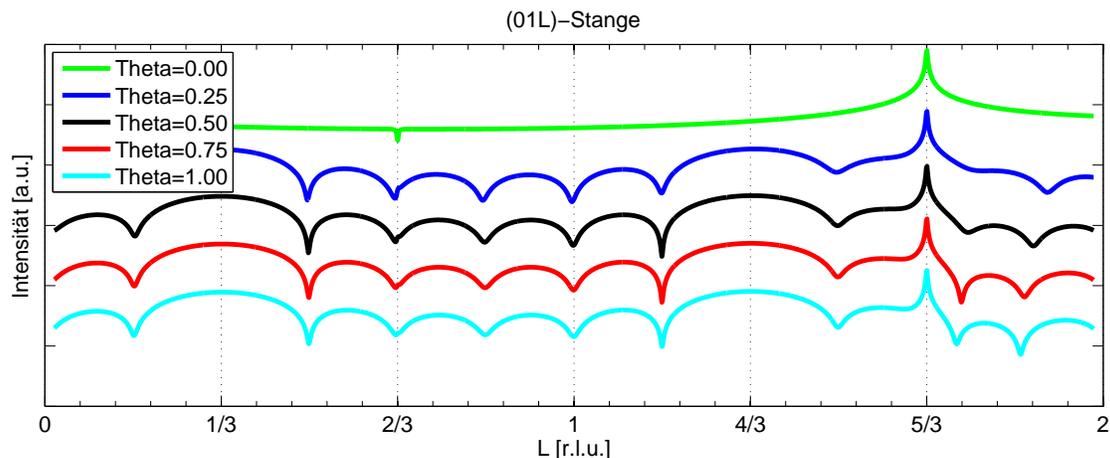


Abbildung 4.3: Einfluss des Füllgrades Θ der Adsorbatschicht auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.

Der Einfluss des Füllfaktors der gesamten Adsorbatschicht ist dabei deutlich in Bereichen wahrnehmbar, in denen sowohl Substrat als auch Adsorbat eine hohe Intensität haben (Bereich um $L = \frac{5}{3}$).

4.1.3 Einfluss des Lagenabstandes der Adsorbatschicht

Der Lagenabstand wird im Programm über den vertikalen Streckfaktor $Intern$ geregelt, wobei typische Startwerte etwa bei 1 liegen.

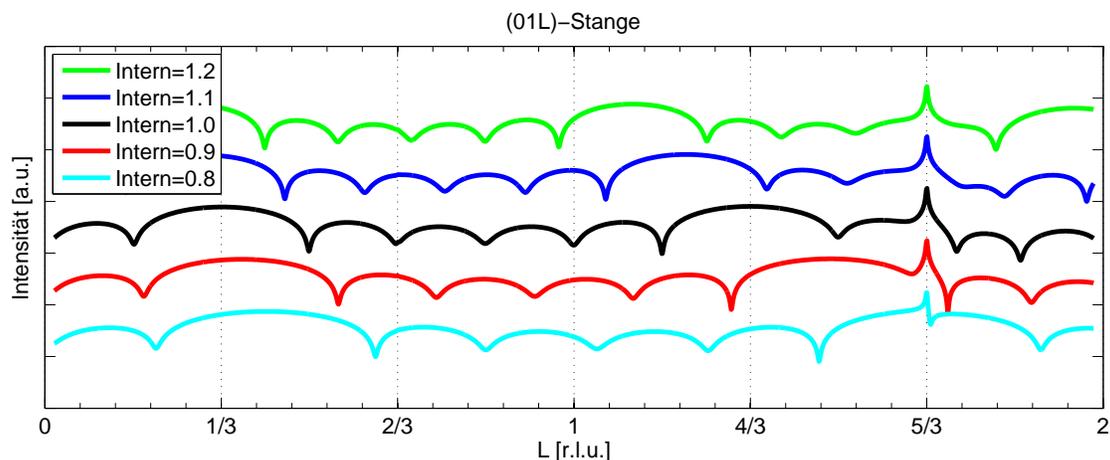


Abbildung 4.4: Einfluss des Lagenabstandstreckfaktors $Intern$ der Adsorbatschicht auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.

Wie in Abbildung 4.4 zu sehen, hat dieser Faktor starken Einfluss auf die Position der Braggreflexe der Adsorbatschicht. Um bei der Optimierung schnell zu einer vernünftigen Lösung zu kommen, empfiehlt es sich, den Lagenabstand einigermaßen vorzujustieren, beziehungsweise nicht allzu großzügige Grenzen zu wählen. Das grafische Userinterface ermöglicht es dem Be-

nutzer, den Startparameter einfach und schnell so zu wählen, dass die Position der simulierten Bragg-Reflexe ungefähr mit den Messdaten übereinstimmt.

4.1.4 Einfluss des Grenzflächenabstandes

In Abbildung 4.5 ist der Einfluss des Grenzflächenabstandes dargestellt. Der Grenzflächenabstand bewirkt, dass sich die Phasenlage von Substratreflexen zu Adsorbatreflexen ändert. Daher ist der Einfluss des Grenzflächenabstandes besonders in Bereichen relevant, in denen Reflexe von Substrat und Adsorbatschicht auftreten. Die Auswirkungen lassen sich gut in der Nähe von $L = 5/3$ beobachten.

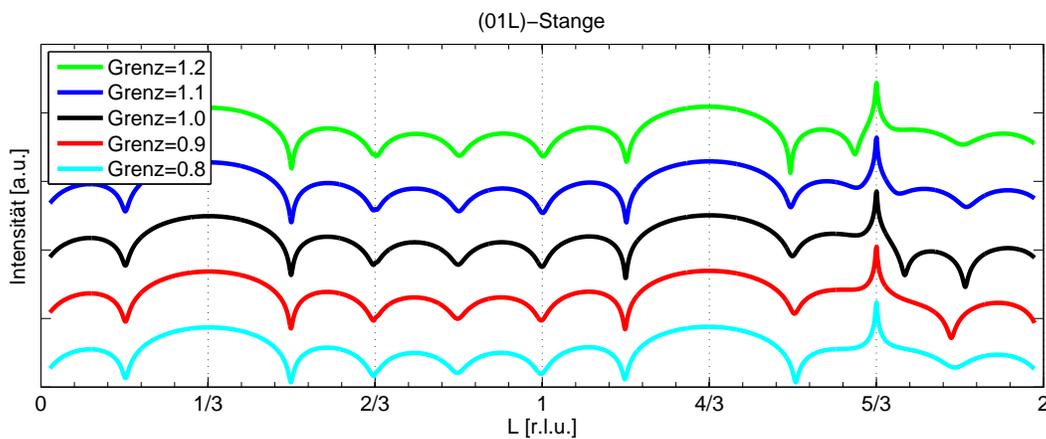


Abbildung 4.5: Einfluss des Grenzflächenabstandstreckfaktors $Grenz$ zwischen Substrat und Adsorbatschicht auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange für moderate Abstände.

Hat man ein System, in dem zwischen zwei Schichten eine amorphe Zwischenschicht ist (siehe Abschnitt 6), so sind auch Grenzflächenabstände von Interesse, die deutlich über den Lagenabstand des Siliziums hinaus gehen.

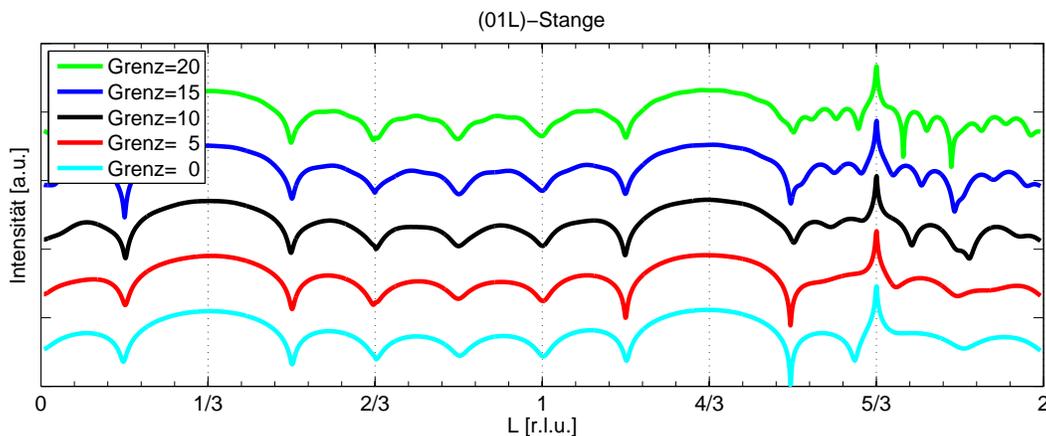


Abbildung 4.6: Einfluss des Grenzflächenabstandstreckfaktors $Grenz$ zwischen Substrat und Adsorbatschicht auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange für große Abstände.

Wie in Abbildung 4.6 zu sehen, treten bei größeren Grenzflächenabständen zunehmend Mehrfachoszillationen in der Nähe der Braggreflexe des Siliziums auf²⁴. Dabei ist für große Grenzflächenabstände auch ein Einfluss auf andere Bereiche zu beobachten. Die Mehrfachoszillationen machen eine Optimierung problematisch, besonders wenn der Grenzflächenabstand nicht genau bestimmt werden kann. Bei der Analyse der Messdaten in Abschnitt 6.2 wird darauf näher eingegangen, da diese Problematik dort auftritt.

4.1.5 Einfluss des Adsorptionsplatzes

Abbildung 4.7 zeigt den Einfluss des Adsorptionsplatzes.

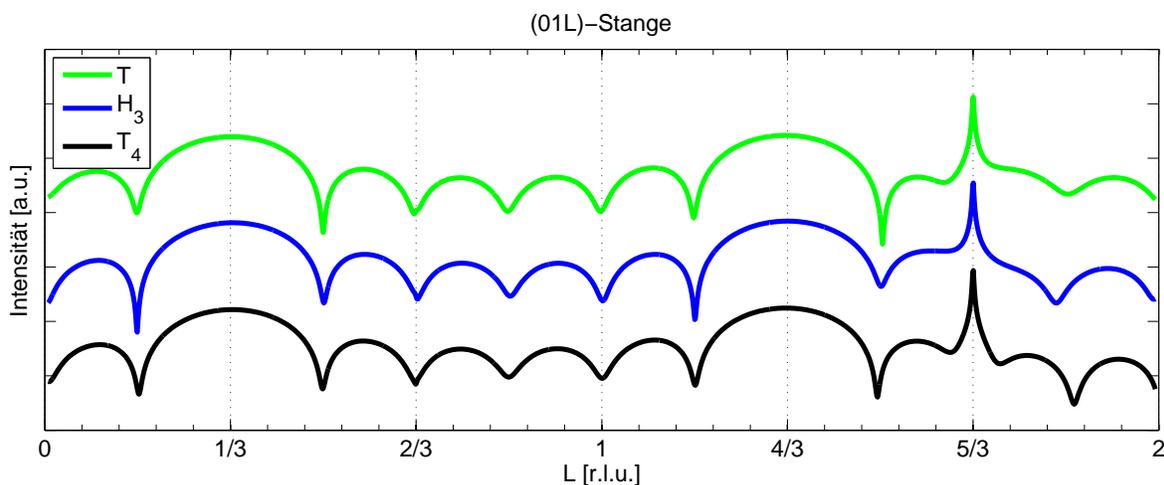


Abbildung 4.7: Einfluss des Adsorptionsplatzes auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.

Der Einfluss des Adsorptionsplatzes ist nur in der Nähe des Siliziumsubstratreflexes bei $L = \frac{5}{3}$ merklich. Kann man, aus welchen Gründen auch immer, keine sichere Aussage über den Adsorptionsplatz machen, so kann man etwa entweder die (00L)-Stange betrachten (dort hat der Adsorptionsplatz keinerlei Einfluss) oder die Anpassung auf Bereiche beschränken, in denen die Beugung am Silizium kaum Intensität liefert.

4.1.6 Einfluss der Rauigkeit

Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit der Adsorbatschicht ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Wie man sieht, hat die Rauigkeit starken Einfluss auf die Schwingungen zwischen den Bragg-Reflexen. Höhere Rauigkeiten führen dabei zur Abnahme dieser Schwingungen. Die obere Grenze für die Rauigkeit sollte nicht zu hoch gesetzt werden, da dies oft dazu führt, dass die Schwingungen schlecht angepasst werden und man einen Intensitätsverlauf erhält, der einem Laufenden Durchschnitt entspricht.

²⁴Die Mehrfachoszillationen sind besonders stark zu sehen, wenn die Intensität von Substrat und Adsorbat in der gleichen Größenordnung liegen und somit Interferenzeffekte an Bedeutung gewinnen.

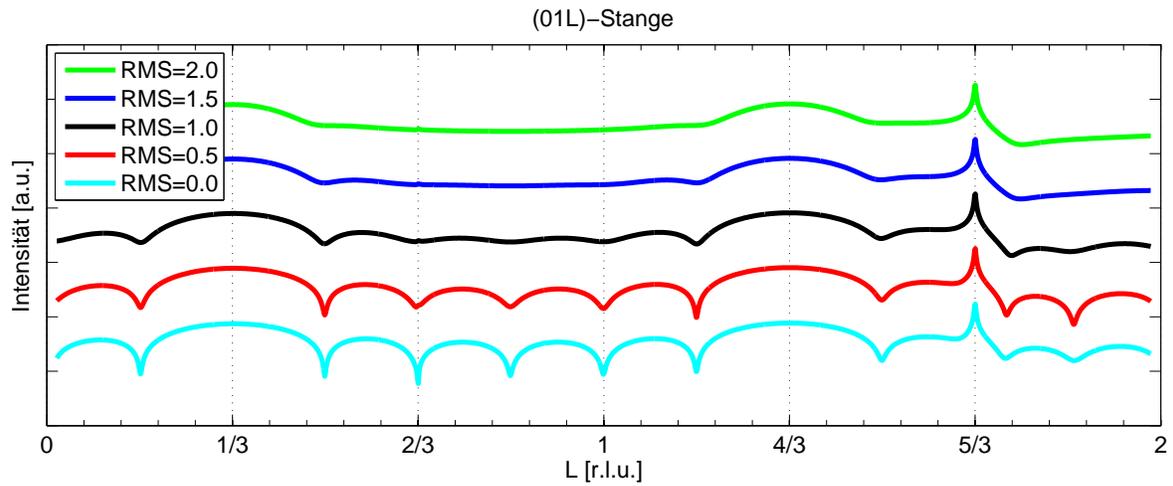


Abbildung 4.8: Einfluss der Oberflächenrauigkeit RMS der Adsorbatschicht auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.

4.1.7 Einfluss des Debye-Waller Faktors

Der Einfluss des Debye-Waller Faktors ist in [Abbildung 4.9](#) dargestellt.

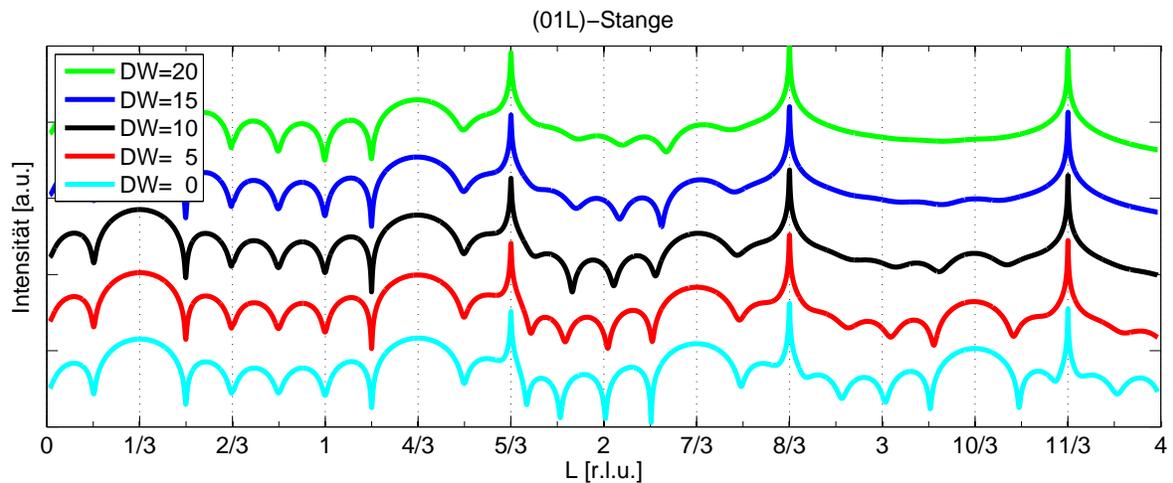


Abbildung 4.9: Einfluss des Debye-Waller Faktors DW auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.

Der Debye-Waller Faktor führt zu einer Abnahme der Intensität, da der Faktor für einen kleineren Strukturfaktor sorgt (vergleiche Gleichung [2.45](#)).

4.2 Verhalten der eingesetzten Algorithmen

In diesem Abschnitt wird das Verhalten der eingesetzten Algorithmen näher untersucht, um herauszufinden, wann welcher Algorithmus eingesetzt werden sollte. Entscheidend für die Güte des Verfahrens ist dabei die Fähigkeit, in möglichst kurzer Zeit Modellparameter zu bestimmen, deren Abweichung zu dem globalen Minimum minimal ist. Da man die 'richtigen' Parameter für das globale Minimum aber bei realen Messdaten nicht kennt, wurden für folgende Untersuchungen simulierte 'Messdaten' eingesetzt. Durch Berechnung der Beugungsamplitude eines beliebigen Zielmodells lassen sich solche Daten leicht erhalten. Die Parameter des Zielmodells wurden daraufhin willkürlich geändert und dienen dem Programm als Startmodell. Auf eine Einführung von Rauschen oder systematischen Störungen in den simulierten 'Messdaten' wurde verzichtet, da dies für eine Untersuchung der grundlegenden Leistungsfähigkeit der Algorithmen nicht nötig ist.

4.2.1 Untersuchung eines simplen Modells

Zunächst wurde ein simples Modell aus einer Siliziumschicht mit 1000 Lagen und einer Adsorbatschicht PrO_2 mit 2 Lagen gewählt. Das Startmodell für die Optimierung und das zugehörige Zielmodell sind in Tabelle A.6 und A.7 dargestellt (siehe Anhang). In Abbildung 4.10 sind die Simulationsergebnisse für die einzelnen Algorithmen dargestellt. Dabei wurden jeweils alle Parameter zur Variation freigegeben. Zudem wurde auch bedacht, dass der Metropolis- und Differential Evolution-Algorithmus nichtdeterministische Algorithmen sind, was bedeutet, dass ein einziger Simulationslauf auch ungewöhnlich schlechte oder ungewöhnlich gute Ergebnisse liefern kann. Im Sinne eines fairen Vergleich wurde die Optimierung daher mehrfach wiederholt und ein typischer Simulationsverlauf ausgewählt, wobei für den Metropolis-Algorithmus allerdings die Temperatur $T = 0$ gewählt wurde. Letzteres führt dazu, dass der Metropolisalgorithmus nur Verbesserungen akzeptiert.

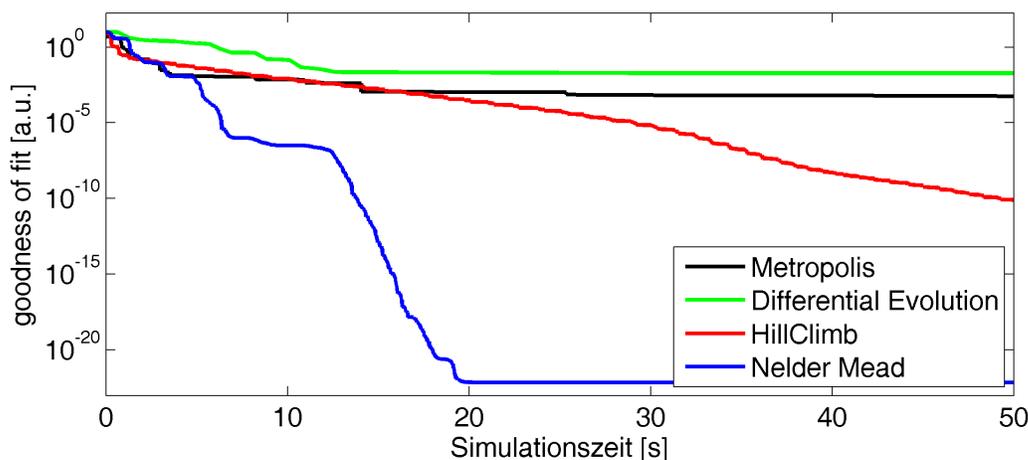


Abbildung 4.10: Typischer Simulationsverlauf von Metropolis-, Nelder-Mead-, Hillclimb- und Differential Evolution-Algorithmus für das in Tabelle A.6 dargestellte Modell.

Aus Abbildung 4.10 geht hervor, dass der Nelder-Mead-Algorithmus für **dieses** Modell die beste Wahl ist. Schon nach 20s Rechenzeit erreicht der Algorithmus eine *gof* von 0 und das korrekte Zielmodell.²⁵ Nach 50s kommt der Hillclimb-Algorithmus auf eine *gof* von $8 \cdot 10^{-11}$, der Metropolis-Algorithmus auf $6 \cdot 10^{-4}$ und der Differential Evolution-Algorithmus auf $2 \cdot 10^{-2}$. Längere Laufzeiten führen aber bei den drei letztgenannten Verfahren zu weiteren Verbesserungen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für dieses sehr einfache Modell alle vorgestellten Algorithmen mit akzeptablem Zeitaufwand einsetzbar sind. Da für die Untersuchung realer Messdaten jedoch auch aufwendigere Modelle nötig sind, wird im Folgenden ein komplexeres Modell untersucht.

4.2.2 Untersuchung eines komplexen Modells

In diesem Abschnitt wird ein etwas umfangreicheres Modell untersucht, um die Leistungsfähigkeit der implementierten Algorithmen besser einschätzen zu können. Um ein aufwendigeres Modell als das aus Abschnitt 4.2.1 zu erhalten, wurde zum einen die Zahl der zu variierenden Parameter durch eine höhere Schichtzahl erhöht, zum anderen wurde eine höhere Lagenzahl in den Adsorbatschichten gewählt. Die dadurch entstehenden Schwingungen sollten zum verstärkten Auftreten lokaler Minima führen. Die genauen Parameter des Start- und Zielmodells des Optimierungsproblems sind in Tabelle A.8 und A.9 (siehe Anhang) zu finden.

In Abbildung 4.11 ist der Simulationsverlauf für die im Programm umgesetzten Algorithmen gezeigt. Der Verlauf für den Metropolisalgorithmus ergibt sich dabei aus zwei aufeinanderfolgenden Simulationen. In der ersten Simulation wurde mit hoher Temperatur und hoher Schrittweite der Parameterraum durchsucht. In der zweiten Simulation wurde, startend vom Minimum der ersten Simulation, eine Suche mit einer Temperatur von 0 und kontinuierlich abnehmender Schrittweite durchgeführt. Der Hillclimb-Algorithmus wurde mit 800 Zyklen, 20 Halbierungen, der Differential Evolution mit 1800 Generationen und einer Populationsgröße von 500 und der Nelder-Mead-Algorithmus mit 250000 Schritten gestartet.

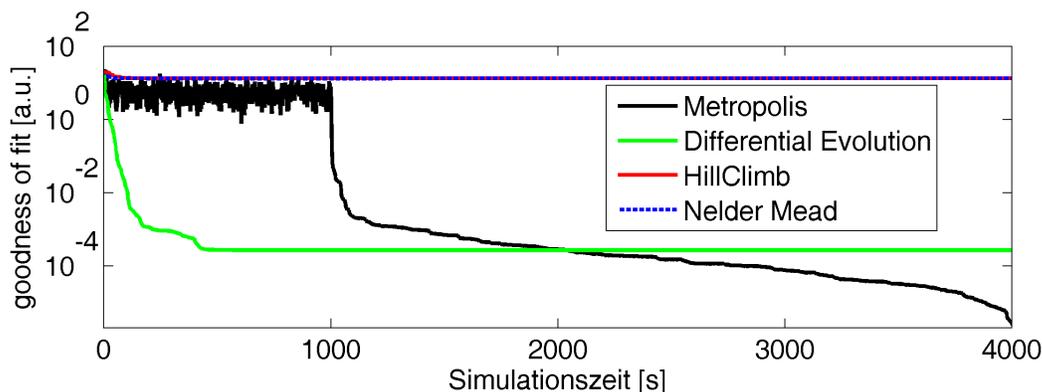


Abbildung 4.11: Typischer Simulationsverlauf von Metropolis-, Nelder-Mead-, Hillclimb- und Differential Evolution-Algorithmus für das in Tabelle A.8 dargestellte Modell. Nach 1000 Sekunden wurde die Metropolisoptimierung mit hoher Temperatur beendet und basierend auf dem Ergebnis dieser eine zweite Metropolis-Optimierung mit $T = 0$ gestartet.

²⁵Die Abweichung von $1 \cdot 10^{-23}$ ist durch die Rechengenauigkeit bedingt.

Wie in Abbildung 4.11 zu sehen ist, haben bei diesem Modell sowohl das Simplexverfahren nach Nelder-Mead als auch der Hillclimb-Algorithmus Probleme, da sie sehr anfällig für lokale Minima sind. Der Differential Evolution-Algorithmus zeigt in der ersten Phase schnelle Konvergenz, hat aber dann aufgrund seiner Schrittweite Probleme, die *gof* weiter zu verringern. Ein anschließender Nelder-Mead-Lauf mit 10000 Schritten und 203s Laufzeit (hier nicht gezeigt) verbessert die *gof* weiter auf $2,9 \cdot 10^{-22}$. Der Metropolis-Algorithmus zeigt ebenfalls ein gutes Ergebnis. Für sehr gute Ergebnisse ist es jedoch notwendig, im Laufe der Optimierung die Temperatur und die Schrittweite zu verringern, um das Minimum genau bestimmen zu können (siehe auch Abschnitt 4.2.4). Vermutet man, dass man bereits im 'richtigen' Minimum ist, ist auch eine Kombination mit anderen Algorithmen, wie etwa dem Nelder-Mead-Algorithmus sinnvoll.

4.2.3 Verhalten bei Optimierung eines einzelnen Parameters

Da die gleichzeitige Freigabe aller Parameter nicht immer zum Ziel führt oder zu lange dauert, kann es unter Umständen sinnvoll sein einzelne Parameter zu variieren. Daher wurde das Verhalten der Algorithmen auch für diesen Fall betrachtet. Als Zielmodell wurde erneut das Modell aus Tabelle A.7 gewählt. Abbildung 4.12 zeigt die *gof* dieses Modells für eine Variation des Parameters *Grenz* der Adsorbatschicht.

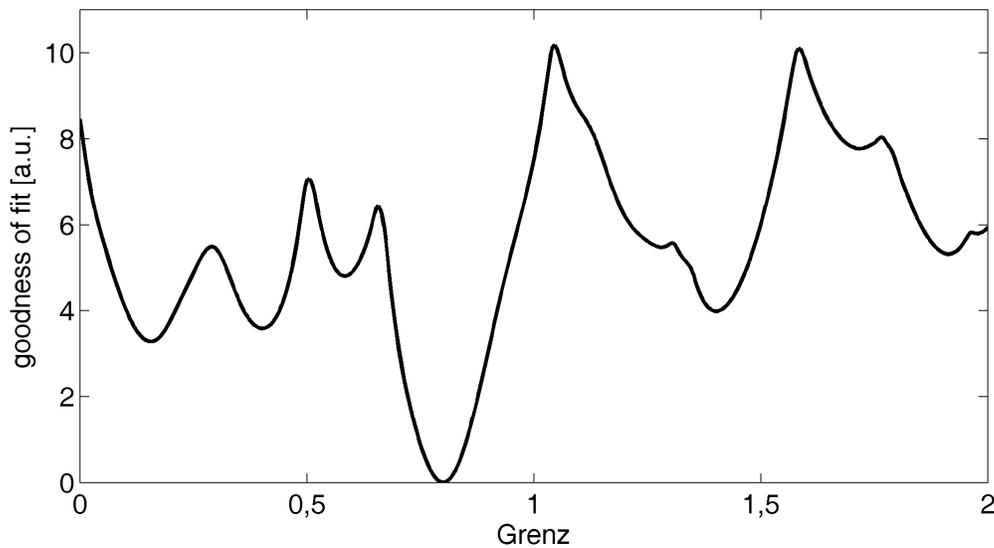


Abbildung 4.12: Verlauf der *gof* in Abhängigkeit vom vertikalen Streckfaktor des Schichtabstandvektors (*Grenz*) der Adsorbatschicht aus Modell A.7.

Wählt man einen Startwert nahe des globalen Minimums ($Grenz = 0.7$, übrige Parameter unverändert), so liefern die Algorithmen folgende Ergebnisse:

Algorithmus	gof	Rechenzeit [s]
Met(1000 Sweeps/ $T = 0$ /Startschrittsw.: 0,01/Endschrittsw.: 0)	$1 \cdot 10^{-8}$	9,0
DE(100 Generationen/100 Individuen)	$8 \cdot 10^{-23}$	4,0
HC(40 Halbierungen)	$8 \cdot 10^{-23}$	0,7
NM(500 Iterationen)	$8 \cdot 10^{-23}$	0,5

Tabelle 4.1: Simulationsergebnisse der Optimierungsalgorithmen. Die angegebenen Zeiten beziehen sich auf das erstmalige Erreichen der angegebenen gof und sind über 10 Optimierungen gemittelt. Zugehöriges Modell und Erläuterung siehe Text.

Wie in Tabelle 4.1 zu sehen, finden der Differential Evolution-, Hillclimb- und Nelder-Mead-Algorithmus das exakte Ergebnis²⁶. Auch der Metropolis-Algorithmus liefert ein sehr gutes Ergebnis. Die Abweichung zum gesuchten Streckfaktor beträgt ungefähr $1 \cdot 10^{-5} \%$, und ist damit zu vernachlässigen. Bezüglich der nötigen Simulationszeit schneidet der Nelder-Mead-Algorithmus am besten ab.

Wählt man nun einen Startwert, der weit vom globalen Minimum entfernt ist ($Grenz = 1,4$, übrige Parameter unverändert) und in der Nähe eines lokalen Minimums liegt (siehe Abbildung 4.12), so liefern die Algorithmen folgende Ergebnisse:

Algorithmus	gof	Rechenzeit [s]
Met(2000 Sweeps/ $T = 1$,lineare Abkühlung/Schrittsw.: 1 bis 0)	$1 \cdot 10^{-5}$	9,4
DE(100 Generationen/500 Individuen)	$1 \cdot 10^{-5}$	7,9
HC(40 Halbierungen)	$4 \cdot 10^0$	1,3
NM(1000 Iterationen)	$4 \cdot 10^0$	0,1

Tabelle 4.2: Simulationsergebnisse der Optimierungsalgorithmen. Die angegebenen Zeiten beziehen sich auf das erstmalige Erreichen der angegebenen gof und sind über 10 Optimierungen gemittelt. Zugehöriges Modell und Erläuterung siehe Text.

Wie in Tabelle 4.2 zu sehen ist, haben der Hillclimb- und Nelder-Mead-Algorithmus aufgrund eines lokalen Minimums Probleme. Der Metropolis- und der Differential Evolution-Algorithmus finden jedoch bei der angegebenen Parameterwahl das globale Minimum mit guter Genauigkeit.

Im Allgemeinen ist es also sinnvoll auf einen der beiden zuletzt genannten Algorithmen zurückzugreifen. Für Probleme, bei denen die Parameter überhaupt nicht bekannt sind, ist der Differential Evolution eine gute Wahl für den Start. Hat man hingegen schon eine einigermaßen genaue Vorstellung, bietet sich eher der Metropolis-Algorithmus an. Möchte man nahe des (vermuteten) Optimums unbedingt Differential Evolution statt Metropolis einsetzen, so ist eine Einengung der Grenzen nötig, da sonst sehr viel Rechenzeit in schon als uninteressant

²⁶Die angegebene gof resultiert aus der endlichen Rechengenauigkeit.

deklarierten Regionen verschwendet wird. Aus Zeitgründen ist nahe des Optimums jedoch auch oft der Einsatz des Nelder-Mead-Algorithmus sinnvoll.

4.2.4 Schrittweite und Temperatur beim Metropolisalgorithmus

Weil die Wahl von Temperatur und Schrittweite wichtig für den Einsatz des Metropolis-Algorithmus ist, ist es von Bedeutung, den Einfluss der Parameter auf das Optimierungsverhalten zu verstehen. Optimale Startwerte für Temperatur und Schrittweite können dabei leider nicht bestimmt werden, da diese von der *gof*-Topologie abhängen.

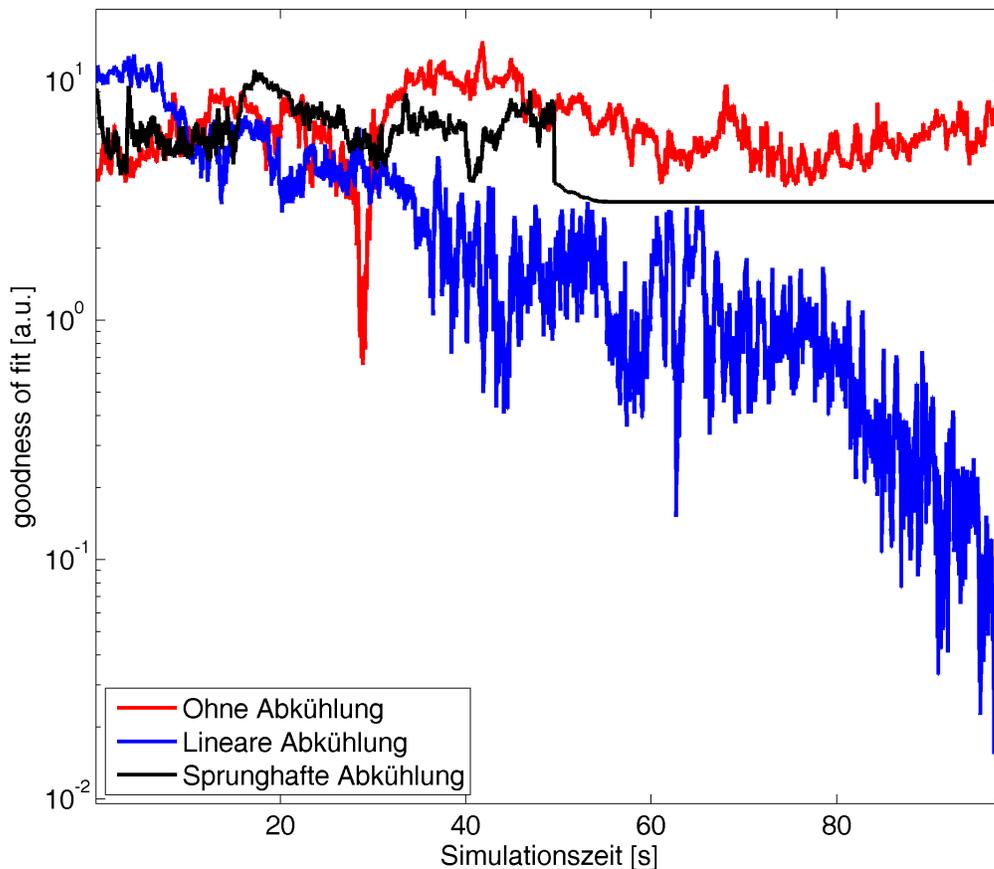


Abbildung 4.13: Simulationsverlauf des Metropolisalgorithmus für verschiedene Temperaturverläufe. Der Sprung bei der sprunghaften Abkühlung wurde nach 50 Sekunden durchgeführt.

Wie in Abbildung 4.13 zu erkennen ist, hat der Metropolis Algorithmus bei hoher Temperatur Schwierigkeiten gute *gof*-Werte zu erreichen oder gar das globale Minimum zu finden. Stellt man sich die *gof*-Topologie anschaulich als Berg- und Tallandschaft vor, so 'wandert' der Algorithmus durch diese. Dabei führt eine hohe Temperatur dazu, dass der Algorithmus 'Berge' überwinden kann, macht es aber zugleich unwahrscheinlich, dass er den tiefsten Punkt

des aktuell besuchten 'Tales' findet.

Ein Ansatz dieses Problem zu überwinden wäre nun, den Algorithmus eine Weile mit hoher Temperatur laufen zu lassen und dann die Temperatur sprunghaft zu reduzieren. Nach der Temperaturreduzierung kann man den Algorithmus erneut mit dem Parametersatz mit der bisher besten *gof* starten. Eine lineare Erniedrigung der Temperatur führt aber in der Regel zu besseren Ergebnissen und sollte daher bevorzugt eingesetzt werden.

Neben der Temperaturwahl ist auch die Schrittweite des Algorithmus relevant. Der Einfluss der Schrittweite ist in [Abbildung 4.14](#) gezeigt.

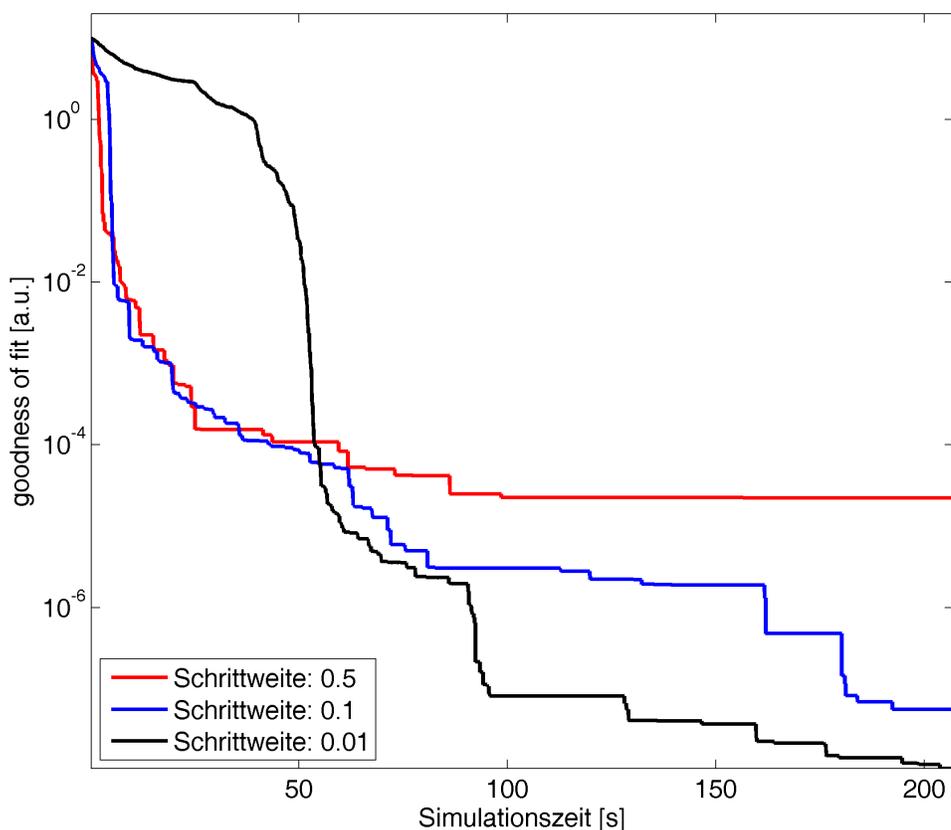


Abbildung 4.14: Simulationsverlauf des Metropolisalgorithmus für verschiedene Schrittweiten bei $T = 0$.

Man erkennt, dass eine hohe Schrittweite anfangs für schnelle Verbesserungen sorgt. Ist man dem Ziel jedoch näher gekommen, so werden Verbesserungen aufgrund der großen Schrittweite immer unwahrscheinlicher. Eine Reduzierung der Schrittweite ist hier die Lösung. Da kleine Schrittweiten anfangs zu langsamen Verbesserungen führen, ist es sinnvoll, bei großen Schrittweiten zu beginnen und diese während des Verfahrens linear zu reduzieren.

4.3 Strategien bei der Suche nach einem Modell

In diesem Abschnitt soll darauf eingegangen werden, wie man mit dem entwickelten Programm zu einem erfolgreichen Modell kommt. Eines der Hauptprobleme ist dabei oft, dass man zu Beginn nicht genau weiß, aus welchem Material die Probe besteht.

Nachdem die Strukturfaktoren für die vermuteten Materialien in das Programm integriert wurden (siehe Abschnitt 2.2), muss ein Startmodell für die Optimierung entwickelt werden. Wird nur ein Stoff vermutet, ist es naheliegend, eine Säule zu modellieren, die aus Substrat mit einer Adsorbatschicht besteht. Werden mehrere Stoffe vermutet, so können zum Beispiel mehrere Säulen, die jeweils aus Substrat und Adsorbatschicht bestehen, simuliert werden, oder nur eine Säule, die aus Substrat mit mehreren Adsorbatschichten verschiedener Stoffe besteht. Bei dieser Grundmodellierung sollte man stets bemüht sein, die Gesamtzahl der Schichten (beziehungsweise die Zahl der freien Parameter) möglichst gering zu halten, da mit der Zahl der freien Parameter auch die nötige Rechenzeit stark ansteigt und die Verlässlichkeit des Modells abnimmt.

Nachdem der Grundaufbau des Modells fertig ist, müssen sinnvolle Startwerte und Grenzen für die Optimierung des Modells gesetzt werden. Dabei bestimmen wir zunächst die Anzahl der Lagen N der einzelnen Schichten, was für den einfachen Fall einer Adsorbatschicht aus den Abständen der Schwingungsmaxima zwischen den Braggreflexen der Schicht des gemessenen Intensitätsverlaufes möglich ist. Eine gute Abschätzung ist dabei mit Gleichung 4.2 möglich.

$$N = \frac{c_{Si}}{A \cdot c_{Schicht}} + 1 \quad (4.2)$$

Dabei ist A der Abstand der Schwingungsmaxima, c_{Si} die vertikale Silizium(111)-Gitterkonstante und $c_{Schicht}$ die vertikale Gitterkonstante der Adsorbatschicht. Für den Parameter *Intern* und *Grenz* wählen wir bei anfänglicher Untersuchung einen Startwert von 1 und bestimmen als Grenzen 0,9 und 1,1. Bei Proben einer dicken amorphen Interfaceschicht (siehe Abschnitt 6.2) ist hier natürlich eine andere (probenspezifische) Wahl des Grenzflächenabstandes nötig. Nach Wahl des Adsorptionsplatzes müssen noch Werte für die Rauigkeiten und den Debye-Waller-Faktor vorgegeben werden. Hier setzen wir jeweils null als Startwert. Die oberen Grenzen sind anfangs vorsichtig zu wählen und können nach einer ersten Optimierung gegebenenfalls gelockert werden. Wählt man einen zu hohen Wert, werden die Adsorbatschwingungen durch die Anpassung oft nur sehr schlecht wiedergegeben. Ein sinnvolle obere Grenze für den Start ist 1,0 für die Rauigkeiten und 10,0 für den DW-Faktor.

Nach Wahl der Startparameter kann mit der Optimierung begonnen werden. Für deren Beginn eignen sich der Differential Evolution-Algorithmus und der Metropolis-Algorithmus (siehe Abschnitt 3.4). Für die Endoptimierung stellte sich allerdings auch der Nelder-Mead-Algorithmus als vorteilhaft heraus. Eine detaillierte Allzweckvorgehensweise kann hier leider nicht angegeben werden, da die Wahl des Algorithmus und seiner Parameter stark von der anstehenden Optimierungsaufgabe abhängt.

Neben der Optimierung durch die implementierten Algorithmen bietet die grafische Benutzeroberfläche des Programms auch die Möglichkeit, das Modell schnell und bequem per Hand zu manipulieren. Mit einiger Erfahrung lassen sich damit viele Aufgaben deutlich beschleunigen.

5 Experimentelle Grundlagen

In diesem Abschnitt werden einige experimentelle Grundlagen behandelt, die für das Verständnis der in Abschnitt 6 gezeigten Mess- und Simulationsdaten hilfreich sind. Zunächst behandeln wir die Erzeugung von Röntgenstrahlung am Synchrotron. Anschließend klären wir den experimentellen Aufbau und die verwendeten Korrekturfaktoren.

5.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung am Synchrotron

Beschleunigt man geladene Partikel, so geben sie einen Teil ihrer Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung ab. 1947 entdeckte F. Haber an einem Elektronenbeschleuniger einen durch diesen Effekt zu erklärenden Lichtstrahl. Da es sich bei dem Beschleuniger um ein Synchrotron handelte, bezeichnet man diese Strahlung als Synchrotronstrahlung. An einem Synchrotron werden Elektronen (alternativ auch Positronen) durch ein geeignetes hochfrequentes elektromagnetisches Feld (Mikrowellen) auf Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit gebracht und durch Magnetfelder in einem Speicherring gehalten. Im gesamten Speicherring herrscht dabei ein Ultrahochvakuum, damit möglichst wenig Energie durch Stöße mit Gaspartikeln abgegeben wird.

Bei Beschleunigeranlagen, die für Stoßexperimente in der Teilchenphysik eingesetzt werden, ist die Abgabe von Synchrotronstrahlung zunächst störend, da sie die maximale Energie der zu beschleunigenden Teilchen begrenzt. Um den Strahlungsverlust gering zu halten, muss der Kurvenradius eines Beschleunigerrings möglichst groß sein, wobei der finanzielle Aufwand für große Ringe enorm hoch ist.

Neben ihrer Bedeutung für Stoßexperimente lassen sich Beschleunigeranlagen aber auch gezielt zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung im Röntgenbereich einsetzen. Diese kann dann zum Beispiel für Strukturuntersuchungen eingesetzt werden. Die Vorteile von Synchrotronstrahlung gegenüber Röntgenröhren sind dabei unter anderem folgende:

- Hoher Photonenfluss und damit kurze Messzeiten.
- Kleine Apertur und damit nach Monochromatisierung scharfe Reflexe.
- Höhere Energie als charakteristische Röntgenstrahlung und damit größere Eindringtiefe.

Um die Synchrotronstrahlung für Messungen nutzbar zu machen, wird diese über Wiggler oder Undulatoren erzeugt.

Ein Wiggler besteht aus einer Aneinanderreihung kleiner Dipolmagnete, welche ein üblicherweise vertikal orientiertes, periodisch alternierendes Magnetfeld erzeugen. Der Elektronenstrahl führt in diesem Feld eine horizontal oszillierende Bewegung durch und emittiert dadurch an jedem Pol Synchrotronstrahlung im Röntgenbereich. Im Gegensatz zum Undulator werden die Teilchen sehr stark ausgelenkt, damit hohe Photonenenergien erreicht werden können. Durch die hohe Auslenkung haben die entstehenden Strahlungskeulen einen großen Winkel zur Achse des Wigglers und überlagern sich nicht. Man erhält ein kontinuierliches Spektrum im Röntgenbereich.

Beim Undulator wird die Auslenkung hingegen so klein gewählt, dass die Strahlungskeulen bei bestimmten Energien konstruktiv miteinander interferieren. Daher hat die in einem

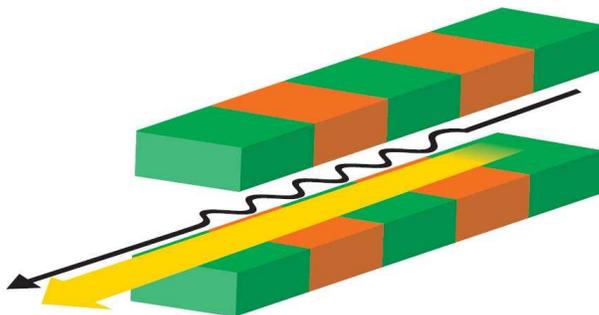


Abbildung 5.1: Entstehung von Synchrotronstrahlung im Wiggler/Undulator, entnommen aus [32]. Die schwarze Linie zeigt die Bahn der Elektronen und der gelbe Pfeil die Ausbreitungsrichtung der entstehenden Synchrotronstrahlung.

Undulator erzeugte Strahlung gegenüber Wigglerstrahlung höhere Brillianz und einen kleineren Öffnungswinkel. Die Photonenenergie ist durch die geringere Auslenkung kleiner als beim Wiggler, dafür lassen sich aber Photonen aus einem scharfen Wellenlängenbereich erzeugen, wobei allerdings auch Harmonische auftreten.

5.2 Experimenteller Aufbau am Hasylab

Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen (siehe Abschnitt 6) wurden am Hasylab an den Messplätzen W1 und BW2 durchgeführt. Am W1 wurde dabei der Intensitätsverlauf entlang der (00L)-Stange (XRD²⁷) gemessen, wobei der Einfallswinkel für die XRD-Messungen etwa zwischen 6° und 50° variiert wurde. Die nicht-spekulare Beugung wurde am BW2 unter streifendem Einfallswinkel (GIXRD²⁸) gemessen.

An der Beamline W1 liefert eine 32-polige-Wigglerquelle die zur Untersuchung nötige Synchrotronstrahlung. Auf den Wiggler folgt ein Doppelkristallmonochromator (besteht aus zwei Silizium(111)-Kristallen), über den, unter Berücksichtigung der Adsorptionskanten der untersuchten Materialien, eine Wellenlänge von $\lambda = 1,2398 \text{ \AA}$ ²⁹ eingestellt wurde. Hinter dem Monochromator erreicht der Primärstrahl schließlich die Messhütte. Dort kann der Strahl durch ein Schlitssystem auf die gewünschte Größe verkleinert werden. Zudem steht ein Absorber-System zur Verfügung, das eine Abschwächung des Strahls durch Aluminiumfolien ermöglicht. Dies ist nötig, da der eingesetzte Detektor nur bis zu 30000 cps linear arbeitet. Bei höheren Intensitäten muss er durch den Einsatz der Absorberplatten geschützt werden.

Nach Einbau der zu messenden Proben auf dem horizontalen Probenhalter erlaubt das am Messplatz installierte 6-Kreis-Diffraktometer (Abbildung 5.2) eine rechnergestützte Messung der Beugungsintensität. Dabei wird derzeit die Software mit dem Namen *online* eingesetzt. Um die gewünschten reziproken Gitterpunkte automatisch anfahren zu können, wurden im Rahmen der Messungen stets 2 Punkte justiert. Dabei wurde auf den (0 0 1)- und (0 1 $\frac{2}{3}$)-Reflex des Silizium(111)-Substrats zurückgegriffen. Nach Angabe des Gittertyps und der

²⁷X-Ray-Diffraction - (spekulare) Röntgenbeugung.

²⁸Grazing-Incidence X-Ray Diffraction.

²⁹Dies entspricht einer Energie von 10 keV.

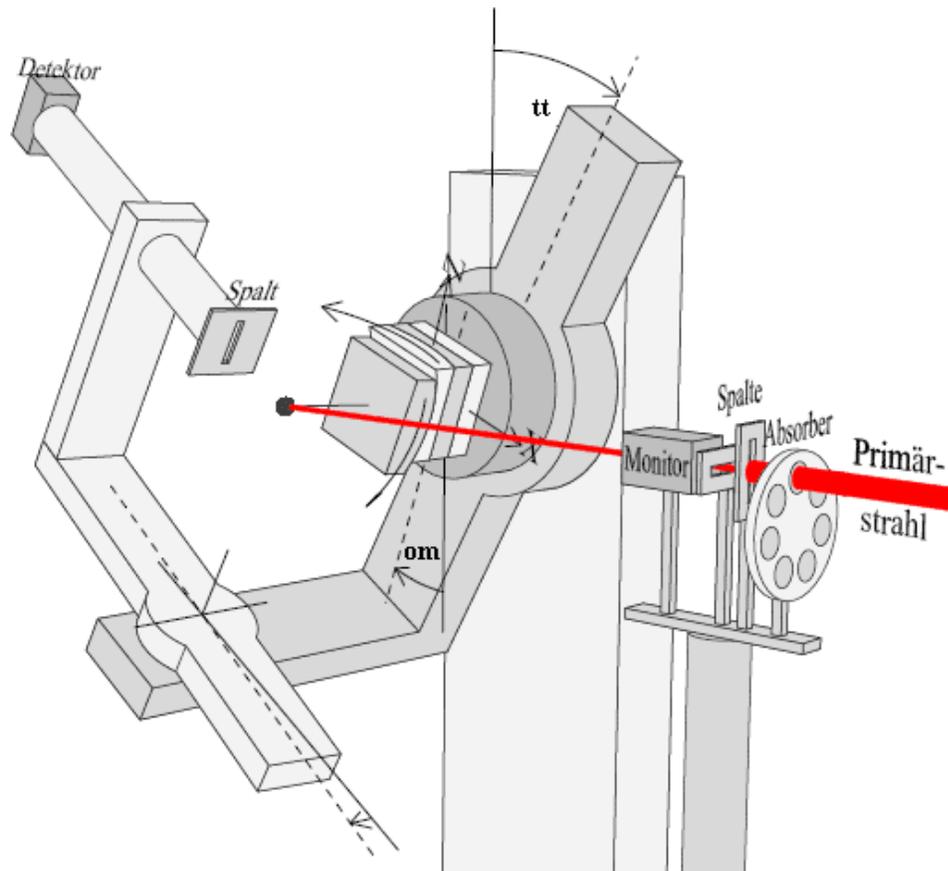


Abbildung 5.2: Diffraktometer der Beamline W1 am Hasylab, entnommen aus [36] und überarbeitet.

Gitterkonstanten ist *online* dann in der Lage, die gewünschten Gitterpunkte durch Angabe der reziproken Koordinaten anzufahren. Wie die Motorpositionen eines 6-Kreis-Diffraktometers zu berechnen sind, um ein bestimmtes HKL-Tripel im reziproken Raum anfahren zu können, kann zum Beispiel in [33],[34] oder [35] nachgelesen werden. Für eine Aufnahme des Intensitätsverlaufes entlang der (00L)-Stange müssen nach Justage nur noch die Motoren *om* und *tt* (siehe Abbildung 5.2) verfahren werden. Der Motor *om* dreht den Probenhalter und ändert somit den Winkel zwischen einfallendem Strahl und der Probenoberfläche. Der Motor *tt* dreht den Detektorarm. Wird *om* um einen Winkel θ verfahren, so ist *tt* bei der Aufnahme spekularer Beugung um 2θ zu verfahren. Dies wird auch als θ - 2θ -Scan bezeichnet.

An der Beamline BW2 wurden die Messungen für die nicht-spekulare Beugung durchgeführt. Dort steht eine 56-polige-Hybridwigglerquelle zur Verfügung. Über einen Silizium(111)-Doppelkristallmonochromator wurde ebenfalls eine Wellenlänge $1,2398 \text{ \AA}$ gewählt. Nach Abschwächung durch den Absorber und Passieren eines Schlitzsystems trifft der Strahl auch hier auf den Probenhalter eines 6-Kreis-Diffraktometers. Der Aufbau unterscheidet sich hierbei vom W1 vor allem dadurch, dass unter kleinem Einfallswinkel³⁰ gemessen wird. Dabei ist der Probenhalter vertikal orientiert.

³⁰Man spricht von GIXRD (Grazing-incidence X-ray diffraction).

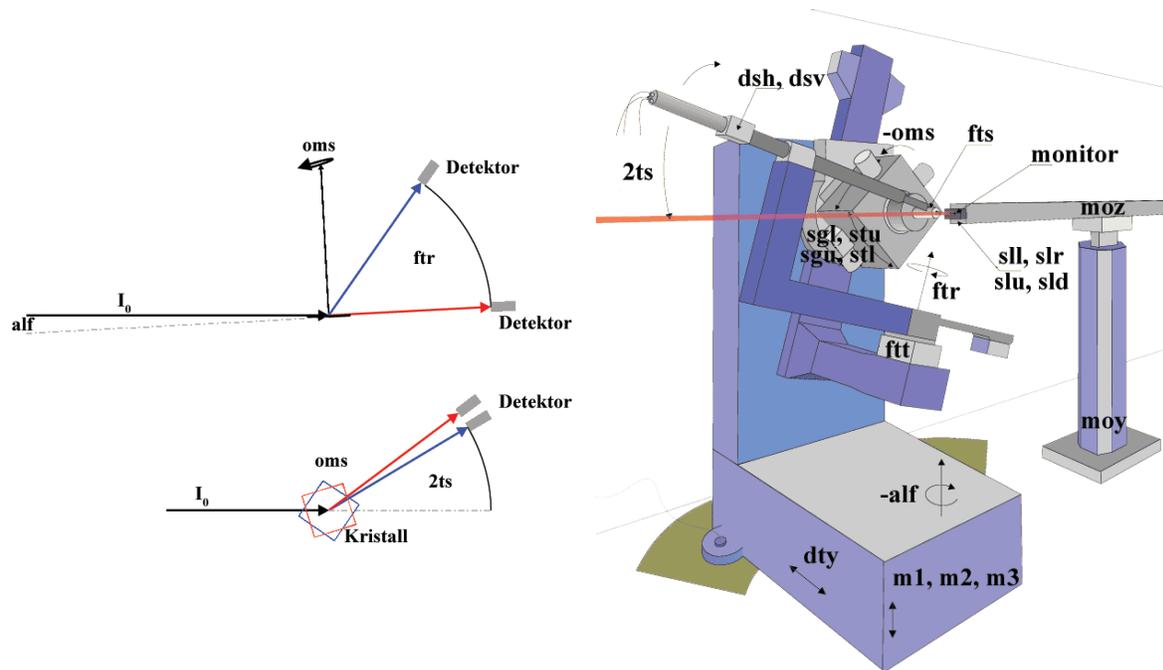


Abbildung 5.3: Links: Probengeometrie für das rechts gezeigte Diffraktometer, entnommen aus [11] und überarbeitet. Rechts: Diffraktometer der Beamline BW2 am Hasylab, entnommen aus [35] und überarbeitet.

Zu Beginn der Messerie wird üblicherweise der Einfallswinkel alf eingestellt und dann nicht mehr variiert. In dieser Geometrie ist es nicht möglich, den spekularen Beugungsverlauf aufzunehmen, da der dafür zu variierende Einfallswinkel alf nur um wenige Grad verändert werden kann. oms (ω) dreht den Probenhalter um die Oberflächennormale der Probe, ftr (flight tube rotation) dreht den Detektor in der Ebene von Oberflächennormale und einfallendem Strahl und $2ts$ dreht den Detektor in der Probenebene³¹ (Abbildung 5.3). Die Bedienung des Diffraktometers erfolgt dabei über das Programm *tascom* (**t**riple **a**xis **s**pectrometer **c**ommand), das ähnlich wie *online* ein automatisiertes Anfahren eines HKL-Tripels und das Messen der zugehörigen Beugungsintensität erlaubt. In Abbildung 5.4 ist die Konstruktion zweier Positionen im reziproken Raum exemplarisch dargestellt.

³¹Die Angabe der Drehebene bezieht sich auf den Fall, dass sich die übrigen Motoren in Nullstellung befinden.

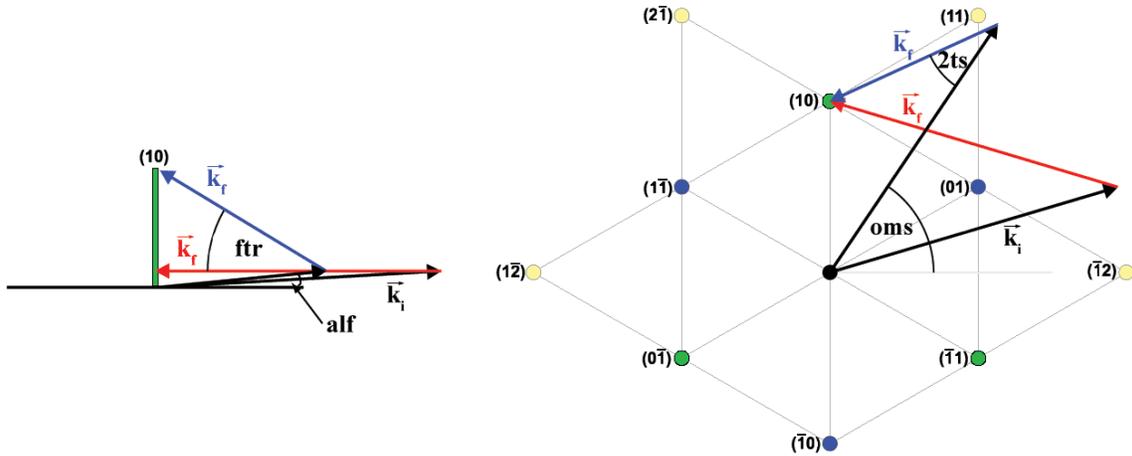


Abbildung 5.4: Konstruktion zweier Positionen im reziproken Raum unter Nutzung der Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f , entnommen aus [11] und überarbeitet. Die gezeigten reziproken Positionen entsprechen der links in Abbildung 5.3 gezeigten Proben- und Detektorgeometrie.

Weitere technische Details zum Aufbau der beiden Beamlines können der Webseite des Hasylabs entnommen werden [32], sind aber für die in Abschnitt 6 folgende Analyse der Messergebnisse nicht zwingend notwendig.

5.3 Korrekturfaktoren

Im Folgenden werden kurz die Korrekturen vorgestellt, die an den Messdaten durchgeführt wurden. Die genutzten Motorbezeichnungen entsprechen dabei den in Abbildung 5.3 gezeigten.

Üblicherweise misst man in einem Röntgenbeugungsexperiment die zeitlich und räumlich integrierte Intensität eines Reflexes und nicht die maximale Intensität. Dies hat den Vorteil, dass man die Strukturfaktoren prinzipiell genauer bestimmen kann, da die Einflüsse des Strahlprofils, der Divergenz des Strahles und eines nicht für alle Reflexe gleichen Messuntergrundes minimiert werden [10]. Damit die gemessenen Intensitäten proportional zu den Betragsquadraten der Strukturfaktoren sind, müssen zudem einige Korrekturfaktoren berücksichtigt werden. Diese Korrekturfaktoren werden allgemein von Schamper et al. für zwei Vierkreisdiffraktometer in [37] und für ein Sechskreis-Diffraktometer von Vlieg in [34] hergeleitet.

Am Hasylab-Messplatz BW2 kommt ein Vierkreis-Diffraktometer in der sogenannten z-axis Geometrie zum Einsatz, die ein Spezialfall der Sechskreis-Geometrie ist. In [35] sind bereits die nötigen Korrekturfaktoren für die am BW2 üblichen Winkelbezeichnungen angegeben und werden im Folgenden wiedergegeben. Dabei werden der Lorentzkorrekturfaktor, der rod interception-Korrekturfaktor, eine Polarisationskorrektur und eine Flächenkorrektur behandelt.

Der Lorentzkorrekturfaktor L korrigiert eine Änderung des Integrationsvolumens bei der Umrechnung vom Realraum zum reziproken Raum (Genaueres in [34]).

$$L = \frac{1}{\cos(\alpha f) \cos(ftr) \sin(2ts)} \quad (5.1)$$

Abbildung 5.5 zeigt einen Beugungsgitterstab und die zugehörige Probenoberfläche. Zusätzlich ist ein gebeugter Strahl eingezeichnet, dessen Ausfallswinkel ftr ist.

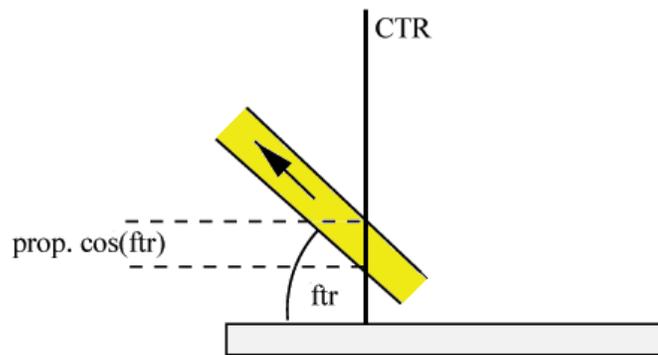


Abbildung 5.5: Darstellung der rod interception in einer Seitenansicht der Probe, entnommen aus [35] und überarbeitet.

Während bei kleinem Ausfallswinkel nur die Akzeptanz des Detektors für die detektierte Intensität entscheidend ist, führen größere Ausfallswinkel dazu, dass sich der effektiv detektierte Bereich proportional zu $\cos(ftr)$ verändert. Dies wird im rod interception-Korrekturfaktor berücksichtigt:

$$R = \cos(ftr) \quad (5.2)$$

Außerdem ist die Polarisation der Strahlung zu beachten. Beim Passieren des vertikal orientierten Magnetfeldes des Wigners am Messplatz BW2 werden die Positronen horizontal ausgelenkt, wobei die dabei emittierte Synchrotronstrahlung weitestgehend horizontal polarisiert ist. Die detektierte Intensität hängt vom Sinus des Winkels zwischen Polarisationsrichtung und Detektionsrichtung ab, da der Detektor in Detektionsrichtung polarisierte Komponenten nicht registriert. Die Detektorposition wird dabei durch den Einfallswinkel alf und die beiden Detektorwinkel $2ts$ und ftr bestimmt. Der Polarisationskorrekturfaktor ergibt sich zu:

$$P = 1 - (\sin(alf) \cos(2ts) \cos(ftr) + \cos(alf) \sin^2(ftr)) \quad (5.3)$$

Neben den genannten Einflüssen, hängt die detektierte Strahlungsintensität noch von der aktiven Probenfläche ab. Damit ist die Fläche, die vom einfallenden Strahl beleuchtet wird und für den Detektor sichtbar ist, gemeint (siehe Abbildung 5.6).

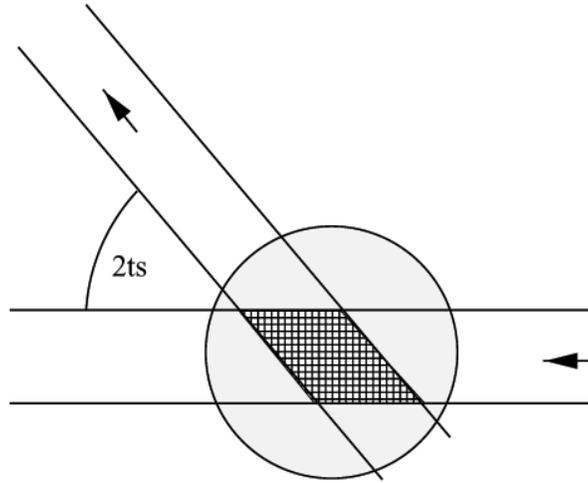


Abbildung 5.6: Darstellung der aktiven Probenoberfläche in einer Draufsicht auf die Probe, entnommen aus [35].

Neben den Monitor- und Detektorschlitzen hängt die Fläche des Parallelogramms vom Winkel $2ts$ ab (Drehung des Detektors in der Probenebene). Dies wird im Flächenkorrekturfaktor A berücksichtigt:

$$A = \frac{1}{\sin(2ts)} \quad (5.4)$$

Um nun die korrigierten Intensitäten $I_{HKL,korr}$ zu erhalten sind die gemessenen Intensitäten $I_{HKL,mess}$ wie folgt zu korrigieren:

$$I_{HKL,korr} = \frac{I_{HKL,mess}}{LRPA} \quad (5.5)$$

6 Simulations- und Messergebnisse

Um die Struktur von Systemen dünner Praseodymoxidschichten auf Silizium(111) besser verstehen zu können, wurden einige Praseodymoxid-Proben am Hasylab mittels Röntgenbeugung genauer analysiert. Die untersuchten Proben wurden am IHP³² hergestellt und bestehen aus einem Silizium(111)-Substrat, auf das eine dünne Praseodymoxidschicht bei 625°C aufgedampft wurde. Nach dem Aufdampfprozess liegt dabei, wie bereits aus der Literatur bekannt, zunächst hexagonales Pr₂O₃ vor [19]. Durch Tempern in Sauerstoff lässt sich dann eine Umwandlung in kubisches Pr₂O₃ und/oder PrO₂ herbeiführen. Was dabei genau entsteht, hängt von den Temperbedingungen ab und wird in diesem Abschnitt mit Hilfe des entwickelten Programms untersucht. Dabei werden die in Tabelle 6.3 genannten Proben näher betrachtet.

Probenbezeichnung	Schichtdicke der Pr-Oxidschicht[nm]	Tempertemperatur [°C]
A	5	300
B	5	700
C	10	300
D	10	700

Tabelle 6.3: Untersuchte Proben. Jede Probe besteht aus einem Silizium(111)-Wafer, der mit einer Praseodymoxidschicht bedampft wurde. Die Proben wurden für 30 min in O₂ getempert und weisen eine Fehlneigung zwischen Oberfläche und Kristallebene von etwa 0,4° auf.

Alle Proben wurden am 06.07.2006 hergestellt und zwischen dem 06.08.2006 und 16.08.2006 am Hasylab am BW2 (GIXRD) und am W1 (XRD) untersucht. Bei der Messdatenverarbeitung der BW2- und W1-Daten wurden Korrekturen nach Abschnitt 5.3 durchgeführt, wobei bei der Umrechnung darauf geachtet wurde, dass die Motorbezeichnungen am W1 ersetzt werden müssen, weil die Probe horizontal und nicht vertikal eingebaut ist.

Für die Auswertung mit dem Simulationsprogramm wurden größtenteils die Intensitätsverläufe entlang der (01L)-Stange und der (00L)-Stange betrachtet, da diese für alle Proben gemessen wurden. Die Detektorschlitze in Scanrichtung wurden eng (1 mm am BW2/1 mm am W1) gewählt, um eine gute Auflösung zu erreichen. Zusätzlich ist zu beachten, dass durch den Miscut der Proben die kristallografische L-Richtung und die CTRs³³ nicht exakt aufeinander liegen. Deswegen wurden die lateralen Schlitze weit geöffnet (10 mm am BW2/2 mm am W1), um die volle Intensität des CTR's zu messen. Die lateralen und vertikalen Monitor-Schlitze³⁴ wurden für die Messungen am BW2 zu 1 mm gewählt. Am W1 betrug die Schlitzbreite in Scanrichtung 0,2 mm und 4 mm in lateraler Richtung.

Würde man nun einfach entlang der vertikalen kristallografischen Achse scannen, so würde man zwar aufgrund der breiten Schlitze auch die Intensität der leicht gegen die Achse geneigten CTRs messen, allerdings können dadurch Asymmetrien neben den Bragg-Positionen auftreten [38]. Schon allein deswegen ist es sinnvoll, dass entlang der Rods gemessen wurde. Dabei ist zu beachten, dass eine sehr genaue Justierung des Rods nötig ist, da nach Munk-

³²Innovations for High Performance Microelectronics, früher Institut für Halbleiterphysik.

³³Die Crystal Truncation Rods stehen gerade senkrecht zur Oberfläche.

³⁴Dies sind die Schlitze direkt nach dem Absorberrad. Siehe dazu Abbildung 5.2.

holm et al. [38] bereits eine Fehlneigung von $0,1^\circ$ zu starken Asymmetrien führen kann. Dieses kann in der Simulation zu unrealistischen Rauigkeiten und Debye-Waller-Faktoren beitragen. Weiteres zur genauen Intensitätsbestimmung von CTRs kann in [39] nachgelesen werden.

Um eine systematische Modellerstellung zu ermöglichen ist es hilfreich zu wissen, bei welchen L-Werten die Bragg-Reflexe der in Frage kommenden Materialien etwa liegen. Daher ist in Abbildung 6.1 der simulierte Beugungsverlauf für die (00L)- und (01L)-Stange gezeigt. Bei der Erstellung wurden sehr hohe Rauigkeiten eingesetzt, um die Schichtdickenoszillationen zu unterdrücken (siehe Tabelle A.10 im Anhang). Außerdem wird im Folgenden ausschließlich B-orientiertes Praseodymoxid in den Simulationen verwendet, da dies mit den in diesem Abschnitt gezeigten Messergebnissen vereinbar ist.

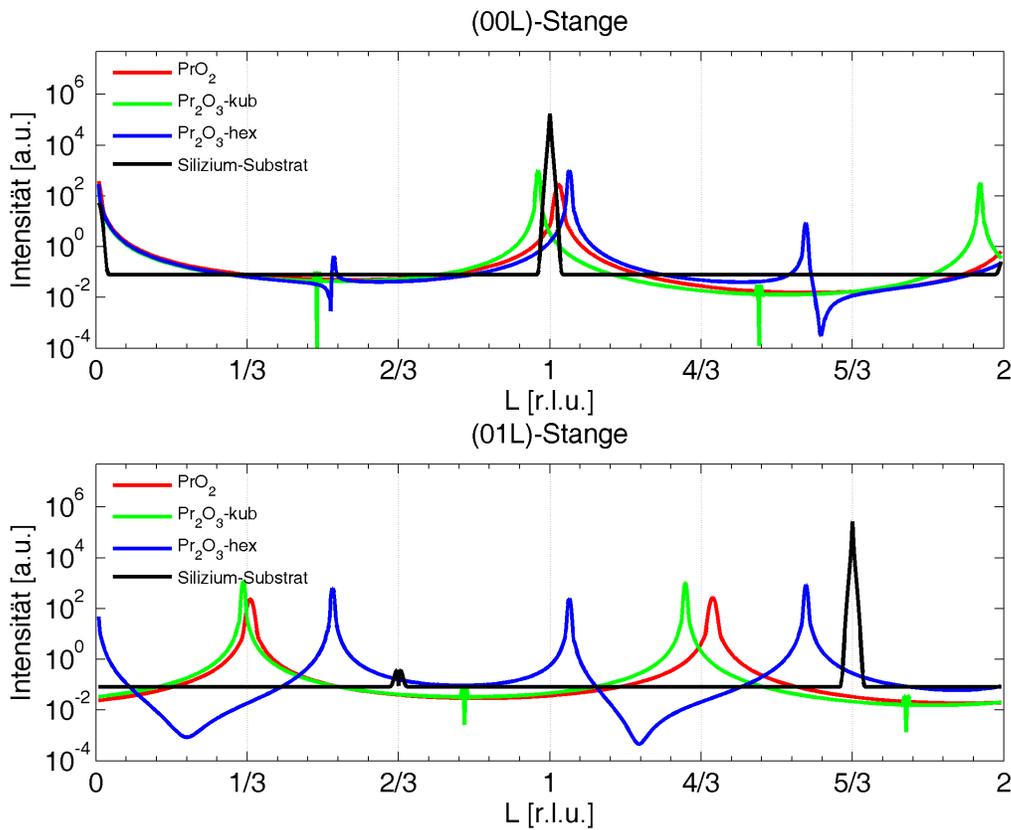


Abbildung 6.1: Simulierter Beugungsverlauf der untersuchten Materialien für hohe Rauigkeit. Oben ist die (00L)-Stange gezeigt, unten die (01L)-Stange.

Neben den Reflexpositionen lässt sich in obiger Abbildung auch erkennen, dass das kubische Pr_2O_3 auf der (00L)-Stange bei etwa halbzahligen L-Werten verbotene Reflexe hat. An diesen Positionen ist auch ein kleine Schwingung nach oben hin zu beobachten. Für kleinere Rauigkeiten ist derartiges Verhalten noch deutlicher ausgeprägt. Das Simulationsverhalten in diesem Bereich ist in den Messdaten allerdings so nicht zu beobachten, wobei der Grund hierfür nicht klar ist. Eine Optimierung des Bereiches um den verbotenen Reflex ist also grundsätzlich problematisch. Ein Ausweg, der im Folgenden genutzt wird, ist den Bereich aus den zu optimierenden Daten auszuschließen.

6.1 Probe A (5 nm, bei 300°C und 1 bar in O₂ getempert)

Betrachtet wird anfangs ein Schichtsystem aus einem Silizium-Substrat, auf das etwa 5 nm Praseodymoxid aufgedampft wurden. Anschließend wurde die Probe für 30 Minuten in O₂-Atmosphäre bei 300°C getempert. Nach der ersten Analyse der Messergebnisse wurde angenommen, dass das Adsorbat als PrO₂ vorlag. Abbildung 6.2 zeigt eine mit dem entwickelten Programm erstellte Anpassung an einen Ausschnitt der (01L)-Stange. Das der Anpassung zugrunde liegende Modell besteht dabei aus einem Siliziumsubstrat und einer Schicht aus 15 Lagen PrO₂.

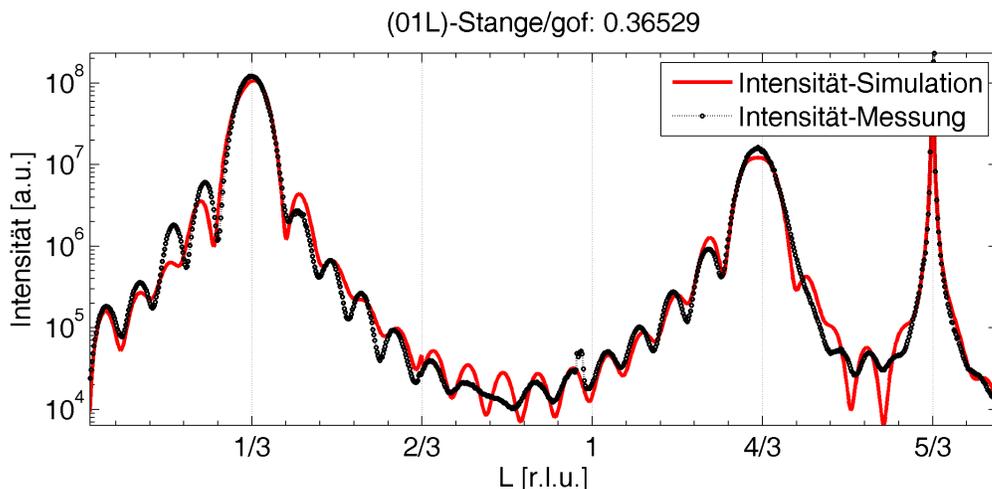


Abbildung 6.2: Ergebnis der Anpassung mit einem PrO₂-Modell (Tabelle A.11). Die Legende gilt für alle Abbildungen dieses Abschnitts und wird bei den übrigen Abbildungen aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Aus den Modellparametern bestimmen wir die vertikale Gitterkonstante zu $3,150 \pm 0,015 \text{ \AA}$. Die Schichtdicke der Adsorbatschicht ergibt sich zu $4,728 \pm 0,021 \text{ nm}$ ³⁵.

Die in Abbildung 6.2 gezeigte Anpassung gibt den Kurvenverlauf bis auf einige Ausnahmen schon gut wieder. Die Abweichungen in der Nähe des Siliziumbraggreflexes bei $L = \frac{5}{3}$ und die Störungen bei $L = \frac{2}{3}$ und $L = 0,8$ sind hingegen auffällig und werden auf den nächsten Seiten diskutiert.

Nach den Untersuchungen aus Abschnitt 4.1 kann die schlechte Anpassung in der Nähe von $L = \frac{5}{3}$ durch einen falschen Adsorptionsplatz und/oder einen falschen Grenzflächenabstand erklärt werden, da der Einfluss dieser Parameter nahe der Siliziumbraggreflexe aufgrund von Interferenzeffekten stark zum Tragen kommt. Diese Probleme greifen wir später noch einmal auf.

Die Störung bei $L = \frac{2}{3}$ lässt sich durch den verbotenen Siliziumreflex an dieser Stelle erklären. Bei einer Dämpfung $\epsilon = 0$ tritt diese Störung anfangs nicht auf. Wählt man jedoch eine realistische Dämpfung, so liefert das Siliziumsubstrat einen Beitrag zur Beugungsintensität, was zu dem in der Anpassung zu beobachtenden Verhalten führt (siehe Abbildung 6.3).

³⁵Die Fehlerangaben ergeben sich hier und im Folgenden aus einer Abweichung der *gof* der verantwortlichen Parameter um 10% (siehe Abschnitt 3.3).

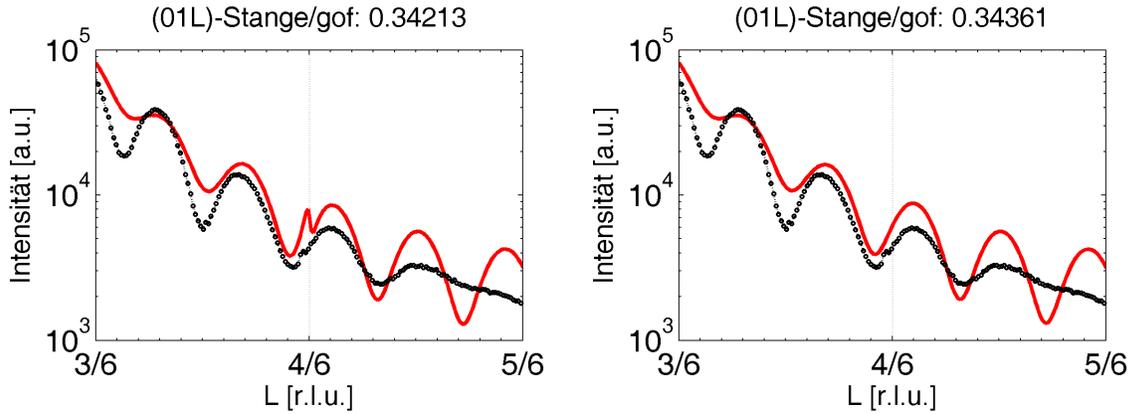


Abbildung 6.3: Einfluss des Dämpfungsfaktors ϵ auf den Beugungsverlauf (Links: $\epsilon = 0,01$ Rechts: $\epsilon = 0$).

Betrachtet man die Störung bei $L = 0,8$, so ist interessant, dass an dieser Stelle das kubische Pr_2O_3 einen verbotenen Reflex hat (siehe Abbildung 6.1). Daher wurden neben PrO_2 -Modellen auch Modelle mit kubischem Pr_2O_3 untersucht. Bei der Untersuchung wurde nur ein Teil der gemessenen Kurve in der Nähe des ersten Praseodymoxidbraggreflexes angepasst, weil es sich als problematisch herausstellte, alle Messdatenpunkte in die Optimierung einzu beziehen.

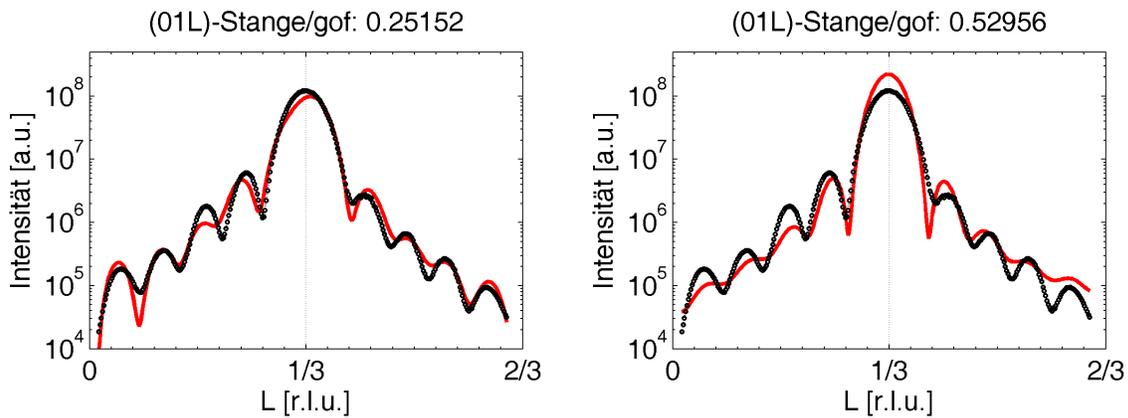


Abbildung 6.4: Optimierung der (01L)-Stange im Bereich um den Braggreflex bei $L = \frac{1}{3}$. Links ist das Ergebnis eines PrO_2 -Modells gezeigt (Tabelle A.12), rechts das Ergebnis für ein Modell aus kubischem Pr_2O_3 (Tabelle A.13).

Da die Anpassung in Abbildung 6.4 noch nicht zufriedenstellend war, wurde anschließend eine Mischung der beiden Materialien untersucht. In Abbildung 6.5 ist eine Anpassung für eine Mischung aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 gezeigt. Dabei sieht man auf der linken Abbildung das Simulationsergebnis für ein Modell aus einer Säule mit einem Siliziumsubstrat, 15 Lagen PrO_2 und 8 Lagen kubischem Pr_2O_3 ³⁶. Die rechte Abbildung zeigt das Ergebnis für zwei

³⁶Für das kubische Pr_2O_3 wurden weniger Lagen angesetzt, da die vertikale Gitterkonstante etwa dem doppelten der PrO_2 -Gitterkonstante entspricht.

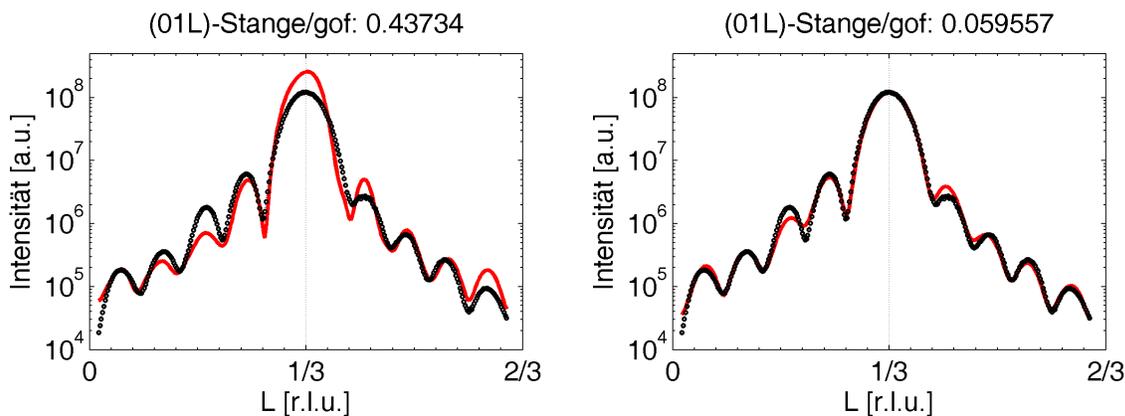


Abbildung 6.5: Optimierung der (01L)-Stange im Bereich um den Braggreflex bei $L = \frac{1}{3}$. Links ist das Ergebnis der Anpassung einer Mischung in einer Säule (Tabelle A.15) gezeigt und rechts das Ergebnis für eine Anpassung mit zwei Säulen (Tabelle A.14).

inkohärent überlagerte Säulen, wobei die erste Säule aus einem Silizium-Substrat und 15 Lagen PrO_2 besteht, die zweite Säule aus einem Silizium-Substrat und 8 Lagen kubischem Pr_2O_3 . Um mit dem Einsäulenmodell eine gute Anpassung zu erreichen, musste eine sehr große Lagenzahl angenommen werden. Das Modell würde zu einer Schichtdicke von $9,30 \pm 0,31$ nm führen. Weil aber nur eine 5 nm³⁷ dicke Schicht aufgedampft wurde, ist das Modell unrealistisch. Das Zwei-Säulenmodell hingegen liefert ein sehr gutes Anpassungsergebnis und ist auch von Seiten der aus der Präparationen bekannten Daten akzeptabel.

Zusätzlich wurden auch Modelle mit einer Mischung mit hexagonalen Pr_2O_3 getestet. Dies führte zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis, denn, wie in Abbildung 6.6 zu sehen ist, passen die Positionen der Praseodymoxidbraggreflexe nicht zu den Messdaten.

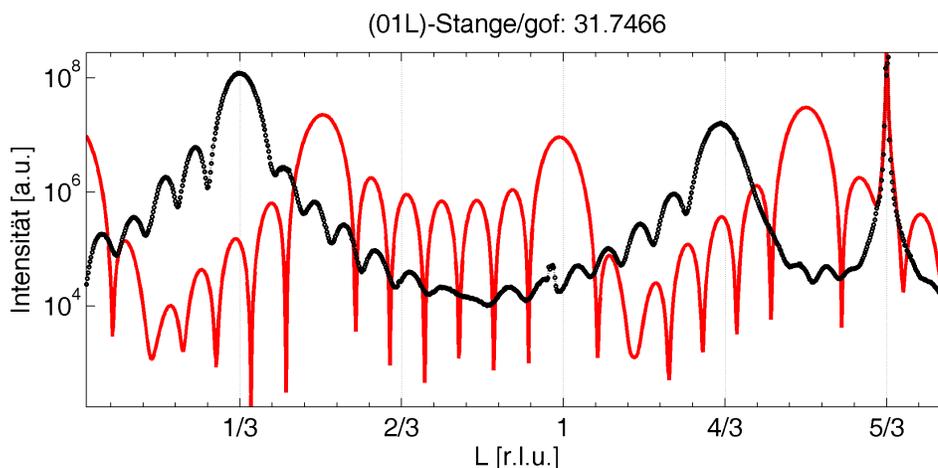


Abbildung 6.6: Simulation für ein nicht optimiertes Modell bestehend aus einem Silizium-Substrat und 7 Lagen hexagonalem Pr_2O_3 .

³⁷Diese Angabe kommt vom Hersteller (IHP) und erwies sich bei vergangenen Messungen als genau. Wir schätzen die Genauigkeit auf $\pm 0,5$ nm.

Neben der Zusammensetzung der Proben ist noch der Adsorptionsplatz der beteiligten Materialien ungeklärt. Dazu wurden Optimierungen für ein Gemisch aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 durchgeführt, wobei zunächst die Adsorptionsplätze T, H_3 und T_4 ³⁸ getestet wurden. Für diese Untersuchung wurde ein Bereich nahe des Silizium-Braggreflexes bei $L = \frac{5}{3}$ ausgewählt, da dort ein Einfluss des Adsorptionsplatzes zu erwarten ist (vergleiche Abschnitt 4.1.5).

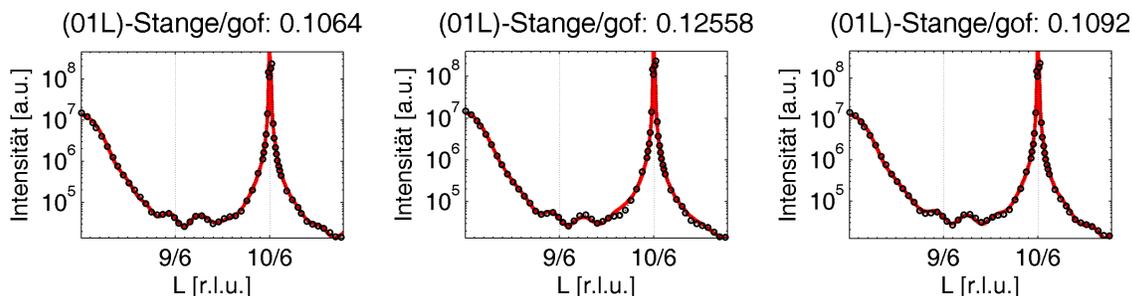


Abbildung 6.7: Ergebnis der Anpassung für eine Variation des Adsorptionsplatzes. Links: Beide Säulen mit H_3 -Platz (Tabelle A.16), Mitte: Beide Säulen mit T_4 -Platz (Tabelle A.17), Rechts: Beide Säulen mit T-Platz (Tabelle A.18).

Anhand von Abbildung 6.7 können wir leider nicht entscheiden, welcher Adsorptionsplatz zu wählen ist. Die beste *gof* wird hier durch den H_3 -Platz erreicht, allerdings liefern die beiden anderen gezeigten Möglichkeiten ebenfalls gute Ergebnisse. Daher wurde dieselbe Anpassungsprozedur für die (11L)-Stange wiederholt, um zu testen, ob sich anhand der Daten eine klare Aussage treffen lässt.

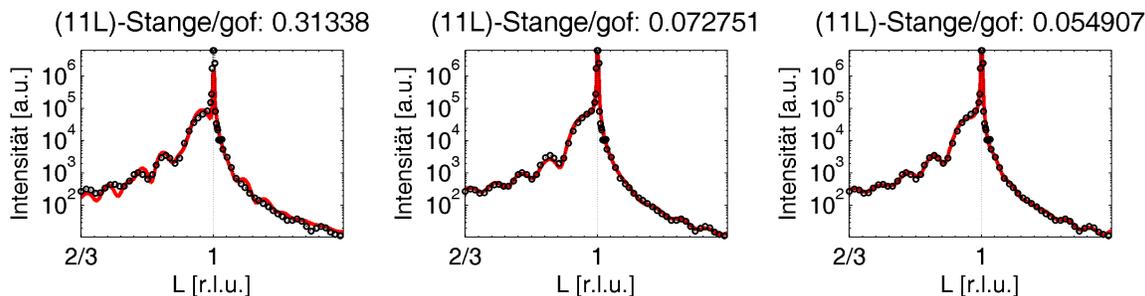


Abbildung 6.8: Ergebnis der Anpassung für eine Variation des Adsorptionsplatzes. Links: Beide Säulen mit H_3 -Platz (Tabelle A.19), Mitte: Beide Säulen mit T_4 -Platz (Tabelle A.20), Rechts: Beide Säulen mit T-Platz (Tabelle A.21).

Leider lässt sich auch unter Hinzunahme der Ergebnisse aus Abbildung 6.8 keine zuverlässige Aussage über den genauen Adsorptionsplatz machen. Weitere Untersuchungen, wie etwa die gemeinsame Optimierung von (01L)- und (11L)-Stange, führten ebenfalls zu keinem eindeutigen Ergebnis. Wir können daher die Frage des Adsorptionsplatzes, beziehungsweise ob es

³⁸Zur Bedeutung der Bezeichnungen siehe auch Abbildung 2.14.

sinnvoll ist von einem festem Absorptionsplatz³⁹ zu sprechen, nicht klären. Da wir im gegenwärtigen Programm aber einen Platz vorgeben müssen, wählen wir willkürlich den T-Platz. Dass die Simulationsergebnisse in Bereichen, in denen das Silizium(111)-Substrat und das Praseodymoxidadsorbat hohe Intensität haben, dadurch verfälscht werden können, nehmen wir in Kauf. Nach Abschnitt 4.1.5 ergibt sich auf der (01L)-Stange im Bereich um $L = \frac{1}{3}$ dadurch aber nur ein sehr kleiner Fehler, weswegen dieser Bereich für die Optimierung günstig ist. Neben der (01L)-Stange wurde im Rahmen der Strukturuntersuchung noch die (00L)-Stange näher betrachtet.

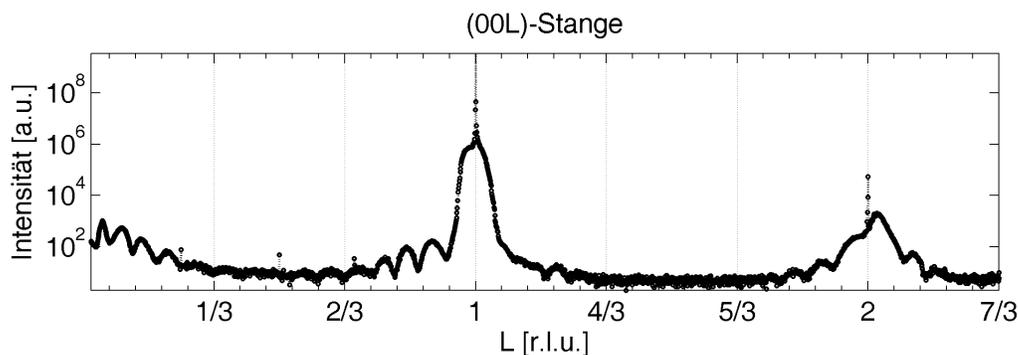


Abbildung 6.9: Messdaten der (00L)-Stange der Probe A.

In Abbildung 6.9 sind die zu Verfügung stehenden Messergebnisse dargestellt. Dabei fällt bei näherer Betrachtung auf, dass das Rauschen fern der Siliziumbraggreflexes sehr stark ausgeprägt ist. Deswegen beschränken wir unsere Optimierungsbemühungen auf die nähere Umgebung der Braggreflexe.

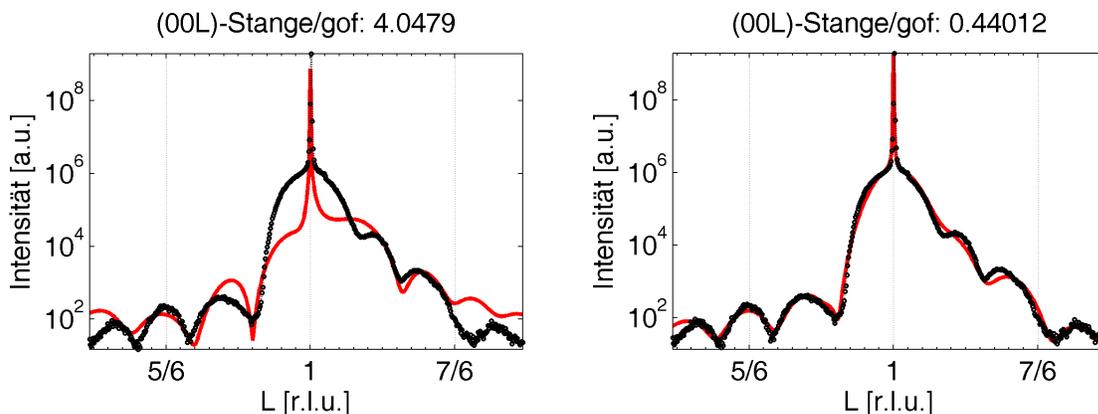


Abbildung 6.10: Optimierung der (00L)-Stange im Bereich um den Braggreflex bei $L = 1,0$. Links ist das Ergebnis für ein Ein-Säulenmodell (Tabelle A.22) mit PrO_2 gezeigt, rechts das Ergebnis einer inkohärenten Überlagerung zweier Säulen aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 (Tabelle A.23).

³⁹Aufgrund der, im Zusammenhang mit der Phasenumwandlung auftretenden, amorphen Zwischenschicht kann man anzweifeln, ob das Praseodymoxid einen festen Bezug zum Substrat hat.

Dabei wurde wiederum jeweils ein Modell aus einem Siliziumsubstrat mit 15 Lagen PrO_2 und ein Modell aus zwei inkohärent überlagerten Säulen verwendet. Die erste Säule des Zwei-Säulenmodells bestand aus einem Siliziumsubstrat und 16 Lagen PrO_2 und die zweite Säule aus einem Siliziumsubstrat und 8 Lagen kubischem Pr_2O_3 .

Der Bereich um den Siliziumbraggreflex bei $L = 2,0$ wurde ebenfalls mit den beiden oben genannten Modellen angepasst.

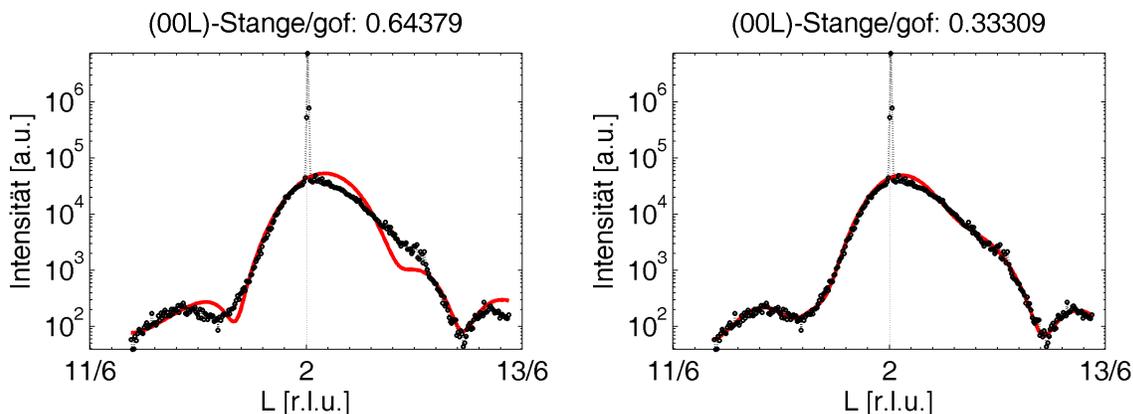


Abbildung 6.11: Optimierung der (00L)-Stange im Bereich um den Braggreflex bei $L = 2,0$. Links ist das Ergebnis für ein Ein-Säulenmodell (Tabelle A.24) mit PrO_2 gezeigt, rechts das Ergebnis einer inkohärenten Überlagerung zweier Säulen aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 (Tabelle A.25).

Auch die in Abbildung 6.11 gezeigte Anpassung unterstützt die Vermutung, dass ein Zwei-Säulenmodell die physikalische Realität modelliert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Probe durch ein Modell aus zwei inkohärent überlagerten Säulen gut beschrieben werden kann. Die erste Säule besteht dabei aus einem Silizium(111)-Substrat und einem Adsorbat aus 15 Lagen PrO_2 . Für die zweite Säule wurde ein Silizium(111)-Substrat mit 8 Lagen kubischem Pr_2O_3 gewählt. Aus der rechts in Abbildung 6.5 gezeigten Anpassung ergibt sich die vertikale Gitterkonstante der PrO_2 -Säule zu $3,079 \pm 0,021 \text{ \AA}$. Im Rahmen der Fehlergrenzen stimmt dies mit der Volumengitterkonstante von PrO_2 ($3,077 \text{ \AA}$) überein. Für die Säule mit kubischem Pr_2O_3 ermitteln wir eine vertikale Gitterkonstante von $6,311 \pm 0,023 \text{ \AA}$, was etwa um 2% von der Gitterkonstante des Volumensmaterials ($6,439 \text{ \AA}$) abweicht. Basierend auf den Füllfaktoren der Modelldaten ergibt sich, dass die Probe zu $34 \pm 8\%$ aus PrO_2 und zu $66 \pm 8\%$ aus kubischem Pr_2O_3 besteht.

6.2 Probe B (5 nm, bei 700°C und 1 bar in O₂ getempert)

Die Probe B hat ebenfalls eine Schichtdicke von 5 nm, wurde aber bei einer höheren Temperatur (700°C) für 30 Minuten in 1 bar O₂-Atmosphäre getempert. Im Folgenden sind nun ein Ein-Säulenmodell mit einem Silizium-Substrat und 11 Lagen PrO₂ und ein Modell aus zwei inkohärent überlagerten Säulen gezeigt. Die erste Säule besteht dabei aus einem Silizium-Substrat und 11 Lagen PrO₂. Die zweite Säule besteht aus einem Silizium-Substrat und 5 Lagen kubischem Pr₂O₃. Dass das Adsorbat aus weniger Lagen besteht als bei der Probe A lässt sich dadurch erklären, dass ein Teil des aufgetragenen Materials für die Bildung einer dickeren Zwischenschicht gebraucht wurde. Ein Lagenverlust an der Probenoberfläche aufgrund der höheren Tempertemperatur erscheint nach [40] unwahrscheinlich.

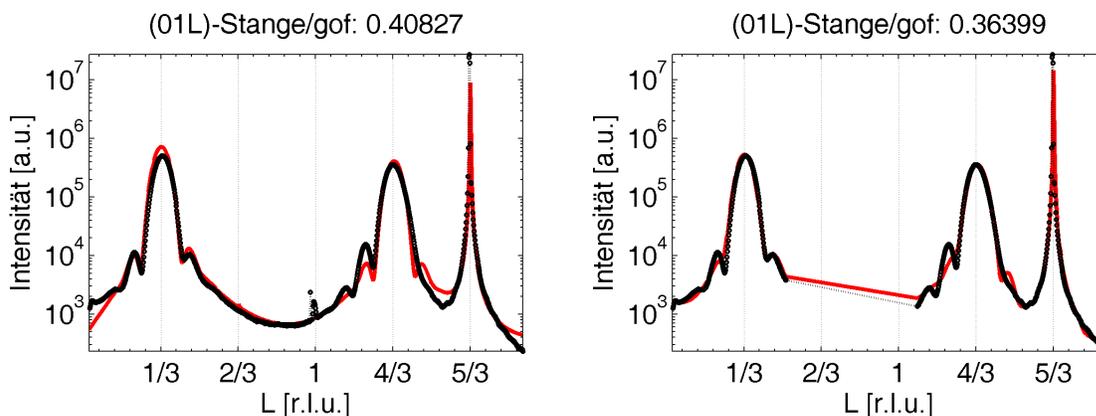


Abbildung 6.12: Optimierung der (01L)-Stange. Links ist das Ergebnis für ein PrO₂-Modell gezeigt (Tabelle A.26), rechts das Ergebnis für eine Mischung aus PrO₂ und kubischem Pr₂O₃ (Tabelle A.27).

Bei genauerer Betrachtung der Messdaten fällt auf, dass die Schichtdickenoszillationen des Adsorbates stark abgenommen haben. In den optimierten Modellen schlägt sich dies in hoher Rauigkeit nieder. Kritisch betrachtet geben die beiden gezeigten Anpassungen das Verhalten an einigen Stellen nur schlecht wieder und liegen von der *gof* auch sehr nah beieinander. Das Zwei-Säulenmodell schneidet zwar leicht besser ab, hat aber dafür auch mehr Parameter zur Verfügung. Insgesamt erscheint dadurch eine Entscheidung für eines der Modelle auf Basis der analysierten Messdaten schwer.

Neben der (01L)-Stange wurde in einem zweiten Schritt noch die (00L)-Stange analysiert. Bedauerlicherweise konnte für die (00L)-Stange kein Modell gefunden werden, das den Intensitätsverlauf befriedigend wiedergibt. In Abbildung 6.13 sind zwei Optimierungsversuche gezeigt. Links ist ein Ein-Säulenmodell aus einem Silizium-Substrat und 11 Lagen PrO₂, rechts wiederum ein Zwei-Säulenmodell. Die erste Säule besteht dabei aus einem Silizium-Substrat und 11 Lagen PrO₂, die zweite Säule aus einem Siliziumsubstrat und 5 Lagen des kubischen Pr₂O₃. Ein Grund für die schlechte Anpassung könnte hier möglicherweise ein falscher Grenzflächenabstand sein. Anhand der auftretenden Mehrfachoszillation ist zu vermuten, dass dieser größer als bei Probe A ist⁴⁰.

⁴⁰Zum Einfluss großer Grenzflächenabstände siehe auch Abschnitt 4.1.4

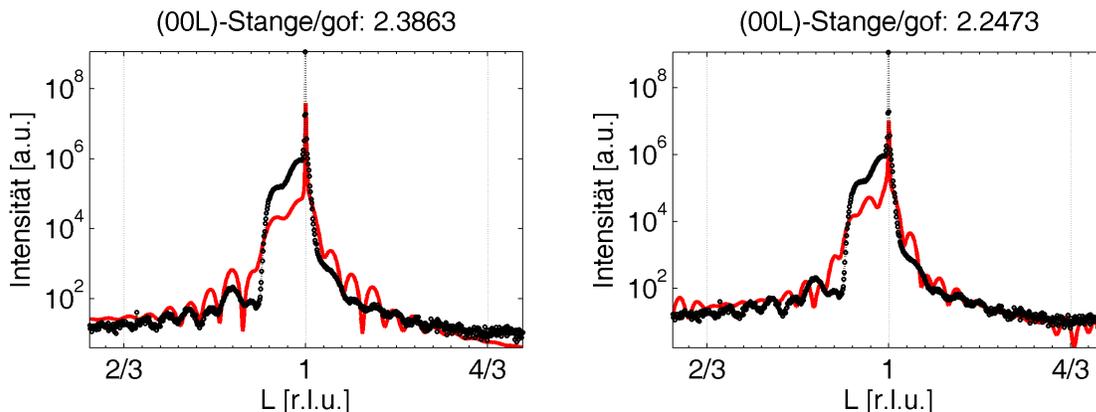


Abbildung 6.13: Optimierung der (00L)-Stange im Bereich um den Braggreflex bei $L = 1,0$. Links ist das Ergebnis für ein Ein-Säulenmodell (Tabelle A.28) aus PrO_2 gezeigt, rechts das Ergebnis einer inkohärenten Überlagerung zweier Säulen aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 (Tabelle A.29).

Anhand der Abbildung 6.14 lässt sich erkennen, was ein Grund für Schwierigkeiten bei der Optimierung ist, falls ein größerer Bereich an Grenzflächenabständen denkbar ist.

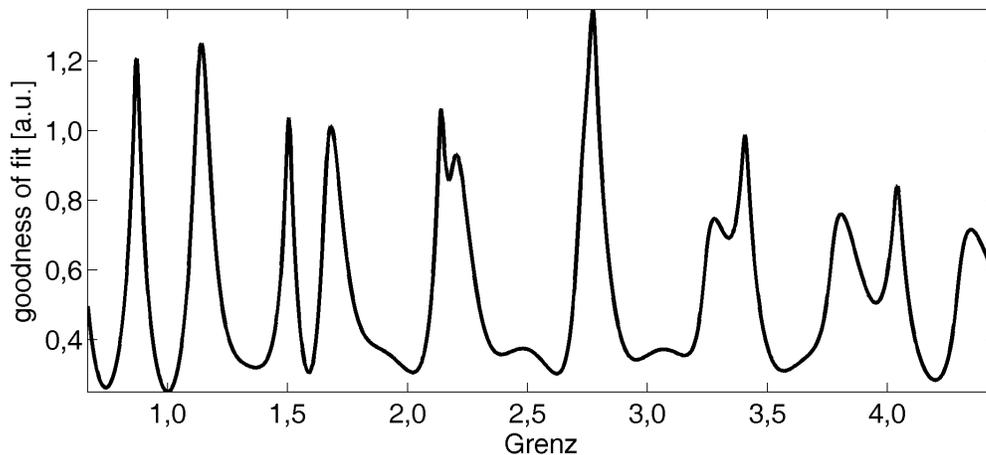


Abbildung 6.14: Goodness of fit in Abhängigkeit vom Streckfaktor des Grenzflächenabstandes (*Grenz*) zwischen einem Siliziumsubstrat und Adsorbat.

Man sieht, dass die *gof*-Funktion in Abhängigkeit von dem Grenzflächenabstandstreckfaktor sehr viele lokale Minima besitzt. Anhand der Abbildung 6.14 könnte man nun denken, dass man einfach das Minimum mit der niedrigsten *gof* auswählen kann. Dies ist allerdings problematisch, da die *gof* jeweils von mehreren Parametern abhängt. In der gezeigten Abbildung ist der gesamte Parametersatz gerade für $Grenz = 1,0$ optimiert. Wählt man nun einen anderen Wert für *Grenz* und optimiert wiederum den gesamten Parametersatz, so erhält man möglicherweise eine bessere *gof*. Im Rahmen der Modellfindung wurde für verschiedene Startwerte von *Grenz* (und entsprechend engen Grenzen) der gesamte Parametersatz optimiert.

Leider konnte auch hier keine bessere Lösung gefunden werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ermittlung eines vertrauenswürdigen Modells anhand der vorliegenden Messdaten problematisch ist. Die Messdaten der (01L)-Stange zeigen zu wenige Schichtdickenoszillationen und lassen dadurch keine zuverlässige Bestimmung des Grenzflächenabstandes zu. Anhand der Messdaten der (00L)-Stange lässt sich zwar ein deutlich größerer Grenzflächenabstand als bei der Probe aus Abschnitt 6.1 vermuten⁴¹, eine gute Anpassung an die experimentellen Daten konnte aber nicht gefunden werden. Für die (01L)-Stange erhalten wir für das PrO_2 -Modell eine vertikale Gitterkonstante von $3,123 \pm 0,019 \text{ \AA}$. Das entspricht etwa einer Abweichung von 1,5% von der Volumengitterkonstante ($3,077 \text{ \AA}$). Nach dem Zwei-Säulenmodell berechnen wir für PrO_2 eine vertikale Gitterkonstante von $3,089 \pm 0,027 \text{ \AA}$ (entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der Volumengitterkonstante) und für das kubische Pr_2O_3 $6,30 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ($\sim 2\%$ Abweichung zur Volumengitterkonstante von $6,44 \text{ \AA}$). Auf Basis der Füllfaktoren ergibt sich eine Mischung bestehend aus $41 \pm 15\%$ PrO_2 und $59 \pm 15\%$ kubischem Pr_2O_3 .

⁴¹Nach dem links in Abbildung 6.13 gezeigten Modell ergibt sich ein Grenzflächenabstand von etwa 5 nm.

6.3 Probe C (10 nm, bei 300°C und 1 bar in O₂ getempert)

Im Folgenden werden die Mess- und Simulationsergebnisse zu Probe C diskutiert. Die Probe besteht aus einem Silizium(111)-Substrat, auf das eine 10 nm dicke Praseodymoxidschicht aufgedampft wurde. Anschließend wurde die Probe für 30 Minuten in O₂-Atmosphäre bei 300°C getempert.

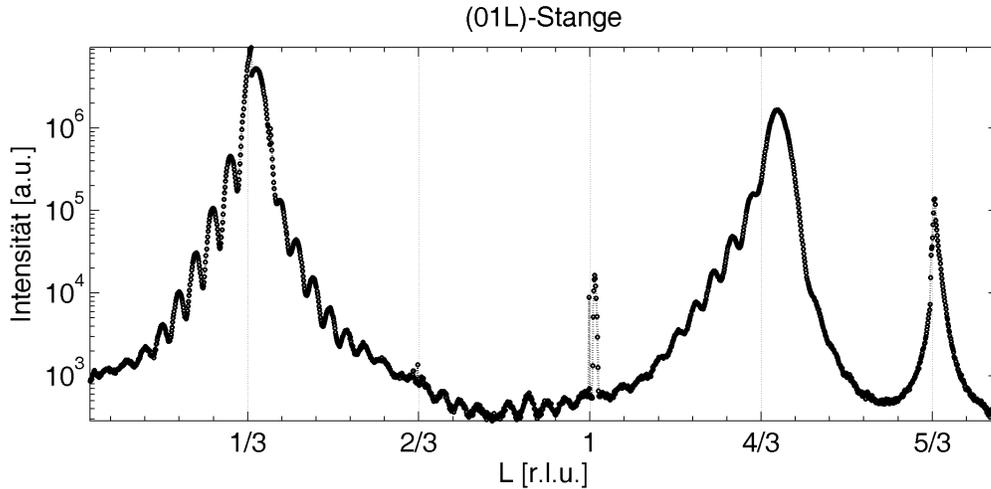


Abbildung 6.15: Messdaten der (01L)-Stange der Probe C.

Betrachten wir Abbildung 6.15, so stellen wir einen im Vergleich zu anderen Messungen zu niedrigen Siliziumbraggreflex bei $L = \frac{5}{3}$ fest. Dies lässt sich dadurch erklären, dass am Braggreflex vorbei gemessen wurde. Die Praseodymbraggpeaks betrifft dies aufgrund der höheren Breite weniger stark. Wir werten den Messdatensatz trotzdem unter Vorbehalt aus, weil die Messzeit an einem Synchrotron leider begrenzt ist.

Außerdem bemerken wir im Bereich um $L = \frac{1}{3}$ einen Intensitätseinbruch, der sich durch fehlerhaftes Umschalten des Absorbers erklären lässt. Dies korrigieren wir, indem wir die Intensität im fraglichen Bereich mit einem geeigneten Faktor multiplizieren. In Abbildung 6.16 ist ein erster Anpassungsversuch mit einem Modell aus einem Silizium(111)-Substrat und PrO₂-Adsorbat zu sehen.

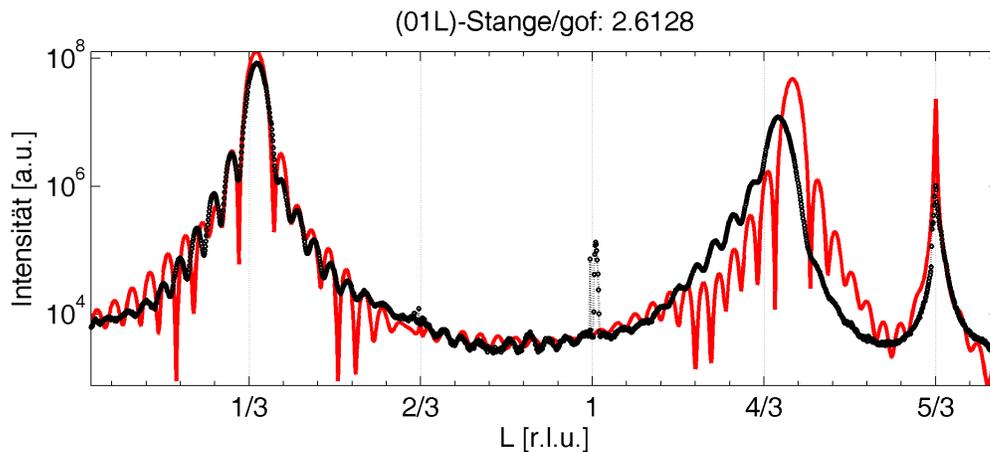


Abbildung 6.16: Anpassung an die Messdaten der (01L)-Stange der Probe C mit einem PrO_2 -Modell (Tabelle A.30).

Bei dem Optimierungsversuch fiel auf, dass die beiden Praseodymoxidbraggreflexe eine deutlich unterschiedliche Gitterfehlpassung⁴² zum Siliziumgitter haben. Dieses sollte bei korrekter Justage nicht vorkommen und wurde so korrigiert, dass eine gleiche Gitterfehlpassung erreicht wurde und der Siliziumbraggreflex immer noch bei $L = \frac{5}{3}$ lag.

Nach diesen notwendigen Korrekturen wurde ein Ein-Säulenmodell mit einem Silizium(111)-Substrat und einer Adsorbatschicht aus 31 Lagen PrO_2 und ein Zwei-Säulenmodell getestet. Die erste Säule bestand aus Silizium(111)-Substrat und 31 Lagen PrO_2 , die zweite Säule aus einem Silizium(111)-Substrat und 15 Lagen kubischem Pr_2O_3 .

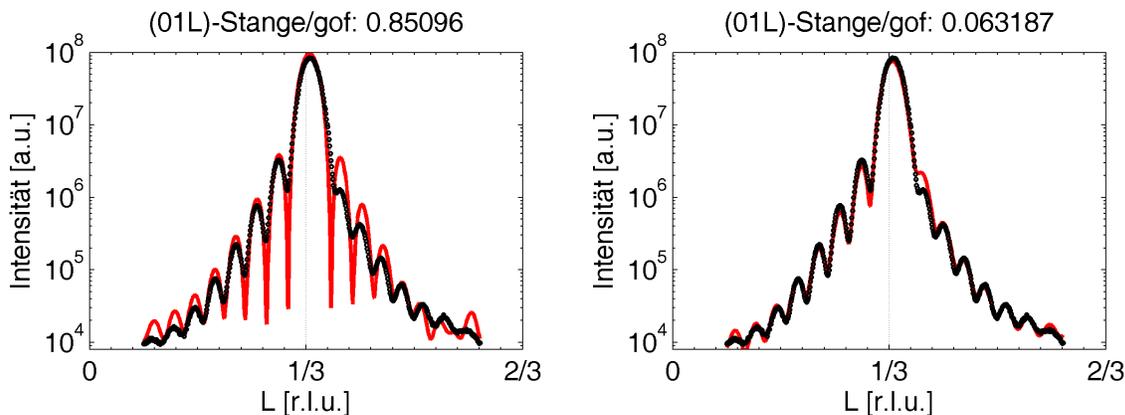


Abbildung 6.17: Optimierung der (01L)-Stange im Bereich um den Braggreflex bei $L = \frac{1}{3}$. Links ist das Ergebnis für ein Ein-Säulenmodell (Tabelle A.31) mit PrO_2 gezeigt, rechts das Ergebnis einer inkohärenten Überlagerung zweier Säulen aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 (Tabelle A.32).

In Abbildung 6.17 ist zu erkennen, dass das Zwei-Säulenmodell eine wesentlich bessere Anpassung als das Ein-Säulenmodell liefert. Weiterhin wurden die Messdaten der (00L)-Stange

⁴²Die Fehlanpassung bei $L = \frac{1}{3}$ beträgt etwa 4,7%, bei $L = \frac{4}{3}$ beträgt die Fehlanpassung etwa 2,1%.

analysiert. Anhand von Abbildung 6.18 ist zu erkennen, dass der Bereich zwischen den Siliziumbraggreflexen wiederum stark verrauscht ist, da der Integrationszeitraum zu gering gewählt wurde. Daher wurde der weniger stark verrauschte Bereich um die Braggreflexe für die Optimierung gewählt.

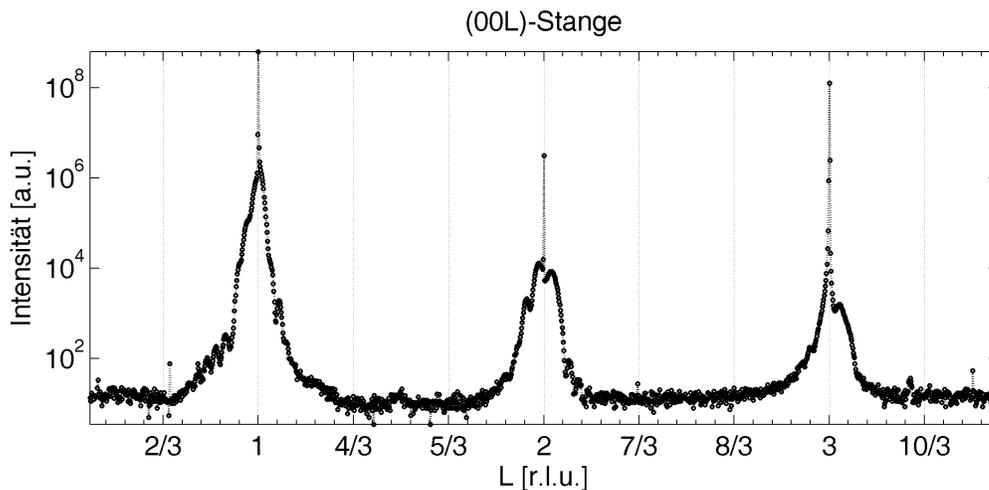


Abbildung 6.18: Messdaten der (00L)-Stange der Probe C.

In Abbildung 6.19 ist links das Ergebnis für ein Modell aus einem Siliziumsubstrat und 31 Lagen PrO_2 dargestellt. Rechts ist das Ergebnis für ein Zwei-Säulenmodell dargestellt, wobei die erste Säule aus einem Siliziumsubstrat und 31 Lagen PrO_2 besteht. Die zweite Säule besteht aus einem Siliziumsubstrat und 15 Lagen kubischem Pr_2O_3 . Der Kurvenverlauf wird zwar in einigen Bereichen nur schlecht wiedergegeben, der Verlauf spricht aber auch eher für das Zwei-Säulenmodell.

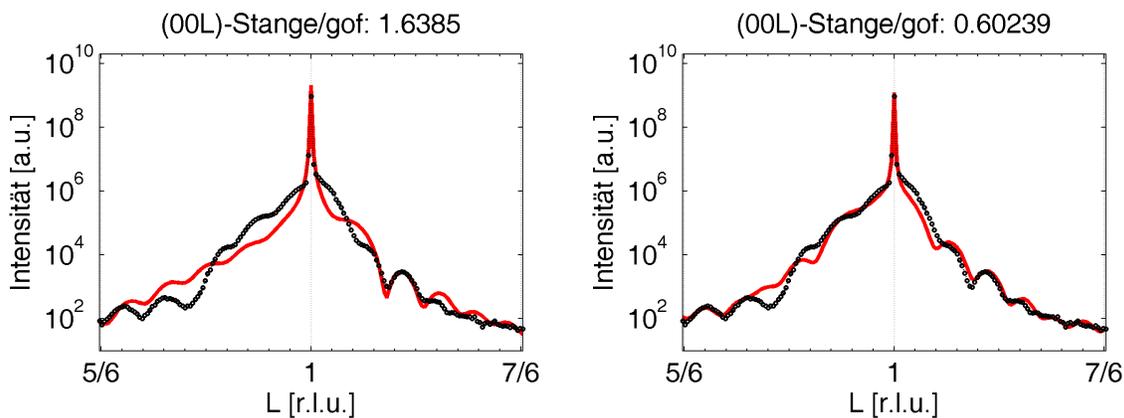


Abbildung 6.19: Optimierung der (00L)-Stange im Bereich um den Braggreflex bei $L = 1, 0$. Links ist das Ergebnis für ein Ein-Säulenmodell mit PrO_2 (Tabelle A.33) dargestellt und rechts das Ergebnis für eine Mischung aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 (Tabelle A.34).

Neben der Auswertung der Scans entlang der CTRs betrachten wir nun für diese Probe ex-

emplarisch einen Radialscan um (111). Diesen können wir zwar nicht mit dem entwickelten Programm analysieren, dafür können wir aus dem Scan aber abschätzen, inwiefern die Annahme von pseudomorphem Wachstum sinnvoll ist. Abbildung 6.20 zeigt eine Anpassung mit einer Gaußfunktion und zwei Lorentzfunktionen. Der physikalische Hintergrund für die Gaußfunktion ist der Siliziumreflex. Zusätzlich wurden zwei Lorentzfunktionen gewählt, da zwei verschiedene Praseodymoxid-Phasen erwartet wurden.

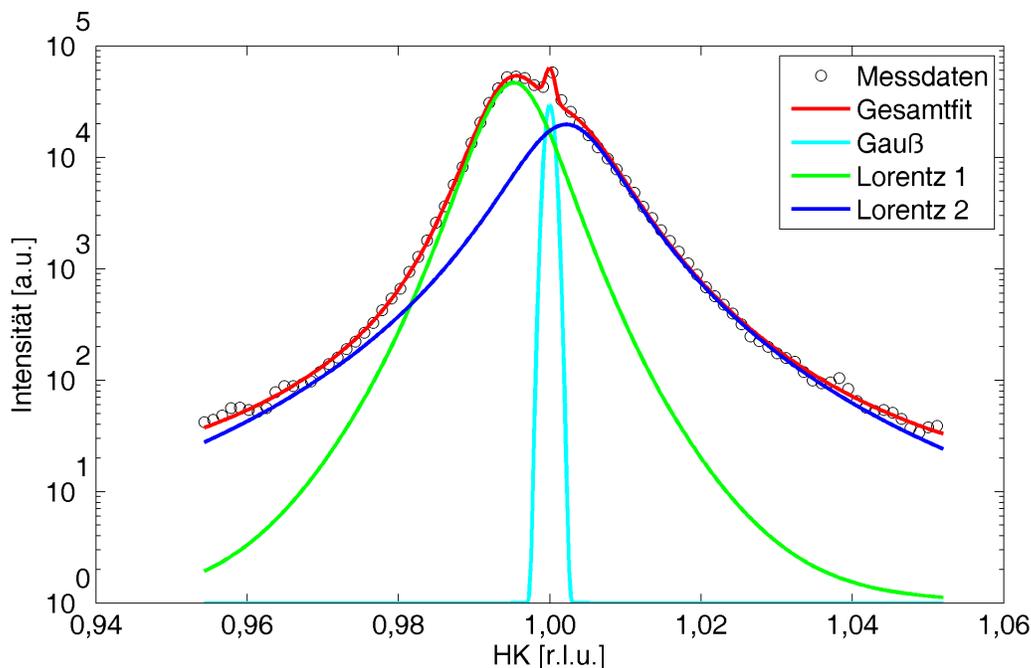


Abbildung 6.20: Anpassung an einen Radialscan um die Position (111). Die Gaußfunktion repräsentiert den Siliziumreflex und die beiden Lorentzfunktionen zwei Praseodymoxide mit unterschiedlichen Gitterkonstanten.

Betrachten wir die Anpassung, so stellen wir fest, dass die Praseodymoxide nicht völlig pseudomorph wachsen, sondern die lateralen Gitterkonstanten leicht von der des Siliziums abweichen. Dies stimmt nicht mit der bisherigen Annahme überein, dass die Praseodymoxide pseudomorph wachsen. Streng genommen müsste man nun für jede Probe Radialscans analysieren und die lateralen Gitterkonstanten im Programm entsprechend anpassen. Dies ist jedoch im begrenzten Zeitrahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Schließlich lässt sich sagen, dass das Modell aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 , dessen Simulationsverlauf rechts in Abbildung 6.17 gezeigt ist, den gemessenen Beugungsverlauf am besten wiedergibt. Das Zwei-Säulenmodell liefert eine vertikale Gitterkonstante von $2,983 \pm 0,012 \text{ \AA}$ für PrO_2 und $6,208 \pm 0,014 \text{ \AA}$ für das kubische Pr_2O_3 . Basierend auf den Füllfaktoren θ besteht das Modell zu $31 \pm 4\%$ aus PrO_2 und zu $69 \pm 4\%$ aus kubischem Pr_2O_3 . Die Ergebnisse sind unter dem Vorbehalt der eingangs gemachten Korrekturen zu interpretieren.

6.4 Probe D (10 nm, bei 700°C und 1 bar in O₂ getempert)

Die Probe D wurde mit 10 nm Praseodymoxid bedampft und anschließend bei 700°C für 30 Minuten in 1 bar O₂-Atmosphäre getempert.

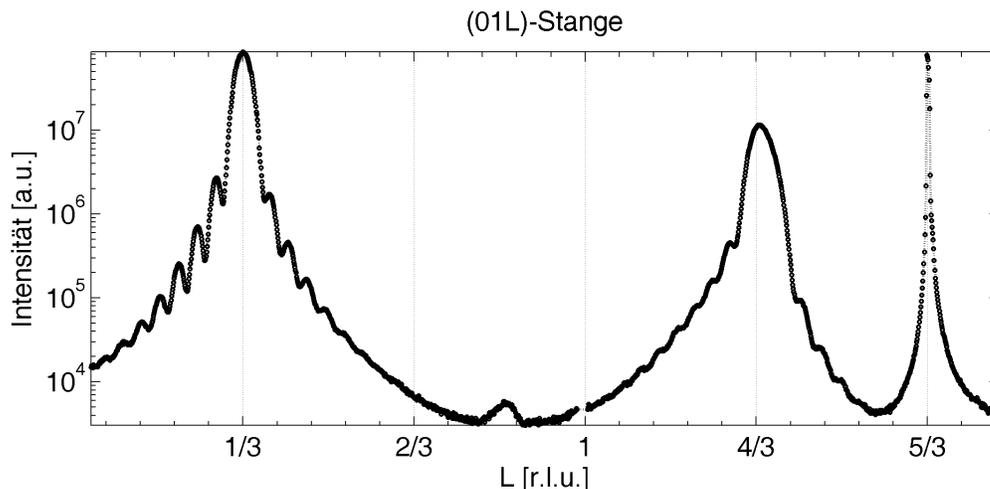


Abbildung 6.21: Messdaten der (01L)-Stange der Probe D.

Auffällig an den Messdaten der (01L)-Stange in Abbildung 6.21 ist vor allem der Überstrukturreflex, der etwa bei $L = 0,85$ liegt. Interessanterweise ist dies bisher die einzige Probe, bei der dieser Reflex beobachtet werden konnte. Die Position des Reflexes passt dabei gut zum kubischem Pr₂O₃, das an dieser Stelle einen symmetrieverbotenen Reflex aufweist. Die Vermutung besteht zunächst darin, dass die verantwortliche Symmetrie in der realen Probe gebrochen ist. Die Abweichung zum Modell könnte zum Beispiel dadurch erklärt werden, dass die Elektronenhüllen in der realen Probe nicht kugelsymmetrisch sind. Dies erklärt allerdings nicht, warum dieser Reflex bei den anderen Proben nicht zu beobachten ist.

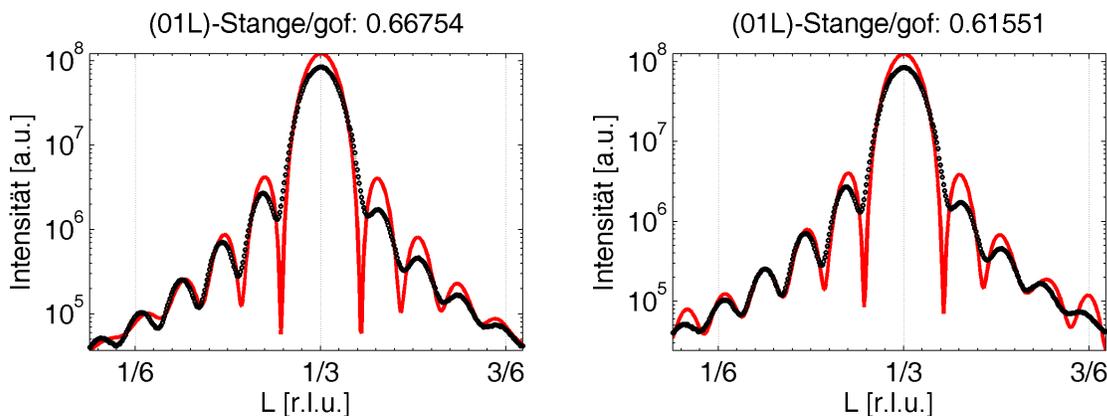


Abbildung 6.22: Optimierung der (01L)-Stange im Bereich um den Braggreflex bei $L = \frac{1}{3}$. Links ist das Ergebnis einer Anpassung für ein PrO₂-Modell gezeigt, (Tabelle A.35), rechts das Ergebnis einer Anpassung mit einem Pr₂O₃-Modell (Tabelle A.36).

Anhand von Abbildung 6.22 erkennen wir, dass sich das Beugungsbild weder durch ein Modell aus 28 Lagen PrO_2 , noch durch ein Modell aus 14 Lagen kubischem Pr_2O_3 gut beschreiben lässt. Daher wurde wiederum ein Modell aus zwei inkohärent überlagerten Säulen betrachtet. Da bei dieser Probe eigentlich symmetrieverbotene Überstrukturreflexe zu beobachten sind, wurde sowohl eine Mischung aus PrO_2 und dem bisher verwendeten kubischem Pr_2O_3 verwendet, als auch ein Modell mit PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 mit einer lateral nur halb so großen Einheitszelle⁴³. Letzteres ist damit zu begründen, dass bei dieser Zelle die Überstrukturreflexe auch in der Simulation zu sehen sind.

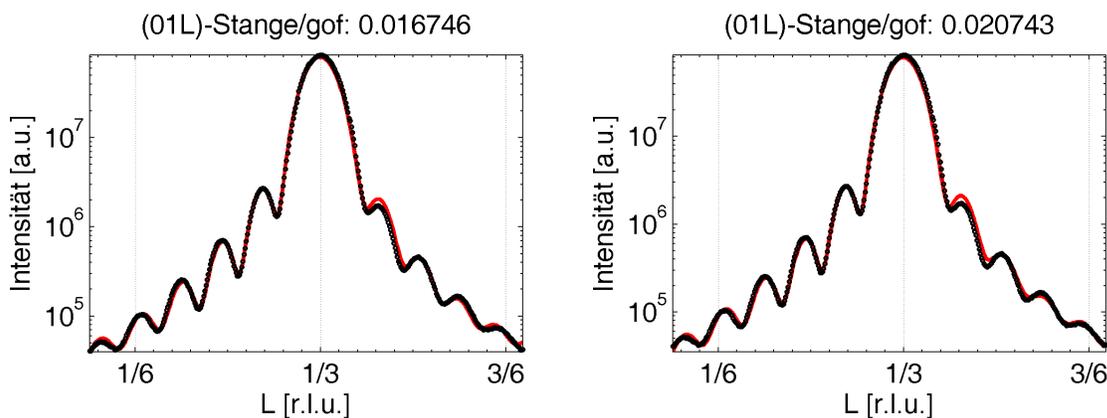


Abbildung 6.23: Optimierung der (01L)-Stange im Bereich um den Braggreflex bei $L = \frac{1}{3}$ mit einer Mischung aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 . Links ist das Ergebnis für eine lateral halb so große Einheitszelle dargestellt (Tabelle A.37), rechts das Ergebnis für die nach der Literatur zu erwartende Zelle^[19] (Tabelle A.38).

Wie in Abbildung 6.23 zu sehen ist, zeigen beide Modelle eine sehr gute Anpassung in dem gezeigten Bereich. Betrachtet man einen größeren Bereich (siehe Abbildung 6.24) der gemessenen (01L)-Stange, so liefern die beiden Modelle auch weiterhin einen vergleichbar gute Anpassung an die Messdaten. Dabei treten bei dem Modell mit dem nach der Literatur zu erwartenden kubischem Pr_2O_3 Abweichungen zu dem gemessenen Intensitätsverlauf im Bereich des Überstrukturreflexes auf. Im anderen Modell wird dieser Bereich hingegen besser wiedergegeben. Der genaue Aufbau kann auf der Basis der analysierten Messdaten nicht endgültig geklärt werden. Wir gehen vorerst davon aus, dass der in der Literatur angegebene Aufbau der Einheitszelle grundsätzlich korrekt ist und die Überstrukturreflexe dadurch zustande kommen, dass die Symmetrie in dem Schichtaufbau nur leicht verletzt wird.

⁴³Dies entspricht der in Abbildung 2.12 gezeigten schwarzen Zelle.

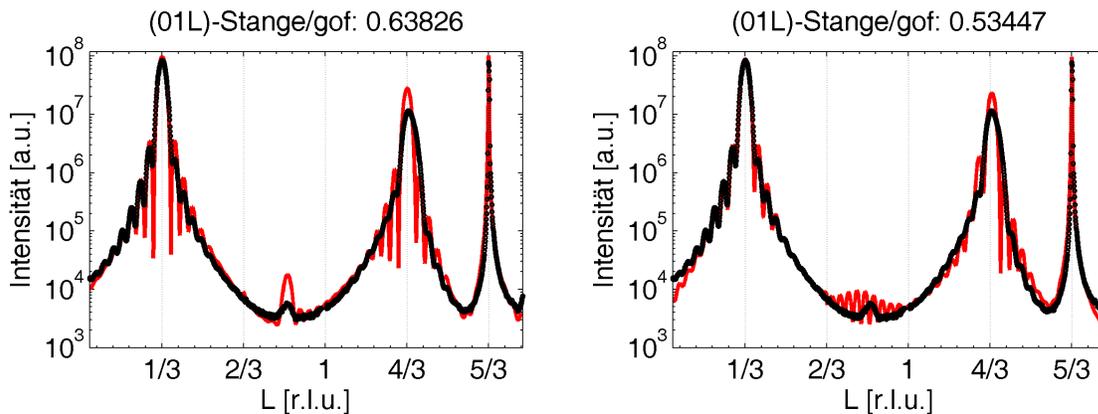


Abbildung 6.24: Optimierung der (01L)-Stange für eine Mischung aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 . Links ist das Ergebnis für kubisches Pr_2O_3 mit einer lateral halb so großen Einheitszelle dargestellt (Tabelle A.39), rechts das Ergebnis für die nach der Literatur zu erwartende Zelle (Tabelle A.40).

Neben der (01L)-Stange wurden noch die Messdaten der (00L)-Stange analysiert. Auch auf

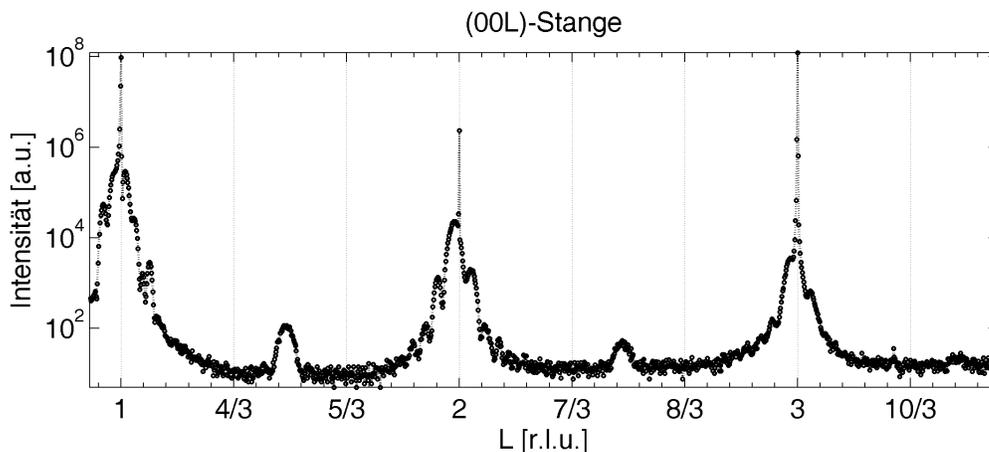


Abbildung 6.25: Messdaten der (00L)-Stange der Probe D.

den in Abbildung 6.25 dargestellten Messdaten der (00L)-Stange stellen wir die auf der (01L)-Stange beobachteten Überstrukturreflexe fest. Für die Optimierung wurde wiederum ein Bereich um die Braggreflexe ausgewählt. Wir entscheiden uns hier für den Bereich um $L = 2,0$, da sich eine Anpassung im Bereich um $L = 1,0$ aufgrund der Mehrfachoszillationen als problematisch herausstellte. Da der verbotene Siliziumreflex im Simulationsmodell nicht auftritt, ist dies nur sinnvoll, falls Interferenzeffekte zwischen dem in der realen Probe auftretenden Siliziumreflex und dem Praseodymoxid zu vernachlässigen sind. In Abbildung 6.26 ist ein Ein-Säulenmodell und ein Zwei-Säulenmodell gezeigt. Die Mischung der beiden Materialien gibt auch hier den Beugungsverlauf besser wieder.

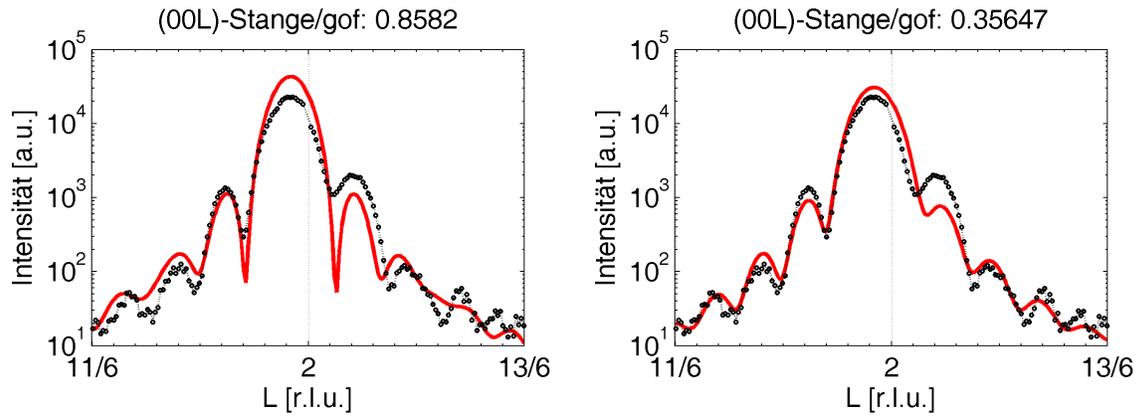


Abbildung 6.26: Optimierung der (00L)-Stange im Bereich des Braggreflexes bei $L = 2,0$. Links ist ein Ein-Säulenmodell (Tabelle A.41) für PrO_2 gezeigt, rechts eine inkohärente Überlagerung zweier Säulen aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 (Tabelle A.42).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich auch diese Probe sehr gut durch eine Mischung aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 beschreiben lässt. Aus dem Zwei-Säulenmodell mit dem nach der Literatur relevanten kubischen Pr_2O_3 können wir für das PrO_2 eine vertikale Gitterkonstante von $3,078 \pm 0,006 \text{ \AA}$ angeben. Für das kubische Pr_2O_3 ergibt sich eine vertikale Gitterkonstante von $6,382 \pm 0,012 \text{ \AA}$. Berechnet man den Anteil der beiden Materialien auf Basis der Füllfaktoren, so ergibt sich eine Mischung aus $32 \pm 4\%$ PrO_2 und $68 \pm 4\%$ Pr_2O_3 .

7 Diskussion und Ausblick

In diesem Abschnitt gehen wir als erstes auf die Simulations- und Messergebnisse ein. Im Anschluss daran nennen wir noch einige sinnvolle Erweiterungsmöglichkeiten für das entwickelte Programm.

7.1 Diskussion der Simulations- und Messergebnisse

Betrachten wir die Simulations- und Messergebnisse aus Abschnitt 6, so stellen wir fest, dass sich alle untersuchten Proben insgesamt sehr gut durch ein Modell aus zwei inkohärent überlagerten Säulen beschreiben lassen. Die eine Säule besteht dabei jeweils aus einem Silizium(111)-Substrat und PrO_2 , die andere Säule aus einem Silizium(111)-Substrat und kubischem Pr_2O_3 . Bei der Erstellung der Modelle wurde darauf geachtet, jeweils möglichst wenige Schichten einzusetzen, um die Zahl der Parameter möglichst gering zu halten. Dennoch kann man sich fragen, inwiefern ein solches Modell überhaupt physikalisch sinnvoll ist. Gehen wir davon aus, dass der reale Kristall aus mehreren Kristallkörnern verschiedener Phasen besteht, so dürfen wir die resultierenden Beugungsamplituden nur inkohärent addieren, falls der Abstand der Körner größer als die Kohärenzlänge ist.

Basierend auf der Halbwertsbreite aus dem in Abbildung 6.20 gezeigten Radialscan können wir den Kristallitdurchmesser

$$d = \frac{1}{h} \cdot c_{si,lat} \quad (7.1)$$

bestimmen. Dabei ist h die Halbwertsbreite und $c_{si,lat}$ die laterale Siliziumgitterkonstante. Aus der Halbwertsbreite des Siliziums schätzen wir damit eine untere Grenze für die laterale Kohärenzlänge zu 290 nm. Als Kristallitdurchmesser für das Praseodymoxid erhalten wir hingegen nur 36 nm. Dies lässt uns daran zweifeln, dass eine inkohärente Überlagerung der Säulen wirklich sinnvoll ist.

Betrachten wir nun vereinfacht die Amplitude zweier zu addierender ebener Wellen:

$$Ae^{i\varphi} = A_1e^{i\varphi_1} + A_2e^{i\varphi_2} \quad (7.2)$$

Dabei sind A , A_1 und A_2 die Amplituden der beteiligten Wellen und $\varphi, \varphi_1, \varphi_2$ die Phasen. Die Intensität ergibt sich als Betragsquadrat der Amplitude zu:

$$I = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2A_1A_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (7.3)$$

$$I = I_1 + I_2 + \underbrace{2A_1A_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)}_{\text{Interferenzterm}} \quad (7.4)$$

Ist der Interferenzterm in Gleichung 7.4 sehr klein gegen I_1 und I_2 (zum Beispiel durch zufällige Phasendifferenzen), so darf inkohärent überlagert werden, da für diesen Fall ja gerade $I = |A_1|^2 + |A_2|^2$ gilt. Geht man davon aus, dass die Sauerstofffehlstellen im Kristall zufällig verteilt sind, so kommt man zu einer Begründung für das Modell der inkohärenten Überlagerung. Die Kristallite sind in diesem Fall auch zufällig verteilt, was zu einer zufälligen Verteilung der Phasendifferenzen zwischen den Kristallitspezies führt, wodurch der Interferenzterm durch Mittelung an Bedeutung verliert. Dies ist eine mögliche Erklärung dafür, dass das vorgestellte Zwei-Säulenmodell sehr gute Ergebnisse liefert.

Nach kritischer Betrachtung des Ansatzes können wir uns nun den gewonnenen Daten zuwenden. In Tabelle 7.4 sind die aus der Anpassung der (01L)-Stange gewonnenen Gitterkonstanten und Mischungsverhältnisse des Zwei-Säulenmodells dargestellt.

Probe	G.K. PrO ₂ [Å]	G.K. kub. Pr ₂ O ₃ [Å]	Int. PrO ₂	Int. Pr ₂ O ₃	PrO ₂ [%]	Pr ₂ O ₃ [%]
A	3,079 ± 0,021	6,311 ± 0,023	0,982	1,006	34 ± 8	66 ± 8
B	3,089 ± 0,027	6,30 ± 0,06	0,985	1,004	41 ± 15	59 ± 15
C	2,983 ± 0,012	6,281 ± 0,014	0,951	0,990	31 ± 4	69 ± 4
D	3,078 ± 0,006	6,382 ± 0,012	0,982	1,018	32 ± 4	68 ± 4

Tabelle 7.4: Ermittelte vertikale Gitterkonstanten, Streckfaktoren *Intern* und prozentuale Zusammensetzung für die in Abschnitt 6 untersuchten Proben, basierend auf der inkohärenten Überlagerung zweier Säulen.

Betrachten wir die Gitterkonstanten des PrO₂-Anteils der Proben A (5 nm, bei 300°C getempert), B (5 nm, bei 700°C getempert) und D (10 nm, bei 700°C getempert), so fällt auf, dass diese innerhalb der Fehlergrenzen mit der Volumengitterkonstante (3,077 Å) übereinstimmen. Die ermittelte vertikale Gitterkonstante der Probe C (10 nm, bei 300°C getempert) weicht hingegen von diesem Ergebnis deutlich ab. Bei der Probe C können wir allerdings nicht sicher sein, dass die aufgrund der Fehljustage nötigen Korrekturen (siehe Abschnitt 6.3) das Ergebnis nicht beeinflussen. Bei der Probe B bleibt zudem die Möglichkeit, dass die Probe aus PrO₂ besteht, da die Untersuchung hier kein eindeutiges Ergebnis lieferte und auf Basis der Messdaten sowohl ein Ein-Säulenmodell aus PrO₂ als auch ein Zwei-Säulenmodell aus PrO₂ und kubischem Pr₂O₃ vertretbar sind.

Bei Betrachtung der ermittelten vertikalen Gitterkonstanten des kubischen Pr₂O₃ fällt auf, dass alle Modelle einen kleineren Wert als im Volumen (6,439 Å) liefern. Möglicherweise sind dafür andere Oxidationsstufen verantwortlich. Nach [23] kämen hier PrO_{1,802} (6,330 Å), PrO_{1,818} (6,3254 Å) und PrO_{1,833} (6,3156 Å) in Frage⁴⁴. Eine genaue Klärung bedarf allerdings noch weiterer Untersuchungen.

Zusätzlich ist zu bemerken, dass das Verhältnis von PrO₂ zu kubischem Pr₂O₃ bei den untersuchten Proben immer etwa 1:2 beträgt. Es ist interessant inwieweit die Zusammensetzung auch bei anderen Tempertemperaturen dieses Verhältnis aufweist. Hierbei stellt sich die Frage, wieso gerade dieses Verhältnis bevorzugt wird und wie zuverlässig das bestimmte Verhältnis überhaupt ist. Liegen die Praseodymreflexe leicht neben des gesamten Rods, so ergibt sich im Modell ein zu kleiner Füllfaktor. Ist dieser Effekt für die beiden Praseodymoxide unterschiedlich, so ergibt sich ein fehlerhaftes Verhältnis. Daher wäre es sinnvoll die gewonnenen Daten durch andere experimentelle Methoden abzusichern. Die zu wählenden Methoden könnten dabei zum Beispiel ausnutzen, dass das Praseodym im PrO₂ vierfach positiv geladen ist, im kubischen Pr₂O₃ hingegen nur dreifach. Auch eine zuverlässige Analyse des Praseodym zu Sauerstoff Verhältnisses wäre höchst interessant.

Neben der Bestätigung (oder Widerlegung) der gewonnenen und kritisch diskutierten Ergebnisse wären zudem noch weitere Untersuchungen am System von Interesse. Zum Beispiel könnte man den Grenzflächenabstand genauer untersuchen. In Abschnitt 6.2 haben wir begründet, warum die Bestimmung des Grenzflächenabstandes mit dem Simulationsprogramm

⁴⁴Die in Klammern angegebenen Werte beziehen sich auf das zweifache der vertikalen Gitterkonstante.

problematisch ist. Hier könnten noch weitere Grenzflächenabstände daraufhin untersucht werden, ob sie ebenfalls zu guten Modellen führen. Dies ist jedoch zeitlich aufwendig und konnte deswegen in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden. Weiterhin wäre es reizvoll die Alterung von Praseodymoxid-Proben zu untersuchen, um die langfristige Stabilität der Proben abschätzen zu können. Es ist also trotz der sehr interessanten Ergebnisse noch einiges an Forschungsarbeit zu leisten, um ein wirklich gutes Verständnis des Materialsystems zu erlangen.

7.2 Diskussion des Programms

Betrachten wir das entwickelte Programm in der jetzigen Version, so stellen wir fest, dass ein leistungsfähiges und effizient einsetzbares Werkzeug geschaffen wurde. Dennoch fallen einige Punkte auf, die man bei einer zukünftigen Weiterentwicklung verbessern könnte. So sind zum Beispiel die Adsorptionsplätze eines Materials derzeit fest vorgegeben. Möchte man weitere Plätze oder auch kleine Abweichungen von den derzeitigen Adsorptionsplätzen berücksichtigen, so muss der Programmcode geändert werden. Neben der Möglichkeit eine freie Variation der Adsorptionsplätze zu erlauben, könnte man den Zugang zu den im Programmcode umgesetzten Materialien grundsätzlich noch flexibler gestalten. So wäre es für den Endnutzer sicherlich von Vorteil, wenn auch die laterale Ausdehnung der Einheitszellen geändert werden könnte ohne in den Programmcode eingreifen zu müssen. Das ermöglicht dem Nutzer beispielsweise, schneller abzuschätzen inwiefern die Annahme von pseudomorphem Wachstum überhaupt den simulierten Beugungsverlauf beeinflusst.

Außerdem wäre es zudem wünschenswert, auch den Beugungsverlauf von Radialscans simulieren zu können. Hier stößt leider unser aktuelles Modell an seine Grenzen. Wir müssten auf die in Gleichung 2.28 gemachte Näherung (Annahme, dass nur die Intensität auf einem CTR betrachtet wird) verzichten, was schnell zu einem extrem hohen Rechenaufwand führen würde.

Weitere Verbesserungen sind zudem bei der Rechengeschwindigkeit des Programms möglich. Möchte man zum Beispiel die in Abschnitt 3.6 erwähnten Animationen des Beugungsverlaufs in Abhängigkeit eines beliebigen Parameters in Echtzeit erstellen können, so ist die Darstellungsgeschwindigkeit derzeit im wesentlichen durch die benötigte Zeit zum Erstellen eines Plots limitiert. Betreibt man zusätzlichen Aufwand und schreibt problemspezifische Plotroutinen, so sind durchaus Animationen in Echtzeit denkbar. Auch sind weitere Verbesserungen am gesamten Programmcode trotz sorgfältiger Umsetzung und Optimierung denkbar. So wäre es zum Beispiel interessant, die für die Optimierung eines Modells relevanten Programmabschnitte daraufhin zu testen, ob durch den Einsatz von MEX-Dateien noch signifikante Verbesserungen bei der Rechenzeit erzielt werden können. Matlab Executables bieten die Möglichkeit C-,C++ oder Fortran-Code in Matlabanwendungen zu integrieren und erlauben somit in Matlab nur ineffizient umsetzbare Konstrukte zu umgehen. Im Vergleich zu C++ sind in Matlab zum Beispiel Schleifen als ineffizient einzustufen.

Neben den genannten Verbesserungsmöglichkeiten wäre es schließlich sehr hilfreich, auf verteilte Berechnungsverfahren zurückzugreifen. Dafür würde sich der Differential Evolution-Algorithmus aufgrund der guten Parallelisierbarkeit anbieten. Als zusätzliche Rechner bieten sich für diese Variante auch nicht voll ausgelastete Bürorechner an, da diese schon teilweise über mehrere Prozessorkerne verfügen. Dadurch wäre die moderate Belastung durch Simulationaufgaben für einen Normalbenutzer kaum zu spüren. Die programmiertechnische Umset-

zung erfordert hier aber großen Aufwand, weswegen auf eine Umsetzung im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden musste.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde auf Basis des in [11] vorgestellten Programms ein Simulationsprogramm entwickelt, mit dessen Hilfe die Struktur von Systemen dünner Praseodymoxidschichten auf Silizium(111) näher untersucht wurde. Die Grundidee des Programms ist es, die Parameter eines vorzugebenden Modells unter Einsatz von Optimierungsverfahren an Messdaten anzupassen. Die dafür nötigen Messdaten wurden durch den Einsatz von Synchrotronstrahlung (XRD,GIXRD) am Hasylab gewonnen.

Für die Entwicklung des Simulationsprogramms wurden die Programmiersprachen Matlab und Java eingesetzt. Die geschwindigkeitsrelevanten Berechnungsroutinen wurden in Matlab umgesetzt, da aufgrund der guten Unterstützung von Vektor- und Matrixoperationen ein Geschwindigkeitsgewinn gegenüber dem Vorgängerprogramm zu erwarten war. Nach sorgfältiger Programmierung und anschließender Optimierung des Programmcodes konnte die Berechnung der Röntgenbeugungsintensität eines Schichtsystems um den Faktor 80 beschleunigt werden. Zudem wurde eine benutzerfreundliche grafische Oberfläche entworfen, die dem Nutzer effizientes Arbeiten ermöglicht. Da Matlab für diese Aufgabe schon allein aufgrund der schlechten Unterstützung für objektorientierte Programmierung ungeeignet erschien, wurde die für diese Aufgabe sehr gut geeignete Programmiersprache Java eingesetzt.

Neben der Auswahl angemessener Programmiersprachen wurde zudem großen Wert auf den Einsatz geeigneter Optimierungsverfahren gelegt. Dabei wurde das Simplexverfahren nach Nelder-Mead [29], der Differential Evolution-Algorithmus [30], eine Metropolisvariante mit Simulated Annealing [31] und ein naives, auf Schrittweithalbung basierendes, direktes Suchverfahren umgesetzt. Der Metropolisalgorithmus und der Differential Evolution-Algorithmus erwiesen sich als besonders geeignet, da sie in der Lage sind lokale Minima zu umgehen. Nahe eines vermuteten globalen Minimums führte zudem das Simplexverfahren nach Nelder-Mead zügig zu guten Ergebnissen.

Mit der entwickelten Software wurden schließlich einige Systeme dünner Praseodymoxidschichten auf Silizium(111) untersucht, da der genaue Aufbau dieser Systeme in der Literatur noch nicht bekannt war. Bei der Untersuchung erwiesen sich die Modelle aus einer Mischung von PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 als besonders vielversprechend. Auffällig ist dabei, dass das Verhältnis von PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 bei allen Proben etwa 1:2 beträgt. Hier bleibt jedoch die Frage zu klären, inwieweit das ermittelte Mischungsverhältnis korrekt ist, da dieses stark von den ermittelten Füllfaktoren abhängt. Diese könnten jedoch, bedingt durch eine laterale Abweichung der Praseodymreflexe von den Crystal Truncation Rods, zu kleine Werte annehmen. Für die vertikale Gitterkonstante des PrO_2 ergaben sich Werte, die im Rahmen der Fehlerschranken mit denen des Volumenmaterials übereinstimmen. Aus dem Modell ergaben sich für das kubische Pr_2O_3 hingegen kleinere Werte als im Volumenmaterial. Der Grund hierfür könnten nicht berücksichtigte Oxidationsstufen sein, wobei $\text{PrO}_{1,802}$, $\text{PrO}_{1,818}$ und $\text{PrO}_{1,833}$ aufgrund ihrer Gitterkonstante in Frage kommen. Für ein genaueres Verständnis sind noch weitere Untersuchungen nötig.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass das entwickelte Programm ein sehr interessantes Werkzeug ist, das ein Verständnis der untersuchten Röntgenbeugungsmessdaten wesentlich erleichtert. Einen wichtigen Beleg für diese Aussage bietet das in dieser Arbeit präsentierte Modell, welches auf einer Mischung von PrO_2 und kubischem Pr_2O_3 beruht und in der Literatur noch unbekannt ist.

9 Abstract

In this work, a simulation program, based on the program described in [11], was developed. With the help of this program, the behaviour of praseodymium oxide on silicon(111) systems was examined on the basis of numerous simulations and a deeper understanding of these systems could be attained. Using optimization algorithms, the program determines model parameters for a model specified by the user. The needed measurement data were obtained by synchrotron radiation experiments at HasyLab.

The program was written by the use of Matlab and Java, whereas Matlab was used for the performance-relevant routines, because of the good support for vector and matrix operations. After careful programming and code optimization, the computation could be speeded up by a factor 80. In addition, a user-friendly graphical interface was designed, which allows efficient work. Java was chosen for that task, as it offers good support for object-oriented programming.

Besides the choice of programming languages, several optimization algorithms were implemented and discussed, namely the Nelder-Mead simplex method [29], the Differential Evolution algorithm [30], a Metropolis approach using Simulated Annealing [31] and a simple direct search algorithm based on bisection. The Metropolis and Differential Evolution algorithm proved to be good, because they have a strategy for avoiding local minima. For a parameter set near the (assumed) global optimum, the Nelder-Mead algorithm leads to fast and good results.

Using the developed software simulation program, some praseodymium oxide on silicon(111) samples were analysed. Thereby, models consisting of a mixture of PrO_2 and cubic Pr_2O_3 proved to be very promising. All samples lead to a 1:2 ratio of PrO_2 and cubic Pr_2O_3 . It is still an open question how reliable this ratio is, because it strongly depends on the filling factors. The problem is that the derived values for the filling factors might be too small if the lateral mismatch between the praseodymium oxide-peaks and the Crystal Truncation Rods is too large. For PrO_2 , we obtained a vertical lattice constant which matches the bulk constant. The resulting lattice constant for cubic Pr_2O_3 was smaller than the bulk constant. The reason for the latter behaviour could be explained by different oxidation states, namely $\text{PrO}_{1.802}$, $\text{PrO}_{1.818}$ and $\text{PrO}_{1.833}$. For more details, further studies are needed.

In conclusion, it can be noted that the developed program represents a very interesting tool that leads to a better understanding of the studied measurement data. A proof for that is the model consisting of a mixture of PrO_2 and cubic Pr_2O_3 , which is currently unknown in literature.

A Tabellen

A.1 Untersuchung des Parametereinflusses

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	6	1,00	1,000	1,000	0,500	0,000	0,000	0,0

Tabelle A.5: Zur Untersuchung des Parametereinflusses genutztes Modell.

A.2 Untersuchung eines simplen Modells

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Min		1000	1,0	1,00	0,0	0,0	0,0	0	
0	Silizium	1000	1,0	1,00	0,0	0,0	0,0	0	0
Max		1000	1,0	1,00	0,0	4,0	2,0	40	
Min		2	0,6	0,95	0,8	0,0	0,0	0	
1	PrO ₂ B-Typ	2	1,0	1,00	1,0	0,0	0,0	0	0
Max		2	1,0	1,10	1,1	2,0	5,0	10	

Tabelle A.6: Startmodell des Optimierungsproblems.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,0	1,00	0,0	0,2	0,0	0	0
1	PrO ₂ B-Typ	2	0,8	1,10	0,8	0,5	0,2	0	0

Tabelle A.7: Zielmodell, auf dessen Basis die 'Messdaten' simuliert wurden.

A.3 Untersuchung eines komplexen Modells

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Min		1000	0,50	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
0	Silizium	1000	0,50	1,000	0,000	0,000	0,866	3,509	0,0
Max		1000	0,50	1,000	0,000	0,000	2,000	10,000	
Min		1	0,00	0,700	0,800	0,000	0,000	0,000	
1	Silizium	1	0,47	0,987	1,060	0,561	0,000	3,391	0,0
Max		1	1,00	1,199	1,199	1,100	0,000	10,000	
Min		10	0,00	0,950	0,900	0,000	0,000	0,000	
2	PrO ₂ B-Typ	10	0,66	0,957	1,135	0,978	0,962	9,907	0,0
Max		10	1,00	1,199	1,199	1,100	1,000	10,000	
Min		5	0,00	0,700	0,800	0,000	0,000	0,000	
3	PrO ₂ B-Typ	5	0,69	1,050	1,161	0,000	0,878	3,424	0,0
Max		5	1,00	1,199	1,199	0,000	1,000	10,000	

Tabelle A.8: Startmodell des Optimierungsproblems.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	0,50	1,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,0
1	Silizium	1	0,67	1,100	0,900	1,000	0,000	1,000	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	10	0,98	1,100	1,100	1,000	0,240	5,000	0,0
3	PrO ₂ B-Typ	5	0,50	0,900	1,100	0,000	1,000	5,000	0,0

Tabelle A.9: Zielmodell, auf dessen Basis die 'Messdaten' simuliert wurden.

A.4 Simulations- und Messergebnisse

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	0,00	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	50	1,00	0,981	1,000	20,000	0,000	0,000	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,00	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Hex-B-Typ	50	1,00	0,959	1,000	20,000	0,000	0,000	0,0
Säule 2									
0	Silizium	1000	0,00	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	50	1,00	1,026	1,000	20,000	0,000	0,000	0,0

Tabelle A.10: Modelldaten, mit denen der simulierte Beugungsverlauf der untersuchten Materialien erstellt wurde (siehe Abbildung 6.1). Um den Beugungsverlauf der einzelnen Materialien zu erhalten wurde jeweils nur eine der Säulen aktiviert.

A.4.1 Probe A (5 nm, bei 300°C und 1 bar in O₂ getempert)

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	14,163	0,0
1	PrO ₂ B-Type	14	1,00	1,004	1,554	0,659	2,000	26,111	0,0
2	PrO ₂ B-Type	1	0,50	1,014	0,867	4,000	1,550	13,813	0,0

Tabelle A.11: Modellparameter des in Abbildung 6.2 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	14	0,83	1,000	1,717	0,679	2,000	30,000	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	0,52	1,100	0,700	4,000	1,332	20,000	0,0

Tabelle A.12: Modellparameter des links in Abbildung 6.4 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	15,000	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	8	1,00	1,002	0,931	1,264	0,358	30,000	0,0

Tabelle A.13: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.4 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	14,849	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	14	0,59	0,982	1,647	2,000	2,000	29,707	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	0,99	1,100	0,700	3,706	0,882	19,995	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,02	1,000	0,000	0,000	0,000	0,037	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	8	0,07	1,006	4,221	0,796	0,509	30,000	0,0

Tabelle A.14: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.5 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	15,000	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	15	1,00	0,905	1,782	0,000	2,000	25,521	0,0
2	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	8	0,71	1,006	1,151	0,543	1,125	20,000	0,0

Tabelle A.15: Modellparameter des links in Abbildung 6.5 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	13,403	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	14	0,10	0,980	9,548	1,629	1,612	1,988	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	0,09	0,980	1,171	2,924	1,738	0,076	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,03	1,000	0,000	0,000	0,000	13,509	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	8	0,10	1,002	5,889	0,896	0,025	29,940	0,0

Tabelle A.16: Modellparameter des links in Abbildung 6.7 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	6,166	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	14	0,28	0,963	2,649	2,000	2,000	14,185	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	1,00	0,944	1,127	2,903	2,000	16,841	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,04	1,000	0,000	0,000	0,000	14,999	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	8	0,20	0,998	2,349	1,578	0,000	29,998	0,0

Tabelle A.17: Modellparameter des mittig in Abbildung 6.7 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	14,996	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	14	0,03	0,977	2,700	1,989	0,349	1,463	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	0,96	1,030	1,308	3,932	1,976	0,057	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,04	1,000	0,000	0,000	0,000	11,573	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	8	0,09	1,999	5,472	0,762	0,407	29,885	0,0

Tabelle A.18: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.7 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	13,307	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	14	1,00	1,088	5,990	2,000	0,121	29,943	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	1,00	1,100	0,700	2,238	1,619	6,820	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,04	1,000	0,000	0,000	0,000	15,000	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	8	0,27	1,022	5,575	2,000	0,643	30,000	0,0

Tabelle A.19: Modellparameter des links in Abbildung 6.8 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	11,955	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	14	1,00	1,020	2,773	0,632	1,268	15,185	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	0,19	1,999	1,002	4,000	0,700	0,000	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,04	1,000	0,000	0,000	0,000	1,762	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	8	0,01	1,032	1,754	2,000	0,403	0,000	0,0

Tabelle A.20: Modellparameter des mittig in Abbildung 6.8 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	14,987	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	14	0,87	1,092	3,539	0,654	0,021	21,283	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	1,00	1,088	1,688	1,482	2,000	0,000	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,38	1,000	0,000	0,000	0,000	14,964	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	8	0,04	1,030	1,806	1,987	0,860	0,006	0,0

Tabelle A.21: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.8 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	20,000	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	14	0,61	0,953	2,064	1,300	0,966	40,000	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	1,00	0,968	2,000	2,169	2,299	0,000	0,0

Tabelle A.22: Modellparameter des links in Abbildung 6.10 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	20,000	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	14	0,36	0,965	1,855	1,268	1,591	0,000	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	1,00	0,939	1,739	2,575	2,299	0,000	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,13	1,000	0,000	1,935	0,000	0,027	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	8	0,16	0,998	0,980	2,299	1,855	0,002	0,0

Tabelle A.23: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.10 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	14	0,10	0,994	0,787	2,000	2,000	0,000	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	0,13	0,985	1,018	4,000	2,000	0,000	0,0

Tabelle A.24: Modellparameter des links in Abbildung 6.11 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	9,827	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	14	0,91	0,971	2,020	1,429	0,925	28,443	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	0,10	1,062	1,020	0,011	0,004	0,000	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,04	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	8	0,07	0,995	5,076	1,961	1,365	18,233	0,0

Tabelle A.25: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.11 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

A.4.2 Probe B (5 nm, bei 700°C und 1 bar in O₂ getempert)

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	3,826	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	11	1,00	0,996	1,304	2,500	0,377	8,109	0,0

Tabelle A.26: Modellparameter des links in Abbildung 6.12 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	18,605	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	11	0,11	0,985	0,716	2,000	0,949	3,189	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,01	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	5	0,01	1,004	1,433	2,000	0,002	4,357	0,0

Tabelle A.27: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.12 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	11	0,94	1,020	16,342	1,700	2,055	8,944	0,0

Tabelle A.28: Modellparameter des links in Abbildung 6.13 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	11	1,00	0,990	18,437	2,000	0,000	0,000	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	5	1,00	1,024	13,125	1,500	1,500	0,000	0,0

Tabelle A.29: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.13 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

A.4.3 Probe C (10 nm, bei 300°C und 1 bar in O₂ getempert)

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	1,046	0,000	15,000	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	30	1,00	0,960	1,127	3,000	1,495	11,814	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	0,63	1,072	0,900	2,935	0,253	25,000	0,0

Tabelle A.30: Modellparameter des in Abbildung 6.16 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	2,000	0,000	15,000	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	30	0,12	0,984	2,984	1,500	1,245	25,000	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	0,04	0,959	1,100	1,500	0,842	0,000	0,0

Tabelle A.31: Modellparameter des links in Abbildung 6.17 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,957	0,000	0,801	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	30	0,12	0,951	3,939	0,412	1,403	24,771	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	0,11	1,100	1,092	1,500	0,222	21,096	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,08	1,000	0,000	0,045	0,000	14,996	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	15	0,02	0,990	0,972	1,221	0,440	24,983	0,0

Tabelle A.32: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.17 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	2,000	0,000	14,968	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	30	0,02	0,958	2,766	1,463	2,000	0,415	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	0,04	0,944	1,100	1,499	1,296	0,651	0,0

Tabelle A.33: Modellparameter des links in Abbildung 6.19 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	2,000	0,000	0,000	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	30	0,44	0,998	4,408	1,500	2,000	24,984	0,0
2	PrO ₂ B-Typ	1	0,18	1,999	0,996	1,500	0,006	3,404	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,11	1,000	0,000	2,000	0,000	15,000	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	15	0,01	1,036	1,000	1,500	0,575	2,543	0,0

Tabelle A.34: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.19 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

A.4.4 Probe D (10 nm, bei 700°C und 1 bar in O₂ getempert)

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,544	0,000	15,000	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	28	0,25	0,999	2,000	2,500	1,270	25,000	0,0

Tabelle A.35: Modellparameter des links in Abbildung 6.22 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,956	0,000	30,000	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	14	0,01	0,999	2,309	0,563	1,300	30,000	0,0

Tabelle A.36: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.22 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,948	0,000	11,967	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	14	0,05	1,016	1,500	1,072	0,353	29,989	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,582	0,000	0,017	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	28	0,16	0,980	1,631	2,299	0,009	25,000	0,0

Tabelle A.37: Modellparameter des links in Abbildung 6.23 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs. Für das Pr₂O₃ wurde eine lateral halb so große Einheitszelle eingesetzt (siehe Abschnitt 2.2).

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	1,441	0,000	0,000	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	14	0,01	1,018	1,193	0,505	0,947	30,000	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,497	0,000	14,999	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	28	0,09	0,982	2,000	2,299	0,012	0,007	0,0

Tabelle A.38: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.23 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,010	0,000	19,972	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	14	0,01	0,990	0,981	0,696	0,124	0,410	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,774	0,000	14,984	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	28	1,00	0,999	1,455	2,299	0,705	16,385	0,0

Tabelle A.39: Modellparameter des links in Abbildung 6.24 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs. Für das Pr₂O₃ wurde eine lateral halb so große Einheitszelle eingesetzt (siehe Abschnitt 2.2).

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	1,887	0,000	20,000	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	14	0,04	1,034	0,900	0,000	1,000	29,992	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	1,00	1,000	0,000	0,003	0,000	13,939	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	28	1,00	0,995	2,000	2,299	0,827	16,185	0,0

Tabelle A.40: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.24 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
0	Silizium	1000	0,00	1,000	0,000	0,254	0,000	13,768	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	14	1,00	1,006	5,046	1,500	0,644	0,000	0,0
2	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	1	0,22	1,006	1,500	1,500	0,768	0,000	0,0

Tabelle A.41: Modellparameter des links in Abbildung 6.26 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Korrell
Säule 0									
0	Silizium	1000	0,00	1,000	0,000	2,000	0,000	0,164	0,0
1	Pr ₂ O ₃ -Cub-B-Typ	14	0,11	1,008	0,900	1,161	1,000	0,000	0,0
Säule 1									
0	Silizium	1000	0,00	1,000	0,000	2,000	0,000	0,137	0,0
1	PrO ₂ B-Typ	28	1,00	1,002	2,000	2,299	0,000	0,000	0,0

Tabelle A.42: Modellparameter des rechts in Abbildung 6.26 gezeigten simulierten Beugungsverlaufs.

Literaturverzeichnis

- [1] SCHÜTH, F.: *Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie*. Chemie in unserer Zeit, 40(2):92–103, 2006.
- [2] BORCHERT, H., Y.V. FROLOVA, V.V. KAICHEV, I.P. PROSVIRIN, G.M. ALIKINA, A.I. LUKASHEVICH, V.I. ZAIKOVSKII, E.M. MOROZ, S.N. TRUKHAN, V.P. IVANOV, E.A. PAUKSHTIS, V.I. BUKHTIYAROV, and V.A. SADYKOV: *Electronic and Chemical Properties of Nanostructured Cerium Dioxide Doped with Praseodymium*. Journal of Physical Chemistry B, 109(12):5728–5738, 2005.
- [3] ADACHI, G.-Y. and N. IMANAKA: *The Binary Rare Earth Oxides*. Chemical Reviews, 98(4):1479–1514, 1998.
- [4] HUANG, S. J., A. B. WALTERS, and M. A. VANNICE: *The adsorption and reaction of NO, CH₄ and O₂ on La₂O₃ and Sr-promoted La₂O₃*. Applied Catalysis B: Environmental, 17(3):183–193, 1998.
- [5] ASAMI, K., K. KUSAKABE, N. ASHI, and Y. OHTSUKA: *Synthesis of ethane and ethylene from methane and carbon dioxide over praseodymium oxide catalysts*. Applied Catalysis A: General, 156(1):43–56, 1997.
- [6] SCHROEDER, T., P. ZAUMSEIL, G. WEIDNER, CH. WENGER, J. DABROWSKI, H.-J. MUSSIG, and P. STORCK: *On the epitaxy of twin-free cubic (111) praseodymium sesquioxide films on Si(111)*. Journal of Applied Physics, 99(1):014101, 2006.
- [7] SCHAEFER, A., T. SCHROEDER, G. LUPINA, Y. BORCHERT, J. DABROWSKI, C. WENGER, and M. BÄUMER: *Heteroepitaxial praseodymium sesquioxide films on Si(111): A new model catalyst system for praseodymium oxide based catalysts*. Surface Science, 601:1473–1480, March 2007.
- [8] JOST, K.-H.: *Röntgenbeugung an Kristallen*. Akademie-Verlag, 1. Auflage, 1975.
- [9] ALS-NIELSEN, J. and D. MCMORROW: *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, 1. edition, 2001.
- [10] FEIDENHANS'L, R.: *Surface structure determination by X-ray diffraction*. Surface Science Reports, 10:105–188, 1989.
- [11] DEITER, C.: *Röntgenstrukturanalyse von Halbleiter-Isolator-Schichtsystemen*. Doktorarbeit, Universität Bremen, August 2005.
- [12] COMPTON, ARTHUR H.: *A quantum theory of the scattering of X-rays by light elements*. Phys. Rev., 21(5):483–502, May 1923.
- [13] HANKE, M.: *Streuung von Röntgenstrahlen an selbstorganisierten Halbleiter-Inselstrukturen*. Doktorarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, Juli 2002.
- [14] *International tables for X-ray crystallography*. International Union of Crystallography, Birmingham : Kynoch, 3. edition, 1976.

- [15] KOPITZKI, K. und P. HERZOG: *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner, 5. Auflage, 2004.
- [16] HANEMAN, D.: *Surfaces of silicon*. Reports on Progress in Physics, 50(8):1045–1086, 1987.
- [17] TAKAYANAGI, K., Y. TANISHIRO, S. TAKAHASHI, and M. TAKAHASHI: *Structure analysis of Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ reconstructed surface by transmission electron diffraction*. Surface Science, 164(2):367–392, 1985.
- [18] SCHROEDER, T., P. ZAUMSEIL, G. WEIDNER, G. LUPINA, CH. WENGER, H.-J. MUSSIG, and P. STORCK: *Structure, twinning behavior, and interface composition of epitaxial Si(111) films on hex-Pr[₂O]/[₃(0001)]/Si(111) support systems*. Journal of Applied Physics, 98(12):123513, 2005.
- [19] SCHROEDER, T., T.-L. LEE, L. LIBRALESSO, I. JOUMARD, J. ZEGENHAGEN, P. ZAUMSEIL, C. WENGER, G. LUPINA, G. LIPPERT, J. DABROWSKI, and H.-J. MUSSIG: *Structure and strain relaxation mechanisms of ultrathin epitaxial Pr₂O₃ films on Si(111)*. Journal of Applied Physics, 97(7):074906, 2005.
- [20] BURNHAM, D. A. and L. EYRING: *Phase transformations in the praseodymium oxide-oxygen system: high-temperature x-ray diffraction studies*. Journal of Physical Chemistry, 72(13):4415–4424, 1968.
- [21] SAWYER, J. O., BRUCE G. HYDE, and LEROY EYRING: *Pressure and Polymorphism in the Rare Earth Sesquioxides*. Inorganic Chemistry, 4(3):426–427, 1965.
- [22] LIU, J. P., P. ZAUMSEIL, E. BUGIEL, and H. J. OSTEN: *Epitaxial growth of Pr₂O₃ on Si(111) and the observation of a hexagonal to cubic phase transition during postgrowth N₂ annealing*. Applied Physics Letters, 79(5):671–673, 2001.
- [23] LANDOLT, H. und R. BÖRNSTEIN: *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik*. K. H. Hellwege, 1975.
- [24] JEUTTER, N.: *Wachstum von Praeseodymoxid*. Doktorarbeit, LMU München, September 2005.
- [25] KRÜGER, G.: *Handbuch der Java-Programmierung*. Addison-Wesley, 4. Auflage, 2006.
- [26] LINDHOLM, T. and F. YELLIN: *Java Virtual Machine Specification*. Addison-Wesley, 2. edition, 1999.
- [27] DAUM, B.: *Java-Entwicklung mit Eclipse 3.2. Anwendungen, Plugins und Rich Clients*. Dpunkt Verlag, 4. Auflage, 2006.
- [28] WORMINGTON, M., C. PANACCIONE, K. M. MATNEY, and D. K. BOWEN: *Characterization of Structures from X-Ray Scattering Data Using Genetic Algorithms*. Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 357(1761):2827–2848, 1999.
- [29] NELDER, J.A. and R. MEAD: *A Simplex Method for Function Minimization*. Computer Journal, 7:308–313, 1965.

- [30] STORN, R. and K. PRICE: *Differential Evolution - a simple and efficient adaptive scheme for global optimization over continuous spaces*. Technical Report TR-95-012, International Computer Science Institute, Berkeley, CA, 1995.
- [31] METROPOLIS, N., A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER, and E. TELLER: *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. Journal of Chemical Physics, 21(6):1087–1092, 1953.
- [32] <http://www.hASYLAB.desy.de>.
- [33] LOHMEIER, M. and E. Vlieg: *Angle calculations for a six-circle surface X-ray diffractometer*. Journal of Applied Crystallography, 26(5):706–716, Oct 1993.
- [34] Vlieg, E.: *Integrated Intensities Using a Six-Circle Surface X-ray Diffractometer*. Journal of Applied Crystallography, 30(5 Part 1):532–543, Oct 1997.
- [35] BUNK, O.: *Bestimmung der Struktur komplexer Halbleiter-Oberflächenrekonstruktionen mit Röntgenbeugung*. Doktorarbeit, Universität Hamburg, Dezember 1999.
- [36] FENDT, R.: *Strukturuntersuchungen an dünnen Flüssigkeitsfilmen*. Diplomarbeit, Universität Dortmund, Juni 2003.
- [37] SCHAMPER, C., H. L. MEYERHEIM, and W. MORITZ: *Resolution correction for surface X-ray diffraction at high beam exit angles*. J. Appl. Cryst., 26:687–696, 1993.
- [38] MUNKHOLM, A. and S. BRENNAN: *Influence of miscut on crystal truncation rod scattering*. Journal of Applied Crystallography, 32(2):143–153, Apr 1999.
- [39] SPECHT, E. D. and F. J. WALKER: *A method for the accurate determination of crystal truncation rod intensities by X-ray diffraction*. Journal of Applied Crystallography, 26(2):166–171, Apr 1993.
- [40] WU, J. X., Z. M. WANG, M. S. MA, and S. LI: *X-ray photoemission studies of praseodymium thin films on SiO₂/Si(100)*. Journal of Physics: Condensed Matter, 15(34):5857–5864, 2003.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Braggsche Reflexion an einer Netzebenenschar.	2
2.2	Streuung eines Photons an einem Elektron.	4
2.3	Intensitätsverlauf der N-Spalt-Funktion für $N = 6$	7
2.4	Beugungsintensitätsverlauf für einige Strukturen.	9
2.5	Verlauf der Rauigkeitsfunktion $N_3(n_1, n_2)$	9
2.6	Verlauf der Rauigkeitsfunktionen $N_3^-(n_1, n_2)$ und $N_3^+(n_1, n_2)$	11
2.7	Schichtaufbau des Modells.	12
2.8	3D-Ansicht einer Silizium-Einheitszelle.	14
2.9	7x7-Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche nach dem DAS-Modell.	14
2.10	Phasendiagramm für Praseodymoxid.	15
2.11	Einheitszellen der untersuchten Praseodymoxide.	16
2.12	Seitenansicht auf die anfangs gewählte Einheitszelle.	17
2.13	Seitenansicht auf die endgültig gewählte Einheitszelle.	17
2.14	Position der Adsorbtionsplätze des Praseodyms auf der Si(111)-Oberfläche.	18
2.15	TEM-Aufnahme einer Pr_2O_3 -Schicht auf Silizium(111).	19
3.1	Kontrollfluss der Anwendung.	21
3.2	Screenshot der Modelltabelle des entwickelten Programms.	23
3.3	Einfluss des Streckfaktors <i>Intern</i>	25
3.4	Reflektion von x_s am Zentrum z	27
3.5	Ersetzung von x_s durch r	27
3.6	Bestimmung des expandierten Punktes.	28
3.7	Bestimmung des kontrahierten Punktes.	28
3.8	Buttonleiste zur Modifikation des Modellaufbaus.	33
3.9	Farbkodierter <i>gof</i> -Verlauf in Abhängigkeit von dem Grenzflächenabstandstreckfaktor zwischen Schicht 1 und 2 und von dem Grenzflächenabstandstreckfaktor zwischen Schicht 2 und 3.	34
4.1	Einfluss der mittleren Lagenzahl <i>Layer</i> auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.	35
4.2	Einfluss des Füllgrades <i>Theta</i> der obersten Lage der Adsorbatschicht auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.	36
4.3	Einfluss des Füllgrades <i>Theta</i> der Adsorbatschicht auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.	37
4.4	Einfluss des Lagenabstandstreckfaktors <i>Intern</i> der Adsorbatschicht auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.	37

4.5	Einfluss des Grenzflächenabstandstreckfaktors <i>Grenz</i> zwischen Substrat und Adsorbatschicht auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange für moderate Abstände.	38
4.6	Einfluss des Grenzflächenabstandstreckfaktors <i>Grenz</i> zwischen Substrat und Adsorbatschicht auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange für große Abstände.	38
4.7	Einfluss des Adsorptionsplatzes auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.	39
4.8	Einfluss der Oberflächenrauigkeit <i>RMS</i> der Adsorbatschicht auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.	40
4.9	Einfluss des Debye-Waller Faktors <i>DW</i> auf die Beugungsintensität der (01L)-Stange.	40
4.10	Typischer Simulationsverlauf von Metropolis-, Nelder-Mead-, Hillclimb- und Differential Evolution-Algorithmus für das in Tabelle A.6 dargestellte Modell.	41
4.11	Typischer Simulationsverlauf von Metropolis-, Nelder-Mead-, Hillclimb- und Differential Evolution-Algorithmus für das in Tabelle A.8 dargestellte Modell.	42
4.12	Verlauf der <i>gof</i> in Abhängigkeit vom vertikalen Streckfaktor des Schichtabstandvektors (<i>Grenz</i>) der Adsorbatschicht aus Modell A.7.	43
4.13	Simulationsverlauf des Metropolisalgorithmus für verschiedene Temperaturverläufe.	45
4.14	Simulationsverlauf des Metropolisalgorithmus für verschiedene Schrittweiten bei $T = 0$	46
5.1	Entstehung von Synchrotronstrahlung im Wiggler.	49
5.2	Diffraktometer der Beamline W1 am Hasylab.	50
5.3	Diffraktometer und Probengeometrie der Beamline BW2 am Hasylab	51
5.4	Konstruktion zweier Positionen im reziproken Raum.	52
5.5	Darstellung der rod interception in einer Seitenansicht der Probe.	53
5.6	Darstellung der aktiven Probenoberfläche in einer Draufsicht auf die Probe.	54
6.1	Simulierter Beugungsverlauf der untersuchten Materialien für hohe Rauigkeit.	56
6.2	Ergebnis der Anpassung der (01L)-Stange der Probe A mit einem PrO_2 -Modell (Tabelle A.11).	57
6.3	Einfluss des Dämpfungsfaktors ϵ auf den Beugungsverlauf (Links: $\epsilon = 0,01$ Rechts: $\epsilon = 0$).	58
6.4	Optimierung der (01L)-Stange der Probe A im Bereich um den Braggreflex bei $L = \frac{1}{3}$	58
6.5	Optimierung der (01L)-Stange der Probe A im Bereich um den Braggreflex bei $L = \frac{1}{3}$	59
6.6	Simulation für ein nicht optimiertes Modell bestehend aus einem Silizium-Substrat und 7 Lagen hexagonalem Pr_2O_3	59
6.7	Ergebnis der Anpassung für eine Variation des Adsorptionsplatzes der (01L)-Stange der Probe A.	60

6.8	Ergebnis der Anpassung für eine Variation des Adsorptionsplatzes der (11L)-Stange der Probe A.	60
6.9	Messdaten der (00L)-Stange der Probe A.	61
6.10	Optimierung der (00L)-Stange der Probe A im Bereich um den Braggreflex bei $L = 1, 0$	61
6.11	Optimierung der (00L)-Stange der Probe A im Bereich um den Braggreflex bei $L = 2, 0$	62
6.12	Optimierung der (01L)-Stange der Probe B.	63
6.13	Optimierung der (00L)-Stange der Probe B im Bereich um den Braggreflex bei $L = 1, 0$	64
6.14	Goodness of fit in Abhängigkeit vom Streckfaktor des Grenzflächenabstandes (<i>Grenz</i>) zwischen einem Siliziumsubstrat und Adsorbat.	64
6.15	Messdaten der (01L)-Stange der Probe C.	66
6.16	Anpassung an die Messdaten der (01L)-Stange der Probe C mit einem PrO_2 -Modell (Tabelle A.30).	67
6.17	Optimierung der (01L)-Stange der Probe C im Bereich um den Braggreflex bei $L = \frac{1}{3}$	67
6.18	Messdaten der (00L)-Stange der Probe C.	68
6.19	Optimierung der (00L)-Stange der Probe C im Bereich um den Braggreflex bei $L = 1, 0$	68
6.20	Anpassung an einen Radialscan der Probe C um die Position (111).	69
6.21	Messdaten der (01L)-Stange der Probe D.	70
6.22	Optimierung der (01L)-Stange der Probe D im Bereich um den Braggreflex bei $L = \frac{1}{3}$	70
6.23	Optimierung der (01L)-Stange der Probe D im Bereich um den Braggreflex bei $L = \frac{1}{3}$ mit einer Mischung aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3	71
6.24	Optimierung der (01L)-Stange der Probe D für eine Mischung aus PrO_2 und kubischem Pr_2O_3	72
6.25	Messdaten der (00L)-Stange der Probe D.	72
6.26	Optimierung der (00L)-Stange der Probe D im Bereich des Braggreflexes bei $L = 2, 0$	73

Danksagung

Diese Master-Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe „Dünne Schichten und Grenzflächen“ des Fachbereiches Physik an der Universität Osnabrück. Ich möchte mich bei all denjenigen bedanken, die mir bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit geholfen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Wollschläger für die Ermöglichung dieser Arbeit. Die Diskussion der Ergebnisse war dabei stets hilfreich und hat zur Vertiefung des Verständnisses beigetragen.

Außerdem möchte ich Carsten und Thomas für die angenehmen Messzeiten am HasyLab und das Korrekturlesen meiner Arbeit danken. Auch die in der Zusammenarbeit erworbenen Kenntnisse waren für das Verfassen dieser Arbeit hilfreich.

Weiterhin danke ich allen Bürokollegen (Florian, Martin, Sebastian, Thomas, Timo) und der übrigen Arbeitsgruppe für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ein großes Dankeschön geht außerdem an meine Eltern, die mir mein Physikstudium überhaupt erst ermöglichen und stets positiven Einfluss ausüben. Insbesondere sei meiner Mutter gedankt, die die finanzielle Last des Studiums trägt.

Eidesstattliche Erklärung

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

Osnabrück, den 5. Juli 2007.