

Resonante Röntgenbeugung an Oxidschichtsystemen

Masterarbeit

**vorgelegt im Rahmen der Master-Prüfung für den
Master-Studiengang Physik**

Autor: Jan Bosse

Matrikel-Nummer: 938452
Osnabrück, 23. Oktober 2014

Erstprüfender: Prof. Dr. Joachim Wollschläger
Zweitprüfender: Dr. Florian Bertram
(Lunds universitet)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Absorptionskanten	4
2.2	Röntgenreflektometrie (XRR)	6
2.3	Röntgenbeugung (XRD)	9
2.3.1	Grundlagen der kinematischen Beugungstheorie	11
2.3.2	Beugung am kristallinen Schichtsystem	13
2.4	Strukturfaktor und atomarer Formfaktor	14
2.4.1	Der energieabhängige atomare Formfaktor	15
2.4.2	Graphische Darstellung des atomaren Formfaktors	16
2.5	Materialsystem	20
2.5.1	Magnesiumoxid MgO	20
2.5.2	Strontiumtitanat SrTiO ₃	20
2.5.3	Nickeloxid NiO	22
2.5.4	Magnetit Fe ₃ O ₄	22
3	Experimentelle Grundlagen	24
3.1	Probenherstellung	24
3.2	Versuchsaufbau	25
4	Analysesoftware	27
4.1	iXRR	27
4.1.1	Funktionsweise von iXRR	28
4.2	XRD-Calculator	30
4.2.1	Strukturen der verwendeten Kristallsysteme	31
4.2.2	Berechnung der XRD-Intensität	31
5	Ergebnisse	36
5.1	Absorptionskanten	37
5.1.1	Absorptionskanten (DESY)	37
5.1.2	Absorptionskanten (MAX-lab)	39
5.2	XRR	41
5.2.1	XRR-Messungen DESY	41
5.2.2	XRR-Messungen Schweden	47
5.3	Analyse von berechneten XRD-Kurven	51
5.3.1	Der Strukturfaktor	52

5.3.2	XRD-Berechnungen von dünnen Schichten	53
5.3.3	Der Grenzflächenabstand	56
5.4	Vergleich von XRD-Messungen und XRD-Berechnungen	59
5.4.1	Anpassung der Parameter	59
5.4.2	Vergleich von Messungen und Berechnungen an der Eisenabsorptionskante	60
5.4.3	Vergleich von Messungen und Berechnungen an der Nickelabsorptionskante	61
5.5	XRD-Berechnungen an der theoretischen L- und K-Kante von Eisen und Nickel	62
5.5.1	XRD-Berechnungen an der K-Kante	62
5.5.2	XRD-Berechnungen an der L-Kante	65
5.5.3	Grenzen der experimentellen Röntgenbeugung	66
6	Diskussion und Ausblick	68
7	Zusammenfassung	72
8	Anhang	74
8.1	Atompositionen zur Berechnung des Strukturfaktors	74
8.2	XRR-Messungen am DESY	77
	Eidesstattliche Erklärung	85

Kurzfassung

Resonante Röntgenbeugung (RXRD) und resonante Röntgenreflektometrie (RXRR) wurden an Oxidschichtsystemen experimentell am Synchrotron durchgeführt und analysiert. Außerdem wurden RXRD-Kurven berechnet, um den Einfluss verschiedener Anregungsenergien zu bestimmen. Mit nicht resonanter („normaler“) XRR und XRD ist es möglich, die Schichtdicke und Struktur sowie strukturelle Defekte (Grenzflächenrauigkeit, Gitterfehlstellen) von Kristallen zu untersuchen. Ziel war es, energieabhängige Effekte der Röntgenuntersuchung von Magnetit (Fe_3O_4) und Nickeloxid (NiO) festzustellen, die es ermöglichen, eine bessere Unterscheidung von Nickeloxid und Magnetit zu erhalten. Bei den Versuchen wurden dünne Doppelschichtsysteme auf MgO untersucht, die aus einer ferrimagnetischen Magnetit- auf einer antiferromagnetischen Nickeloxid-Schicht bestehen und von besonderem Interesse im Bereich der Spintronik sind. Die Messungen wurden deshalb sowohl bei der Röntgenbeugung als auch bei der Röntgenreflektometrie mit Energien nahe der K-Absorptionskante von Eisen und Nickel durchgeführt. Bei der resonanten Röntgenreflektometrie konnte festgestellt werden, dass sich an der Nickel K-Kante die Brechungsindizes der Materialien ähneln. Dadurch kommt es an den Grenzflächen zu kaum noch Reflexion, wodurch der Kontrast geringer wird. Die resonante Röntgenbeugung hat gezeigt, dass sich an der Nickelkante NiO und MgO sowohl in der Struktur als auch beim Strukturfaktor fast gleichen. Hierdurch verringert sich bei der Beugung der Kontrast zwischen NiO und MgO und die Intensität der *Laue*-Oszillationen vom NiO nimmt stark ab. An der Eisen K-Kante konnten sowohl bei RXRD als auch bei RXRR keine starken energieabhängigen Veränderungen festgestellt werden. Somit zeigen die Untersuchungen, dass auffällige resonante Effekte dann entstehen können, wenn benachbarte Materialien durch die Anregung mit bestimmten Energien ähnliche Charakteristika erhalten.

Abstract

Resonant X-ray diffraction (RXRD) and the resonant X-ray reflectometry (RXRR) were experimentally performed on oxide-bilayer-systems and analyzed. Moreover, RXRD curves were calculated to determine the influence of different excitation energies. With not resonant XRR und XRD, it is possible to examine the film thickness, structure and structural defects (interface roughness, lattice defects) of crystals. The aim of this study was to determine energy-dependent effects on X-ray analysis of magnetite- and nickel-oxide, to obtain a better discrimination of NiO and Fe₃O₄. In the experiments thin bilayer-systems on MgO were analyzed, which consists of a ferrimagnetic magnetite- and antiferromagnetic nickel-oxide-bilayer. This kind of bilayers are of particular interest in the field of spintronics. X-ray diffraction and X-ray reflectometry measurements have been carried out with energies near the K-absorption edge of iron and nickel. Resonant X-ray reflectometry has shown, that the refractive indices of NiO and Fe₃O₄ are similar at the nickel K-edge. This results at the interface hardly reflection, whereby the contrast is reduced. The resonant X-ray diffraction showed that NiO and MgO have a similar structure and structure factors at the nickel edge. This leads to a reduction of the contrast between NiO and MgO and the intensity of the *Laue*-oscillations of NiO decreases sharply. At the iron K-edge no strong energy-dependent changes of the intensity were observed in both RXRD as well as RXRR. Thus, the studies show that striking resonant effects can arise when adjacent materials have similar characteristics.

1 Einleitung

Bei der Entwicklung von magnetischen Speichermedien spielte die Entdeckung des Riesenmagnetwiderstandes (GMR-Effekt) [1] [2] im Jahre 1988 eine bedeutende Rolle, da diese Entdeckung eine wichtige Voraussetzungen zur Herstellung von spin- und magnetoelektronischen Bauteilen lieferte [3]. Der Vorteil des GMR-Effekts liegt darin, dass wesentlich kleinere Bauteile benötigt werden als es bis dahin bei konventionellen Magnetsensoren der Fall war. Bei einem Riesenmagnetwiderstand handelt es sich um ein System aus dünnen Schichten, bei dem sich zwischen zwei magnetischen Schichten ein nicht magnetisches Material befindet. Der GMR-Effekt bewirkt, dass sich je nach Orientierung der Magnetisierung in den magnetischen Schichten der elektrische Widerstand der Struktur ändert. Ist die Magnetisierung in den Schichten entgegen gerichtet, so ist der Widerstand höher als bei der Magnetisierung in die gleiche Richtung.

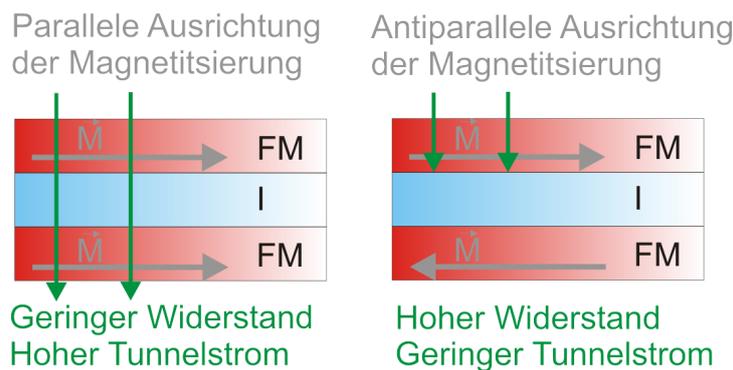


Abbildung 1.0.1: Darstellung des TMR-Effekts. Zwischen zwei ferromagnetischen Schichten (FM) befindet sich eine isolierende Schicht (I). Für eine parallele Ausrichtung der Magnetisierung (\vec{M}) in den FM-Schichten tritt ein hoher Tunnelstrom auf und bei antiparalleler Ausrichtung kein oder nur ein geringer Tunnelstrom.

Zwar hört sich Riesenmagnetwiderstand an, als würde der Effekt „riesig“ sein, dabei liegen typische Werte gerade mal bei 6.5% [4] (CoFeB/Cu/Co-Schichtsystem). Dagegen können beim magnetischen Tunnelwiderstand (TMR-Effekt, vgl. Abb. 1.0.1) größere Effekte beobachtet werden. Beim TMR befindet sich zwischen zwei ferromagnetischen Schichten eine isolierende Schicht. Ist in den ferromagnetischen Schichten eine Magnetisierung ausgerichtet, die in beiden Schichten parallel verläuft, entsteht eine hohe Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen [5], wodurch das Schichtsystem einen verschwindend geringen elektrischen Widerstand besitzt. Bei einer antiparallelen Ausrichtung der Magnetfelder existiert nur

ein geringer Tunnelstrom und der Widerstand ist deutlich erhöht. Dieses Prinzip wird heute für magnetische Speichermedien angewendet.

Damit beim Anlegen eines schwachen äußeren Magnetfeldes nur eine der beiden ferromagnetischen Schichten beeinflusst wird, muss das Koerzitivfeld der beiden Schichten unterschiedlich sein. Dazu kann eine antiferromagnetische Schicht auf eine der beiden ferromagnetischen Schichten aufgetragen werden. Durch diese antiferromagnetische Schicht erhalten die magnetischen Momente der ferromagnetischen Schicht eine Vorzugsrichtung. Dieser Effekt entsteht durch eine Austauschwechselwirkung der ferromagnetischen und antiferromagnetischen Schicht, wodurch das Koerzitivfeld der Schicht erhöht wird und sich die Momente erst bei höheren Magnetfeldern neu ausrichten. Die Wechselwirkung zwischen einer ferromagnetischen Schicht und einer antiferromagnetischen Schicht spielt bei der Entwicklung von magnetischen Speichermedien eine wichtige Rolle und veranlasst weiter an solchen Schichtsystemen Forschung zu betreiben. Dies gilt ebenfalls für die Wechselwirkung zwischen einer ferrimagnetischen Schicht und einer antiferromagnetischen Schicht.

In dieser Arbeit wird der resonante Einfluss auf Röntgenuntersuchungen von Schichtsystemen mit dünnen Oxidschichten untersucht, bei denen eine ferrimagnetische Magnetit-Schicht auf eine antiferromagnetische NiO-Schicht aufgetragen wird. Diese Materialien wurden gewählt, da Magnetit eine einhundertprozentige Spinpolarisation an der Fermi-Kante besitzt und damit ein theoretisch unendlich großer TMR-Effekt zustande kommen kann [6] [7]. Zudem besitzt NiO eine hohe Néel-Temperatur, wodurch es auch bei hohen Temperaturen noch antiferromagnetisch bleibt.

Das Thema dieser Arbeit ist die resonante Röntgenbeugung an Oxidschichtsystemen. Dafür werden experimentelle Messungen am „Deutsches Elektronen-Synchrotron“ (DESY) durchgeführt und zusätzlich theoretisch berechnete XRD-Kurven erstellt. Mit der Röntgenbeugung (XRD) kann die Struktur von Kristallen oder Quasikristallen untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird hierfür ein Oxidschichtsystem untersucht bei dem auf ein Magnesiumoxid- (MgO) Substrat eine dünne Nickeloxid- (NiO) und eine dünne Magnetit- (Fe_3O_4) Doppelschicht aufgetragen wird. Die theoretische Beschreibung der Röntgenbeugung beruht auf der Grundlage der kinematischen Beugungstheorie, die um einen energieabhängigen Strukturfaktor erweitert wird. Diese Grundlagen wurden verwendet um das Programm „XRD-Calculator“ zu erstellen, mit dem es möglich ist energieabhängige XRD-Kurven zu erzeugen. Hierbei können beliebige Steinsalz- und inverse Spinell-Strukturen verwendet werden.

Neben der resonanten Röntgenbeugung wird in dieser Arbeit auch die resonante Röntgenreflektometrie (XRR) an Oxidschichtsystemen untersucht. Mit dieser Methode kann die Dispersion, die Absorption, die Schichtdicke und die Rauigkeit des untersuchten Schichtsystems bestimmt werden. Diese Messungen erfolgten ebenfalls am DESY. Zusätzlich wurden weitere XRR-Messungen am MAX-lab in Schweden an Proben durchgeführt, bei denen dünne $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ Doppelschichten auf ein Strontiumtitanat- (SrTiO_3) Substrat aufgetragen wurden.

Ziel dieser Arbeit ist es, die energieabhängigen (resonanten) Einflüsse von Röntgenstrahlen bei der Charakterisierung von Oxidschichtsystemen mit Hilfe von Röntgenbeugung und der Röntgenreflektometrie zu analysieren. Durch die energieabhängigen Untersuchungen kann es vorkommen, dass die Materialien die Strahlung so stark absorbieren, dass es unter bestimmten Umständen zu Auslöschungsphänomene kommen kann. Dazu werden Röntgenstrahlen verwendet, deren Energie sich in der Nähe der Eisen und Nickel K-Kante befinden. An diesen Kanten ist die Absorption der Röntgenstrahlen von Magnetit bzw. Nickeloxid erhöht, wodurch es zu resonanten Effekten bei den Untersuchungen kommen kann, die die Intensität der am Oxidschichtsystem reflektierten und gebeugten Strahlen verändern. Zusätzlich werden XRD-Berechnungen an der L-Kante von Eisen und Nickel erstellt, da hier eine noch stärkere Absorption an den Kanten zu erwarten ist.

Die Arbeit ist so aufgebaut, dass im zweiten Kapitel alle benötigten theoretischen und im dritten Kapitel alle benötigten experimentellen Grundlagen erklärt werden. Hiernach erfolgt im vierten Kapitel eine Beschreibung der verwendeten Analyse Programme. Dazu zählt unter anderem die Beschreibung des Programms „XRD-Calculator“, mit dem es möglich ist, resonante XRD-Kurven zu erstellen. Zum Schluss werden im fünften Kapitel die Ergebnisse der experimentellen Messungen und der berechneten Intensitäten betrachtet.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen kurz erläutert. Es wird mit einem Überblick zu Absorptionskanten begonnen. Hiernach werden die Messverfahren Röntgenreflektometrie (XRR) und Röntgenbeugung (XRD) beschrieben, wobei bei der Röntgenbeugung besonders auf die Berechnung der Intensität der gebeugten Strahlen und den dabei verwendeten energieabhängigen Streuvektor eingegangen wird. Zuletzt erfolgt eine Beschreibung der verwendeten Materialsysteme und deren Komponenten.

2.1 Absorptionskanten

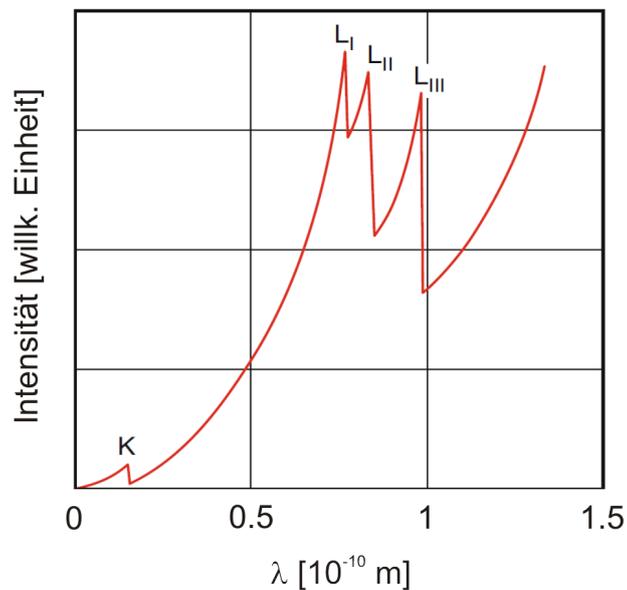


Abbildung 2.1.1: Typisches Absorptionsspektrum im Röntgenlicht-Bereich übernommen aus [8] und überarbeitet. An den Absorptionskanten ist ein starker Anstieg der Absorption bzw. der Fluoreszenz zu beobachten. Dieser Anstieg ist darauf zurückzuführen, dass ab bestimmten Energien Elektronen aus den inneren K- und L-Schalen herausgelöst werden können.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den energieabhängigen Einflüssen von Strahlung auf Materie und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Röntgenreflektometrie und die Röntgenbeugung. Der größt mögliche Einfluss sollte bei Energien zu beobachten sein,

die dem Energiewert von Absorptionskanten entsprechen. An diesen Kanten steigt die Absorption bzw. Fluoreszenz des Materials schlagartig an. In Abbildung 2.1.1 ist ein typisches Absorptionsspektrum zu sehen. Es lassen sich hierbei vier Maxima erkennen, die sich verschiedenen Absorptionskanten zuordnen lassen. So ist bei kleinen Wellenlängen bzw. großen Energien ein Anstieg der Absorption zu erkennen, welcher der K-Kante zugeordnet werden kann. Für größere Wellenlängen sind drei Maxima zu sehen, die sich an den L-Kanten (L_I , L_{II} , L_{III}) befinden.

Die physikalische Erklärung hinter den Sprüngen in dem Absorptionsspektrum ist die Ionisation von Materialien, wenn diese mit Licht bestrahlt werden. Für kleine Energien $h \cdot \nu$ können nur die Elektronen aus der oberen Schale heraus gelöst werden. Bei den Absorptionskanten in Abbildung 2.1.1 werden die Elektronen aus der L- und der K-Schale herausgelöst (vgl. Abb. 2.1.2). Hierfür werden hohe Energien des eingehenden Strahls benötigt. Aus diesem Grund wird Röntgenstrahlung verwendet, die die inneren Elektronen in höhere unbesetzte Energiezustände anhebt oder das Material ionisiert [8]. Da es für Atome und Moleküle energetisch günstiger ist, die inneren Energieniveaus mit Elektronen zu füllen, kommt es zu einem Übergang von Elektronen aus höheren Energieniveaus zu den frei gewordenen niedrigeren Energieniveaus. Die dabei freigesetzte Energie wird in Form von Strahlung abgegeben, wodurch sich die Fluoreszenz an den Kanten schlagartig erhöht. Dabei besteht eine Proportionalität zwischen der Fluoreszenz und der Absorption. Die Abbildung 2.1.2 zeigt, dass die L-Schale dreifach entartet ist, wodurch die drei L-Kanten in Abbildung 2.1.1 zustande kommen. Der physikalische Grund für die Aufspaltung ist die Spin-Bahn-Kopplung [8].

In dieser Arbeit werden XRR- und XRD-Messungen an der K-Kante von Eisen und Nickel untersucht. Außerdem werden berechnete XRD-Kurven an der L-Kante von Eisen und Nickel erzeugt. Nach [9] besitzen die K- und L-Kanten folgende Energiewerte:

Material	Absorptionskante	Energiewert [eV]
Fe	K	7112.0
	L_I	844.6
	L_{II}	719.9
	L_{III}	706.8
Ni	K	8333.0
	L_I	1008.6
	L_{II}	870.0
	L_{III}	852.7

Von den L-Kanten wird jedoch nur die L_{III} -Kante im Rahmen dieses Berichts untersucht und wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als L-Kante bezeichnet.

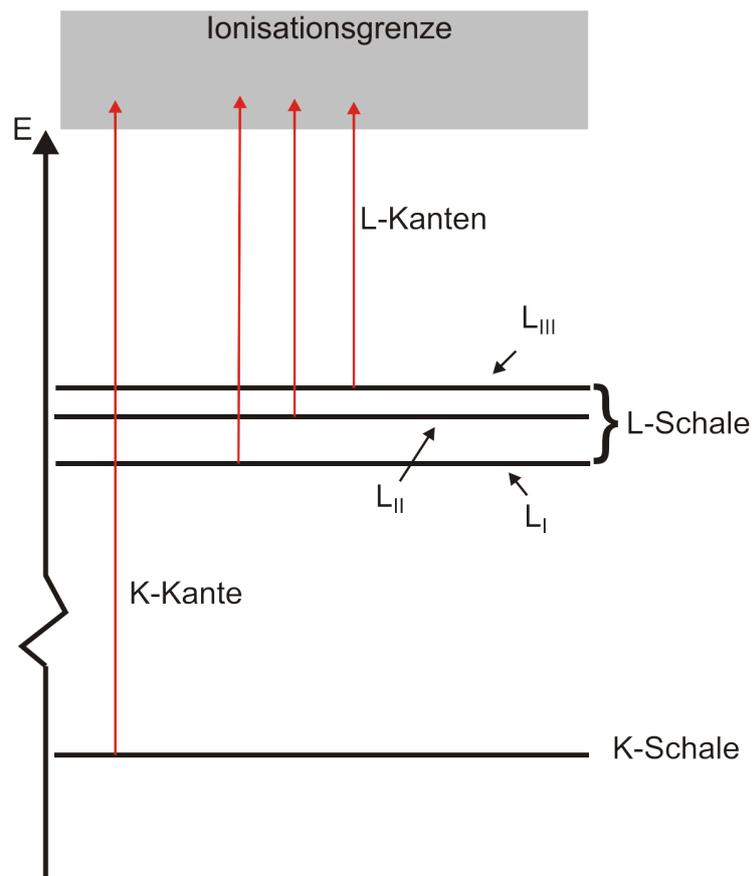


Abbildung 2.1.2: Erklärung der Übergänge von Absorptionskanten mit Hilfe eines Atommodells. An der K-Kante werden Elektronen aus der K-Schale herausgelöst und an den L-Kanten aus der L-Schale. Die dreifache Entartung der L-Schale kann über die Feinstruktur erklärt werden.

2.2 Röntgenreflektometrie (XRR)

Die Röntgenreflektometrie (X-ray reflectivity) ist eine oberflächenempfindliche Messmethode, mit der es möglich ist, die Schichtdicke d und die Rauigkeit σ einer dünnen Schicht, einer Oberfläche oder von Mehrschichtsystemen zu bestimmen. Des Weiteren kann mit XRR die Absorption β und die Dispersion δ ermittelt werden, mit denen sich der Brechungsindex berechnen lässt (vgl. Gl. (2.2.1)). Die Reflexion an einer Grenzschicht ist in Abbildung 2.2.1 skizziert. Hierbei fällt ein Röntgenstrahl unter einem bestimmten Einfallswinkel α auf die Oberfläche. Dieser Winkel ist jedoch anders als in der Optik zur Oberfläche ausgerichtet und nicht zum Lot. An jeder Grenzfläche teilt sich der Strahl in einen reflektierten und transmittierten Anteil auf, wobei im Experiment die Intensität der reflektierten Strahlen gemessen wird.

Um die Brechung eines Röntgenstrahls an einer Oberfläche genauer verstehen zu können, wird der Brechungsindex n (vgl. Gl. (2.2.1)) der bestrahlten Oberfläche betrachtet. Der Brechungsindex hängt bei Medien, die mit Röntgenstrahlung untersucht werden, von der

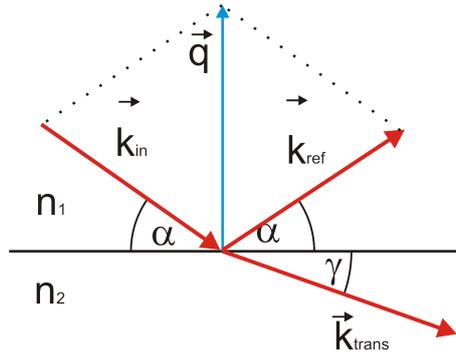


Abbildung 2.2.1: Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche. Ein Röntgenstrahl mit dem Wellenvektor \vec{k}_{in} trifft unter einem Winkel α auf eine Grenzfläche. Ein Teil des Strahls wird reflektiert und ein Teil wird transmittiert. Der Streuvektor \vec{q} ist definiert als Differenz von \vec{k}_{ref} und \vec{k}_{in}

Frequenz ω und somit von der Energie der einlaufenden Welle ab. Üblicherweise ist der Brechungsindex n eines Materials bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht auf folgender Weise definiert [10]:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.2.1)$$

Die in der Gleichung 2.2.1 angegebenen Parameter δ und β stehen wie bereits erwähnt für die Dispersion und Absorption. Diese Parameter lassen sich nach [10] auf folgende Weise berechnen:

$$\delta = \frac{2\pi}{k^2} \rho_e r_e \quad (2.2.2)$$

$$\beta = \frac{\mu}{2k} \quad (2.2.3)$$

Dabei steht $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ für den Wellenvektor der einfallenden Welle. In Gleichung (2.2.2) steht ρ_e für die Elektronendichte und $r_e \approx 2.82 \cdot 10^{-15}$ m für den klassischen Elektronenradius [11]. μ steht in Gleichung (2.2.3) für den linearen Absorptionskoeffizienten. Die Dispersion δ besitzt im Energiebereich von Röntgenstrahlung eine Größenordnung von 10^{-6} bis 10^{-5} und die Absorption β eine von 10^{-7} bis 10^{-6} .

Gelangt der Strahl unterhalb eines kritischen Einfallswinkels α_c auf die Probe, kommt es zur Totalreflexion [12]:

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (2.2.4)$$

Erst bei größeren Winkeln α kann der Strahl in das Medium gelangen.

Bei den XRR-Messungen wird die Intensität in Abhängigkeit des Streuvektors \vec{q} gemessen. Dieser ist auf folgender Weise definiert (vgl. Abb. 2.2.1):

$$\vec{q} = \vec{k}_{ref} - \vec{k}_{in} \quad (2.2.5)$$

Hierbei steht \vec{k}_{in} für den Wellenvektor des einfallenden Strahls und \vec{k}_{ref} für den Wellenvektor des reflektierten Strahls. Der Betrag der Wellenvektoren wird als Wellenzahl k

bezeichnet und beträgt:

$$k = |\vec{k}_{in}| = |\vec{k}_{ref}| = 2\pi/\lambda \quad (2.2.6)$$

Somit kann der Betrag des Streuvektors q auf folgender Weise bestimmt werden:

$$q = 2k \sin(\alpha) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\alpha) \quad (2.2.7)$$

Bei der Untersuchung einer dünnen Schicht oder eines Schichtsystems kommt es zu Interferenz von reflektierter Strahlung, die dadurch entsteht, dass sich Röntgenwellen die an Grenzflächen reflektiert werden überlagern. Verstärken sich die Amplituden der Strahlung, kommt es zur konstruktiven Interferenz, welche die Intensität erhöht. Eine Abschwächung oder Auslöschung der Intensität kann durch die Überlagerung von Wellenberg und Wellental zweier Wellen entstehen und wird als destruktive Interferenz bezeichnet. Die Entstehung von Interferenz ist in Abbildung 2.2.2 für eine XRR-Messung an einer dünnen Schicht schematisch dargestellt.

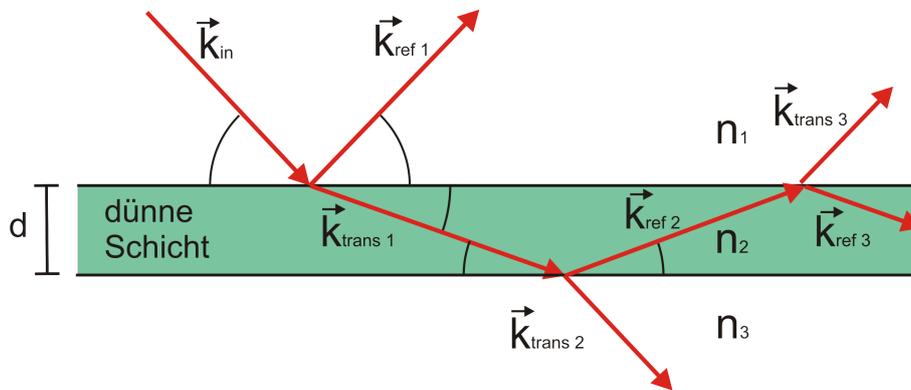


Abbildung 2.2.2: Schematische Darstellung einer XRR-Messungen an einer dünnen Schicht. Trifft ein Röntgenstrahl auf eine dünne Schicht mit den Wellenvektor \vec{k}_{in} , so wird ein Teil des Strahls reflektiert ($\vec{k}_{ref 1}$) und ein Teil transmittiert ($\vec{k}_{trans 1}$). Gelangt der transmittierte Strahl zu einer weiteren Grenzfläche, wird dieser wieder transmittiert und reflektiert. Dieser Vorgang wiederholt sich solange, bis der Strahl die Probe wieder verlässt. Durch diese ständige Aufteilung kommt es zu Überlagerungen der reflektierten Strahlen, die letztendlich Interferenzeffekte erzeugen.

Besitzt der einfallende Strahl einen größeren Einfallswinkel als α_c , wird sowohl ein Teil des Strahls reflektiert als auch ein Teil transmittiert. Trifft der transmittierte Strahl nun auf die nächste Grenzfläche (n_1, n_2), kann dieser wieder reflektiert oder transmittiert werden, wobei dieser beim zweiten Fall die dünne Schicht verlässt. Der reflektierte Strahl gelangt hingegen wieder zur Grenzfläche n_2, n_1 . Wird der Strahl nun transmittiert, kommt es zur Interferenz dieses Strahls mit dem zu erst reflektierten Strahl. Die Interferenz zeigt sich in der XRR-Messung durch Oszillationen. Eine typische XRR-Messung (Substrat + eine dünne Schicht) ist in Abbildung 2.2.3 dargestellt. Die Schichtdicke d lässt sich aus den Abstand zweier Intensitätsmaxima Δq berechnen. Dies geschieht auf folgende Weise:

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (2.2.8)$$

Die gesamte Auswertung der XRR-Messungen erfolgt in diesem Bericht mit der in der AG Wollschläger entwickelten Software „iXRR“ [13]. Hierzu wird der verwendete *Parrat*-Algorithmus, die Funktionsweise und die Anwendung im Kapitel 4.1 kurz erläutert.

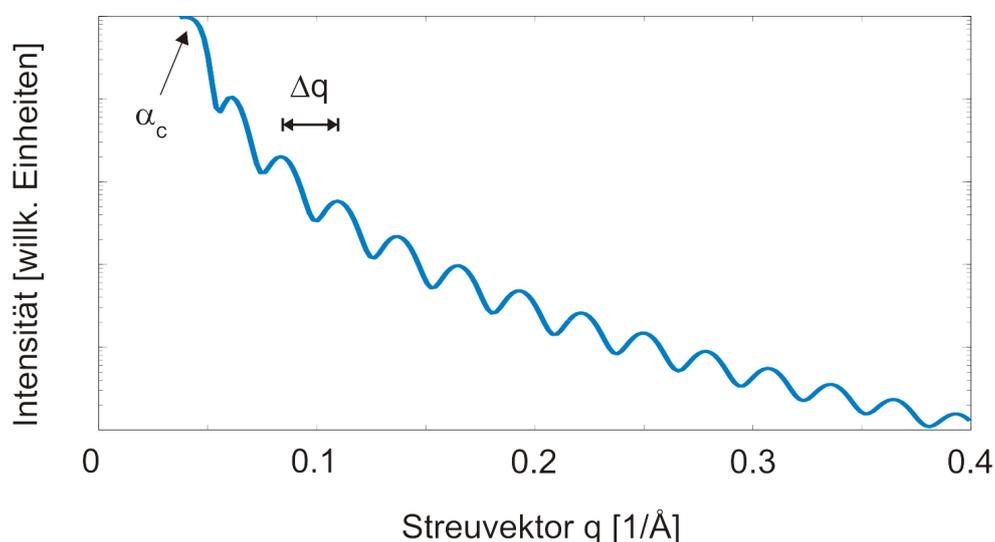


Abbildung 2.2.3: Beispiel einer XRR-Messung. Zu sehen ist eine XRR-Kurve von einem Substrat und einer dünnen Schicht. Die Oszillationen entstehen durch die Interferenz der an der Oberfläche und an der Grenzschicht (Substrat - dünne Schicht) reflektierten Strahlung. Der Abstand der Oszillationen ist abhängig von der Dicke der dünnen Schicht. Nach Gleichung (2.2.8) werden die Oszillationen breiter je dünner die Schicht wird. Außerdem ist der kritische Winkel α_c markiert. Dieser gibt den Winkel an, bei dem der Strahl in das Material eindringen kann. Bei größeren Winkeln als α_c kann Strahlung in die Probe eindringen.

2.3 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugung (XRD = *X-ray diffraction*) ist eine Methode, um die genaue Struktur von Kristallen zu bestimmen. Diese Methode wurde erstmals von *Friedrich, Knipping* und *Laue* [14] verwendet und hat sich seit dem zu einer Standardmethode zur Kristallographie entwickelt.

Die schematische Darstellung der Röntgenbeugung ist in Abbildung 2.3.1 zu sehen. Wenn Röntgenstrahlen auf Materie treffen werden die Elektronen der Atome zu erzwungenen Schwingungen angeregt, wodurch diese selbst Röntgenstrahlung gleicher Frequenz abstrahlen. Die Elektronen wirken somit als Streuzentren. Sind die Atome periodisch angeordnet, wie es in Kristallen der Fall ist, tritt konstruktive und destruktive Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlung auf [16]. Mit Hilfe der durch konstruktive Interferenz entstandenen Beugungsreflexe kann die Struktur des Materials beschrieben werden. Damit

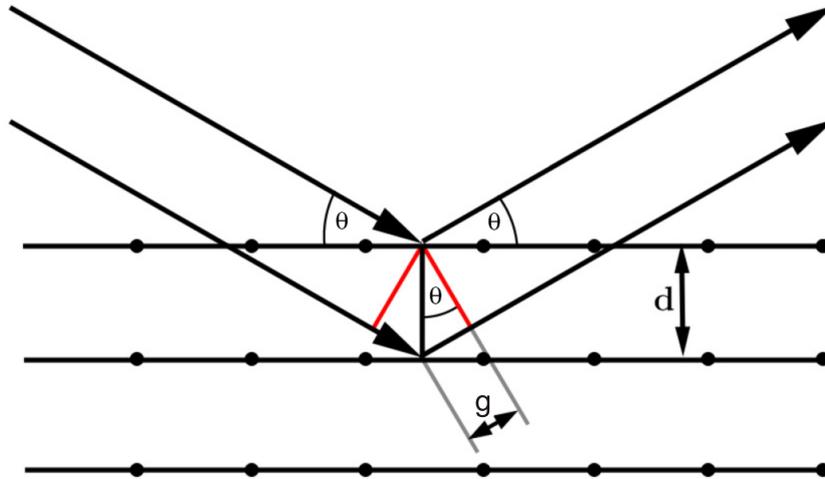


Abbildung 2.3.1: Schematische Darstellung der Röntgenbeugung und der Bragg-Gleichung entnommen aus [15]. Entspricht der Gangunterschied g dem vielfachen der Wellenlänge ($n \cdot \lambda$), dann ist die *Bragg*-Gleichung erfüllt und scharfe *Bragg*-Reflexe können beobachtet werden.

es aber zu Interferenz kommen kann, muss die nach „William Lawrence Bragg“ benannte *Bragg*-Gleichung erfüllt werden (vgl. Abb. 2.3.1):

$$g = 2d \cdot \sin(\Theta) = n\lambda \quad (2.3.1)$$

Hierbei ist d der Netzebenenabstand und Θ der Einfalls- bzw. Ausfallswinkel des Strahls. Nach „Bragg“ interferieren Strahlen konstruktiv, wenn der Gangunterschied g der Röntgenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ (mit $n = 1, 2, 3, \dots$) ist.

Eine alternative Formulierung wurde von „Max von Laue“ aufgestellt. Bei diesen *Laue*-Bedingungen wurde die *Bragg*-Gleichung auf drei Dimensionen erweitert, welche wie folgt lauten:

$$\vec{a}\vec{q} = 2\pi h \quad (2.3.2)$$

$$\vec{b}\vec{q} = 2\pi k \quad (2.3.3)$$

$$\vec{c}\vec{q} = 2\pi l \quad (2.3.4)$$

Bei \vec{q} handelt es sich um den in Gleichung (2.2.5) erwähnten Streuvektor und bei \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} um die Einheitsvektoren des untersuchten Materials. Um die *Laue*-Bedingungen zu erfüllen, müssen die *Miller'sche* Indizes h , k und l einen ganzzahligen Wert haben. Durch diese Bedingungen können nur ganz bestimmte Kombinationen von Einheitsvektoren und Streuvektoren eine konstruktive Interferenz erzeugen.

Neben dieser Beschreibung im Realraum können auch Beugungsphänomene im reziproken Raum beschrieben werden, welche von den Basisvektoren \vec{a}^* , \vec{b}^* und \vec{c}^* aufgespannt wird.

Diese Basisvektoren lassen sich mit Hilfe der Einheitsvektoren des Realraums berechnen:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (2.3.5)$$

$$\vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (2.3.6)$$

$$\vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (2.3.7)$$

Aus diesen Basisvektoren kann mit Hilfe einer Linearkombination der reziproke Streuvektor \vec{G} bestimmt werden:

$$\vec{G} = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^* \quad (2.3.8)$$

Stimmen die Parameter H , K und L mit den ganzzahligen *Miller'sche* Indizes überein, so folgt nach *Laue*:

$$\vec{q} = \vec{k}_{ref} - \vec{k}_{in} = \vec{G} \quad (2.3.9)$$

Somit entsteht bei einem Kristall nur dann konstruktive Interferenz, wenn die Änderung \vec{q} des Wellenvektors gleich dem Gittervektor \vec{G} des reziproken Gitters ist.

Da es nicht möglich ist, aus der *Bragg*-Gleichung oder den *Laue*-Bedingungen die Intensität des gebeugten Strahls zu berechnen, wird im Folgenden die theoretische Beschreibung der Röntgenbeugung anhand einer kinematischen Beugungstheorie erklärt. Für die Herleitung werden die Referenzen [15], [17] und [18] verwendet, wobei auf die wesentlichen Ansätze und Resultate eingegangen wird. Anschließend wird erläutert, wie diese beschreibende Beugungstheorie erweitert werden kann, damit auch die Energie der Röntgenwellen berücksichtigt wird.

2.3.1 Grundlagen der kinematischen Beugungstheorie

Als Ausgangsgleichung wird die Streuung von Röntgenstrahlung an einem Elektron verwendet. Diese lässt sich über die *Thompson*-Formel beschreiben:

$$A(\vec{q}) = A_0 \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{1}{R_0} P^{1/2} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_e} \quad (2.3.10)$$

In dieser Gleichung wird A_0 als Amplitude der einlaufenden Welle bezeichnet, e ist die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse und r_e ist der Ort des Elektrons. Bei c handelt es sich um die Lichtgeschwindigkeit und R_0 beschreibt den Abstand zwischen Detektor und Elektron. Der Polarisationsfaktor P beschreibt die Abhängigkeit der Amplitude A von der Polarisation der einlaufenden Welle. Hierbei wird angenommen, dass die einlaufende Welle senkrecht zur Streuebene polarisiert wird, wodurch $P = 1$ gesetzt werden kann.

Um Gleichung 2.3.10 zu vereinfachen wird der Vorfaktor C zusammengefasst und als konstant angesehen:

$$C = \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{1}{R_0} P^{1/2} \quad (2.3.11)$$

Dieses Prinzip der Streuung kann nun verwendet werden und für die Streuung an einem Atom ausgebaut werden. Hierfür muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Elektronen nicht am Atom fest lokalisiert sind. Dieses Problem kann aber dadurch umgangen werden, indem berücksichtigt wird, dass die Elektronen um den Atomkern eine Elektronenverteilung ρ besitzen. Um nun unter Berücksichtigung der Verteilung die Amplitude berechnen zu können, muss die Fouriertransformierte der Elektronenverteilung gebildet werden:

$$f(\vec{q}) = \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (2.3.12)$$

Diese wird als atomarer Formfaktor $f(\vec{q})$ bezeichnet und wird im Kapitel 2.4.1 noch weiter untersucht. Somit ergibt sich folgende Gleichung,

$$A(\vec{q}) = A_0 C \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}+\vec{r}_a)} \quad (2.3.13)$$

$$= A_0 C f(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_a} \quad (2.3.14)$$

wobei r_a den Ort des Atoms angibt.

Somit lässt sich die Amplitude an einem Atom berechnen. Um nun die Amplitude für eine Einheitszelle an der Position r_n eines Kristalls berechnen zu können, müssen die Amplituden aller N Atome der betrachteten Einheitszelle summiert und die Positionen der Atome r_j berücksichtigt werden:

$$A(\vec{q}) = A_0 C \cdot \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_n+\vec{r}_j)} \quad (2.3.15)$$

Die Summierung über alle Atome kann als Strukturfaktor $F(\vec{q})$ zusammengefasst werden:

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.3.16)$$

Hieraus ergibt sich folgender Ausdruck der Amplitude:

$$A(\vec{q}) = A_0 C \cdot F(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_n} \quad (2.3.17)$$

Da der Strukturfaktor somit abhängig vom atomaren Formfaktor ist, wird auch dieser im Kapitel 2.4 noch weiter betrachtet. Hiermit wurden die Grundlagen der kinematischen Beugungstheorie, aufgezeigt. Für die weitere Herleitung wird hier nochmal auf die Quellen [15], [17] und [18] verwiesen. In diesen wird die Theorie für immer größere Systeme angepasst. Es folgt die Beugung am Einkristall, welcher aus einzelnen Einheitszellen

zusammen gesetzt wird. Hiernach wird die Theorie für einen unendlichen und einen halb unendlichen Kristall ausgebaut. Bei dieser Anpassung wird nun auch die Rauigkeit σ der Oberflächen mit berücksichtigt. Hiernach folgt die Beugung am kristallinen Schichtsystem. Da die Ergebnisse der Beugung am kristallinen Schichtsystem wichtig für diese Arbeit sind, werden diese im folgenden Abschnitt weiter erläutert.

2.3.2 Beugung am kristallinen Schichtsystem

Die experimentellen Grundlagen dieser Arbeit liefern Proben, welche ein kristallines Schichtsystem besitzen. Ein solches System besteht aus einem Substrat, auf dem sich eine oder mehrere dünne Schichten befinden. Die Beugungsamplitude A_S der an einer dünnen Schicht gebeugten Strahlung kann auf folgender Weise berechnet werden [19]:

$$A_S(\vec{q}) = A_0 C F(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma_-^2(1-\cos(\vec{q}\cdot\vec{j}))} - e^{iN\vec{q}\cdot\vec{j}} e^{-\sigma_+^2(1-\cos(\vec{q}\cdot\vec{j}))}}{1 - e^{i\vec{q}\cdot\vec{j}}} \quad (2.3.18)$$

In dieser Gleichung sind zwei unterschiedliche Rauigkeiten σ_+ und σ_- enthalten. Diese werden benötigt, da eine dünne Schicht sowohl eine raue Oberseite (σ_+) als auch eine raue Unterseite (σ_-) besitzen kann. N gibt die Anzahl der Lagen an, wobei der vertikale Abstand dem der Einheitszelle entspricht und bei \vec{j} handelt es sich um einen Verbindungsvektor zweier Einheitszellen in einer Schicht (vgl. Abb. 2.3.2).

Das Substrat kann als halbumendlicher Kristall betrachtet werden, da davon ausgegangen wird, dass der Strahl im Substrat stark gedämpft wird, wodurch die Rauigkeit an der Unterseite des Substrats entfällt. Wird nun bei der Berechnung der Amplitude A_{Sub} der vom Substrat gebeugten Röntgenwelle eine Dämpfung des Strahls ϵ berücksichtigt und der Limes für unendlich viele Lagen N gebildet, ergibt sich die nachstehende Gleichung [19]:

$$A_{Sub} = A_0 C F_{Sub}(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma^2(1-\cos(\vec{q}\cdot\vec{c}))}}{1 - e^{i\vec{q}\cdot\vec{c} + \epsilon}} \quad (2.3.19)$$

Dabei ist \vec{c} der Verbindungsvektor zweier Einheitszellen im Substrat. Theoretisch müsste die hier verwendete Dämpfung ϵ auch bei der dünnen Schicht verwendet werden. Es wird jedoch angenommen, dass der dabei entstehende Effekte bei einer dünnen Schicht zu gering ist.

Um nun die gesamte Streuamplitude eines kristallinen Schichtsystems berechnen zu können, werden die Amplituden addiert. Dabei muss berücksichtigt werden, dass es an den Grenzflächen zu Streckungen und Stauchungen der Atomabstände kommen kann. Damit aber eine phasenrichtige Addition erfolgen kann, wird ein Phasenvektor \vec{p} verwendet:

$$\vec{p}_m = \vec{g}_m + \sum_{m'=1}^{m-1} (\vec{q}_{m'} + N_{m'} \cdot \vec{j}_{m'}) \quad (2.3.20)$$

Dieser lässt sich aus dem Grenzflächenvektor g_m berechnen, welcher die Verschiebung zweier Schichten angibt. Befindet sich auf dem Substrat mehr als eine Schicht, muss auch

die Verschiebung $N_{m'} \cdot \vec{j}_{m'}$ der darunter liegenden Schichten berücksichtigt werden. Dieses Schema ist zur Verdeutlichung in Abbildung 2.3.2 nochmal dargestellt.

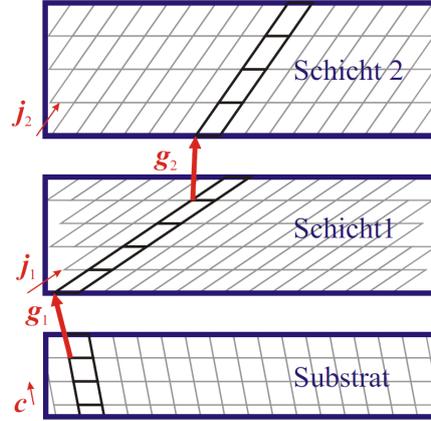


Abbildung 2.3.2: Veranschaulichung des Phasenvektors entnommen aus [19]. Die Abbildung zeigt eine schematische Darstellung eines kristallinen Schichtsystems, bei der c und j Verbindungsvektoren zweier Einheitszellen sind und g die Verschiebung zwischen dem Substrat und den darüber liegenden Schichten bzw. zwischen zwei Schichten angibt.

Unter Berücksichtigung der Phase lässt sich nun die Gesamtamplitude $A(\vec{q})$ eines Schichtsystems berechnen:

$$A(\vec{q}) = A_0 C F_{Sub}(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma^2(1-\cos(\vec{q} \cdot \vec{c}))}}{1 - e^{i\vec{q} \cdot \vec{c} + \epsilon}} + A_0 C \sum_{m=1}^M e^{i\vec{q} \cdot \vec{p}_m} F_m(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma_{-m}^2(1-\cos(\vec{q} \cdot \vec{j}_m))} - e^{iN_m \vec{q} \cdot \vec{j}_m} e^{-\sigma_{+m}^2(1-\cos(\vec{q} \cdot \vec{j}_m))}}{1 - e^{i\vec{q} \cdot \vec{j}_m}} \quad (2.3.21)$$

Hierbei ist M die Anzahl aller Schichten die auf das Substrat aufgebracht wurden.

2.4 Strukturfaktor und atomarer Formfaktor

Bei der Röntgenbeugung werden Photonen an Hüllenelektronen und Atomkernen gestreut. Der Strukturfaktor (vgl. Gl. (2.4.1)) gibt die Fouriertransformierte der Ladungsverteilung innerhalb einer Elementarzelle an. Er ist somit ein Maß für das Streuvermögen einer Kristallbasis.

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (2.4.1)$$

Hierbei steht r_j für die Atomposition in der j -ten Einheitszelle und $f_j(\vec{q})$ für den atomaren Formfaktor. Da in dieser Arbeit Messungen und Berechnungen von resonanter

Röntgenbeugung untersucht werden sollen, muss zusätzlich die Energie des verwendeten Röntgenstrahls berücksichtigt werden, da mögliche energieabhängige (resonante) Effekte auftreten können. Diese Abhängigkeit kann durch atomare Formfaktoren $f_j(\vec{q}, E)$ vermittelt werden, wodurch der Streuvektor $F(\vec{q}, E)$ auch von der Energie abhängig wird.

2.4.1 Der energieabhängige atomare Formfaktor

Der energieabhängige atomare Formfaktor $f(\vec{q}, E)$ besteht aus zwei Anteilen:

$$f(\vec{q}, E) = f_0(\vec{q}) + f'(E) + if''(E) \quad (2.4.2)$$

Der erste Teil ($f_0(\vec{q})$) ist vom Streuvektor \vec{q} abhängig und kann wie im vorherigen Abschnitt (vgl. Kapitel 2.3.1) gezeigt auf folgender Weise berechnet werden:

$$f_0(\vec{q}) = \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (2.4.3)$$

Gleichung (2.4.3) stellt die Fouriertransformierte der Elektronenverteilung des Atoms da. Um diese lösen zu können werden quantenmechanische Näherungsverfahren benötigt wie dem *Hartree-Fock*-Verfahren. Die Ergebnisse solcher Berechnungen sind tabelliert in der Literatur [20] zu finden, wobei bei den verwendeten Werten angenommen wurde, dass die Elektronenverteilung kugelsymmetrisch ist. Dies vereinfacht den Formfaktor insofern, dass dieser nur noch vom Betrag des Streuvektors q abhängig ist. Durch diese Annahme, kann der vom Streuvektor abhängige atomare Formfaktor $f_0(\vec{q})$ über eine Näherung aus vier Gaußfunktionen beschrieben werden:

$$f_0(\vec{q}) = \sum_{j=1}^4 a_j e^{-b_j |\vec{q}|^2} + c \quad (2.4.4)$$

Bei dieser Berechnung werden die konstanten Parameter a_j , b_j und c verwendet. Es handelt sich bei diesen um Fitparameter, die für jede Atomsorte ebenfalls aus der Literatur [20] entnommen werden können. Bei der Betrachtung der Gleichung (2.4.4) an dem Grenzwert $|\vec{q}| = 0$ entspricht $f_0(|\vec{q}| = 0) = Z$, wobei Z die Ordnungszahl des Atoms ist.

Der zweite Teil des atomaren Formfaktors ist von der Energie E des verwendeten Röntgenstrahls abhängig und verfügt über einen realen ($f'(E)$) und einen imaginären ($f''(E)$) Anteil. Für die Bestimmung von $f'(E)$ und $f''(E)$ wird ein Ansatz verwendet, der unter der Verwendung des komplexen Brechungsindex (vgl. Gl. 2.2.1) hergeleitet wird:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.4.5)$$

Als Quellen dienen hierfür [10] und [21]. So kann der Brechungsindex mit Hilfe des atomaren Formfaktors auf folgender Weise beschrieben werden:

$$n = 1 - \frac{n_a r_e \lambda^2}{2\pi} f(|\vec{q}| = 0, E) \quad (2.4.6)$$

$$= 1 - \frac{n_a r_e \lambda^2}{2\pi} (f_0(|\vec{q}| = 0) + f'(E) + if''(E)) \quad (2.4.7)$$

In diesen Gleichungen steht n_a für die Teilchendichte des betrachteten Atoms und r_e für den klassischen Elektronenradius. λ repräsentiert die Wellenlänge des Strahls. Beim Vergleich der Gleichungen (2.4.5) und (2.4.7) lässt sich nun ein Zusammenhang von δ und β mit den Formfaktor herstellen. So ergibt sich für den realen energieabhängigen Formfaktor $f'(E)$:

$$f'(E) = \delta \frac{2\pi}{n_a r_e \lambda^2} - f_0(|\vec{q}| = 0) \quad (2.4.8)$$

$$= \delta \frac{2\pi}{n_a r_e \lambda^2} - Z \quad (2.4.9)$$

und für den imaginären Anteil:

$$f_2''(E) = -\beta \frac{2\pi}{n_a r_e \lambda^2} \quad (2.4.10)$$

Somit lässt sich der gesamte atomare Formfaktor $f(\vec{q}, E)$ wie folgt darstellen:

$$f(\vec{q}, E) = \sum_{j=1}^4 a_j e^{-b_j |\vec{q}|^2} + c + \delta \frac{2\pi}{n_a r_e \lambda^2} - Z - i\beta \frac{2\pi}{n_a r_e \lambda^2} \quad (2.4.11)$$

Dieser kann unter Hinzunahme von Literaturangaben berechnet werden.

2.4.2 Graphische Darstellung des atomaren Formfaktors

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, aus welchen Komponenten der atomare Formfaktor besteht. In diesen Abschnitt werden nun die Komponenten für Sauerstoff (O), Magnesium (Mg), Eisen (Fe) und Nickel (Ni) berechnet. Wie erwähnt stammen die benötigten Literaturangaben für den Streuvektorabhängigen Formfaktor aus den *International Tables for Crystallography* [20]. Die δ - und β -Werte werden aus [22] entnommen, welche auf der Arbeit von „Henke“ [21] beruhen. Dabei handelt es sich um eine Internetplattform, bei der δ und β für unterschiedliche Energien oder Wellenlängen abrufbar sind. Allerdings sind δ und β nicht für jede Energie vorhanden. Daher werden aus der Tabelle die vorhandenen Werte entnommen und mittels Regression fehlende Werte interpoliert. Dennoch sollte dies eine gute Grundlage bieten, um den resonanten Einfluss an Absorptionskanten beschreiben zu können.

In der Abbildung 2.4.1 ist der vom Streuvektor abhängige Teil des atomaren Formfaktors dargestellt. Dieser wird für größere q ($q = |\vec{q}| \propto L$) für alle Materialien kleiner. Gut zu sehen ist auch die Bedingung das f_0 für $q = 0$ der Ordnungszahl der betrachteten Atomsorte entspricht. Außerdem ist zu sehen, dass für große q der vom Streuvektor abhängige Teil des atomaren Formfaktors von Fe und Ni sehr ähnlich werden, genauso wie die Formfaktoren von Mg und O.

Als nächstes werden die energieabhängigen Formfaktoren gezeigt. Hierbei werden die Formfaktoren sowohl einmal in der Nähe der K-Kante als auch in der Nähe der L-Kante

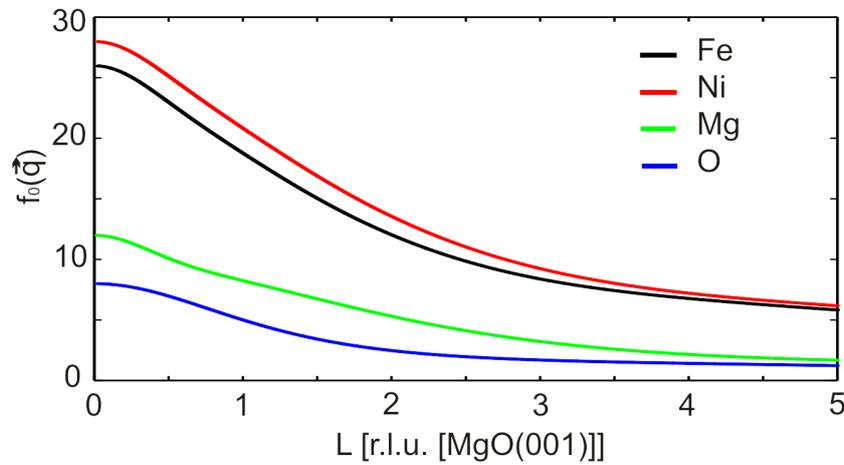


Abbildung 2.4.1: Zu sehen ist der vom Streuvektor \vec{q} abhängige atomare Formfaktor $f_0(\vec{q})$ von Eisen (Fe), Nickel (Ni), Magnesium (Mg) und Sauerstoff (O). Bei $q = 0$ ($L = 0$, $q \propto L$) entspricht dieser Formfaktor der Ordnungszahl und für größer werdende q sinkt der atomare Formfaktor.

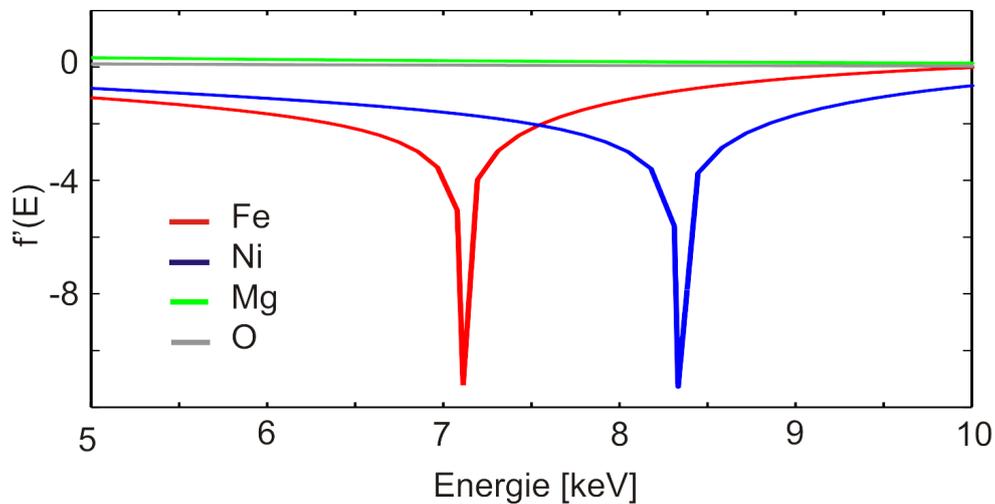


Abbildung 2.4.2: $f'(E)$ in der Nähe der K-Kanten von Eisen und Nickel. Zu sehen sind die realen energieabhängigen atomaren Formfaktoren von Eisen (Fe), Nickel (Ni), Magnesium (Mg) und Sauerstoff (O). Bei den Formfaktoren von Eisen und Nickel sind an deren Absorptionskanten Minima zu beobachten. Für Materialien, deren Absorptionskanten sich weit außerhalb des betrachteten Energiebereichs befinden, ist $f'(E)$ in etwa Null.

von Eisen und Nickel betrachtet, um die jeweiligen Kanten untersuchen zu können. Bei der Betrachtung von $f'(E)$ in der Abbildung 2.4.2 ist ein Energiebereich von 5 bis 10 keV zu sehen. Hier sind ausgeprägte Minima von Eisen und Nickel an deren K-Kanten zu beobachten. Bei Magnesium und Sauerstoff ist der energieabhängige atomare Formfaktor ungefähr Null. Dies ist der normale Fall, wenn ein Material weit entfernt von deren Absorptionskanten untersucht wird.

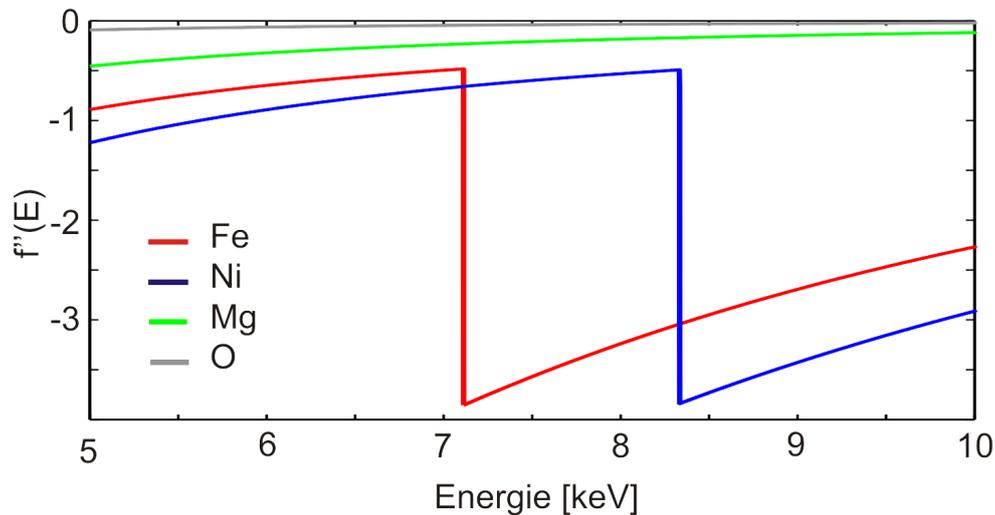


Abbildung 2.4.3: $f''(E)$ in der Nähe der K-Kanten von Eisen und Nickel. Zu sehen sind die imaginären energieabhängigen atomaren Formfaktoren von Eisen (Fe), Nickel (Ni), Magnesium (Mg) und Sauerstoff (O). An den Absorptionskanten von Eisen und Nickel ist ein Sprung von $f''(E)$ zu sehen. Für Materialien, deren Absorptionskanten sich weit außerhalb des betrachteten Energiebereichs befinden, ist $f''(E)$ in etwa Null.

Der imaginäre Teil $f''(E)$ ist in Abbildung 2.4.3 zu sehen. Hier sind an den K-Kanten für Eisen und Nickel scharfe Sprünge zu erkennen. Außerdem ist zu sehen, dass für Magnesium und Sauerstoff, welche keine Absorptionskanten in dem betrachteten Bereich besitzen, ähnlich wie auch schon bei $f'(E)$ auch $f''(E)$ gegen Null geht.

Deutlich stärkere Veränderungen der energieabhängigen Formfaktoren sind für Eisen und Nickel an der L-Kanten von Eisen und Nickel zu sehen. Werden die Minima von Fe und Ni von $f'(E)$ betrachtet (vgl. Abb. 2.4.4), so sind diese vier bis fünf mal so tief wie die an der K-Kante. Außerdem ist in dem betrachteten Bereich (0,5 – 1,2 keV) noch die Sauerstoff K-Kante (543,1 eV) zu erkennen. Das Minimum von Sauerstoff kann auch verwendet werden, um die starken Veränderungen der Minima von Fe und Ni an deren L-Kanten zu verdeutlichen, da das Minimum von Sauerstoff in etwa die gleiche Tiefe besitzt wie die Minima von Eisen und Nickel an deren K-Kanten.

Etwas stärker fallen von Eisen und Nickel auch die Sprünge von $f''(E)$ an der L-Kante aus (vgl. Abb. 2.4.5). Diese sind etwa zwei bis dreimal so stark wie an deren K-Kanten.

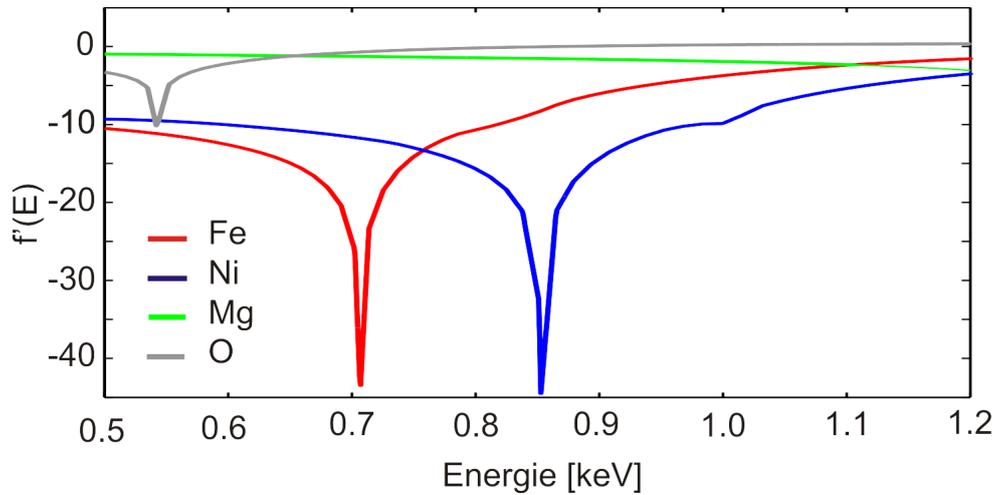


Abbildung 2.4.4: $f'(E)$ in der Nähe der L-Kanten von Eisen und Nickel. Zu sehen sind die realen energieabhängigen atomaren Formfaktoren von Eisen (Fe), Nickel (Ni), Magnesium (Mg) und Sauerstoff (O). Bei den Formfaktoren von Eisen und Nickel sind an deren Absorptionskanten Minima zu beobachten. Für Materialien, deren Absorptionskanten sich weit außerhalb des betrachteten Energiebereichs befinden, ist $f'(E)$ in etwa Null.

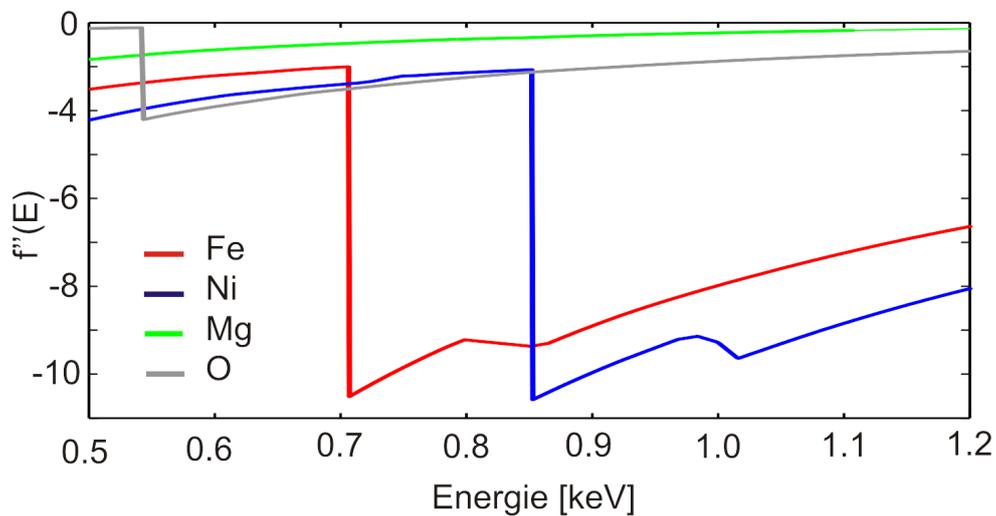


Abbildung 2.4.5: $f''(E)$ in der Nähe der L-Kanten von Eisen und Nickel. Zu sehen sind die imaginären energieabhängigen atomaren Formfaktoren von Eisen (Fe), Nickel (Ni), Magnesium (Mg) und Sauerstoff (O). An den Absorptionskanten ist ein Sprung von $f''(E)$ zu sehen. Für Materialien, deren Absorptionskanten sich weit außerhalb des betrachteten Energiebereichs befinden, ist $f''(E)$ in etwa Null.

2.5 Materialsystem

Im Rahmen dieser Masterarbeit werden Proben untersucht, die wie in Abbildung 2.5.1 a) und b) aufgebaut sind. Sie bestehen aus Nickeloxid- (NiO)/Magnetit- (Fe_3O_4) Doppelschichten, die auf Magnesiumoxid- (MgO) bzw. Strontiumtitanat-Substraten (SrTiO_3) aufgetragen wurden.

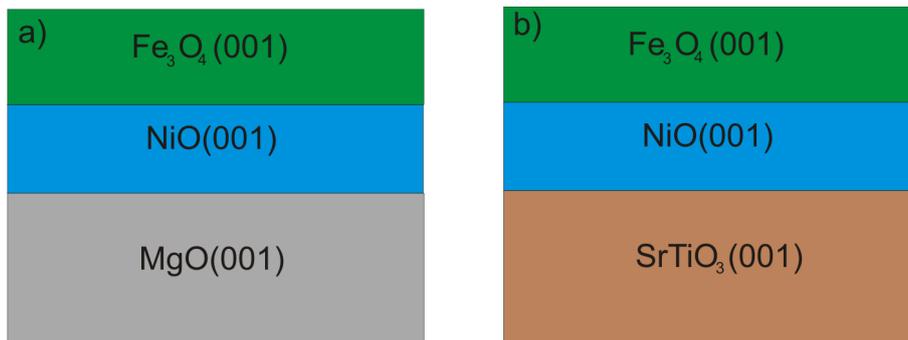


Abbildung 2.5.1: Schematische Darstellung der zu untersuchenden Proben. a) NiO/ Fe_3O_4 auf MgO. b) NiO/ Fe_3O_4 auf SrTiO_3

2.5.1 Magnesiumoxid MgO

Magnesiumoxid MgO kristallisiert in eine Steinsalzstruktur, welche aus Magnesiumionen Mg^{2+} und Sauerstoffionen O^{2-} aufgebaut ist (Abb. 2.5.2). Die Mg^{2+} - bzw. O^{2-} -Ionen, welche in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 vorhanden sind, bilden jeweils ein kubisch flächenzentriertes Untergitter (fcc), welches um eine halbe Gitterkonstante ($a_{\text{MgO}}/2 = 2.1058\text{\AA}$) zueinander verschoben ist. MgO ist diamagnetisch. Außerdem ist es ein Isolator und besitzt eine Bandlücke von 7.8 eV. Für sichtbares Licht ist MgO transparent. In der Abbildung 2.5.2 sind in grau die Einheitsvektoren Oberflächeneinheitszelle eingezeichnet. Für die (x,y)-Ebene spannen diese eine kubische Einheitszelle auf. Die Länge der Einheitsvektoren auf der (x,y)-Ebene beträgt $a_{\text{MgO}}/\sqrt{2}$. In z-Richtung entspricht die Länge des Einheitsvektors $a_{\text{MgO}}/2$.

2.5.2 Strontiumtitanat SrTiO_3

Strontiumtitanat besitzt bis zu einer Temperatur von 110 K eine tetragonale Kristallstruktur [23]. Bei höheren Temperaturen kristallisiert SrTiO_3 in eine Perowskit-Struktur. Diese besteht, wie in Abbildung 2.5.3 dargestellt, aus Sr^{2+} -, Ti^{4+} -Kationen und negativ geladenen O^{2-} -Anionen. Die Einheitszelle von SrTiO_3 ist kubisch, auf der deren Eckplätzen sich Sr^{2+} Ionen befinden. Auf den Flächenzentren befinden sich O^{2-} Ionen und im Zentrum ist ein Ti^{4+} Ion. Strontiumtitanat verfügt über eine Bandlücke von 3.22 eV. Außerdem besitzt Strontiumtitanat gute dielektrische und optische Eigenschaften. Die Gitterkonstante beträgt $a_{\text{SrTiO}_3} = 3.9052\text{\AA}$ [24].

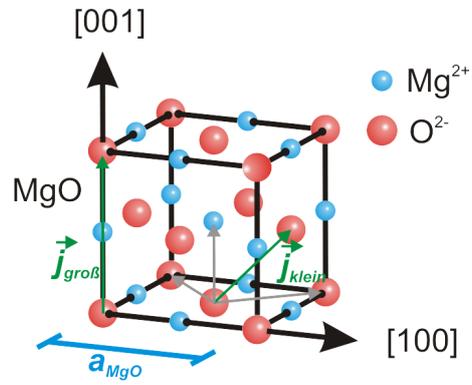


Abbildung 2.5.2: MgO-Einheitszelle. MgO kristallisiert in eine Steinsalzstruktur.

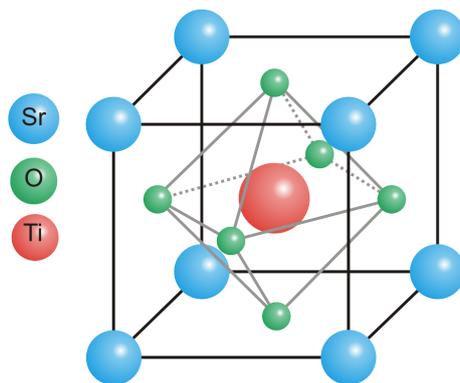


Abbildung 2.5.3: Modell einer SrTiO₃-Einheitszelle. SrTiO₃ kristallisiert in eine Perowskit-Struktur.

2.5.3 Nickeloxid NiO

Ähnlich wie MgO kristallisiert auch Nickeloxid (NiO) in eine Steinsalzstruktur (vgl. Abb. 2.5.2). Diese besteht aus Ni^{2+} -Kationen und O^{2-} -Anionen. NiO verfügt über eine Gitterkonstante von $a_{\text{NiO}} = 4.17\text{\AA}$, welche nur geringfügig von der MgO Gitterkonstante abweicht. Außerdem ist NiO antiferromagnetisch. So sind die magnetischen Momente benachbarter Nickelatome in der (111)-Ebene antiparallel angeordnet (Abb. 2.5.4). Daher besitzt NiO keine Nettomagnetisierung, solange von außen kein Magnetfeld angelegt wird. Nickeloxid besitzt eine Bandlücke von 3.6 bis 4 eV. Im sichtbaren- und im UV-Bereich ist NiO transparent.

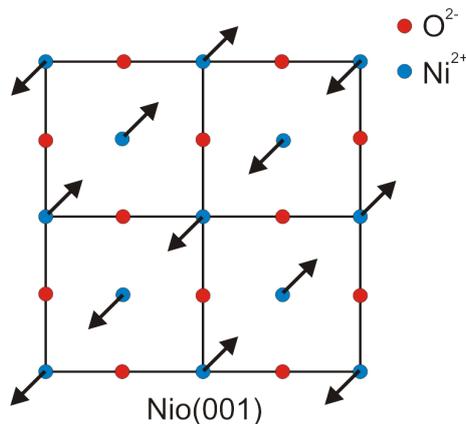


Abbildung 2.5.4: Schematische Darstellung des Antiferromagnetismus von Nickeloxid. Die magnetischen Momente benachbarter Nickelatome in der (111)-Ebene sind antiparallel angeordnet.

2.5.4 Magnetit Fe_3O_4

Anders als MgO und NiO kristallisiert Magnetit (Summenformel $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$) in eine inverse Spinellstruktur. Die Einheitszelle von Magnetit besteht aus 32 O^{2-} Ionen, welche ein fcc-Untergitter aufspannen. 32 Oktaederlücken sind zur Hälfte mit je acht Fe^{3+} und acht Fe^{2+} Ionen besetzt und formen eine 2×1 Überstruktur in jeder (001)Ebene des Untergitters. Außerdem sind acht der 64 Tetraederlücken mit Fe^{3+} besetzt. Magnetit ist das thermodynamisch stabilste Eisenoxid und besitzt eine Gitterkonstante von $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8.3964\text{\AA}$. Die Gitterkonstante von Fe_3O_4 ist damit etwa doppelt so groß wie die von MgO und NiO, und bis zu einer Curie-Temperatur von 578°C ist Fe_3O_4 ferrimagnetisch. Des Weiteren verfügt Magnetit über eine Bandlücke von 0.1 eV [25], wodurch es schlecht elektrisch leitend ist. Darüber hinaus ist Fe_3O_4 sehr beständig gegen Laugen und Säuren und ist schwarz.

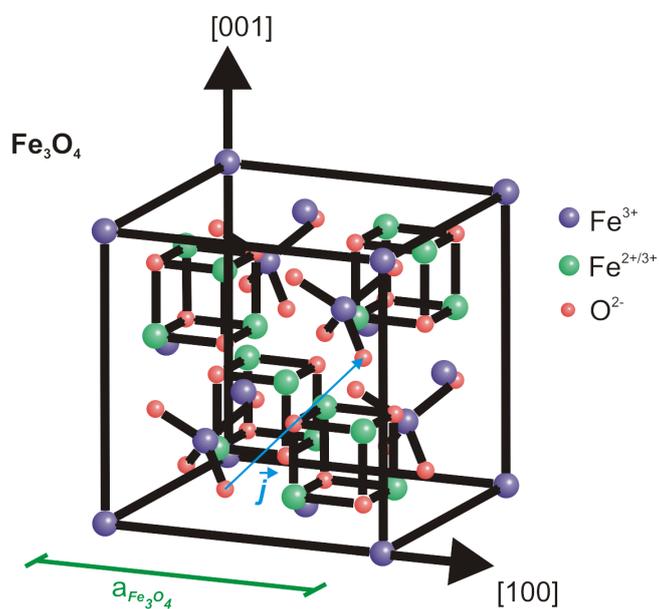


Abbildung 2.5.5: Modell einer Magnetit-Einheitszelle [19]. Fe_3O_4 kristallisiert in eine inverse Spinell-Struktur.

3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird zuerst die Präparation der Proben kurz erläutert. Danach wird der prinzipielle experimentelle Aufbau der Messplätze am deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) und am Max-lab (MAX II) in Lund, Schweden, erklärt.

3.1 Probenherstellung

Die Proben wurden an der Universität Osnabrück in der AG Wollschläger hergestellt. Als Substrate wurden MgO und SrTiO₃ Einkristalle verwendet, welche für diese Probenpräparation als 1x1 cm² große Plättchen gekauft wurden. Zu Beginn der Probenpräparation wird das Substrat in eine Vorkammer eingeschleust. In dieser wird mit Hilfe einer Drehschieberpumpe und einer Turbo-Molekularpumpe ein Ultrahochvakuum (UHV) erzeugt. Dies wird benötigt, um Verunreinigungen durch andere Teilchen in der Luft größtmöglich ausschließen zu können. Darauf wird die Probe bei einem Basisdruck von 10⁻⁸ mbar in die Präparationskammer geschleust. Dort wird das Substrat unter einem Sauerstoffdruck von 10⁻⁴ mbar auf ca. 400°C für 60 Minuten erhitzt, um Verunreinigungen auf der Oberfläche zu entfernen. Nachdem das Substrat abgekühlt ist, wurden Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) durchgeführt. Diese Messungen zeigen an, ob alle Verunreinigungen auf dem Substrat entfernt wurden. Wenn dies erreicht ist, können Schichten aufgedampft werden. Andernfalls muss das Substrat erneut erhitzt werden.

Das Aufdampfen der dünnen Schichten erfolgt mit Hilfe der sogenannten Molekularstrahlepitaxie (Abb. 3.1.1 a)). Bei der Molekularstrahlepitaxie wird in einer Quelle ein Material (hier: Nickel und Eisen) verdampft. Dieser Dampf lagert sich an der Substratoberfläche ab, wodurch sich eine dünne Schicht bildet.

Bei der Herstellung der Probe in Osnabrück wird als Quelle eine Effusionszelle verwendet (Abb. 3.1.1 b))[26]. In dieser wird eine Hochspannung zwischen Filament und Projektil angelegt. Der daraus resultierende Emissionsstrom erhitzt das Projektil so stark, dass die Atome des Projektil-Materials sublimieren. An einer kleinen Öffnung in der Effusionszelle können die Atome in einem gerichteten Dampfstrahl austreten und in Richtung des Substrates fliegen. Beim Aufdampfen der Schichten wird in der Präparationskammer Sauerstoff hinzugefügt. Durch den Sauerstoff wird das Aufdampfen reaktiv und lässt Eisen und Nickel oxidieren, wodurch eine Oxidschicht auf dem Substrat entsteht. Die Aufdampftrate wird durch die angelegte Spannung bzw. den Strom festgelegt und kann mit Hilfe eines Schwingquarzes überprüft werden. Dieser befindet sich in einer weiteren Öffnung in der Effusionszelle und schwingt langsamer, je mehr Material auf ihn abgeschieden

wird. Wenn das Aufdampfen beendet werden soll, wird ein Shutter über der Effusionszelle geschlossen. Nach jedem Aufdampfen erfolgt eine XPS- und LEED-Messung, um die Stöchiometrie und die Oberflächenstruktur der Schicht zu überprüfen.

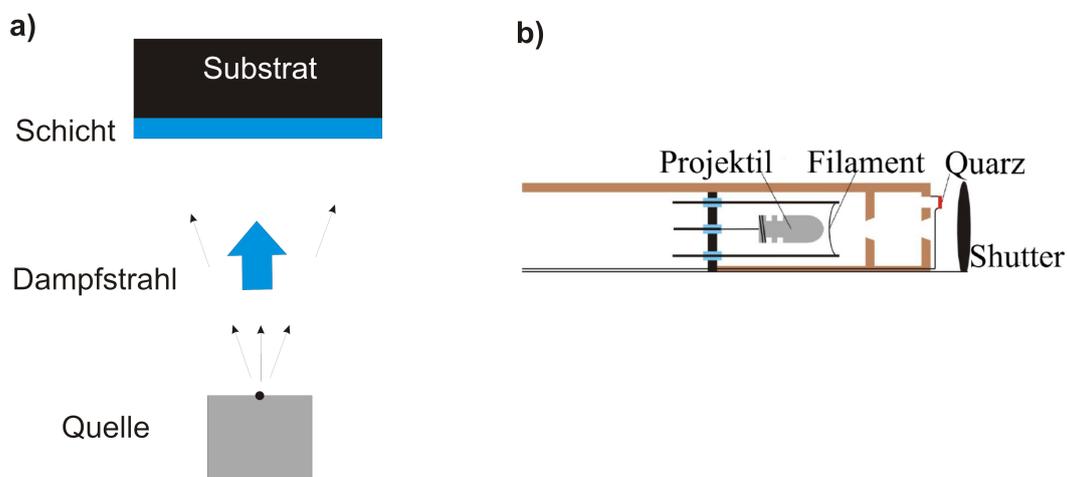


Abbildung 3.1.1: Schematische Darstellung der Molekularstrahlepitaxie. a) Prinzip der Molekularstrahlepitaxie. b) Aufbau einer Effusionszelle.

3.2 Versuchsaufbau

Ein Teil der auszuwertenden XRR- und XRD-Messungen wurden an dem „Deutschen Elektronen-Synchrotron“ (DESY) in Hamburg an der Anlage PETRA III am Messplatz P09 vorgenommen. Bei PETRA III handelt es sich um einen Ringbeschleuniger für Elektronen und Positronen [27]. Weitere XRR-Messungen erfolgten am „MAX-lab“ (MAX II). Hier handelt es sich auch, ähnlich wie am *DESY*, um ein Ringbeschleuniger, mit dem hochenergetische Röntgenstrahlung mit hoher Brillanz erzeugt werden kann. Im Folgenden wird der Versuchsaufbau an den Messplätzen solcher Synchrotrons beschrieben (vgl. Abb. 3.2.1).

Das Prinzip eines Synchrotrons wurde im Jahr 1954 fast zeitgleich von E.M. McMillan [28] in den USA und von V. Vesklar [29] in der Sowjetunion entwickelt [30]. Aus dem Synchrotron gelangt der Elektronenstrahl in einen Undulator. In diesem befinden sich periodisch angeordneten Magnete mit wechselnder Polarität, die den Elektronenstrahl auf eine sinusförmige Bahn ablenken [31]. Bei diesem Ablenken wird Synchrotronstrahlung (Röntgenstrahlung) emittiert, die über hohe Strahlintensität und Brillanz verfügt. Da die entstandene Röntgenstrahlung ein breites Spektrum besitzt, wird ein Monochromator benötigt, der nur Strahlung mit einer bestimmten Energie passieren lässt. So kann auch gezielt mit einer Energie gemessen werden. Nachdem der Strahl den Monochromator verlassen hat, kann eine Justierung des Strahls und dann die eigentliche Messung beginnen. Dabei wird der Röntgenstrahl auf die Probe gerichtet und die Intensität des reflektierten oder des gebeugten Strahls gemessen. Um Röntgenbeugung betreiben zu können, muss

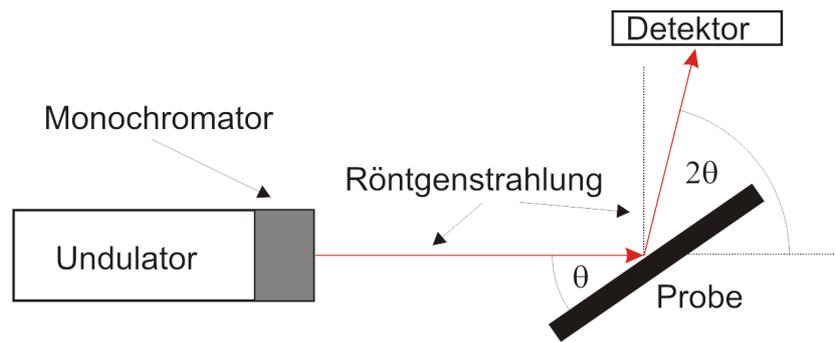


Abbildung 3.2.1: Schematische Darstellung von XRR- und XRD-Messungen. Aus einem Undulator trifft Röntgenstrahlung auf einen Monochromator. Mit dem Monochromator kann eingestellt werden, über welche Wellenlänge die Röntgenstrahlung verfügen soll.

der Strahl bei $\theta = 0$ parallel zu den Netzebenen ausgerichtet werden und bei der Röntgenreflektometrie parallel zu der Probenoberfläche.

4 Analysesoftware

4.1 iXRR

iXRR ist ein auf „Matlab“ und „Java“ basiertes Analyse-Programm, welches in der AG Wollschläger entwickelt wurde [13] und zur Auswertung von XRR-Messungen verwendet werden kann. Mit diesem Programm lässt sich die Reflektivität beliebiger Schichtsysteme berechnen und an Messdaten von XRR-Messungen anfitzen. Die Fitparameter sind δ (Dispersion), β (Absorption), d (Schichtdicke) und σ (Rauigkeit).

Allgemein kann die Reflektivität R berechnet werden, indem das Verhältnis der Intensitäten des reflektierten Strahls I_r und des eingehenden Strahls I_0 betrachtet wird:

$$R = \frac{I_r}{I_0} \quad (4.1.1)$$

Doch mit dieser Variante können keine Aussagen über die Fitparameter (δ , β , d , σ) gemacht werden. Daher verwendet *iXRR* einen anderen Ansatz zur Berechnung der Reflektivität. Für diese Variante werden folgende Ausgangsgleichungen verwendet:

$$r_{j,j+1} = \frac{q_j - q_{j+1}}{q_j + q_{j+1}} \quad (4.1.2)$$

$$R_{j-1,j} = \frac{r_{j-1,j} + R_{j,j+1}e^{id_jq_j}}{1 + r_{j-1,j} + R_{j,j+1}e^{id_jq_j}} \quad (4.1.3)$$

Die Gleichung (4.1.2) zeigt die mathematische Beschreibung des „Fresnelschen-Reflektionskoeffizienten“ $r_{j,j+1}$ [32] der Grenzschicht $j, j + 1$. In dieser Gleichung steht q für den Streuvektor. Bei der Gleichung (4.1.3) handelt es sich um den sogenannten „Paratt-Algorithmus“ [33]. Dieser berechnet sukzessiv angefangen vom Substrat Schicht für Schicht die Reflektivität. Das in der Exponentialfunktion verwendete d_j steht für die Schichtdicke der j -ten Schicht.

Wie erwähnt beginnt die Analyse beim Substrat (Schicht N). Da davon ausgegangen wird, dass der Röntgenstrahl das Substrat nicht durchdringen kann, muss die Reflektivität an der Grenzschicht $N, N + 1$ nicht berücksichtigt werden. Wodurch sich folgender Ausdruck ergibt:

$$R_{N,N+1} = \frac{q_N - q_{N+1}}{q_N + q_{N+1}} = r_{N,N+1} \quad (4.1.4)$$

Zu Beginn der Analyse wird die Gleichung (4.1.4) berechnet und in Gleichung (4.1.3) eingesetzt. Hiernach kann Schicht für Schicht die Reflektivität berechnet werden. Beim Erreichen der obersten Schicht ergibt sich Folgendes:

$$|R_{1,2}| = R = \frac{I_r}{I_0} \quad (4.1.5)$$

Um aus diesem Grundkonzept ein Programm zu erzeugen, das XRR-Messungen anfitzen kann, wurden Fehlerfunktionen eingebaut, welche die Abweichung der berechneten Kurve zu den Messwerten berechnet und die Fitparameter dementsprechend ändert. Die Schichtdicke kann in Gleichung (4.1.3) variiert werden. Die Dispersion δ und die Absorption β sind vom Brechungsindex n abhängig (vgl. Gl. (2.2.1)) und der Streuvektor q ist proportional zum Brechungsindex. Auch die Rauigkeit ist vom Brechungsindex n abhängig, da sich dieser je nach der Beschaffenheit der Oberfläche ändert. Somit kann n nicht als konstant angesehen werden und muss durch eine Verteilung ersetzt werden. Eine genauere Beschreibung von *iXRR* ist in [13] zu sehen.

4.1.1 Funktionsweise von iXRR

Um mit *iXRR* eine XRR-Messung anfitzen zu können, sollten als erstes die Materialien der Schichten bzw. des Substrats ausgewählt werden. Hiernach müssen Ober- und Untergrenze der vier Fitparameter δ , β , d und σ passend zum Material angegeben werden. Für δ und β können zur Orientierung Literaturwerte verwendet werden und die Schichtdicke lässt sich bei der Probenherstellung abschätzen. Nach dem Start der Analyse versucht *iXRR* die Fitparameter so weit zu ändern, dass eine Kurve erzeugt wird, die eine möglichst geringe Abweichung zu der Messung zeigt.

Im Folgenden werden die Einflüsse der Fitparameter dargestellt, indem bei einer Referenzmessung (Abb. 4.1.1) jeweils ein Fitparameter der Berechnung leicht verändert wird. Bei der Referenzmessung handelt es sich um eine XRR-Messung an Fe_3O_4 auf MgO .

Die bestmögliche berechnete XRR-Kurve ist in Abbildung 4.1.1 a) in rot zu sehen. Diese Analyse wird als Referenzkurve verwendet, mit der die Einflüsse der Fitparameter verständlich gemacht werden sollen. In Abbildung 4.1.1 b) wurde der δ -Wert leicht erhöht, wodurch der kritische Winkel ebenfalls zunimmt. Außerdem zeigen sich ausgeprägtere Oszillationen. Dagegen sind bei der Erhöhung von β nur geringfügige Veränderungen für kleine Strukturfaktoren zu erkennen (vgl. Abb. 4.1.1 c)). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass β nur in etwa ein Zehntel der Größe von δ besitzt, wodurch der Einfluss von β dementsprechend auch geringer ausfällt. Mit zunehmender Schichtdicke werden die Abstände der Maxima kleiner (vgl. Abb. 4.1.1 d)). Dies entspricht der theoretischen Überlegung in Gleichung (2.2.8). Bei einer hohen Rauigkeit sind stärkere Oszillationen als vorher für kleine Streuvektoren zu erkennen. Dagegen ist eine Abnahme der Oszillationen zu größeren Streuvektoren zu erkennen (vgl. Abb. 4.1.1 e)). Die genauen Werte der Berechnungen können in der Tabelle 4.1.1 betrachtet werden.

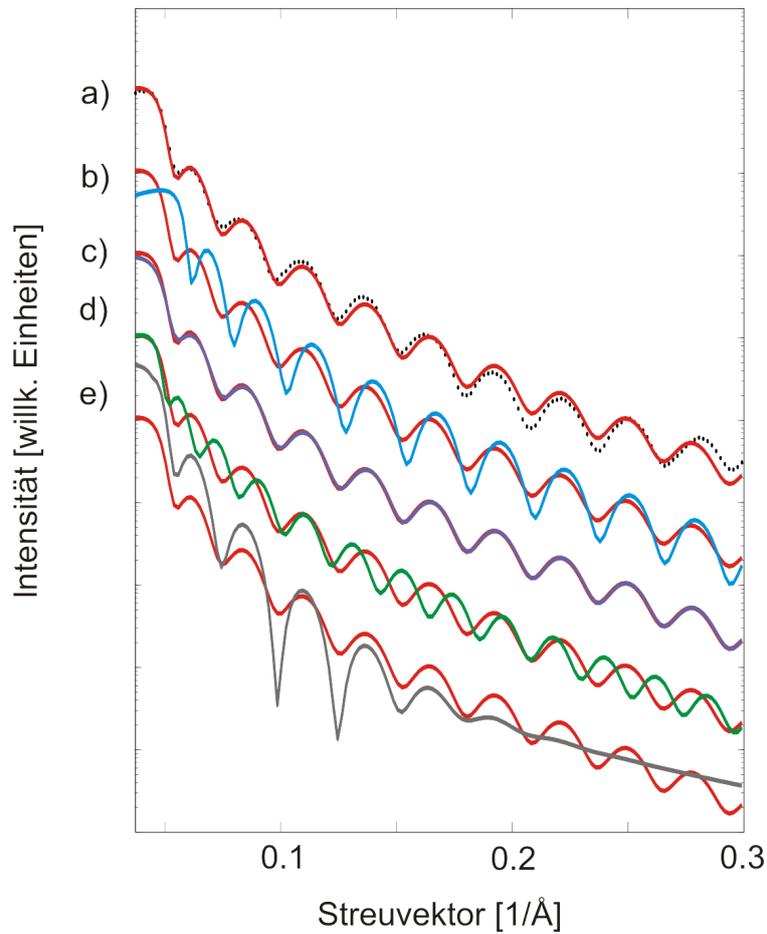


Abbildung 4.1.1: Einfluss der Parameter bei der Verwendung von iXRR. In rot ist die bestmögliche Analyse zu sehen und dient als Referenz. a) Vergleich Berechnung (rot) und Messpunkte (schwarz). b) Einfluss von δ (blau). c) Einfluss von β (lila). d) Einfluss der Schichtdicke (grün). e) Einfluss der Rauigkeit (grau)

Abbildung	Material	δ	β	d [Å]	σ [Å]
4.1.1 a)-e)	MgO	$6.63543 \cdot 10^{-6}$	$7.24638 \cdot 10^{-8}$	∞	4.8161
4.1.1 a)	Fe ₃ O ₄	$9.10854 \cdot 10^{-6}$	$5.91962 \cdot 10^{-7}$	217.484	3.91107
4.1.1 b)	Fe ₃ O ₄	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$5.91962 \cdot 10^{-7}$	217.484	3.91107
4.1.1 c)	Fe ₃ O ₄	$9.10854 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	217.484	3.91107
4.1.1 d)	Fe ₃ O ₄	$9.10854 \cdot 10^{-6}$	$5.91962 \cdot 10^{-7}$	280	3.91107
4.1.1 e)	Fe ₃ O ₄	$9.10854 \cdot 10^{-6}$	$5.91962 \cdot 10^{-7}$	217.484	15

Tabelle 4.1.1: Wertetabelle der Abbildung 4.1.1.

4.2 XRD-Calculator

Zur Analyse und zur Betrachtung von resonanter Röntgenbeugung, wird das auf „Java“ basierende Programm „XRD-Calculator“ verwendet. Mit diesem ist es möglich, die Intensität der XRD-Kurven zu berechnen, deren Grundlage auf der kinematischen Beugungstheorie (vgl. Kap. 2.3.2) für kristalline Schichtsysteme liegt. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Energieabhängigkeit der Berechnungen gelegt. Hierfür wurde ein energieabhängiger Strukturfaktor $F(\vec{q}, E)$, wie im Kapitel 2.4 beschrieben, verwendet.

XRD-Calculator Energie: eV Stange: L

Kristallstruktur	Materialien	Anzahl der Lagen	Gitterkonstante [Å]	Grenzschicht [Å]	Rauigkeit [Å]	
					Unten	Oben
Substrat: <input type="text" value="Steinsalz klein"/> <small>muss angegeben werden</small>	<input type="text" value="Mg2+ O2-"/>	Unendlich	<input type="text" value="4.2117"/>			<input type="text" value="0"/>
1. Schicht: <input type="text"/>	<input type="text" value="Ni2+ O2-"/>	<input type="text" value="10"/>	<input type="text" value="4.177"/>	<input type="text" value="2.1"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>
2. Schicht: <input type="text"/>	<input type="text" value="Fe2+ Fe3+ O2-"/>	<input type="text" value="100"/>	<input type="text" value="8.3963"/>	<input type="text" value="2.1"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>
3. Schicht: <input type="text"/>	<input type="text" value="Mg2+ O2-"/>	<input type="text" value="40"/>	<input type="text" value="4.2117"/>	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="0"/>	<input type="text" value="0"/>

Bereich der Simulation [L(r.l.u)] Von: Bis: Speicherung unter: Ergebnisse/

Simulationspunkte: ende/start *

- Die Energie muss größer als 0.2 keV sein und maximal 20 keV
- Wird Schicht 2 verwendet, so muss auch Schicht 1 verwendet werden
- Sind Materialien nicht vorhanden, werden diese angegeben und müssen in den Listen erweitert werden
- Wird eine Kristallstruktur angeklickt, wird diese verwendet, bei fehlenden Daten entstehen Fehler

Materialien müssen folgenderweise angegeben werden: Steinsalz = A2+ B2- ; inverse Spinell = A2+ B3+ C2-

Abbildung 4.2.1: Grafische Benutzeroberfläche des Programms XRD-Calculator

Die grafische Benutzeroberfläche (GUI) ist in der Abbildung 4.2.1 zu sehen. In dieser können Kristallstrukturen und deren Eigenschaften ausgewählt werden. Es kann ein Substrat bestimmt werden, auf dem sich bis zu drei dünne Schichten befinden können. In der aktuellen Version kann eine Steinsalz- und eine inverse Spinell-Struktur ausgewählt werden. Beim Steinsalz besteht zusätzlich noch die Möglichkeit zwischen einer großen und einer kleinen Steinsalzstruktur auszuwählen. Die Gründe hierfür werden im Kapitel 4.2.1 noch weiter beschrieben. Neben diesen Kristallstrukturen kann auch „Leer“ ausgewählt werden. Ist dies der Fall, werden XRD-Kurven nur für eine oder mehrere Schichten, ohne Substrat berechnet. In der Spalte Materialien können die Ionen der ausgewählten Kristallstruktur eingetragen werden. Darüber hinaus können bei den Schichten die Anzahl der Lagen und die Gitterkonstante der Kristallstrukturen angegeben werden. Wird ein Schichtsystem betrachtet, so wird der Abstand der Schichten, die Grenzschichten, benötigt. Soll das Programm verwendet werden, um eine echte XRD-Messungen mit einer berechneten XRD-Kurve zu vergleichen, kann die Berechnung durch das Einsetzen von Rauigkeiten angepasst werden. Neben diesen Angaben zu den verwendeten Materialien kann eine Energie ausgewählt werden und der Bereich der Berechnung.

4.2.1 Strukturen der verwendeten Kristallsysteme

Um den Strukturfaktor der Materialien berechnen zu können, muss die Struktur der Materialien bekannt sein. Es ist nicht nötig, die Positionen der einzelnen Atome zu kennen. So genügt es, eine Struktur zu finden, welche sich periodisch in dem betrachteten Material wiederholt. Für „Steinsalz klein“ kann die Abbildung 2.5.2 zur Veranschaulichung verwendet werden. Wie in dieser Abbildung zu sehen ist, kann die gesamte Struktur über eine zweiatomige Basis beschrieben werden, da sich diese periodisch wiederholt. Die Position der Atome ist abhängig von der Ausrichtung der Einheitsvektoren. Für MgO würde sich somit das O^{2-} -Ion an der Stelle $(0, 0, 0)$ befinden und das Mg^{2+} -Ion an der Stelle $(0.5, 0.5, 0)$. Jedoch ist dieses Konstrukt nur bei Schichtsystemen anwendbar, welche ausschließlich aus Steinsalzen bestehen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen XRD-Kurven berechnet werden, bei denen sich Magnetit (inverse Spinell-Struktur) auf MgO oder NiO befindet. Bei Magnetit (vgl. Abb. 2.5.5) ist es nicht möglich mit nur einer atomaren Lage die gesamte Struktur zu beschreiben. Hierfür werden zwei atomare Lagen, in denen O^{2-} -Ionen vorhanden sind, benötigt. Es ist möglich, die Struktur aus acht O^{2-} -, vier Fe^{3+} - und zwei Fe^{2+} -Ionen zu bilden. Beim „Steinsalz groß“ wurde die gesamte Struktur von MgO verdoppelt, um diese an die inverse Spinell-Struktur von Magnetit anzupassen. „Steinsalz groß“ ist so aufgebaut, dass sich die O^{2-} -Ionen an den gleichen Stellen befinden wie bei der inversen Spinell-Struktur. Im weiteren Verlauf wird diese Steinsalz-Struktur, welche aus zwei atomaren Lagen besteht, als doppelte Einheitszelle bezeichnet. Im Programm selber muss berücksichtigt werden, dass bei der Auswahl von „Steinsalz groß“ die eingegebene Gitterkonstante verdoppelt, und die Lagenanzahl halbiert wird. Bei der „inversen Spinell“-Kristallstruktur muss berücksichtigt werden, dass eine eingetragene Lage, zwei atomaren Lagen entspricht.

Die genauen Atompositionen dieser verwendeten Strukturen sind in der (110)-Ebene in den Tabellen 8.1.1, 8.1.2 und 8.1.3 im Anhang aufgelistet.

4.2.2 Berechnung der XRD-Intensität

Für dieses Programm wird der Ansatz der kinematischen Beugungstheorie verwendet. Nachdem alle benötigten Parameter ausgewählt wurden, wird als erstes der Streuvektor \vec{q} berechnet. Hierzu wird das Laue-Verfahren (vgl. Gl. (2.3.2 - 2.3.4)) verwendet. Bei der Berechnung wird angenommen, dass das Substrat wesentlich dicker ist als die darauf liegenden Schichten. Durch diese Annahme ist der Streuvektor näherungsweise nur vom Substrat (Einheitsvektoren und Gitterkonstante) abhängig bzw. von den *Miller'schen* Indizes. Hiernach wird jeweils der Strukturfaktor $F_w(\vec{q}, E)$ für jede Schicht und für das Substrat berechnet:

$$F_w(\vec{q}, E) = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^N f_i(\vec{q}, E) e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \quad (4.2.1)$$

Hierbei steht w für das Substrat oder eine der verwendeten Schichten. K ist die Anzahl der verschiedenen Atomarten, aus dem das betrachtete Material besteht und N ist die

Anzahl der Atome, die sich von einer Atomsorte in der verwendeten Struktur befinden. Diese befinden sich an den Positionen \vec{r}_j . Die Berechnung der atomaren Formfaktoren $f_i(\vec{q}, E)$ erfolgt wie in Kapitel 2.4.1.

Nach der Berechnung der Strukturformfaktoren für das Substrat und die Schichten kann die Intensität der XRD-Kurven berechnet werden. Hierzu wird zuerst die Gesamtamplitude der Beugung an einem kristallinen Schichtsystem berechnet. Dies geschieht wie in Gl. (2.3.21) beschrieben. Aber anders als beschrieben werden die konstanten Vorfaktoren auf eins gesetzt und die Anregungsenergie mit berücksichtigt, wodurch sich folgende Gleichung ergibt:

$$A(\vec{q}, E) = F_{Sub}(\vec{q}, E) \frac{e^{-\sigma^2(1-\cos(\vec{q}\cdot\vec{c}))}}{1 - e^{i\vec{q}\cdot\vec{c}+\epsilon}} + \sum_{m=1}^M e^{i\vec{q}\cdot\vec{p}_m} F_m(\vec{q}, E) \frac{e^{-\sigma^2_{-m}(1-\cos(\vec{q}\cdot\vec{j}_m))} - e^{iN_m\vec{q}\cdot\vec{j}_m} e^{-\sigma^2_{+m}(1-\cos(\vec{q}\cdot\vec{j}_m))}}{1 - e^{i\vec{q}\cdot\vec{j}_m}} \quad (4.2.2)$$

Leichte Veränderungen wurden im Vergleich zu den verwendeten theoretischen Ansatz, auch bei der Berechnung des Phasenvektors \vec{p} gemacht. Es wurde angenommen, dass die oberste atomare Lage des Substrates oder der Schicht, welche sich unterhalb der aufgegebenen Schicht befindet, eine leichte Streckung bzw. Stauchung erfährt. Anschaulich ist dies in der Abbildung 4.2.2 (atomarer Aufbau in Abb. 4.2.3 a)) dargestellt. In Abbildung 4.2.2 a) ist ein kristallines Schichtsystem von „Steinsalz klein“-Strukturen zu sehen. Bei der Verwendung dieser Strukturen wurde der Phasenvektor auf folgende Weise berechnet:

$$\vec{p}_m = \vec{g}_m + \sum_{m'=1}^{m-1} (\vec{q}_{m'} + (N_{m'} - 1) \cdot \vec{j}_{m'}) \quad (4.2.3)$$

Ein kristallines Schichtsystem, bei dem sowohl Steinsalz- als auch inverse Spinell-Strukturen verwendet werden, ist in Abbildung 4.2.2 b) (atomarer Aufbau in Abb. 4.2.3 b) und c)) dargestellt. Bei diesem Schichtsystem wird der Phasenvektor etwas anders berechnet. Für die Erklärung kann die Grenzschicht zwischen dem Substrat und der ersten Schicht in Abbildung 4.2.2 b) betrachtet werden. Wie in dieser Abbildung zu sehen ist, besteht eine Lage aus zwei atomaren Lagen. Die Grenzschicht wird nun so aufgeteilt, dass die erste atomare Lage der letzten Lage des Substrates unverändert bleibt. Der Grenzflächenabstand ist hier als Abstand der letzten atomaren Lage im Substrat zu der ersten atomaren Lage der ersten Schicht deklariert. Dieses Schema wird auch bei der Grenzschicht zweier Schichten verwendet. Hierbei muss jedoch noch der Abstand zum Substrat berücksichtigt werden. Somit entsteht folgende Gleichung für den Phasenvektor:

$$\vec{p}_m = \vec{g}_m + \sum_{m'=1}^{m-1} (\vec{q}_{m'} + N_{m'} \cdot \vec{j}_{m'} - \vec{j}_{m'}/2) \quad (4.2.4)$$

Nachdem die Gesamtamplitude $A(\vec{q}, E)$ gebildet wurde, kann die Intensität $I(\vec{q}, E)$ berechnet werden:

$$I(\vec{q}, E) = |A_{\text{gesamt}}|^2 = A_{\text{gesamt}}^* A_{\text{gesamt}} \quad (4.2.5)$$

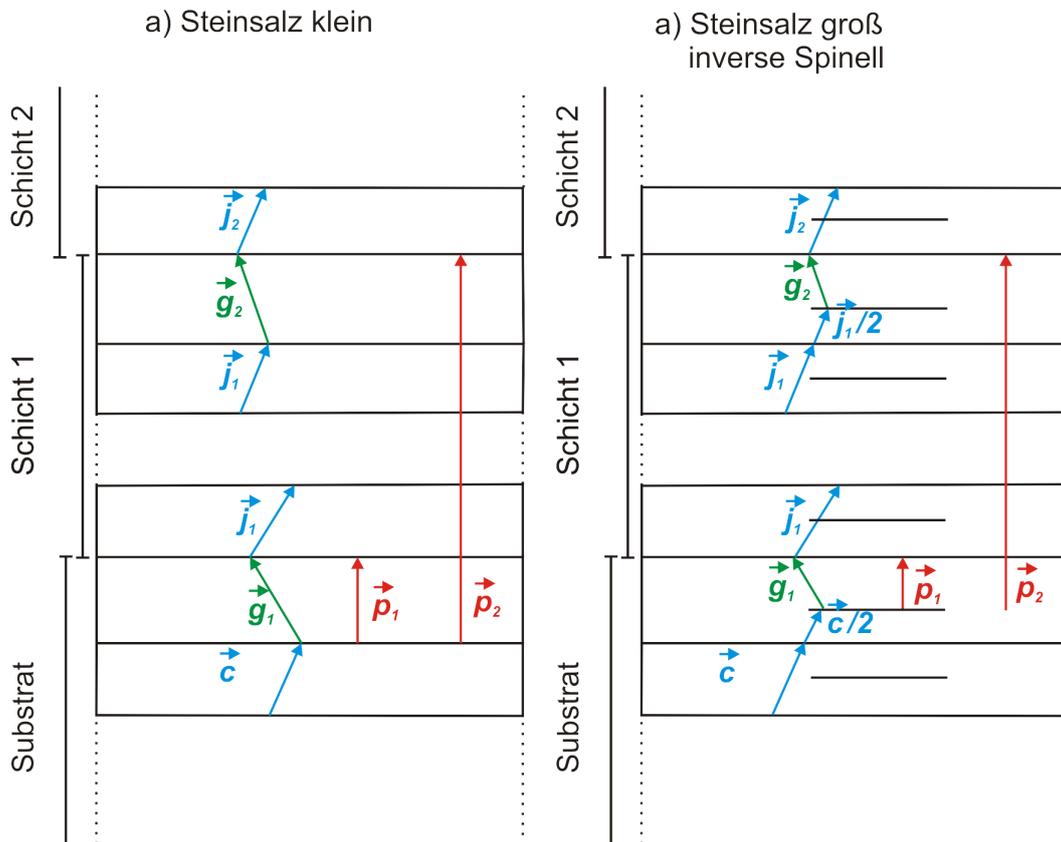


Abbildung 4.2.2: Skizzierung der Phasenvektoren \vec{p}_1 und \vec{p}_2 zwischen Substrat und den Schichten und der Grenzflächenvektoren \vec{g}_1 und \vec{g}_2 . Außerdem werden die Verschiebungsvektoren \vec{c} , \vec{j}_1 und \vec{j}_2 , zwischen den Lagen des Substrates und den Schichten dargestellt. In a) ist ein Schichtsystem mit ausschließlich „Steinsalz klein“-Strukturen gezeigt und in b) ein Schichtsystem, bei dem sowohl „Steinsalz groß“-Strukturen als auch „inverse Spinell“-Strukturen verwendet werden. Der Unterschied besteht darin, dass bei „Steinsalz klein“ eine Lage auch aus einer atomaren Lage besteht und bei „Steinsalz groß“- sowie bei „inversen Spinell“ eine Lage aus zwei atomaren Lagen, aber jeweils nur eine atomare Lage an der Grenzschicht eine Stauchung oder Streckung erfährt.

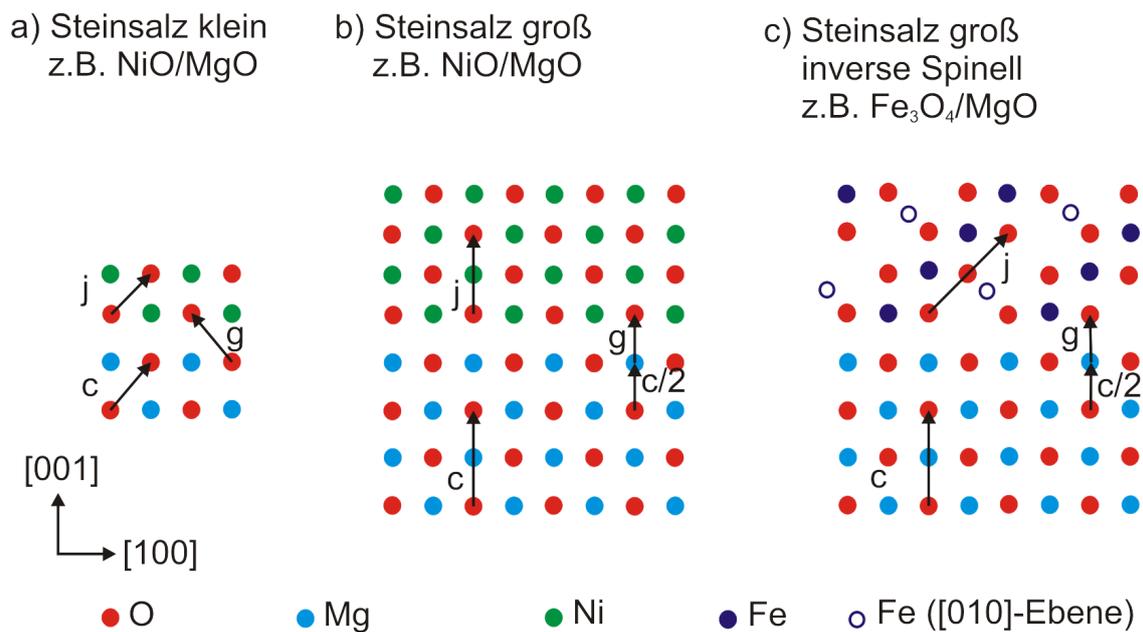


Abbildung 4.2.3: Atomare Aufbau von verschiedenen Oxidschichtsystemen. Skizziert sind die Verschiebungsvektoren c und j und die der Grenzflächenvektor g zwischen den Materialien. a) NiO auf MgO bei der Verwendung von „Steinsalz klein“. b) NiO auf MgO bei der Verwendung von „Steinsalz groß“. c) Fe₃O₄ auf MgO bei der Verwendung von „Steinsalz groß“ und „inverse Spinell“. Neben den Atomen in [100] und [001] Richtung sind hier zusätzlich noch Eisenatome dargestellt, die sich leicht verschoben in Richtung [010] befinden.

Die Intensität wird logarithmisch gegen L [r.l.u.] geplottet. Zusätzlich werden die L -Werte und die Intensität separat gespeichert.

Eine erste berechnete XRD-Kurve ist von einem MgO-Substrat in einem Bereich von $L = 0$ bis $L = 5$ in Abbildung 4.2.4 abgebildet. In dieser Abbildung sind die *Bragg*-Reflexe für ganzzahlige L gut zu erkennen. Außerdem zeigt diese Berechnung, dass die Intensität für größere L kleiner wird. Dies hängt damit zusammen, dass für größer werdende L auch der Streuvektor größer wird und durch diesen wird der atomare Formfaktor kleiner.

Weitere Berechnungen, die den Einfluss der Parameter und der Strukturen zeigen, werden in Kapitel 5.3 beschrieben.

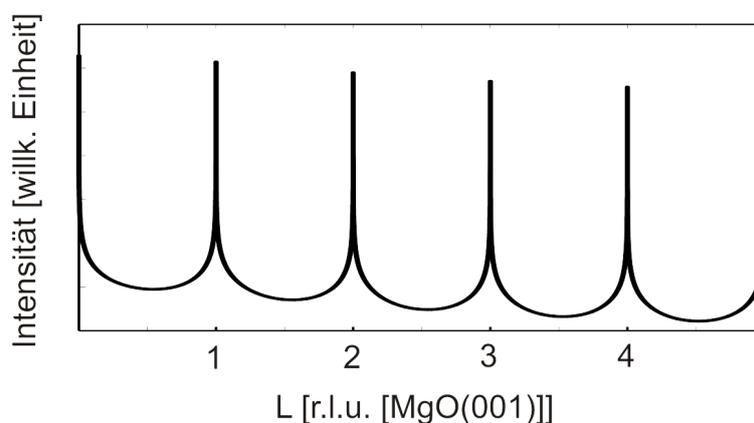


Abbildung 4.2.4: XRD-Berechnung eines MgO-Substrates bei der Verwendung von „Steinsalz klein“. Die *Bragg*-Maxima befinden sich an der 00L bei ganzzahligen L -Werten.

5 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Experimente und Berechnungen dieser Arbeit beschrieben. Die Ergebnisse können in drei Teile aufgeteilt werden. Im ersten Teil werden die experimentell bestimmten Fluoreszenzspektren in der Nähe der K-Kante von Eisen und Nickel untersucht. Dabei werden sowohl die Spektren betrachtet, die am *DESY* in Hamburg als auch am *MAX-lab* („MAX II“) in Lund (Schweden), aufgenommen wurden. Mit Hilfe dieser Spektren sollen sinnvolle Energiewerte ermittelt werden, bei denen die Möglichkeit besteht, resonante Effekte bei den späteren Experimenten zu beobachten. Im zweiten Teil werden bei den ermittelten Energiewerten XRR-Messungen untersucht, mit denen man Rückschlüsse auf die Schichtdicke d , Rauigkeit σ , Dispersion δ und Absorption β ziehen kann. Im letzten Teil werden XRD-Messungen mit berechneten XRD-Kurven verglichen. Darüber hinaus erfolgen weitere theoretische Untersuchungen von energieabhängigen XRD-Kurven. Hierzu wird das im Kapitel 4.2 beschriebene Programm „XRD-Calculator“ verwendet.

Bei den folgenden Auswertungen werden zwei unterschiedliche Materialsysteme betrachtet. Für die Messungen am *DESY* wurde eine Probe verwendet, auf der eine $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ -Doppelschicht auf ein MgO -Substrat aufgetragen wurde (vgl. Abb. 5.0.1 a)). Dieses Materialsystem wird auch bei den Berechnungen der XRD-Kurven verwendet. Bei den Messungen am *MAX-lab* wurden dagegen Proben verwendet, bei denen eine $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ -Doppelschicht auf ein SrTiO_3 -Substrat aufgetragen wurde (vgl. Abb. 5.0.1 b)).

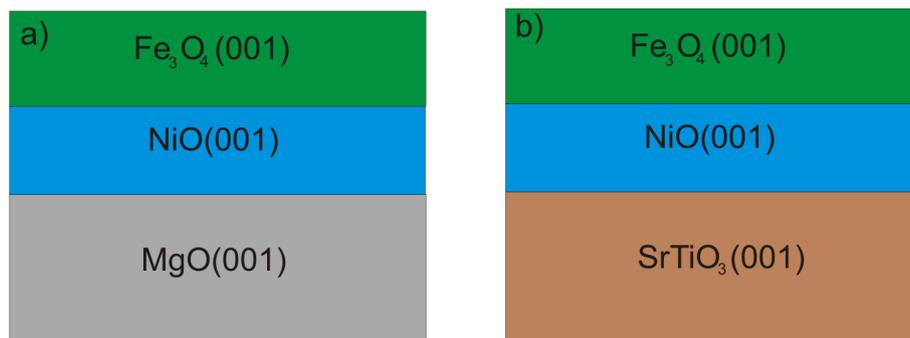


Abbildung 5.0.1: Schematische Darstellung der Materialsysteme der verwendeten Proben. a) Für Messungen am *MAX-lab* und den berechneten XRD-Kurven. b) Für Messungen am *DESY*

5.1 Absorptionskanten

5.1.1 Absorptionskanten (*DESY*)

Durch theoretische Vorüberlegungen war bereits bekannt, in welchem Energiebereich sich die K-Kante von Eisen und Nickel befindet. Um die theoretischen Überlegungen experimentell zu verifizieren, wurden vor den XRR-Messungen am *DESY* zwei Fluoreszenzspektren nahe der Eisen K-Kante (vgl. Abb. 5.1.1 a)) und der Nickel K-Kante (vgl. Abb. 5.1.1 b)) aufgenommen. Es wurden jeweils fünf Energien nahe der K-Kante ausgewählt, bei denen mögliche resonante Einflüsse bei der Röntgenreflektometrie zu beobachten sind. Hierfür sollten jeweils zwei Energien größer und zwei Energien kleiner als die Energie der K-Kanten ausgewählt werden. Dazu wurde eine Energie gewählt, bei der die Fluoreszenz maximal wird. Für die Eisenkante wurden die Energien 7105 eV, 7126 eV, 7131 eV, 7140 eV und 7160 eV ausgewählt (vgl. Abb. 5.1.1 a)) und für die Nickelkante die Energien 8320 eV, 8346 eV, 8352 eV, 8357 eV und 8380 eV (vgl. Abb. 5.1.1 b)). Wie in Abbildung 5.1.1 b) jedoch zu erkennen ist, wurde für Nickel nicht die Energie genommen, bei der die Fluoreszenz maximal wird (8350 eV), sondern eine Energie die sich sehr nahe am Maximum befindet.

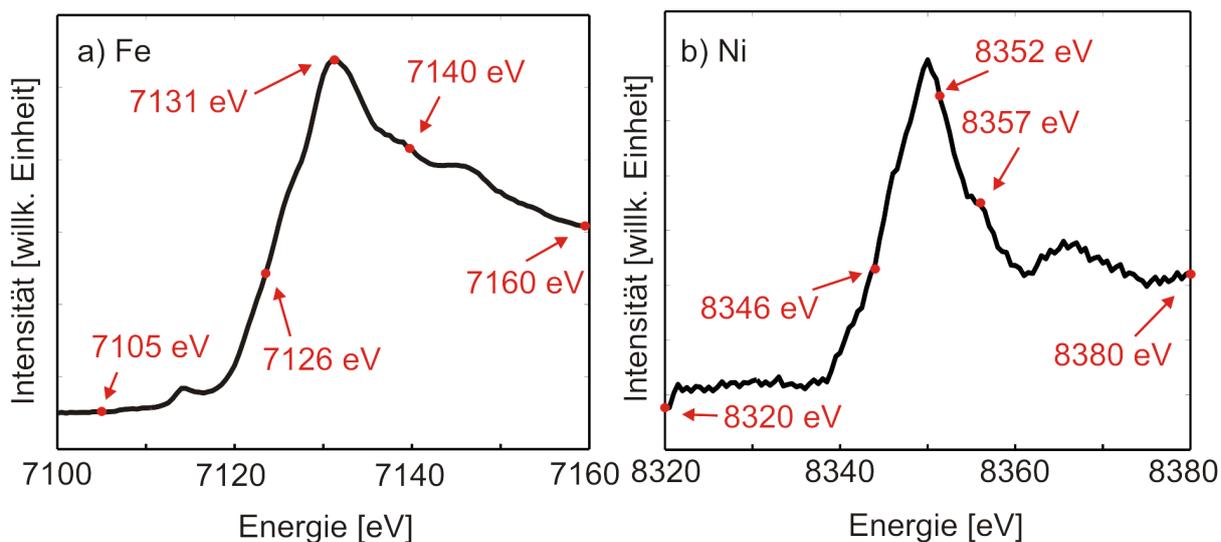


Abbildung 5.1.1: Experimentelle Fluoreszenzspektren am *DESY*. a) Spektrum nahe der Eisen K-Kante. b) Spektrum nahe der Nickel K-Kante.

Bei der späteren Auswertung stellte sich heraus, dass beim Experiment Energien oberhalb der eigentlichen K-Absorptionskante von Eisen und Nickel gewählt wurden. Es zeigte sich beim Vergleich mit den Literaturwerten, dass die K-Kante von Eisen und Nickel stark mit den im Experiment bestimmten Kanten abweicht. So sollte nach [9] (*X-RAY DATA BOOKLET*) die Eisen K-Kante bei 7112 eV liegen. Der angenommene Wert liegt mit 7131 eV somit 19 eV darüber. Bei Nickel sollte die K-Kante bei 8333 eV liegen und ist somit auch 19 eV geringer als der angenommene Wert. Doch beim Experiment wurde

nicht berücksichtigt, dass sich die Kante nicht an der Stelle der maximalen Fluoreszenz befindet, sondern dort, wo die Steigung maximal wird. Dies wird durch die Theorie im Kapitel 2.1 verdeutlicht. Absorptionskanten geben an, welche Energie benötigt wird, um ein Elektron, wie in diesem Fall aus der K-Schale, herauszulösen. Daher müsste genau an dieser Stelle die Steigung der Fluoreszenz schlagartig ansteigen. Um dies zu überprüfen wurden die Ableitungen der Absorptionsspektren gebildet, welche von Eisen in Abbildung 5.1.2 a) und von Nickel in Abbildung 5.1.2 b) dargestellt sind.

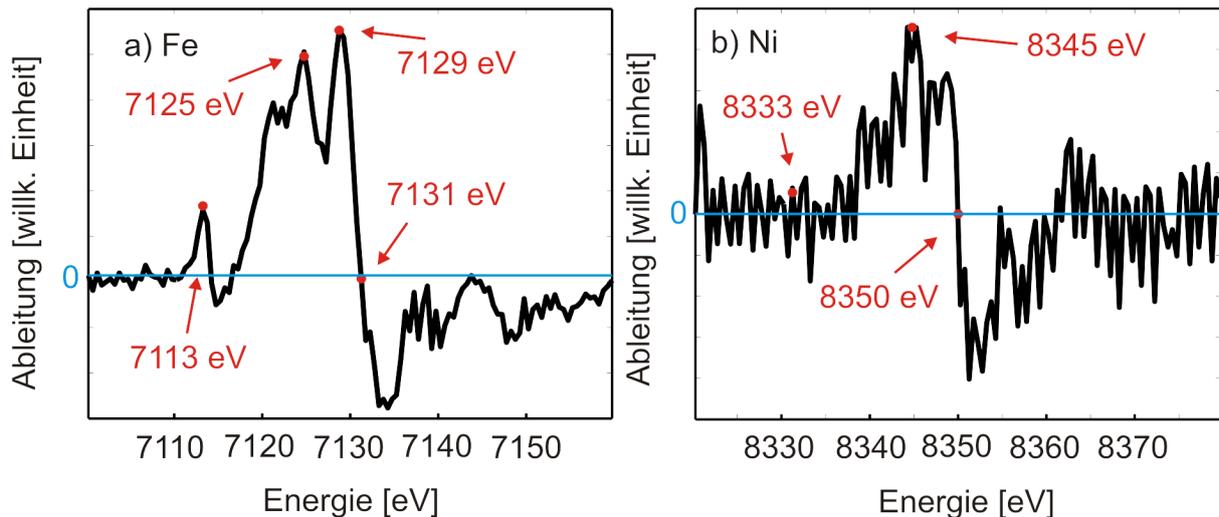


Abbildung 5.1.2: Ableitungen der experimentell bestimmten Fluoreszenzspektren am DESY. a) Nahe der Eisenkante. b) Nahe der Nickelkante.

In der Ableitung des Absorptionsspektrums von Eisen ist ein lokales Maximum bei 7113 eV zu erkennen. Dieses stimmt unter der Berücksichtigung, dass die Messgenauigkeit an der Beamline P09 bei ± 2 eV liegt, mit dem theoretischen Wert für die K-Kante überein. Jedoch handelt es sich bei diesem lokalen Steigungs-Maximum nicht um das globale Maximum. Somit ist zwar an der vorausgesagten Stelle ein Maximum zu erkennen, aber dieses befindet sich nicht an der Stelle, an der die Absorption am stärksten zunimmt.

Anders als bei der Ableitung des Absorptionsspektrums von Eisen ist bei der Ableitung des Absorptionsspektrums von Nickel kein ausgeprägtes lokales Maximum an der theoretisch vorausgesagten Stelle zu erkennen. Daher wird diese Messung mit einer Referenzmessung verglichen (Abb. 5.1.3 a)), die von Jörg Stempfner durchgeführt wurde.

Der Vergleich zeigt deutliche Unterschiede beider Messungen. Dies fällt besonders dadurch auf, dass der Hintergrund der Referenzmessung wesentlich geringer ist. Außerdem ist zu sehen, dass ab 8330 eV die Absorption stark zunimmt. Darüber hinaus ist eine Stufe zu erkennen, die mit der theoretischen Angabe der Nickelkante übereinstimmen könnte. Die Ableitung der Referenzmessung in Abbildung 5.1.3 b) bestätigt dies. In dieser Abbildung sind ausgeprägte Maxima zu erkennen. Das erste Maximum befindet sich bei 8331 eV und stimmt mit der Literaturangabe der Nickel K-Kante im Rahmen der Messgenauigkeit überein. Zwar ist auch dieses Maximum nicht das globale, aber es konnte bestätigt werden, dass sich die Absorptionskanten mittels Ableitung eines Fluoreszenzspektrums

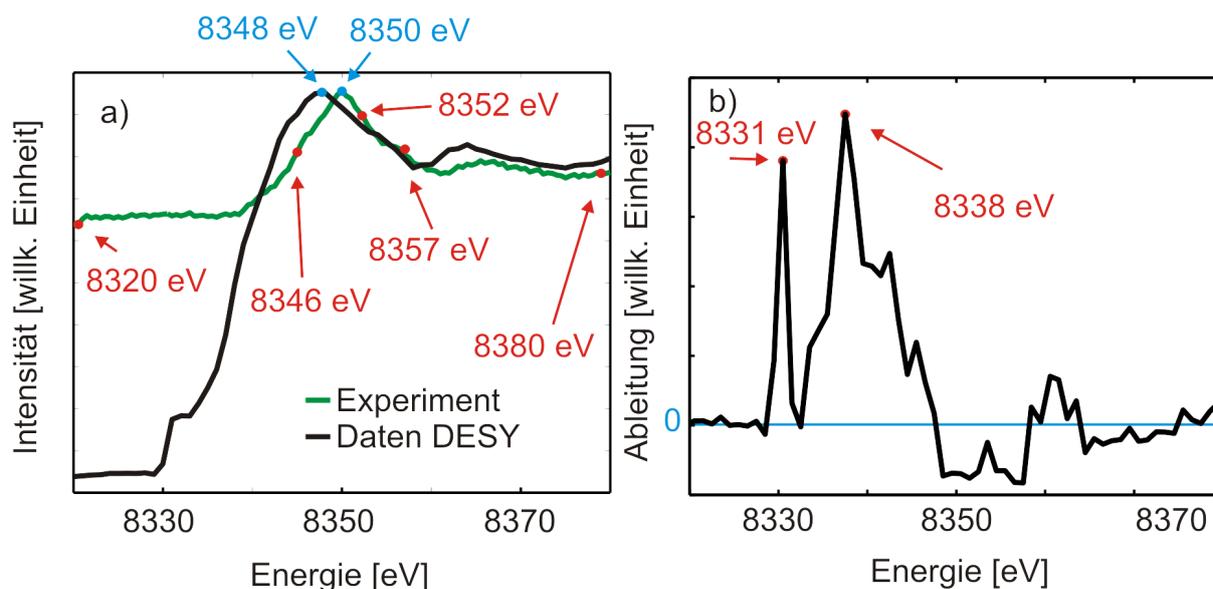


Abbildung 5.1.3: a) Vergleich des gemessenen Fluoreszenzspektrums von NiO mit der Referenzmessung vom DESY. b) Ableitung der Fluoreszenzreferenzmessung am DESY.

experimentell bestimmen lassen.

Jetzt lassen sich die Energien mit Hilfe dieser Auswertung korrigieren. Es zeigt sich beim Vergleich der durch die Ableitung ermittelten K-Kante von Eisen (vgl. Abb. 5.1.2, K-Kante= 7113 eV) zu der theoretischen K-Kante (7112 eV), dass die angegebene Energie der Messung um 1 eV zu groß ist. Da angenommen wird, dass die Literaturwerte stimmen, werden für den weiteren Verlauf dieser Arbeit folgende korrigierte Energien verwendet: 7104 eV, 7125 eV, 7130 eV, 7139 eV und 7159 eV. Bei der Referenzmessung von *Jörg Strempler* stellte sich heraus, dass die ermittelte K-Kante um 2 eV verringert war. Jedoch ist beim Vergleich der Fluoreszenzspektrum der Messung und der Referenzmessung zu erkennen, dass bei der Messung das globale Maximum um 2 eV zu der Referenzmessung verschoben ist, wodurch die verwendeten Energien an der Nickelkante nicht korrigiert werden müssen.

Da bei der Ausführung des Experiments diese Überlegungen nicht berücksichtigt wurden, wurden die folgenden XRR- und XRD-Messungen am DESY bei den jeweils vorher benannten Energien durchgeführt. Auch wenn die verwendeten Energien nicht optimal gewählt wurden, könnten dennoch resonante Effekte bei den XRR-Messungen zu beobachten sein. So sind bei den Messungen an der Eisen- und der Nickelkante jeweils ein Energiewert kleiner und vier größer als die Absorptionskante.

5.1.2 Absorptionskanten (MAX-lab)

Für weitere resonante Messungen am MAX-lab in Schweden wurden erneut zu Beginn des Experiments die Fluoreszenzspektren nahe der Eisen und Nickel K-Kante aufgenommen.

Doch anders als am *DESY* wurden nicht nur die Fluoreszenzspektren der Proben aufgenommen, sondern auch Spektren von einer Eisen- und von einer Nickel-Folie. Diese Folien wurden verwendet, um genauer die Kanten zu finden und dann eine Energiekalibrierung durchführen zu können.

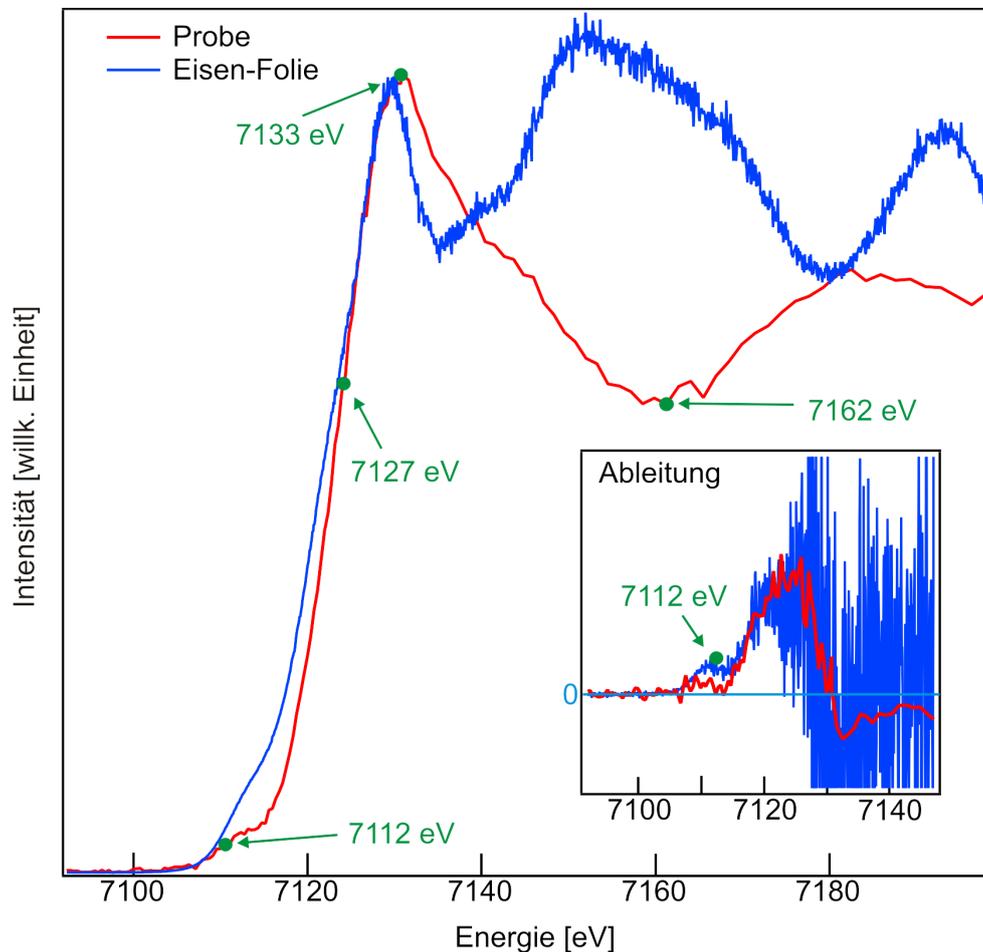


Abbildung 5.1.4: Experimentell bestimmtes Fluoreszenzspektrum von Fe_3O_4 . a) Fluoreszenzspektrum b) Ableitung des Fluoreszenzspektrums

Die aufgenommenen Spektren nahe der Eisen K-Kante sind in der Abbildung 5.1.4 zu sehen. In dieser Abbildung sind auch die Ableitungen der Fluoreszenzspektren der Folie und der Probe zu sehen, welche für einen verkleinerten Bereich nahe der Kante abgebildet werden. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben befindet sich die Kante bei dem ersten Maximum der Ableitung. Es wurde das Maximum der Eisen-Folie verwendet, da diese mehr Eisen enthält, wodurch es leichter sein sollte die K-Kante von Eisen zu finden. Um Abweichungen der Messungen von der Theorie zu vermeiden, wird die Energie, an der Stelle bei der das erste lokale Maximum der Ableitung zu sehen ist, auf 7112 eV kalibriert. Für die weiteren XRR-Messungen wurden die Energien 7062 eV, 7112 eV, 7127 eV, 7133 eV und 7162 eV ausgewählt.

Die Fluoreszenzspektren nahe der Nickel K-Kante sind in Abbildung 5.1.5 zu erkennen.

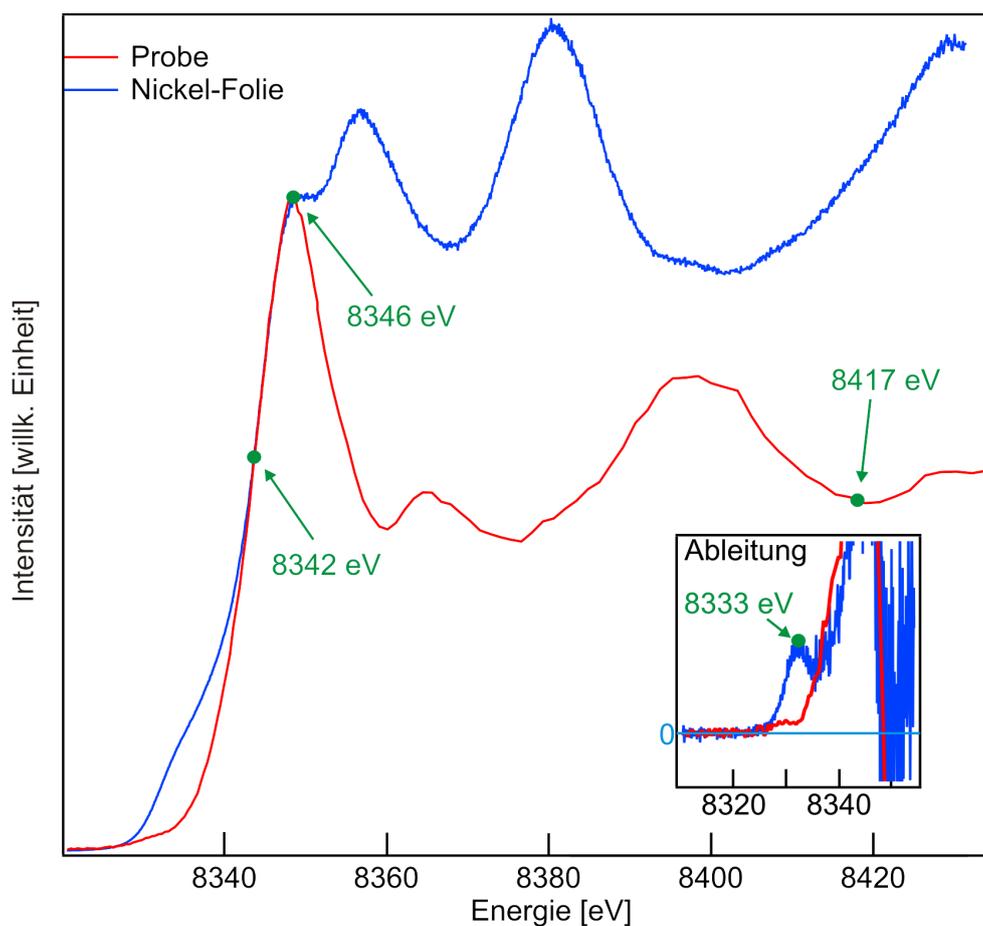


Abbildung 5.1.5: Experimentell bestimmtes Fluoreszenzspektrum von Eisen. a) Fluoreszenzspektrum b) Ableitung des Fluoreszenzspektrums

Auch in dieser Abbildung sind neben den Spektren die Ableitungen zu sehen. Das erste Maximum in der Ableitung des Nickel-Folien-Fluoreszenzspektrums befindet sich bei 8333 eV. Für die späteren Messungen nahe der Nickel K-Kante wurden die Energien 8342, 8346 und 8417 eV sowie eine Energie unterhalb der Kante bei 8273 eV verwendet.

5.2 XRR

5.2.1 XRR-Messungen DESY

In diesen Teil werden die durchgeführten XRR-Messungen (Anhang: vgl. Abb. 8.2.1 und 8.2.2) für fünf unterschiedliche Energien nahe der Eisen- und der Nickelkante ausgewertet. Bei der Auswertung wurden zwei unterschiedliche „Fit-Strategien“ für die Analysen der Messergebnisse verwendet. In der ersten Analyserunde wurden alle Parameter frei gelassen. Als Startwerte von δ und β wurden die Literaturwerte von *Henke* verwendet [21]. Die Schichtdicken wurden unter Berücksichtigung der Probenpräparation abgeschätzt.

So war vor dem Experiment bekannt, dass die Magnetit-Schicht deutlich dicker ist als die NiO-Schicht. Bei der Rauigkeit wurde bei allen Grenzschichten als obere Grenze 14 \AA angenommen, was bei einer sehr rauen Grenzfläche der Fall ist. Bei einer glatten Grenzfläche beträgt die Rauigkeit etwa 1 \AA . In der zweiten Analyserunde wurden die aus der ersten Analyserunde ermittelten Schichtdicken gemittelt und für die jeweiligen Schichten als fest angenommen. Zusätzlich wurde der Bereich der Rauigkeit weiter eingegrenzt. Danach wurden erneut die XRR-Messungen angefitet, wobei mehr auf die Änderung von δ und β geachtet wurde.

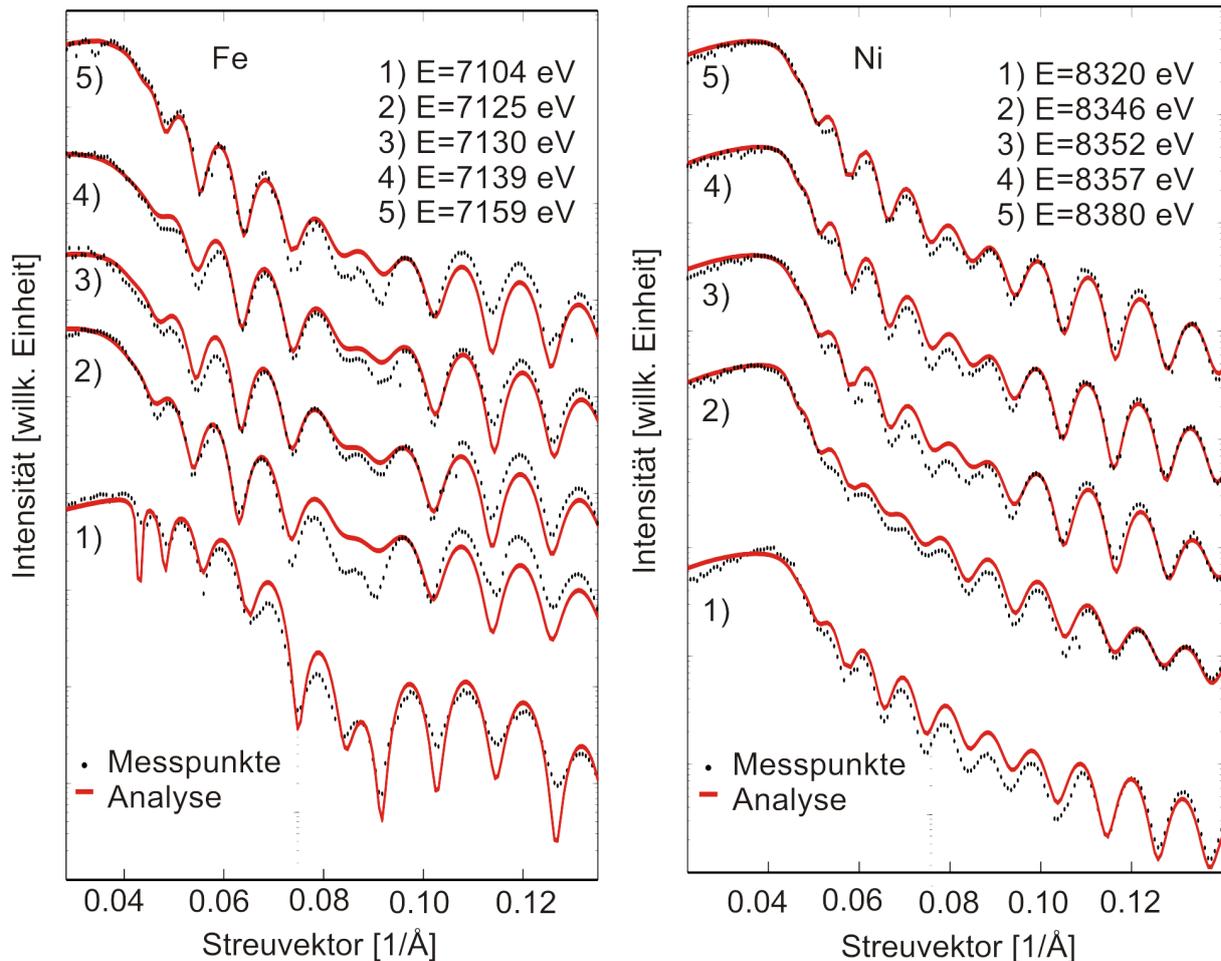


Abbildung 5.2.1: XRR-Messungen der unbehandelten Probe in der Nähe der Eisen- (links) und Nickelkante (rechts). Zu sehen sind die Messpunkte (schwarz) mit den dazugehörigen Analysen (rot).

Die XRR-Messungen und die dazugehörigen Analysen sind in Abbildung 5.2.1 zu sehen. Besonders bei den Messungen mit Energien nahe der K-Kante von Eisen lassen sich zwei verschiedene Oszillation mit unterschiedlichen Wellenlängen erkennen, die in Abbildung 5.2.2 nochmal genauer betrachtet werden. Da bekannt ist, dass die NiO-Schicht dünner als die Fe_3O_4 -Schicht ist, kann nach Gleichung (2.2.8) die Oszillation mit der längeren

Wellenlänge NiO zugeordnet werden. Außerdem lassen sich hiermit erste Aussagen zu dem Schichtdickenverhältnis von NiO und Fe_3O_4 treffen. So sind während einer Oszillation von NiO, 4-5 Oszillationen von Fe_3O_4 zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die Fe_3O_4 -Schicht 4-5 mal dicker ist als die NiO-Schicht. Beim Vergleich der Messungen an der Eisen- und Nickelkante ist zu sehen, dass die Oszillationen an der Eisenkante stärker ausgeprägt sind als die an der Nickelkante. Außerdem ist bei der Messung an der Eisenkante meist eine schlechte Übereinstimmung von Experiment und der berechneten Kurven in dem Streuvektorbereich von 0.07 bis $0.1/\text{\AA}$ zu sehen.

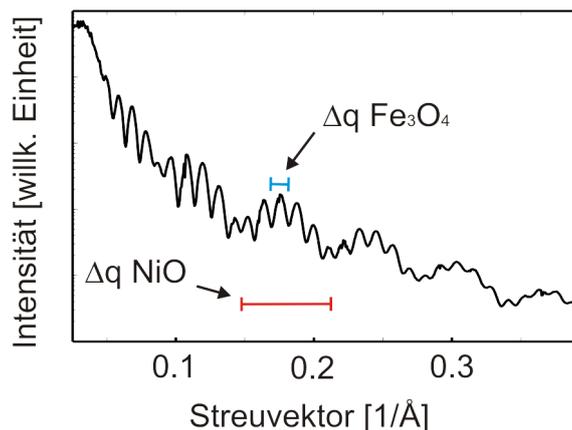


Abbildung 5.2.2: XRR-Bild der unbehandelten Probe bei 7130 eV. Durch die Doppelschicht entstehen zwei Oszillationsarten. Die Breite der Oszillation von NiO ist mit rot markiert und die von Magnetit mit blau.

Werden dagegen die Kurven, die in der Nähe der gleichen Energiekante gemessen wurden verglichen, sind keine starken Unterschiede zu erkennen. Doch bei genauerer Betrachtung können kleine Unterschiede ausgemacht werden, die auf mögliche resonante Effekte zurückzuführen sind. So lassen sich sowohl bei der Messung als auch bei der Analyse mit einer Energie von 7104 eV kleine Unterschiede zu den vier weiteren Messungen feststellen, wie in dem Streuvektorbereich von 0.08 bis $0.09/\text{\AA}$ zu sehen ist. In diesem Bereich ist ein starkes lokales Minimum zu erkennen, welches in dieser Form bei den anderen Messungen nicht zu erkennen ist. Außerdem ist eine Verschiebung der Oszillationen zu höheren Streuvektoren zu erkennen. Die vier weiteren Messungen wurden dagegen bei größeren Energien durchgeführt.

Auch bei den Messungen nahe der K-Kante von Nickel sind leichte Verschiebung der Oszillationen zu höheren Streuvektoren zu erkennen. Doch der auffälligste Effekt ist, dass die Oszillationen von NiO kaum noch zu beobachten sind. Dies ist etwas, was in der Vorüberlegung das Ziel war. Doch diese Intensitätsänderung ist nur an der Nickel K-Kante zu beobachten. Dagegen sind keine stärkeren Veränderungen der Oszillationen von Magnetit an der Eisen K-Kante zu erkennen.

Im Folgenden werden die Fitparameter der berechneten XRR-Kurven verglichen, beginnend mit der Schichtdicke d . In Abbildung 5.2.3 sind alle ermittelten Schichtdicken aus

der ersten Analyserunde für Magnetit (a)) und für Nickeloxid (b)) zu sehen. Aus diesen Werten wurde jeweils für Fe_3O_4 und für NiO der Mittelwert gebildet. Die Schichtdicke von Fe_3O_4 liegt im Mittel bei 441 \AA , während die Schichtdicke von NiO 92 \AA beträgt. Damit ist die Fe_3O_4 -Schicht 4.8 mal so groß wie die NiO Schicht. Dies entspricht dem vermuteten Schichtdickenverhältnis.

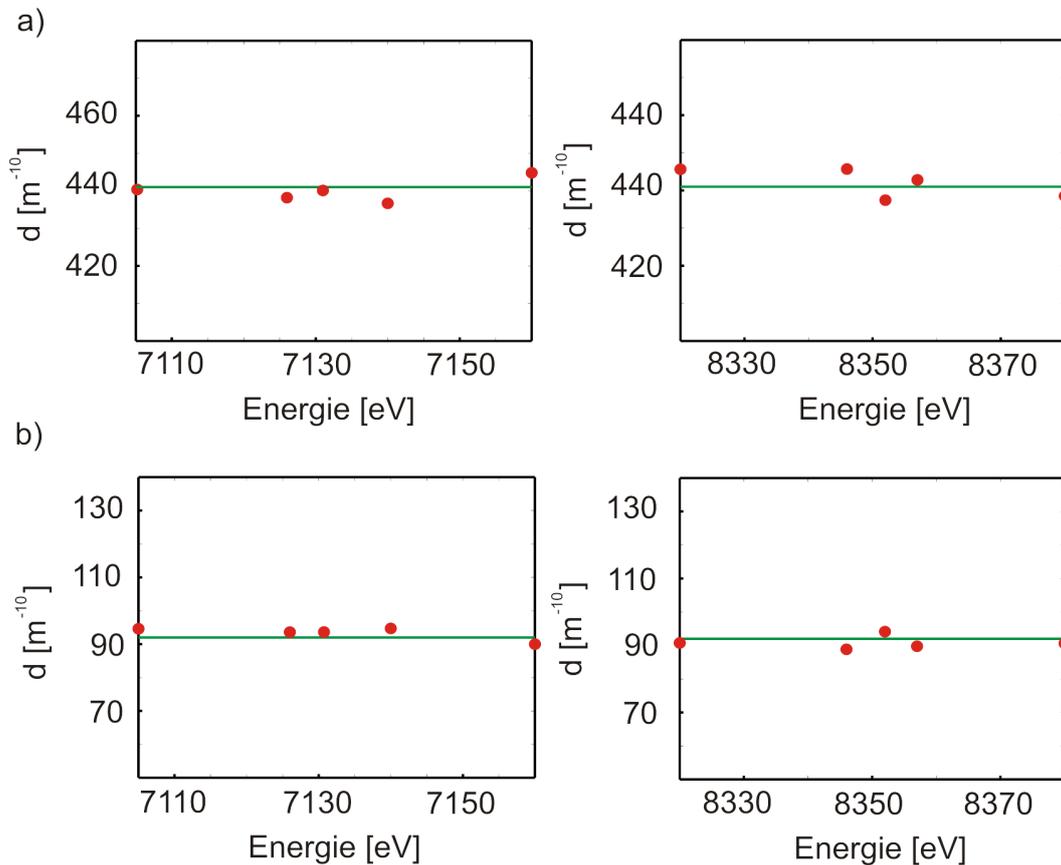


Abbildung 5.2.3: Graphische Darstellung der mit „iXRR“ berechneten Schichtdicken (rot) und deren Mittelwert (grün). a) Berechnete Schichtdicken von Fe_3O_4 . b) Berechnete Schichtdicken von NiO.

Bei der Auswertung der Rauigkeit ergab sich, dass das Magnetit der untersuchten Probe sehr glatt ist und bei den meisten Analysen eine Rauigkeit an der unteren Grenze von 1 \AA besitzt. Dagegen kam bei den Berechnungen heraus, dass das Nickeloxid in den meisten Fällen über eine Rauigkeit von $5\text{-}12 \text{ \AA}$ verfügt. Doch da die Schwankungen der Rauigkeit teilweise sehr willkürlich erscheinen, wird die Rauigkeit hier nicht weiter untersucht.

Nachdem die erste Analysereihe abgeschlossen worden ist, wurde für jede Messung eine weitere Analyse erzeugt. Bei diesen Analysen wurden die vorher berechneten Mittelwerte der Schichtdicken verwendet, welche bei den Analysen nicht verändert wurden. Außerdem

wurde der Bereich der Rauigkeiten stärker eingegrenzt, damit keine zu starken Schwankungen bei den verschiedenen Analysen auftreten. Dieses Verfahren wurde verwendet, um δ und β möglichst genau als Funktion der Energie zu bestimmen.

Da stärkere Veränderungen von δ und β nur an den jeweiligen Absorptionskanten des Materials zu erwarten sind, werden im weiteren Verlauf δ und β für Magnetit nur an der Eisenkante und für NiO nur an der Nickelkante untersucht. Bei den Materialien bei denen keine resonanten Effekte zu erwarten sind, wurde angenommen, dass δ um $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ und β um $\pm 4 \cdot 10^{-7}$ abweichen darf. Dies entsprach in etwa den Abweichungen aus der ersten Auswertungsrunde.

Bei der folgenden Gegenüberstellung von δ und β werden die Ergebnisse beider Analysereihen (Analyseriehe 1: alle Parameter frei; Analyseriehe 2: feste Schichtdicken) mit Literaturwerten von δ und β für markante Energiewerte aus [21] verglichen. Da bei den verwendeten Energien keine energieabhängigen Effekte bei Magnesiumoxid zu erwarten sind, wird auf die Auswertung der berechneten Werte von MgO nicht näher eingegangen.

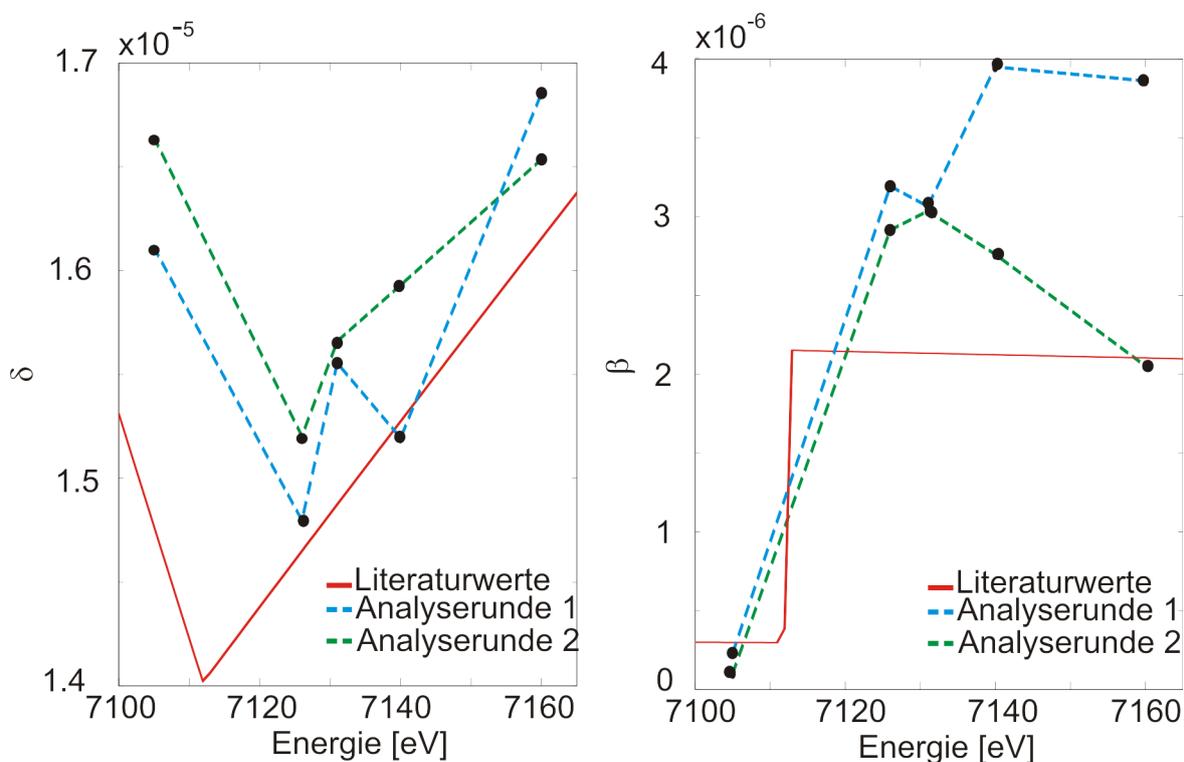


Abbildung 5.2.4: Graphische Darstellung der δ - (links) und β -Werte (rechts) von Magnetit an der Eisen K-Kante. Vergleich von Analyse und Literaturwerten [21].

In Abbildung 5.2.4 sind die Dispersion δ und Absorption β für Magnetit an der Eisen K-Kante dargestellt. Sowohl die durch die Analyse bestimmten δ -Werte und β -Werte zeigen sowohl untereinander als auch zu den Literaturwerten einen ähnlichen Verlauf. Bei der Dispersion δ ist ein Minimum bei den Literaturwerten bei 7112 eV zu erkennen. Ein solches Minimum kann auch bei den Analysen zwischen 7104 eV und 7130 eV angenommen werden. Da in der Nähe der theoretischen K-Kante von Eisen (7112 eV) allerdings keine

Messungen vorhanden sind, kann nicht genau ermittelt werden wo sich dieses Minimum befindend. Daher kann auch keine Aussage gemacht werden, ob dieses Minimum mit den Literaturwert übereinstimmt. Des Weiteren ist zu sehen, dass die angefitzten Werte meist etwas größer sind als die Literaturwerte, aber dennoch in einem Fehlerbereich von $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ liegen. Zwar weichen diese Werte aus der zweiten Analyserunde noch etwas mehr von den Literaturwerten ab, dafür steigen diese durchgängig ab 7130 eV an, was auch dem Kurvenverlauf der Literaturwerte entspricht. Bei β ist sehr markant, dass die Literaturwerte an der K-Kante einen Sprung machen. Auch hier ist auf Grund der geringen Messwerte nicht genau erkennbar, wo dieser Sprung stattfindet. Es ist dennoch bei den Analysen der Messungen erkennbar, dass es einen Sprung der Absorption zwischen 7104 eV und 7130 eV geben muss, da β in diesem Bereich stark ansteigt. Auffällig ist, dass die β -Werte dennoch ab 7130 eV eine starke Abweichung zeigen, die über einer typischen Abweichung von $\pm 4 \cdot 10^{-7}$ liegen. Diese Abweichungen sind besonders stark in der ersten Analyserunde bei 7139 eV und 7159 eV zu erkennen. Dies könnte darauf hindeuten, dass der Einfluss von β so gering ist, dass selbst stärkere Änderungen von β keinen größeren Einfluss auf die XRR-Kurve hat. Dagegen sind die β -Werte der zweiten Analyserunde wieder näher bei den Literaturwerten.

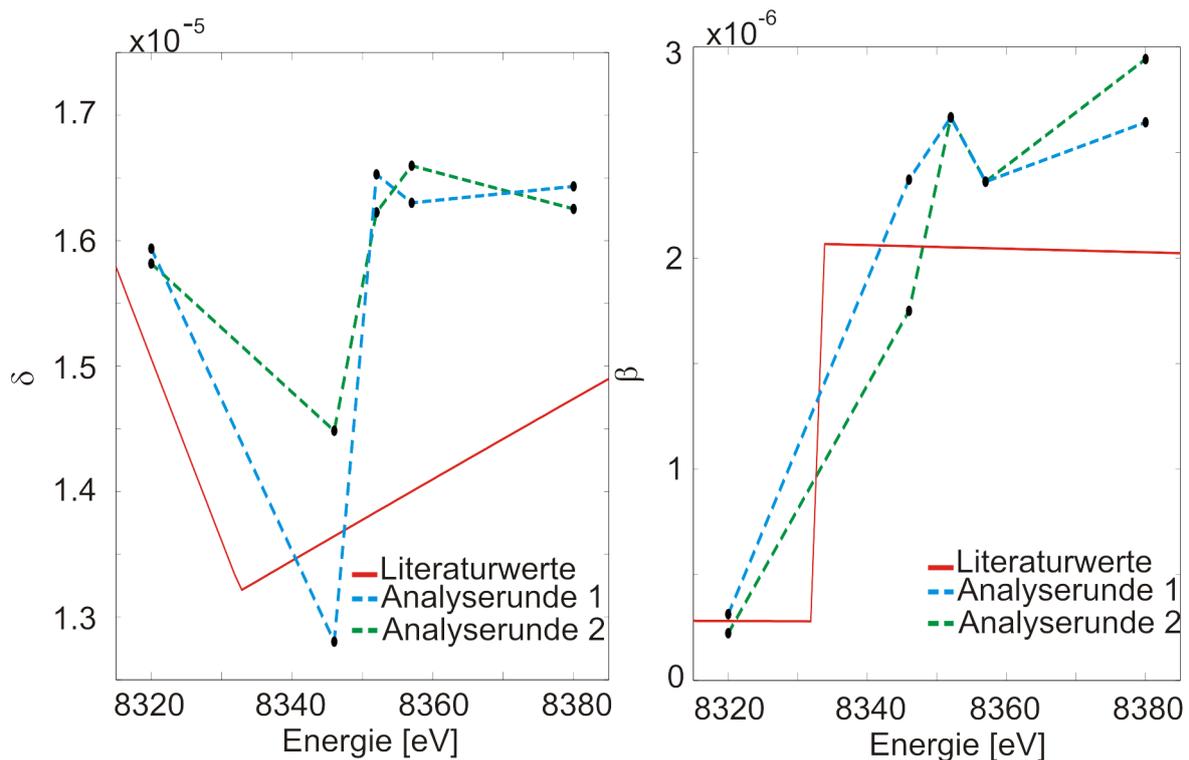


Abbildung 5.2.5: Graphische Darstellung der δ - (links) und β -Werte (rechts) von Nickeloxid an der Eisen K-Kante. Vergleich von Analyse und Literaturwerten [21].

Die δ - und β -Werte der NiO-Schicht in Abhängigkeit der Energie sind in Abbildung 5.2.5 dargestellt. Auch bei diesen Messungen besteht das Problem, dass nur wenige Messungen und keine Messungen auf oder sehr nah an der Nickelkante vorhanden sind. Es kann bei

δ nur wieder vermutet werden, dass es ein lokales Minimum zwischen 8320 und 8346 eV gibt. Auch bei β kann ebenfalls nur wieder vermutet werden, wo der Sprung auftritt. So wird es vermutlich einen Sprung zwischen 8320 und 8346 eV geben. Doch aufgrund der wenigen Messwerte kann nicht genau bestimmt werden, bei welcher Energie der Sprung der Absorption stattfindet. Bei den δ -Werten sind bei 8346 eV und 8352 eV große Unterschiede zu den Literaturwerten zu beobachten, welche größer als der angenommene Fehler von $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ ist. Um genauer den Verlauf der δ -Werte überprüfen zu können, sind jedoch mehr Messpunkte erforderlich, die zeigen, ob es sich hierbei um einen reinen Analysefehler handelt, oder doch höhere δ -Werte auftreten.

5.2.2 XRR-Messungen Schweden

Neben der XRR-Messungen am DESY, wurden drei weitere Proben am „MAX-lab“ (MAX II) in Lund (Schweden) untersucht. Anders als bei der vorherigen Untersuchung wurde bei den Proben Strontiumtitanat anstatt MgO als Substrat für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ Doppelschichten verwendet. Vor Beginn der Messungen wurden wieder fünf Energien auf und nahe der Eisen K-Kante und vier Energien nahe der Nickel K-Kante ausgewählt. Bei der Analyse mit „iXRR“ traten jedoch einige Schwierigkeiten auf. Es war nur schwer möglich Fits zu generieren, die eine gute Überlagerung zu den Messwerten liefern. Um dennoch gute Analysen zu erhalten, wurde am Anfang bei der Erstellung der berechneten XRR-Kurven eine „Dreckschicht“ auf der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ -Doppelschicht angenommen. Doch um mit dieser „Dreckschicht“ eine gute Überlagerung zu erhalten, wären Werte erforderlich, die physikalisch nicht sinnvoll sind. Um dennoch eine Analyse der Messungen zu erhalten, wurde wie folgt vorgegangen. Die Dispersion δ - und die Absorption β -Werte wurden in „iXRR“ genau auf die Literaturwerte [21] gelegt. Dann konnten die Schichtdicke und die Rauigkeit in einem gewissen Rahmen angefitet werden. Hierbei konnten zum Teil vergleichbare Verläufe von der Analyse und den Messungen erreicht werden, die besonders für kleine Streuvektoren meist eine gute Übereinstimmung mit den Messungen haben.

Die XRR-Messungen und die dazugehörigen Analysen der ersten Probe sind in Abbildung 5.2.6 dargestellt. Die Messwerte haben meist eine höhere Intensität, wie es besonders für größere Beträge des Streuvektors zu erkennen ist. Doch beim Vergleich der Verläufe der Oszillationen zeigt sich eine gute Übereinstimmung von Analyse und Messung. Diese Übereinstimmung ist bei den Untersuchungen fern der Eisen und Nickel K-Kanten besonders groß. Sehr nah an der Eisenkante bei 7112 eV, 7127 eV und bei 7133 eV sind stärkere Oszillationen bei den Analysen zu beobachten als bei 7062 eV und 7162 eV. Bei den Analysen und den Messungen an der Nickelkante zeigte sich dagegen das genaue Gegenteil. Hier sind bei den Messungen und bei den Analysen die Oszillationen nahe der Kante wesentlich flacher. Darüber hinaus sind bei 8342 eV fast nur Oszillationen von einer Frequenz zu sehen, wie es zu erwarten wäre, wenn sich nur eine Schicht auf Substrat befinden würde. Ähnliche Ergebnisse waren auch bei den Messungen am DESY an der Nickelkante zu beobachten. Dort waren die Oszillationen an der Nickelkante auch deutlich flacher und gleichmäßiger. Die Analyse zeigte ähnliche Ergebnisse. Es

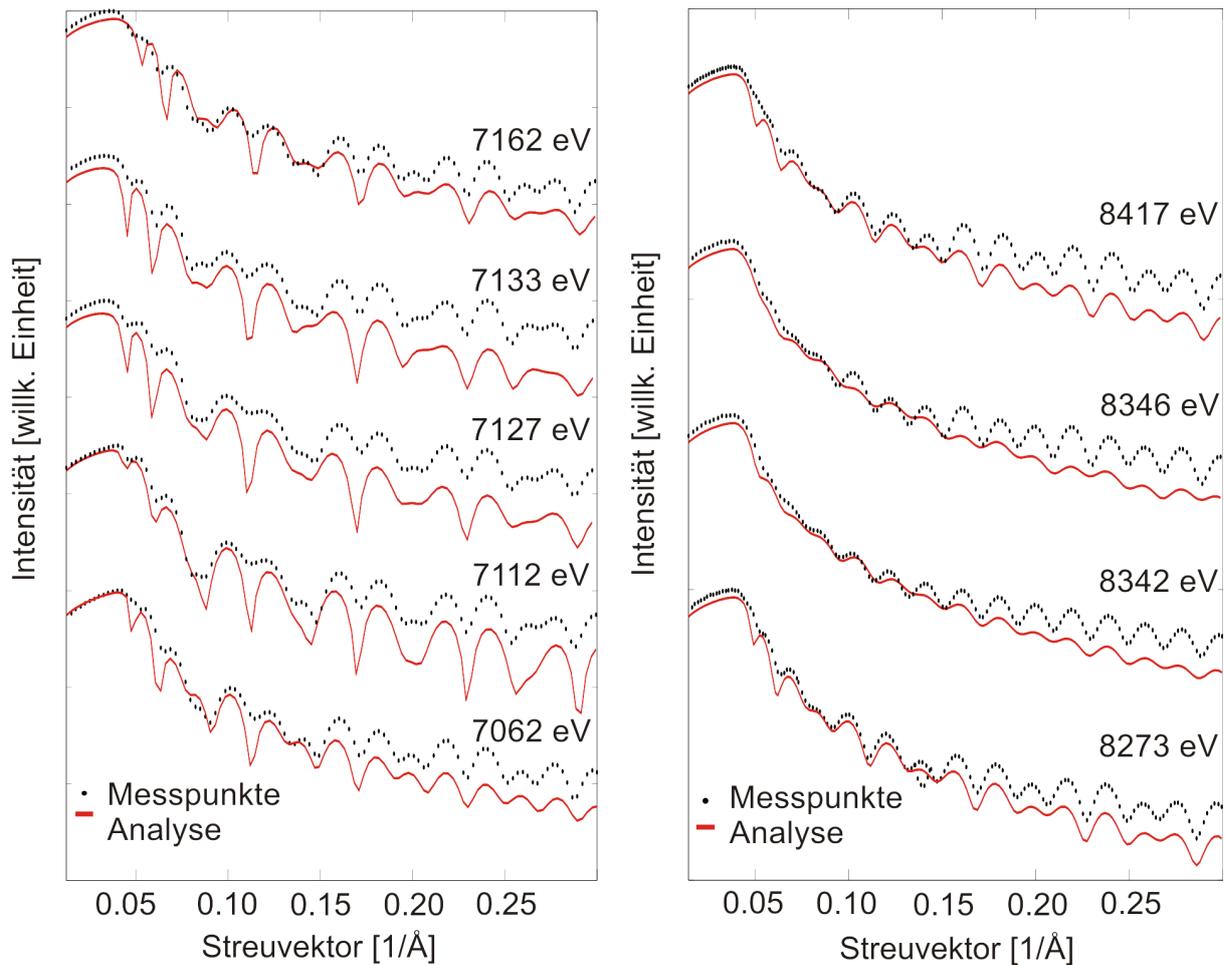


Abbildung 5.2.6: XRR-Messung und Analyse der ersten Probe. Links sind die Untersuchungen an der Eisenkante abgebildet und rechts die an der Nickelkante. Bei der Analyse wurden für δ und β Literaturwerte aus [21] verwendet und die Schichtdicke und die Rauigkeit angefitet. Die Schichtdicke von Magnetit beträgt 209 Å und von Nickeloxid 97 Å.

stellte sich heraus, dass die Rauigkeit vom Magnetit sehr klein und vom Nickeloxid teilweise recht hoch ist. Starke Abweichungen zwischen den Analysen waren bei den Energien 8432 eV und 8346 eV zu sehen. Bei diesen Analysen kam es im Vergleich zu den andern zu starken Abweichungen der Schichtdicken. Um mögliche Gründe zu finden, wurden δ und β der drei Materialien verglichen. Hierbei fiel auf, dass die δ -Werte von Fe_3O_4 , NiO und SrTiO_3 alle in etwa gleich groß waren. Dies ist in Abbildung 5.2.7 zu sehen, in der die δ und β von Fe_3O_4 , NiO, SrTiO_3 und MgO in dem Energiebereich von 7 – 8.5 keV dargestellt sind [21]. Die Betrachtung zeigt, dass die Oszillationen nicht durch eine höhere Absorption abgeschwächt werden, sondern wenn die verwendeten Materialien ähnliche Brechungsindizes (vgl. Gl. (2.2.1)) besitzen. Der Kontrast zwischen den einzelnen Materialien ist an der Nickel K-Kante damit bei „iXRR“ sehr gering. Die Schichten von Magnetit und Nickeloxid sind somit schwer voneinander zu unterscheiden,

wodurch das Programm eine Schicht dicker und die andere dünner macht, um eine bessere Übereinstimmung von Analyse und Messung zu erhalten. Um die Schichtdicke zu ermitteln, wurden daher zur Berechnung des Mittelwerts die Ergebnisse bei 8432 eV und 8346 eV nicht mit berücksichtigt. Für Magnetit ergibt sich eine Schichtdicke von 209 Å und für Nickeloxid eine Schichtdicke von 97 Å.

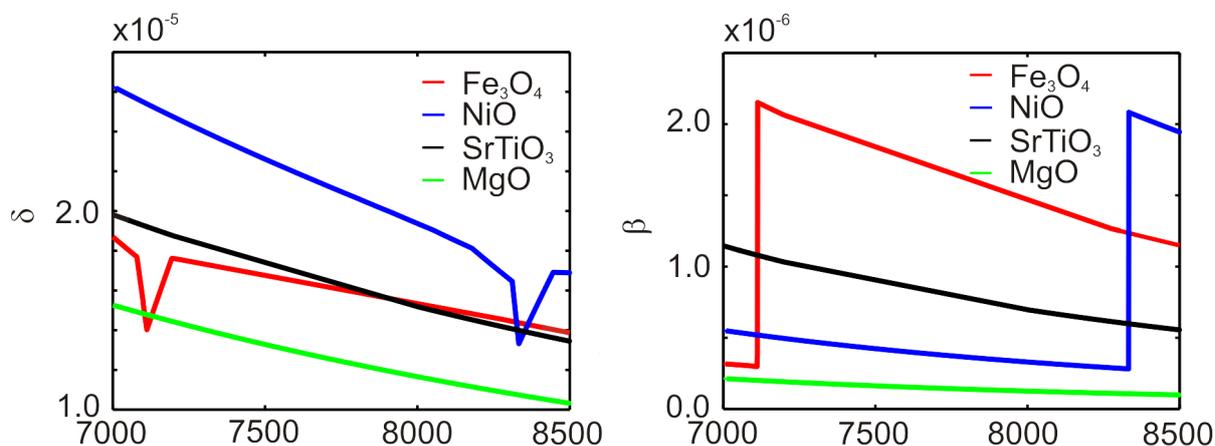


Abbildung 5.2.7: Darstellung von δ und β zwischen 7000 und 8500 eV [21]. Links sind δ -Werte und rechts die β -Werte von Fe_3O_4 , NiO , SrTiO_3 und MgO zu sehen. An den Absorptionskanten besitzt δ ein Minimum und β einen Sprung.

Die Messungen und die berechneten XRR-Kurven der zweiten Probe sind in Abbildung 5.2.8 a) zu sehen. Die Anfänge der Analysen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Messungen. Dies deutet darauf hin, dass die Literaturwerte von δ und β mit dem gemessenen übereinstimmen. Wird jedoch die gesamte Analyse betrachtet, sind einige Bereiche zu erkennen, in denen der Verlauf von Analyse und Messung nicht übereinstimmt. Dies ist besonders auffällig bei den Untersuchungen an der Eisenkante bei $q = 0.15 \text{ 1/\AA}$. So zeigt die Berechnung dort Minima, welche bei den Messungen nicht zu sehen sind oder sich weiter links befinden. An der Nickelnkante sind die berechneten XRR-Kurven deutlich flacher als die Messungen, aber die Position der Minima und Maxima stimmen überein. Auch hier kann die flache XRR-Kurve dadurch erklärt werden, dass die Brechungsindizes der Materialien immer ähnlicher werden. Durch diese Ähnlichkeit traten auch bei 8342 eV und 8346 eV Probleme beim Anpassen der Schichtdicke auf, da für „iXRR“ die Schichten zu ähnlich waren. Daher wurden bei der Bestimmung der mittleren Schichtdicke diese Analysen nicht mit berücksichtigt. Magnetit besitzt eine Schichtdicke von 63 Å und NiO von 51 Å. Im Vergleich zu der ersten Probe ist die Rauigkeit der NiO-Schicht etwas geringer und die Rauigkeit von Magnetit weiterhin sehr klein (etwa 1 Å).

Auch bei der Analyse der dritten Probe, welche in Abbildung 5.2.8 b) zu sehen ist, werden die Oszillationen der berechneten XRR-Kurven an der Nickelnkante sehr flach. Außerdem fällt bei den Messungen deutlich auf, dass bei 8342 eV die Oszillationen so aussehen, als würden diese die gleiche Frequenz besitzen. Des Weiteren ist zu sehen, dass die Messungen und Analysen eine gute Übereinstimmung der Kurvenverläufe zeigen. Lediglich bei der Auswertung bei 7112 eV sind Bereiche zu erkennen, bei denen die Minima und Maxima

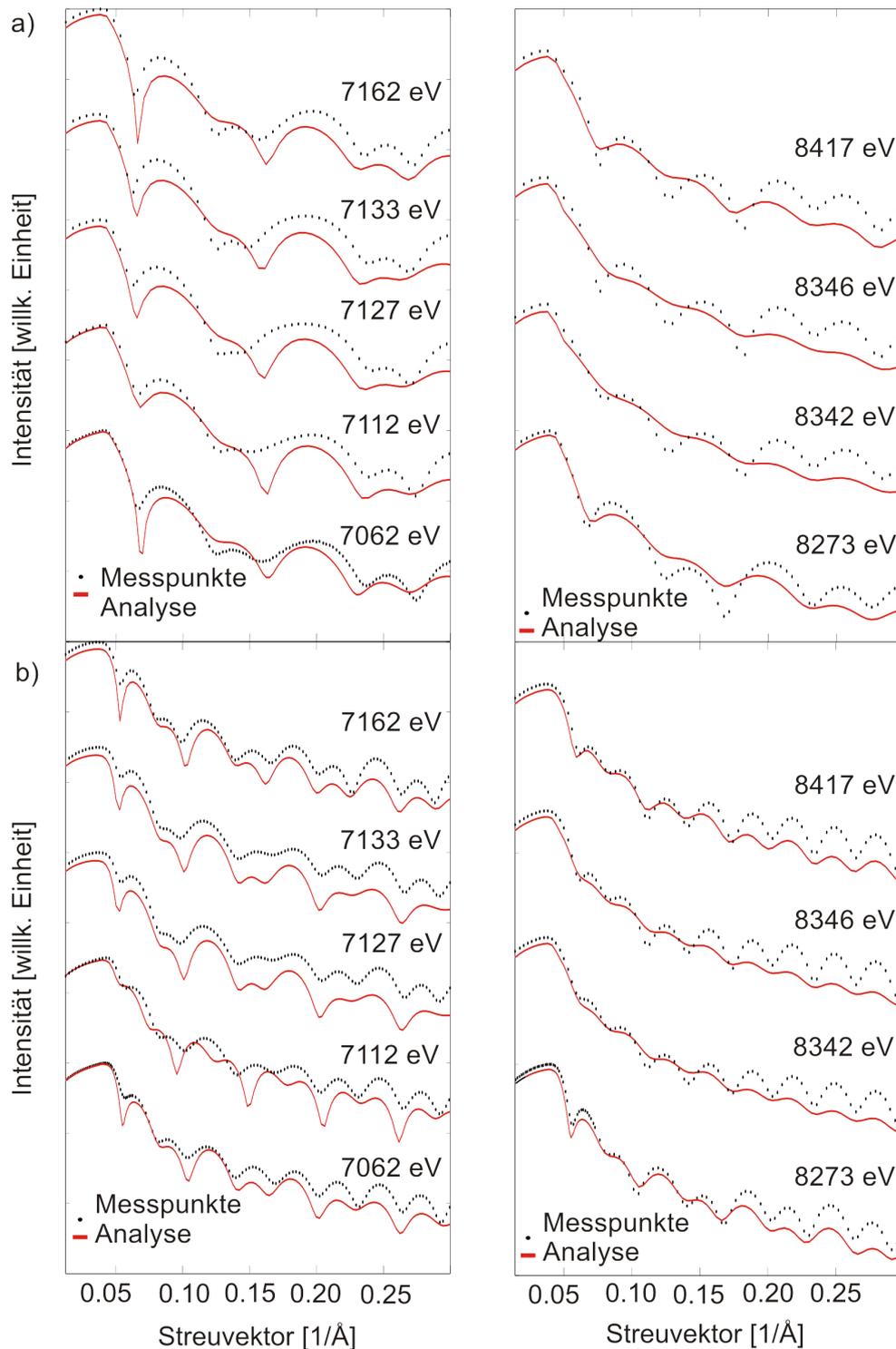


Abbildung 5.2.8: XRR-Messung und Analyse der zweiten Probe (a)) und der dritten Probe (b)). Links sind die Untersuchungen an der Eisenkante abgebildet und rechts die an der Nickelnkante. Bei der Analyse wurden für δ und β Literaturwerte aus [21] verwendet und die Schichtdicke und die Rauigkeit angefitet. Für die zweite Probe beträgt die Schichtdicke von Magnetit 63 Å und von Nickeloxid 51 Å. Für die dritte Probe beträgt die Schichtdicke von Magnetit 106 Å und von Nickeloxid 92 Å.

nicht übereinstimmen. Dies ist auch die einzige Analyse, bei der die Rauigkeit von Magnetit etwas erhöht war. Ansonsten ist die Rauigkeit der Magnetit-Schicht weiterhin sehr klein und die von NiO-Schicht hoch. Im Mittel ist die Schichtdicke von Magnetit 106 Å und von NiO 92 Å.

5.3 Analyse von berechneten XRD-Kurven

Um die resonante Röntgenbeugung auswerten zu können, werden Berechnungen mit Hilfe des Programms „XRD-Calculator“ erzeugt. Mit „XRD-Calculator“ ist es möglich, theoretische XRD-Kurven zu erzeugen, die mit den experimentellen Messungen verglichen werden können. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der verwendbaren Parameter in „XRD-Calculator“ beschrieben. Hierzu wird zuerst untersucht, wie stark sich die Strukturparameter für unterschiedliche Energien ändern. Des Weiteren wird analysiert, wie sich energieabhängige Effekte an einer dünnen Schicht bemerkbar machen und schließlich wird der Grenzflächeneinfluss an den Absorptionskanten betrachtet. Bei den folgenden Berechnungen wurde bei der Verwendung von MgO und NiO immer die Struktur „Steinsalz groß“ verwendet, um vergleichbare XRD-Kurven zu erhalten. Die berechnete XRD-Kurve eines MgO-Substrates ist in Abbildung 5.3.1 zu sehen. Anders als in der in Abbildung 4.2.4 gezeigten Darstellung einer XRD-Kurve mit der Struktur „Steinsalz klein“ sind die *Bragg*-Maxima bei $L = 0, 2, 4, 6, \dots$ zu sehen. Dieses Verhalten kommt dadurch zustande, dass bei großen Steinsalzstrukturen die erwähnten doppelten Einheitszellen verwendet werden. Durch diese entstehen Symmetrien, die an den Stellen $L = 1, 3, 5, \dots$ eine destruktive Interferenz verursachen, die als verbotene Reflexe bezeichnet werden. An diesen Stellen beträgt die berechnete Intensität null. Diese Symmetrie kann auch bei der inversen Spinell-Struktur beobachtet werden.

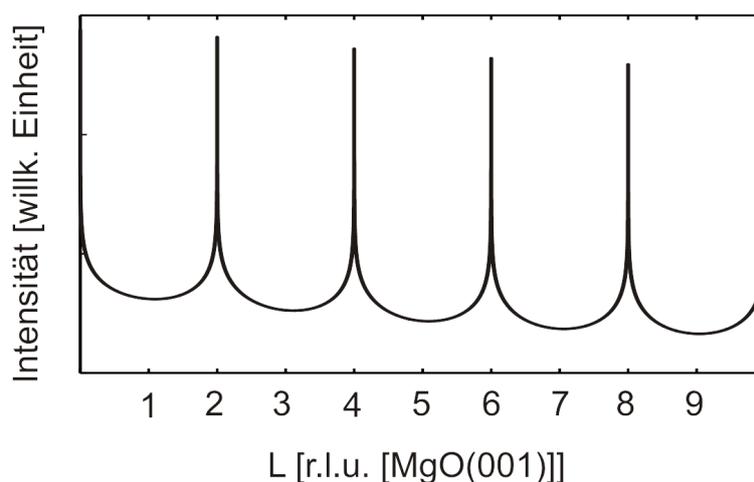


Abbildung 5.3.1: XRD-Berechnung des MgO-Substrates unter der Verwendung der Struktur „Steinsalz groß“ und bei einer Energie von 12000 eV. Bei der Verwendung der Struktur „Steinsalz groß“ treten bei ungeraden ganzzahligen L verbotene Reflexe auf, wodurch die *Bragg*-Reflexe nur bei geraden ganzzahligen L zu beobachten sind.

5.3.1 Der Strukturfaktor

Wie im Kapitel 2.4.1 beschrieben wurde, wird der Strukturfaktor durch den energieabhängigen atomaren Formfaktor als Vorfaktor ebenfalls energieabhängig. Deswegen sollte bei unterschiedlichen Energien eine Veränderung des Strukturfaktors zu beobachten sein. Um dies zu überprüfen, wird im Folgenden der Realteil des Strukturfaktors ($\text{Re } F(L,E)$) von Magnetit (a)) und Nickeloxid (b)) an der K- und L-Kante von Eisen in der Abbildung 5.3.2 aufgezeigt. Zusätzlich wird der Strukturfaktor sowohl für Fe_3O_4 als auch für NiO bei einer Referenzenergie von 12000 eV dargestellt. Diese Energie kann als Referenz verwendet werden, da bei 12000 eV keine resonante Veränderungen bei den verwendeten Materialien auftreten. Neben den Strukturfaktoren von Magnetit und Nickeloxid, ist in dieser Abbildung auch der Strukturfaktor von MgO dargestellt, bei dem keine resonanten Veränderungen bei den betrachteten Energien zu erwarten ist.

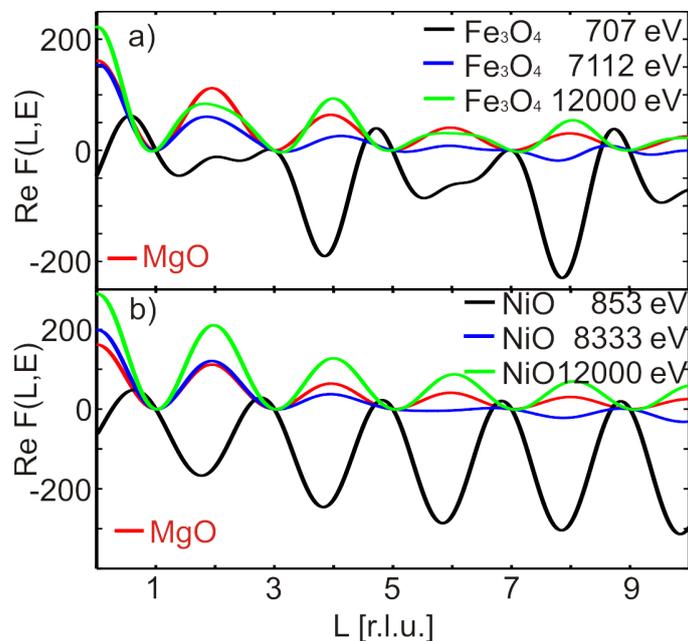


Abbildung 5.3.2: Strukturfaktoren a) von Fe_3O_4 an der L-Kante (707 eV), an der K-Kante (7112 eV) und bei einer Referenzenergie (12000 eV), b) von NiO an der L-Kante (853 eV), an der K-Kante (8333 eV) und bei einer Referenzenergie (12000 eV). Zusätzlich ist in a) und b) noch der Strukturfaktor von MgO abgebildet. Bei diesem sollten keine Veränderungen bei den betrachteten Energien auftreten.

Der Strukturfaktor von Fe_3O_4 hat an der L-Kante einen komplett anderen Verlauf als an der K-Kante oder bei 12000 eV. Dieses Verhalten ist auch bei dem Strukturfaktor von NiO an der L-Kante zu beobachten und kann dadurch erklärt werden, dass der atomare Formfaktor an der L-Kante von Magnetit und Nickeloxid negativ wird und deshalb auch der Strukturfaktor. Anders als an der L-Kante zeigen die beiden anderen Strukturfaktor-Kurven jeweils für Fe_3O_4 und für NiO an der K-Kante und bei 12000 eV ein sehr ähnliches Verhalten mit dem Unterschied, dass an der K-Kante der Strukturfaktor

schwächer ist. Für größere L werden die Maxima beim Strukturfaktor von NiO an der K-Kante und bei 12000 eV kleiner. Dies ist dadurch zu erklären, dass der vom Streuvektor abhängige Teil des atomaren Formfaktors (vgl. Gl. (2.4.4)) für größere Streuvektoren kleiner wird. Zwar ist diese generelle Abschwächung auch bei Fe_3O_4 an der K-Kante und bei 12000 eV zu erkennen, es zeigt sich jedoch, dass die Maxima an der K-Kante und an der Referenzenergie abwechselnd größer und kleiner werden. Dies könnte an möglichen Symmetrieeffekten der verwendeten inversen Spinell-Struktur liegen. Anders als an der K-Kante und bei 12000 eV werden an der L-Kante nicht die Maxima der Strukturformfaktoren größer, sondern die Minima werden betragsmäßig größer. Aber auch an der L-Kante von Magnetit ist wieder ein Wechsel zwischen betragsmäßig größeren und kleineren Minima zu erkennen. Außerdem sind für alle Strukturformfaktoren die Symmetriebedingungen für die verbotenen Reflexe an $L = 1, 3, 5, \dots$ zu erkennen. So nimmt der Strukturformfaktor an diesen Stellen den Wert Null an.

5.3.2 XRD-Berechnungen von dünnen Schichten

Als nächstes werden XRD-Berechnungen an einer dünnen Schicht betrachtet. Im ersten Teil werden berechnete XRD-Kurven von einer Magnetit-Schicht untersucht und im zweiten Teil von einer Nickeloxid-Schicht. Hierbei werden sowohl beim Magnetit als auch beim Nickeloxid Berechnungen nahe der K- und L-Kante erstellt. Hinzu kommt noch eine Referenzberechnung bei 12000 eV, deren Energie sich fern der Absorptionskanten der Materialien befindet. Somit lassen sich Effekte nahe den Kanten betrachten, aber auch Veränderungen von resonanten und nicht resonanten XRD-Kurven ausmachen. In der Tabelle 5.3.1 werden alle verwendeten Energien aufgelistet.

Schicht	K-Kante	-20 eV	-5 eV	+5 eV	+20 eV	Referenz
Fe_3O_4	7112 eV	7092 eV	7107 eV	7117 eV	7132 eV	12000 eV
NiO	8333 eV	8313 eV	8328 eV	8338 eV	8353 eV	12000 eV
Schicht	L-Kante	-10 eV	-3 eV	+3 eV	+10 eV	Referenz
Fe_3O_4	707 eV	697 eV	704 eV	710 eV	717 eV	12000 eV
NiO	853 eV	843 eV	850 eV	856 eV	863 eV	12000 eV

Tabelle 5.3.1: Verwendete Energien der theoretischen resonanten XRD-Auswertung. Ausgewählt wurden jeweils die Energien an der K- und L-Kante von Eisen und Nickel, sowie K-Kante ± 5 eV, ± 20 und L-Kante ± 3 eV, ± 10 eV.

Bei der Untersuchung der Magnetit-Schicht wurde sowohl eine Schicht aus vier Lagen als auch eine Schicht aus 40 Lagen verwendet, um den Einfluss der Lagenanzahl zu analysieren. Außerdem kann hierdurch festgestellt werden, ob ein resonanter Einfluss ausgeprägter bei dünnen oder bei dickeren Schichten zu beobachten ist. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 5.3.3 zu sehen.

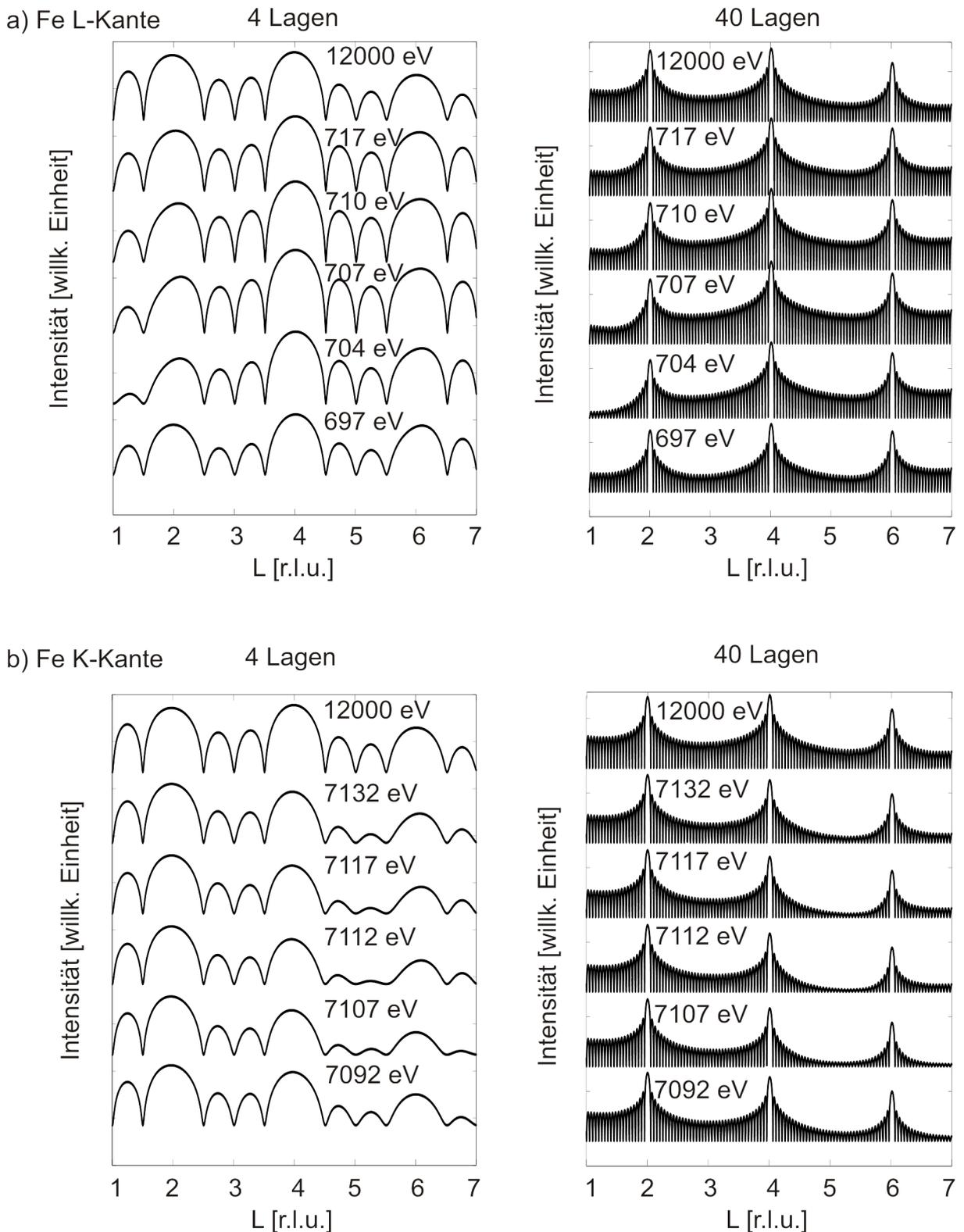


Abbildung 5.3.3: Untersuchung von dünnen Magnetit-Schichten mit 4 und 40 Lagen. a) Energie nahe der L-Kante von Fe, b) Energie nahe der K-Kante von Fe. Bei den Berechnungen an der L-Kante sinkt stark die Intensität der Oszillationen vor dem ersten BRAGG-Reflex ($L = 2$). Bei den Berechnungen an der K-Kante sinkt stark die Intensität der Oszillationen ab $L = 5$.

In Abbildung 5.3.3 a) sind links berechnete XRD-Kurven mit vier Lagen Magnetit an der L-Kante von Eisen zu sehen. Es sind zwischen zwei *Bragg*-Maxima zwei *Laue*-Oszillationen zu erkennen. Beim Vergleich der Referenzrechnung mit den anderen energieabhängigen Berechnungen fällt auf, dass bei 704 eV im Bereich von $L = 1 - 2$ eine Abschwächung der Oszillationen auftritt. Die stärkste Veränderung ist jedoch nicht an der L-Kante direkt zu beobachten, sondern bei 704 eV, bei der die Oszillation vor dem ersten *Bragg*-Reflex beinahe verschwindet. Beim zweiten *Bragg*-Reflex sind kaum Veränderungen zu sehen. So ist nur eine geringe Abschwächung bei 697 eV festzustellen. Am dritten *Bragg*-Reflex sind dagegen wieder stärkere resonante Effekte zu beobachten. So ist ähnlich wie am ersten *Bragg*-Reflex auch hier eine Verschiebung des Maximums zu erkennen, welche aber am stärksten bei 697 eV zu sehen ist. Diese Veränderungen lassen sich auch bei den berechneten XRD-Kurven mit 40 Lagen beobachten. Da aber nun wesentlich mehr Oszillationen vorhanden sind, ist es kaum noch möglich einzelne *Laue*-Oszillationen zu untersuchen. Es lässt sich aber besser ein Gesamttrend erahnen, der angibt, wo die resonanten Effekte die Intensität stärker abschwächen.

Die berechneten XRD-Kurven an der K-Kante von Magnetit sind in 5.3.3 b) dargestellt. In dieser Abbildung sind bis $L = 4$ keine stärkeren Intensitätsänderungen zu beobachten. Ab $L = 4$ ist eine starke Abschwächung zu sehen. Die größte mögliche Abnahme der Intensität ist an der K-Kante nahe dem dritten *Bragg*-Reflex zu beobachten. Die Oszillationen zwischen dem zweiten und dritten *Bragg*-Reflex sind fast verschwunden. Außerdem zeigt der dritte *Bragg*-Reflex eine deutliche Abschwächung im Vergleich zu den ersten beiden Reflexen. Diese Änderung der Intensität ist sowohl bei der dünnen als auch bei der dicken Schicht zu erkennen. Die Erklärung für diese energieabhängige Änderungen kann der Strukturfaktor in Abbildung 5.3.2 liefern. Dieser ist für Magnetit zwischen $L = 4$ und $L = 6$ an der Eisen K-Kante beinahe Null, wodurch die Intensität stark verringert wird.

Für die Auswertung der XRD-Kurven der NiO-Schicht wird nur noch eine Schicht aus vier Lagen untersucht. Diese reichen aus um die energieabhängigen Auswirkungen auf die berechneten XRD-Kurven zu zeigen. Die berechneten XRD-Kurven der NiO-Schicht sind in Abbildung 5.3.4 a) für Energien nahe der Nickel L-Kante und für 12000 eV zu sehen. Ähnlich wie bei den berechneten XRD-Kurven von Magnetit an der L-Kante sind auch hier Unterschiede vor dem ersten *Bragg*-Reflex zu beobachten, die bei 850 eV besonders deutlich sind. Darüber hinaus ist der Einfluss des Strukturfaktors auf das Kurvenverhalten gut zu erkennen. Bei 12000 eV wird der Strukturfaktor für größere L kleiner und dementsprechend, werden auch die Maxima der Oszillationen geringer. Dagegen werden die Maxima der XRD-Kurven an der Nickel L-Kante für größere L größer, genauso wie der Betrag des Streuvektors an der L-Kante.

Ähnlich bei Magnetit treten bei den XRD-Kurven der NiO-Schicht energieabhängige Intensitätsveränderungen ab $L = 5$ auf (vgl. Abb. 5.3.4 b)). Auffällig ist die starke Veränderung der Intensität bei 8333 eV und 8328 eV. Doch dies lässt sich ähnlich wie beim Magnetit an der K-Kante wieder mit dem Strukturfaktor erklären, der in diesem Bereich fast Null ist. Dagegen zeigen sich bei kleineren L -Werten, wie auch schon bei Magnetit, keine auffälligen Änderungen der Intensität.

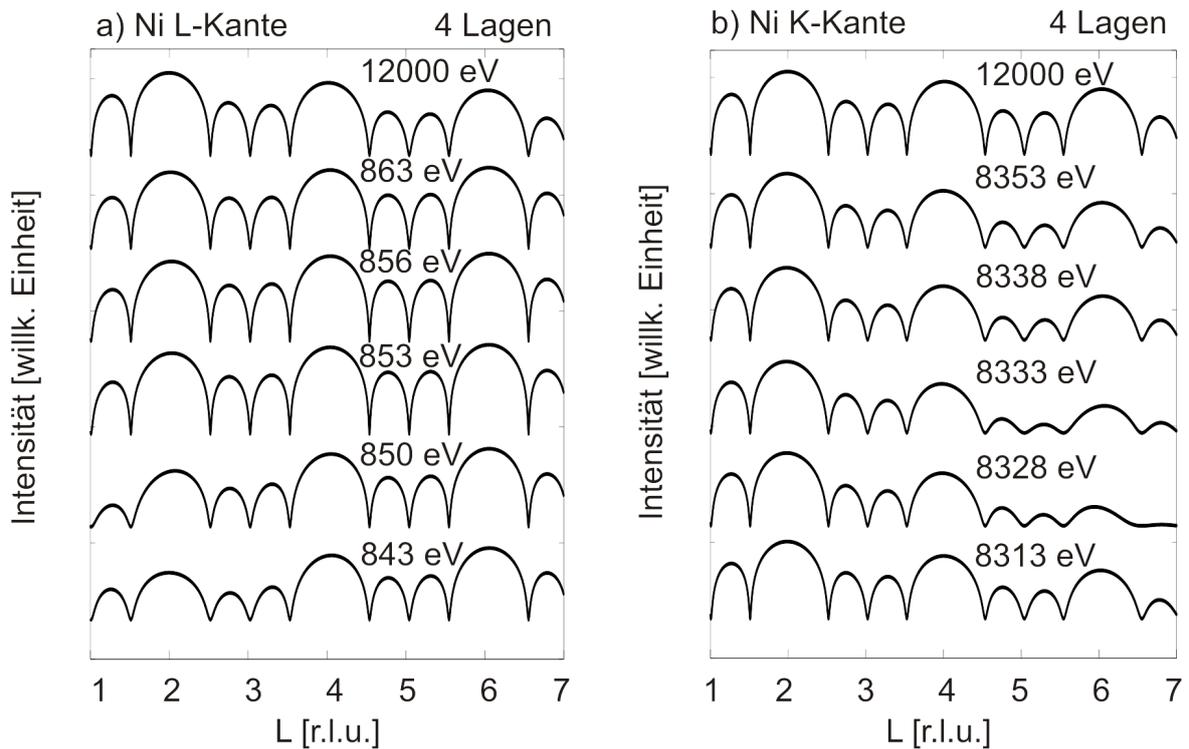


Abbildung 5.3.4: Untersuchung von dünnen Nickeloxid-Schichten mit 4 und 40 Schichten. a) Energie nahe der L-Kante von Ni, b) Energie nahe der K-Kante von Ni. Starke Abschwächungen der Intensität sind besonders an der L-Kante für 850 eV vor dem ersten Bragg-Reflex zu beobachten. Die stärkste Abschwächung der Intensität ist an der K-Kante bei 8333 eV ab $L = 5$ zu beobachten.

5.3.3 Der Grenzflächenabstand

Ein weiterer Parameter, der die berechneten XRD-Kurven beeinflusst, ist der Grenzflächenabstand g . Dieser ist als Abstand der untersten Atomlage eines Materials A zu der obersten Atomlage eines darunter liegenden Materials B definiert (vgl. Kap. 2.3.2 und 4.2.2). Bei den Berechnungen wird in der Regel der Mittelwert der Atomlagenabstände der Schichten A und B verwendet. Zur Veranschaulichung kann hierfür die Abbildung 4.2.3 betrachtet werden. Der Atomlagenabstand beim MgO und beim NiO entspricht ihrer halben Gitterkonstante und beim Magnetit einem Viertel seiner Gitterkonstante. Somit beträgt der Grenzflächenabstand im Mittel zwischen NiO und MgO 2.0971 \AA . Bei den folgenden Berechnungen wird hierfür ein gerundeter Wert von 2.1 \AA genutzt. Dieser Grenzflächenabstand entspricht auch in etwa dem g zwischen einem MgO-Substrat und einer Fe_3O_4 -Schicht. Um nun den Einfluss des Grenzflächenabstandes genauer zu untersuchen, wurde sowohl für Fe_3O_4 auf MgO (vgl. Abb. 5.3.5 i)) als auch für NiO auf MgO (vgl. Abb. 5.3.5 ii)) g um ± 0.2 und $\pm 0.4 \text{ \AA}$ variiert. Es wurden Berechnungen an der K- und an der L-Kante von Eisen und Nickel sowie bei einer Referenzenergie von 12000 eV erstellt. Die XRD-Kurven sind in der Abbildung 5.3.5 dargestellt. Die Abbildung ist so aufgebaut, dass sich links i) die berechneten XRD-Kurven von Fe_3O_4

auf MgO und rechts ii) die berechneten XRD-Kurven von NiO auf MgO befinden.

Die Berechnungen an der L-Kante in Abbildung 5.3.5 a) zeigen, dass die Veränderungen des Grenzflächenabstandes zu einer Veränderung der Stärke der Oszillationen führt. So ist z.B. in Abbildung 5.3.5 a) i) bei einem Grenzflächenabstand von 1.9 Å zu erkennen, dass zwischen $L = 2$ bis $L = 3$ die Laue-Oszillationen vom Magnetit fast verschwinden. Dagegen sind bei einem Grenzflächenabstand von 2.1 Å zwischen $L = 3$ bis $L = 4$ die Oszillationen vom Magnetit stärker ausgeprägt. Solche Veränderung sind auch bei den Berechnungen an der Nickel L-Kante zu beobachten (Abbildung 5.3.5 a) ii)). Außerdem ist eine Verschiebung der ersten Oszillationen links und rechts der *Bragg*-Maxima zu beobachten. Beim Vergleich der Abbildungen 5.3.5 a) und b) sind stärkere Verschiebungen bei den XRD-Kurven von Fe₃O₄ auf MgO an der Eisen L-Kante zu erkennen.

Bei den Berechnungen der XRD-Kurven von NiO auf MgO in Abbildung 5.3.5 b) ii) ist eine auffällige Intensitätsänderung am ersten *Bragg*-Reflex zu beobachten. So sind die *Laue*-Oszillationen von NiO bei einem Grenzflächenabstand von 2.1 Å zwischen $L = 1$ bis $L = 3$ beinahe verschwunden, während diese bei anderen Grenzflächenabständen deutlich zu sehen sind. Dieses Phänomen ist auch bei 12000 eV in der Abbildung 5.3.5 c) ii)) zu beobachten. Doch anders als an der Nickel K-Kante sind die Oszillationen noch etwas stärker. Somit muss es sich hierbei um einen energieabhängigen Effekt handeln. Ein möglicher Lösungsansatz kann die Betrachtung der Strukturfaktoren in Abbildung 5.3.2 und der Kristallstrukturen der Materialien und deren Gitterkonstanten liefern (vgl. Kap. 2.5). So handelt es sich sowohl bei NiO als auch bei MgO um Steinsalze, deren Gitterkonstanten sich nur leicht voneinander unterscheiden. Beim Vergleich der Strukturfaktoren in dem betrachteten Energiebereich ist zu erkennen, dass die Strukturfaktoren von MgO und NiO (bei 8333) eV sehr dicht beieinander liegen. Wächst NiO zudem auch noch kristallin geordnet auf MgO auf, so kann die NiO-Schicht fast wie eine MgO-Schicht beschrieben werden, die eine leicht vertikal gestauchte und lateral gestreckte Gitterkonstante besitzt. Durch diese Eigenschaften wird die Strahlung in der Schicht und im Substrat ähnlich gebeugt, wodurch die Oszillationen zwischen den *Bragg*-Maxima, welche durch Interferenz der gebeugten Strahlung entstehen, schwächer werden. Würde sich die Materialien komplett gleichen, würden gar keine Oszillationen zwischen den *Bragg*-Maxima vorhanden sein. Auch bei Fe₃O₄ auf MgO sind Beugungswinkel vorhanden, bei denen die Laue-Oszillationen fast verschwinden (vgl. Abb. 5.3.5 b) ii) zwischen $L = 5$ und $L = 6$. Doch anders als bei NiO auf MgO kann dieser Effekt nicht dadurch begründet werden, dass die Materialeigenschaften immer ähnlicher werden. Der Grund ist, dass der Strukturfaktor in diesem Bereich gegen Null geht. In diesem Bereich besitzt der Betrag des Strukturfaktors ein Minimum. Für größere L wird der Strukturfaktor negativ, aber betragsmäßig größer, wodurch die Laue-Oszillationen wieder stärker zu erkennen sind.

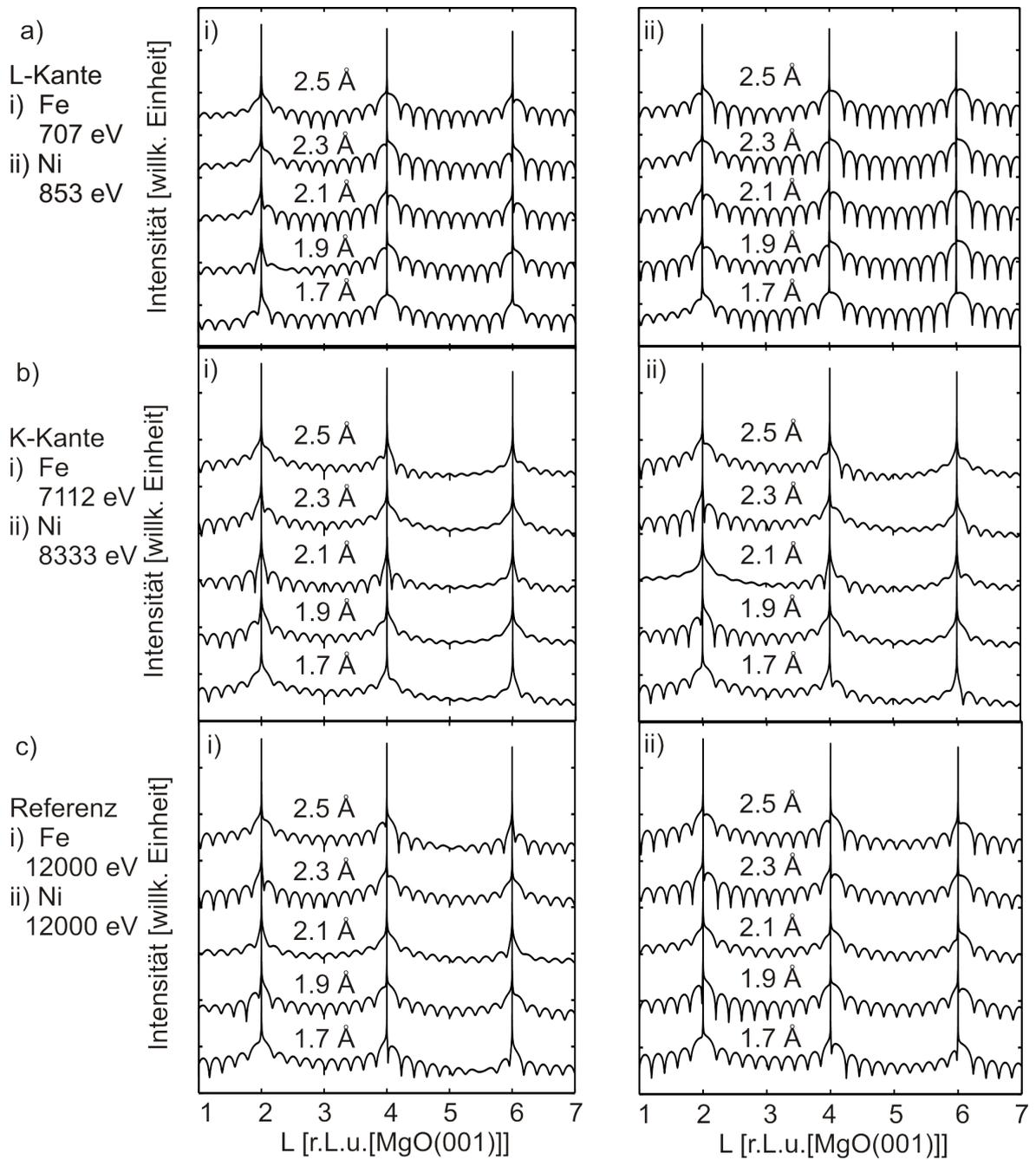


Abbildung 5.3.5: Grenzflächeneinfluss bei i) Fe_3O_4 auf MgO und bei ii) NiO auf MgO . Es werden für beide Systeme jeweils die Energien a) an der L-Kante, b) an der K-Kante und c) bei 12000 eV

5.4 Vergleich von XRD-Messungen und XRD-Berechnungen

In diesem Abschnitt werden mit „XRD-Calculator“ XRD-Kurven berechnet und mit experimentellen Messungen am *DESY* verglichen. Mit diesen soll überprüft werden, ob die theoretisch berechneten Kurven mit den experimentellen Messungen übereinstimmen.

5.4.1 Anpassung der Parameter

Bei den vorherigen Berechnungen wurde immer von perfekten Substraten und Schichten ausgegangen, welche eine perfekt angeordnete Struktur und eine glatte Oberfläche besitzen. Um nun eine ähnliche XRD-Kurven zu erstellen, werden Rauigkeiten verwendet, um ein möglichst genaues Abbild der Messungen zu erzeugen. Da die betrachtete Probe auch schon in Kapitel 5.2.1 mittels Röntgenreflektometrie untersucht wurde, können die dort ermittelten Parameter verwendet werden. So lässt sich aus der Schichtdicke und der Gitterkonstante des untersuchten Materials die Anzahl der Lagen berechnen. Daraus resultierte, dass die Magnetit-Schicht aus 210 atomaren-Lagen und die NiO-Schicht aus 44 atomaren-Lagen besteht. Die Schichtdicken und die Literaturwerte der Gitterkonstanten (vgl. Kap. 2.5) wurden als Startwerte verwendet und per Hand an die Messungen angepasst. Folgende in der Tabelle 5.4.1 zusammengefassten Parameter wurden schließlich bei der Erstellung der Berechnungen verwendet:

Material	Gitterkonstante [Å]	Lagen	$\sigma-$ [Å]	$\sigma+$ [Å]
MgO (Substrat)	4.2117			1
NiO	4.166	45	1	2.3
Fe ₃ O ₄	8.384	210	2.3	3.8

Tabelle 5.4.1: Verwendete Parameter in „XRD-Calculator“.

Für das Substrat wurde eine Rauigkeit von 1 angenommen. Die NiO- und Fe₃O₄-Gitterkonstanten wurde aufgrund der vertikalen Stauchung leicht verringert. Anders als bei der XRR-Auswertung, zeigten die berechneten XRD-Kurven mit 45 Lagen eine bessere Übereinstimmung zu den Messungen. Auffällig ist, dass sich die Rauigkeit sehr von den Ergebnissen der XRR-Auswertung unterscheidet. So wurde bei der Anpassung der XRD-Kurven eine Rauigkeit der Magnetit-Schicht benötigt, welche größer als die der Nickeloxid-Schicht ist. Die Grenzflächenabstände wurden wie im Kapitel 5.3.3 als Mittelwert der Atomlagen über und unter der Grenzschicht bestimmt. Leicht gerundet kam dabei bei beiden Grenzschichten ein Wert von 2.1 Å heraus.

5.4.2 Vergleich von Messungen und Berechnungen an der Eisenabsorptionskante

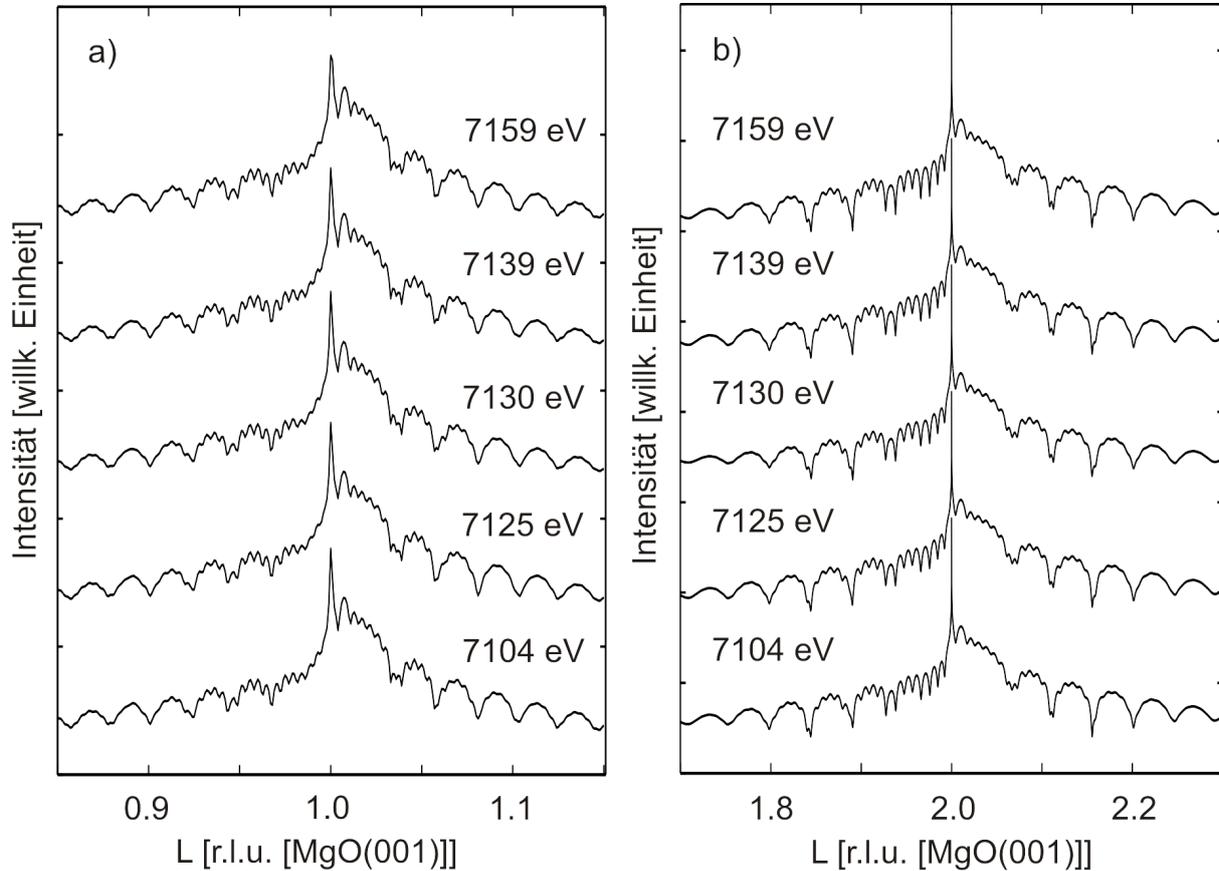


Abbildung 5.4.1: Vergleich von XRD-Messungen und XRD-Berechnungen für Energien nahe der Eisen K-Kante. a) Messungen, b) Berechnungen

Die XRD-Messungen an der Eisen K-Kante sind in Abbildung 5.4.1 a) zu sehen. Deren berechnete Gegenbilder befinden sich rechts davon in der Abbildung 5.4.1 b). Es konnten XRD-Kurven mit einer guten Übereinstimmung erstellt werden. So stimmen sowohl bei den Messungen als auch bei den Berechnungen die Frequenzen der Oszillationen von NiO und von Fe_3O_4 überein. Wie in der Abbildung 5.4.1 a) des Experiments zu sehen ist, sind die durch die Beugung stammenden Oszillationen von Magnetit nur sehr nahe am *Bragg*-Reflex vorhanden. Um dieses Verhalten auch in den Berechnungen beobachten zu können, musste die Rauigkeit von Fe_3O_4 erhöht werden. Da die Anpassung per Hand vorgenommen wurde und nicht durch einen „Fit-Algorithmus“, treten kleine Unterschiede auf, die mit den vorhandenen Parametern nicht zu ändern waren. So ist der *Bragg*-Reflex bei $L = 2$ deutlich stärker und einige Oszillations-Minima sind stärker ausgeprägt. Die nicht so ausgeprägten Minima der Oszillationen können dadurch erklärt werden, dass bei den Messungen der Untergrund wesentlich stärker ist und somit die Minima oft nicht so stark zu beobachten sind. Sowohl bei den Messungen als auch bei den berechneten Intensitäten sind keine starken energieabhängigen Intensitätsveränderungen

der XRD-Kurven zu beobachten.

5.4.3 Vergleich von Messungen und Berechnungen an der Nickelabsorptionskante

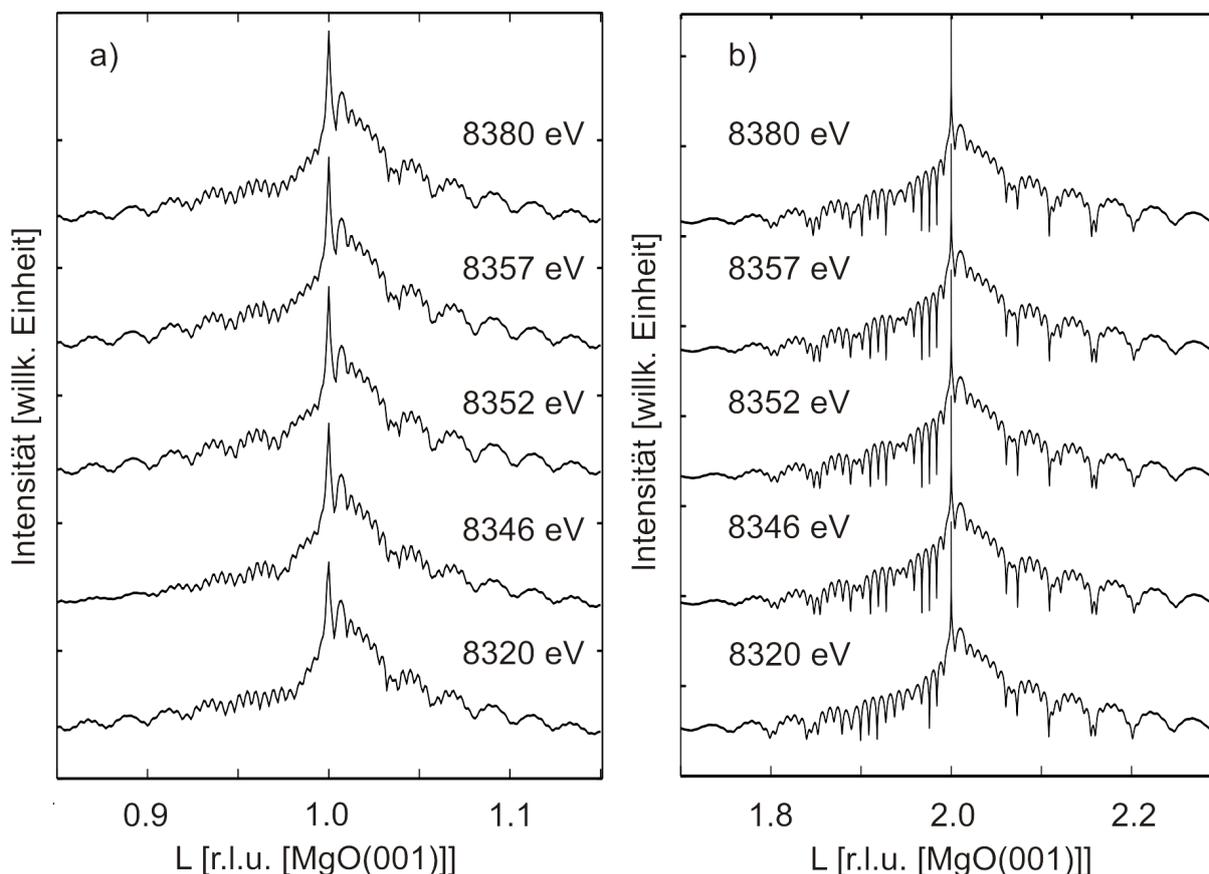


Abbildung 5.4.2: Vergleich von XRD-Messungen und XRD-Berechnungen für Energien nahe der Nickel K-Kante. a) Messungen, b) Berechnungen

In der Abbildung 5.4.2 a) sind die experimentellen Messungen an der K-Kante von Nickel zu sehen. Auch hier ist beim Vergleich zu den berechneten XRD-Kurven in Abbildung 5.4.2 b) eine gute Übereinstimmung zu beobachten. Jedoch treten auch hier, wie bei den Berechnungen an der Eisenkante, kleine sichtbare Unterschiede auf, die auf den zu geringen Untergrund und der zu hohen Intensität am *Bragg*-Reflex zurückzuführen sind. Doch anders als bei den Messungen und Berechnungen an der Eisenkante, können hier resonante Effekte beobachtet werden. So sind bei 8346 eV die Oszillationen von NiO links vom *Bragg*-Reflex etwas schwächer ausgeprägt. Bei den Messungen und Berechnungen mit größeren und kleineren Energien sind diese jedoch wieder etwas stärker zu erkennen. Somit kann von der Analyse der berechneten XRD-Kurven festgehalten werden, dass sichtbare Unterschiede zwischen den beiden Messreihen an der Eisen- und Nickelkante

vorhanden sind. Jedoch sind innerhalb der Messreihen meist keine gravierenden Unterschiede zu erkennen. Lediglich die Messung bei 8346 eV zeigt ersichtliche Unterschiede in der betrachteten Messreihe. Daher ist sinnvoll eine XRD-Kurve an der K-Kante von Nickel zu berechnen um zu überprüfen wie stark die Veränderung an der K-Kante sein könnte.

5.5 XRD-Berechnungen an der theoretischen L- und K-Kante von Eisen und Nickel

Da keine XRD-Messungen direkt auf der Eisen und Nickel K-Kante vorhanden sind, wird dies in diesem Abschnitt mit Hilfe von Berechnungen nachgeholt. Außerdem werden weitere XRD-Kurven mit leichten Energieänderungen berechnet. Diese Berechnungen sollen zeigen, wann die stärksten energieabhängigen Effekte zu erwarten sind. Des Weiteren werden auch berechnete XRD-Kurven nahe der L-Kanten von Eisen und Nickel erzeugt. So zeigte sich bei den Vorüberlegungen, dass an der L-Kante mit deutlich höheren Effekten zu rechnen ist. Bei den folgenden Berechnungen werden die Energien aus der Tabelle 5.3.1 verwendet und mit einer Referenzrechnung bei 12000 eV verglichen. Somit lassen sich die resonanten Veränderungen direkt mit einer berechneten XRD-Kurve vergleichen, bei der keine energieabhängigen Effekte zu erwarten sind.

Vergleichbar wie bei den XRD-Messungen im vorherigen Abschnitt wird auch hier ein Materialsystem verwendet, bei dem eine Fe_3O_4 -/NiO-Doppelschicht auf ein MgO-Substrat aufgetragen ist. Die Fe_3O_4 -Schicht besteht aus 200 und die NiO-Schicht aus 40 Lagen. Außerdem wird angenommen, dass das Materialsystem über glatte Grenzfläche ($\sigma = 0$) und über eine homogene Schichtdicke verfügt sowie dass die Schichten perfekt aufeinander aufwachsen. Hierfür wird der ungefähre Mittelwert als Grenzschichtabstand angegeben. Dieser beträgt sowohl zwischen MgO und NiO als auch zwischen NiO und Fe_3O_4 2.1 Å. Die Analyse der berechneten XRD-Kurven erfolgt am ersten *Bragg*-Reflex bei $L = 2$.

5.5.1 XRD-Berechnungen an der K-Kante

Zuerst werden die berechneten XRD-Kurven an der K-Kante betrachtet. Die berechneten Intensitäten an der Eisen K-Kante sind in Abbildung 5.5.1 a) zu sehen. Ähnlich wie beim Experiment sind auch hier nur geringfügige Veränderungen zu beobachten. So scheinen die Messungen bei 7107 eV, 7112 eV und 7117 eV beinahe identisch. Erst bei den Berechnungen, die 20 eV von der Kante entfernt sind, sind besonders die Minima links vom *Bragg*-Reflex ausgeprägter. Diese Veränderung ist auch beim Vergleich mit der Referenzberechnung (12000 eV) zu beobachten. Hier die vom Magnetit stammenden Oszillationen noch ausgeprägter zu beobachten. Um die Unterschiede besser erkennen zu können, wird die XRD-Kurve bei 12000 eV und bei 7112 eV in Abbildung 5.5.2 übereinander gelegt, um somit eine Aussage über die Veränderungen der Intensitäten tätigen zu können. Doch auch die Überlagerung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Es kann lediglich festgestellt werden, dass die Intensität an den Maxima der Oszillationen

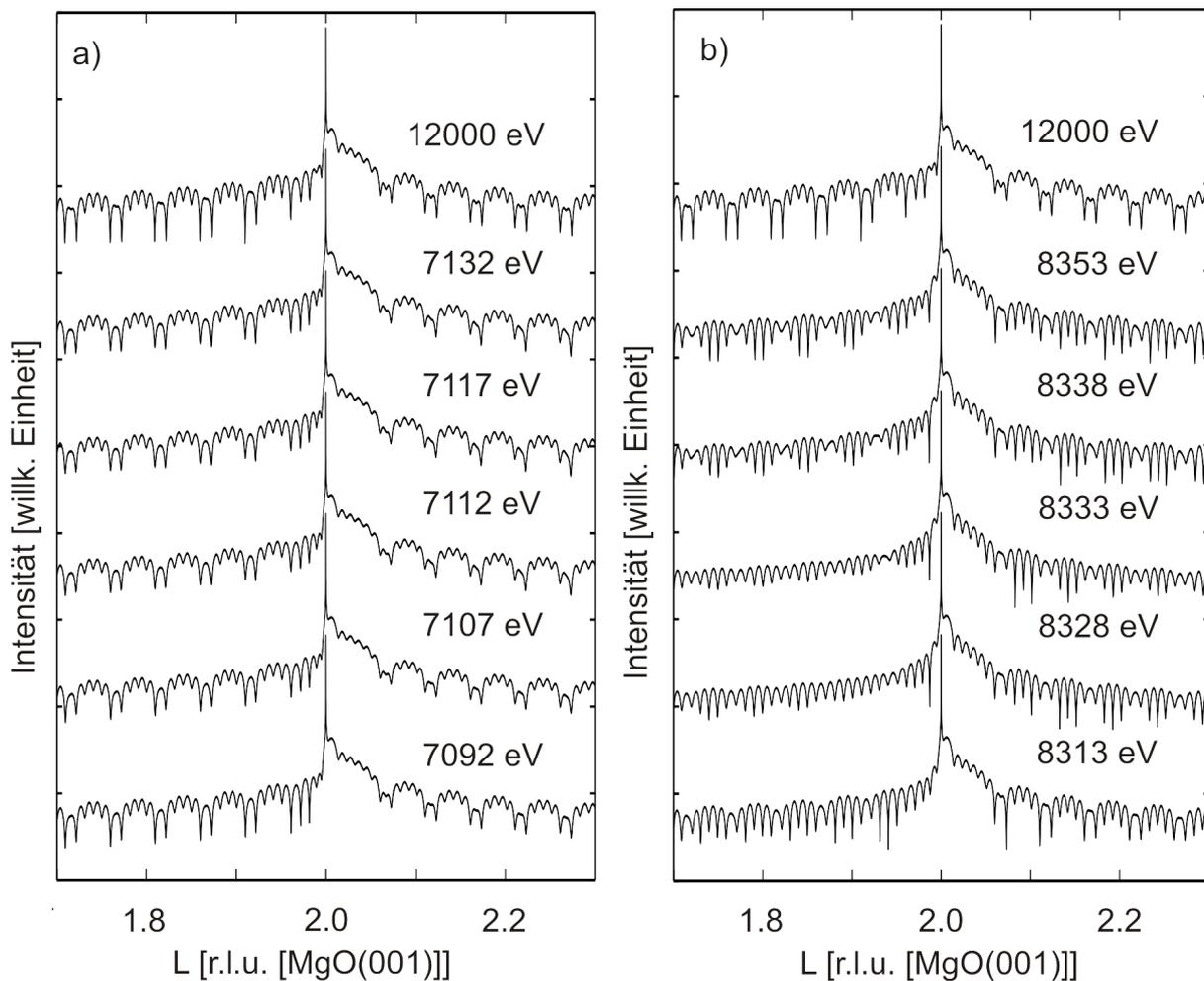


Abbildung 5.5.1: XRD-Berechnungen einer $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ Doppelschicht auf MgO für Energien nahe der Eisen und Nickel K-Kante und bei einer Referenzenergie von 12000 eV. a) Berechnungen an und nahe der Eisenkante. a) Berechnungen an und nahe der Nickelkante.

leicht verringert ist. Dies lässt sich auch durch die Betrachtung der Strukturfaktoren verdeutlichen (vgl. Abb. 5.3.2 a)), der an der K-Kante kleiner als bei 12000 eV ist, wodurch die Intensität etwas sinkt. Hinzukommt, dass es sich bei der Abbildung um einen logarithmischen Plot handelt, der den Effekt für den Beobachter nochmal verringert. Anders als an der Absorptionskante von Eisen sind bei den Berechnungen an der Nickel K-Kante klare resonante Effekte zu beobachten (vgl. Abb. 5.5.1 b)). So verschwinden an der K-Kante (8333 eV) nahezu die Oszillationen der Nickeloxid-Schicht. Dieser Effekt ist auch leicht unterhalb der Kante bei 8328 eV noch sichtbar. Bei den anderen XRD-Kurven sind die Oszillationen wieder gut zu erkennen, was auch bei den experimentellen Messungen und den dazugehörigen Berechnungen in Abbildung 5.4.2 zu sehen war. Besonders anschaulich wird der energieabhängige Einfluss bei der Überlagerung der Kurven an der K-Kante von Nickel und bei 12000 eV (vgl. Abb. 5.5.2). So ist eine eindeutige Verringerung der Intensität zu erkennen, deren Ursache wie in Kapitel 5.3.3

beschrieben, daran liegen kann, dass MgO und NiO sich bei der Kantenenergie immer ähnlicher werden, wodurch die Oszillationen vom Nickeloxid schwächer werden.

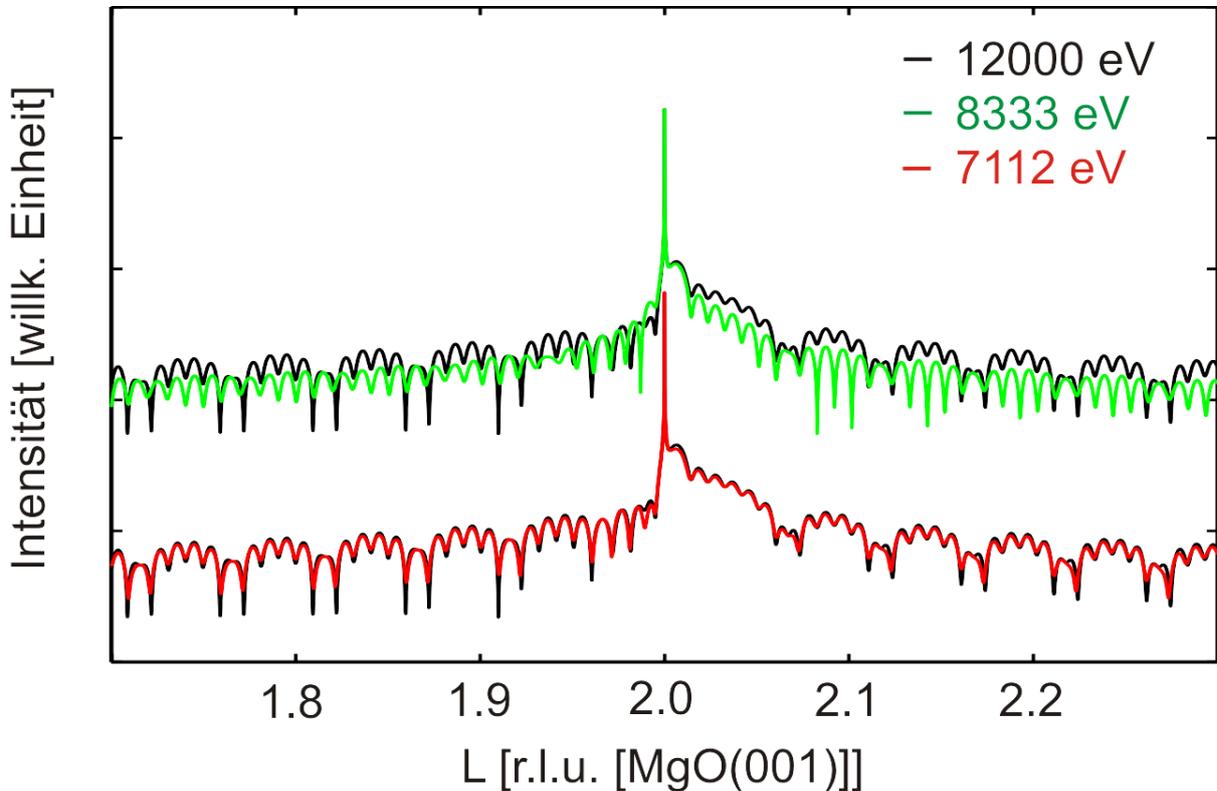


Abbildung 5.5.2: Überlagerung von berechneten XRD-Kurven. Zu sehen ist die Überlagerung von berechneten XRD-Kurven an der K-Kante von Eisen (rot) und bei 12000 eV (schwarz) und die Überlagerung von berechneten XRD-Kurven an der K-Kante von Nickel (grün) und bei 12000 eV (schwarz).

Mit Hilfe dieser Berechnungen und den Messungen im vorherigen Kapitel 5.4.1 kann festgehalten werden, dass ähnlich wie bei der Röntgereflektometrie, auch bei der Röntgenbeugung energieabhängige Effekte an den Absorptionskanten zu beobachten sind. So war es möglich, an der Nickel K-Kante starke Veränderungen der Kurvenverläufe festzustellen. Dagegen zeigten die resonanten Messungen und die berechneten XRD-Kurven keine starke Effekte für das Magnetit. Eine mögliche Erklärung hierfür kann, wie erwähnt, der Zusammenhang mit dem Strukturfaktor sein, welche in der Abbildung 5.3.2 für unterschiedliche Energien für NiO und Fe_3O_4 dargestellt wurde. So kann allgemein die Aussage getätigt werden, dass bei der Verwendung von Energien nahe der Absorptionskanten der Strukturfaktor der resonanten Materialien sinkt, wodurch sich auch die Intensität leicht verringert. Doch durch diesen Effekt alleine sind bei der Untersuchung an der K-Kante keine auffälligen resonanten Effekte in den XRD-Kurven zu erwarten. Interessant ist hier jedoch der Effekt vom Nickeloxid an der Nickelkante. Doch dieser Effekt entsteht vermutlich dadurch, dass sich die Eigenschaften der Materialien (MgO und NiO), die bei der Röntgenbeugung benötigt werden, an der Kante von Nickel immer ähnlicher werden.

5.5.2 XRD-Berechnungen an der L-Kante

Die Betrachtung des atomaren Formfaktors und des Strukturfaktors an der L-Kante von Eisen und Nickel ließen darauf deuten, dass bei diesen Energien starke resonante Effekte auftreten könnten. So ist der atomare Formfaktor an der L-Kante negativ und der Strukturfaktor von Fe_3O_4 und NiO zeigt ein komplett anderen Verlauf als bei 12000 eV und an den K-Kanten (vgl. Abb. 5.3.2). Da an und nahe der L-Kante keine Messungen vorhanden waren, werden diese mit Hilfe von „XRD-Calculator“ nahe dem ersten *Bragg*-Reflex berechnet. Wie auch schon bei den Berechnungen an der K-Kante wird auch hier eine XRD-Kurve bei 12000 eV zum Vergleich mit dargestellt.

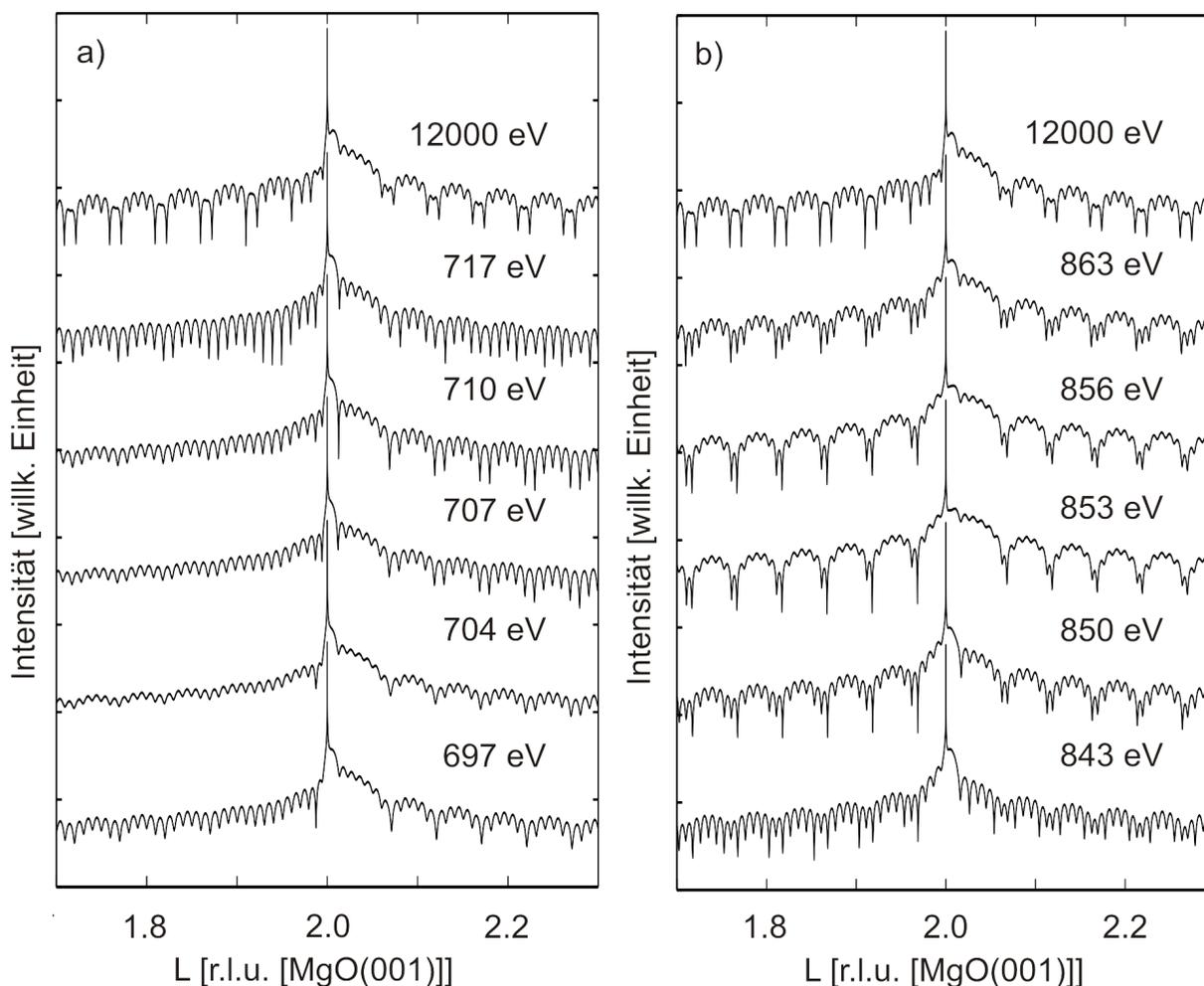


Abbildung 5.5.3: XRD-Berechnungen einer $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ Doppelschicht auf MgO für Energien nahe der Eisen und Nickel L-Kante und bei einer Referenzenergie von 12000 eV. a) Berechnungen an und nahe der Eisenkante. b) Berechnungen an und nahe der Nickelkante.

Die berechneten XRD-Kurven an der Eisen L-Kante sind in Abbildung 5.5.3 a) zu sehen und zeigen, dass nicht nur die Intensitäten der Oszillationen von Eisen, sondern

auch die von Nickel stark sinken. Dies ist am besten nahe der Kante bei 704 eV zu sehen, was sich auch schon bei den Voruntersuchungen im Kapitel 5.3.2 andeutete. Doch diese Voruntersuchungen bezogen sich nur auf eine dünne Magnetit-Schicht. Um zu verstehen weswegen auch die Oszillationen vom Nickeloxid fast verschwinden, werden die Betragsquadrate der Strukturfaktoren von Fe_3O_4 und NiO bei verschiedenen Energien betrachtet (vgl. Abb. 5.5.4). Wie in der Abbildung zu erkennen ist, ist das Quadrat vom Strukturfaktor an der L-Kante von Eisen in etwa so groß wie das an der Nickel K-Kante, bei der die Oszillationen vom Nickeloxid gedämpft wurden. Durch diese Eigenschaft verschwinden auch die Oszillationen von NiO an der Eisen L-Kante. Außerdem ist in Abbildung 5.5.4 a) zu erkennen, dass das Quadrat des Strukturfaktors von Magnetit für $L < 2$ kleiner wird, wodurch auch Intensität der *Laue*-Oszillationen von Nickel sinkt. Anders als an der L-Kante von Eisen sind bei den Berechnungen an der L-Kante von Nickel sowohl die Oszillationen vom Magnetit als auch vom Nickeloxid zu sehen. Interessant ist der Fakt, dass die Oszillationen vom NiO an der Eisen L-Kante sogar noch ausgeprägter zu erkennen sind. Auch dieses Verhalten kann wieder mit Hilfe des Betragsquadrats des Strukturfaktors erklärt werden. So ist in der Abbildung 5.5.4 b) zu erkennen, dass das Betragsquadrat vom Nickeloxid-Strukturfaktor wesentlich größer an der L-Kante als an der K-Kante von Nickel ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der eigentliche Strukturfaktor in dem betrachteten Bereich negativ ist, aber dabei betragsmäßig sehr groß ist.

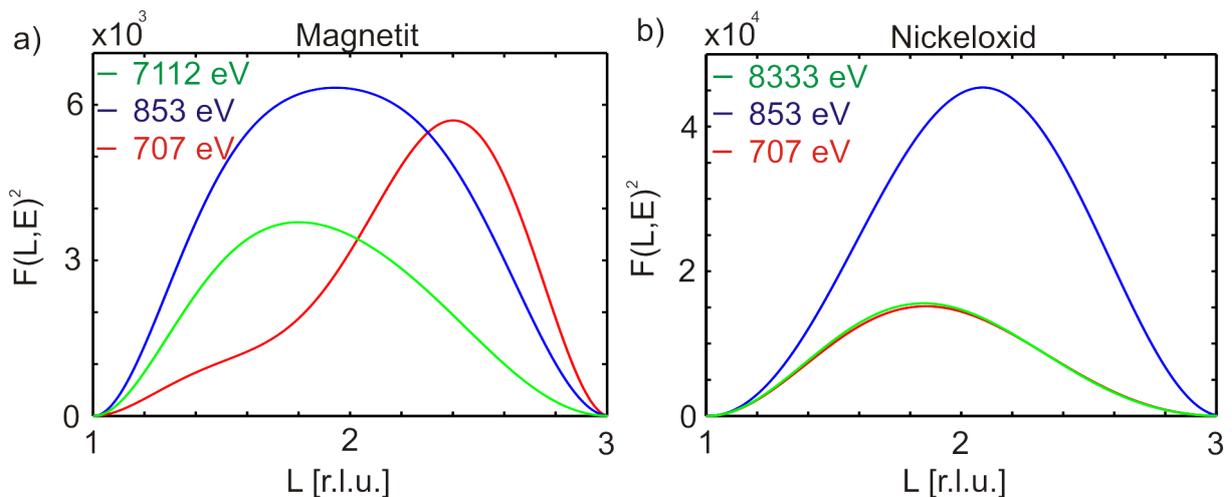


Abbildung 5.5.4: Betragsquadrat des Strukturfaktors für markante Energien. a) Von Fe_3O_4 für die Energien 7112 eV, 853 eV und 707 eV. b) Von NiO für die Energien 8333 eV, 853 eV und 707 eV.

5.5.3 Grenzen der experimentellen Röntgenbeugung

Zwar sind bei den berechneten XRD-Kurven an der L-Kante interessante Effekte zu sehen, es stellt sich jedoch die Frage ob solche XRD-Berechnungen auch real experimentell

reproduzierbar sind. So besteht das Problem bei den Untersuchungen an der L-Kante, dass die Energie relativ gering ist. Gleichzeitig wird die Wellenlänge größer. Dadurch kann es zu Problemen bei der Interferenzbildung kommen. Ob es dennoch theoretisch an der L-Kante zu Interferenz kommen könnte oder nicht, kann mit Hilfe der „Ewald-Konstruktion“ [34] überprüft werden. Diese Überlegung findet sich auch bei der Bestimmung des Streuvektors \vec{q} wieder:

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i \quad (5.5.1)$$

In dieser Gleichung steht \vec{k}_s für den Wellenvektor des gebeugten Strahls und \vec{k}_i für den Wellenvektor des einfallenden Strahls. Nach „Ewald“ ist nur konstruktive Interferenz möglich, solange der Betrag des Streuvektors q kleiner gleich $2|\vec{k}_s|$ ist. Der Wellenvektor ist definiert als $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Mit diesem Zusammenhang lässt sich nun der maximale Betrag vom Streuvektor q_{max} berechnen:

$$q_{max} = \frac{4\pi}{\lambda} \quad (5.5.2)$$

Der Streuvektor kann mittels Laue-Bedingung (vgl. Gl. (2.3.2)-(2.3.4)) für die 00L Stange wie folgt bestimmt werden:

$$q = \frac{2\pi}{a}l \quad (5.5.3)$$

In Gleichung (5.5.3) ist a der Lagenabstand und l die Laufvariable der L-Stange. So lässt sich folgender Zusammenhang herstellen:

$$l = \frac{2a}{\lambda} \quad (5.5.4)$$

$$l = \frac{2aE}{ch} \quad (5.5.5)$$

$$E = \frac{chl}{2a} \quad (5.5.6)$$

In Gleichung 5.5.4 wurde die Wellenlänge λ mit $\lambda = ch/E$ ersetzt, damit die Funktion von der Energie E abhängt. Bei c handelt es sich um die Lichtgeschwindigkeit und bei h um das *Plancksche Wirkungsquantum*. Nun lässt sich die Energie berechnen, die mindestens benötigt wird, um den ersten *Bragg*-Reflex zu erreichen. Diese liegt bei Magnetit und Nickeloxid etwa bei 3000 eV und ist damit knapp viermal so groß, wie die Energie an den L-Kanten. Durch diese Berechnung eine reale Messung ausgeschlossen werden.

Mit Hilfe der Gleichung 5.5.6 kann auch überprüft werden, ob es möglich ist, Röntgenbeugung am dritten *Bragg*-Reflex für Energien nahe der K-Kante von Eisen und Nickel zu beobachten. Dies wäre interessant, da bei den Voruntersuchungen in der Nähe dieses Reflexes die größten Veränderungen zu beobachten waren. Die benötigte Energie beträgt allerdings etwa 8860 eV. Daher ist es experimentell nicht möglich an der Eisen und an der Nickel K-Kante experimentelle XRD-Messungen am dritten *Bragg*-Reflex durchzuführen.

6 Diskussion und Ausblick

Bestimmung von Absorptionskanten

Bei der Bestimmung der Absorptionskanten am DESY wurden Energien oberhalb der K-Kante von Eisen und Nickel gewählt. Es wurde angenommen, dass sich die Absorptionskante beim Maximum der Fluoreszenz befindet. Dies ist jedoch nicht der Fall, da sich die Absorptionskante dort befindet, wo in der Ableitung der Fluoreszenz ein erstes lokales Maximum ist. Doch auch bei der Auswertung der Ableitung des Fluoreszenzspektrums an der Nickel K-Kante kam zu Schwierigkeiten, da der Untergrund der Messung zu stark war und eine Referenzmessung benötigt wurde. Sonst zeigte sich aber bei der Betrachtung der Ableitung der Fluoreszenzspektren (sowohl Spektren am *DESY* als auch am *MAX-lab*), dass die Literaturwerte der Absorptionskanten [9] eine gute Übereinstimmung (± 2 eV) zu den Messungen zeigten. Hieraus erschließt sich, dass die Energien der Messungen vor den Versuchen mit Hilfe der Literaturwerte hätten ausgewählt werden können. Dies hätte zum Vorteil gehabt, dass Fehler bei der Bestimmung der Absorptionskanten, wie am *DESY*, nicht entstehen können. Zum anderen könnte somit vermieden werden, dass wichtige Messungen vergessen werden. Es ist dennoch ratsam sich vor den Versuchen das Fluoreszenzspektrum genauer anzusehen, um zu überprüfen ob der Röntgenstrahl richtig kalibriert wurde.

XRR

Bei den Untersuchungen zur Röntgenreflektometrie konnten beim Vergleich der Messungen an der Eisenkante mit denen an der Nickelkante energieabhängige Intensitätsänderungen festgestellt werden. Bei den Messungen an der Nickelkante war zu sehen, dass die Oszillationen von NiO schwächer werden. So zeigten die XRR-Kurven an der Nickelkante einen Verlauf, der große Ähnlichkeiten mit einer XRR-Messung hat, bei der sich nur eine Magnetit-Schicht auf dem Substrat befinden würde. So waren teilweise nur noch Andeutungen der NiO-Oszillationen zu beobachten. An der Eisenkante konnten dagegen ausgeprägte Oszillationen von NiO und Fe_3O_4 beobachtet werden. Dieses Verhalten ist an den Kanten sowohl bei den Messungen am *DESY* als auch am *MAX-lab* vorhanden. Bei den Messungen am *DESY* wurde nur ein kleiner Energiebereich betrachtet, das hatte zur Folge, dass die Messungen an den Kanten nur geringfügige Unterschiede im Kurvenverlauf zeigten. Bei den Messungen am *MAX-lab* wurde dagegen ein breiterer Energiebereich verwendet. Dabei fiel auf, dass die Messungen bei 8273 eV einen vergleichbaren Verlauf

wie die Messungen bei 7162 eV besitzt. Wird hierbei noch berücksichtigt, dass die XRR-Messungen an der Eisenkante einen vergleichbaren Kurvenverlauf haben, kann festgestellt werden, dass bei den verwendeten Materialsystemen nur an der Nickelkante starke Änderungen der Intensität zu erwarten sind. Darüber hinaus kann hiermit geschlossen werden, dass beim allgemeinen Fall die Oszillationen nicht ausgelöscht werden können, indem Materialien mit Energien auf oder nahe der Kanten verwendet werden und dass es für die Veränderungen an der Nickelkante einen anderen Grund geben muss. Mit Hilfe von „iXRR“ konnte bei der Analyse ein möglicher Grund gefunden werden, mit dem es möglich ist, die „resonanten Veränderungen“ an der Nickelkante zu erklären. Es fiel auf, dass sich in der Nähe der Nickelkante die Brechungsindizes der Materialien sehr ähneln. Dies hat zur Folge, dass die Oszillationen der Materialien nur noch schwer voneinander zu unterscheiden sind und zu Problemen bei der Analyse mit „iXRR“ führte, die besonders stark bei der Analyse der Proben mit dem SrTiO₃-Substrat waren. So ähneln sich an der Nickelkante nicht nur die Brechungsindizes von Magnetit und Nickeloxid, sondern auch Strontiumtitanat verfügt über einen ähnlichen Brechungsindex. Bei den betrachteten Intensitäten wurden die Oszillationen mit den Literaturwerten für δ und β [21] bei 8342 eV sehr flach. Der Verlauf der berechneten Kurven stimmt aber abgesehen davon gut mit der Messung überein. Unklar ist der Ursprung dieser Diskrepanz zwischen Messung und berechneter Kurve. Ein möglicher Grund könnte sein, dass Fehler bei einer nicht ordnungsgemäßen Datenaufbereitung entstanden sind. Außerdem könnten mit weiteren resonanten XRR-Messungen überprüft werden, ob die Überlegung mit den ähnlichen Brechungsindizes auch bei anderen Materialien oder bei anderen Materialsystemen auftritt. Zudem wären auch Messungen an der L-Kante interessant. Aber auch hier wäre es von Vorteil, erst theoretisch Energien auszuwählen, bei denen sich die Brechungsindizes der untersuchten Materialien stark ähneln, oder sich größtmöglich voneinander unterscheiden, um somit im Vorfeld zu wissen, ob der Kontrast der Materialien hoch oder gering ist.

XRD

Auch bei den Untersuchungen der resonanten Röntgenbeugung, konnten an der Nickelkante, ähnlich wie bei der Röntgenreflektometrie, stärkere Veränderungen des Kurvenverlaufs beobachtet werden. So zeigten die Messungen, dass die *Laue*-Oszillationen von der NiO-Schicht an der Nickelkante, kleiner werden. An der Eisenkante sind sowohl die Oszillationen von NiO als auch von Fe₃O₄ gut zu erkennen. Jedoch waren bei den Messungen an den jeweiligen Kanten keine Veränderungen zu beobachten. Um den resonanten Einfluss auf die Röntgenbeugung besser analysieren zu können, wurde das Programm „XRD-Calculator“ verwendet. Mit diesem war es schon bei den Voruntersuchungen möglich herauszufinden, wie energieabhängige Effekte vorkommen können und welche Randbedingungen erfüllt werden müssen, um stärkere Änderungen der Intensität beobachten zu können. Hieraus resultierte, dass es theoretisch möglich ist, Auslöschungseffekte auf oder nahe der K-Kante zu beobachten. So zeigte sich bei berechneten XRD-Kurven einer dünnen Schicht, dass es bei Magnetit und Nickeloxid an deren K-Kanten in der Nähe des dritten *Bragg*-Reflexes zu Auslöschung kommt, da der Strukturfaktor in diesem Bereich

gegen Null geht. Doch wie später mit einer einfachen Rechnung gezeigt wurde, ist es experimentell nicht realisierbar den dritten *Bragg*-Reflex mit dem verwendeten Materialsystem zu erreichen. Allgemein konnte nur festgestellt werden, dass der Strukturfaktor an der Kante etwas geringer ist, wodurch sich die Intensität leicht verringert. Doch diese Änderung ist selbst bei einem logarithmischen Plot nur schwer zu erkennen. Warum die *Laue*-Oszillationen von NiO an der Nickelkante fast verschwinden, konnte mit Hilfe der XRD-Berechnung einer dünnen NiO-Schicht auf MgO erklärt werden. Bei diesen Untersuchungen wurde der Einfluss des Grenzflächenvektors auf das Modell untersucht. Diese Berechnungen zeigen an der Nickelkante, dass die Oszillationen an dem ersten *Bragg*-Reflex gedämpft werden. Doch dazu muss der Grenzflächenabstand zwischen den Materialien in etwa bei deren Gitterkonstanten liegen. Da NiO und MgO eine ähnliche Gitterkonstante und Struktur besitzen, ist dies wahrscheinlich der Fall. Aus dem Vergleich der Strukturfaktoren von NiO und MgO resultierte, dass diese an der K-Absorptionskante von Nickel in etwa gleich groß sind. Dadurch werden die Materialien immer ähnlicher und MgO ist von NiO an der Nickelkante kaum noch zu unterscheiden. Neben diesen Voruntersuchungen wurden auch verschiedene resonante XRD-Berechnungen des Materialsystems erstellt. Es wurden berechnete resonante XRD-Kurven mit einer Berechnung verglichen, bei der keine Intensitätsänderung auf Grund der Energie auftreten. Hier zeigte sich nochmals beim Vergleich mit der Messung an der Nickelkante, die starke Änderung der Intensität der NiO-Oszillationen. Beim Vergleich der berechneten XRD-Kurven an der Eisenkante und der nicht resonanten XRD-Kurve, konnten auch beim direkten Vergleich keine auffälligen Veränderungen festgestellt werden. Es war lediglich zu sehen, dass die Intensität leicht verringert wurde. Somit kann auch hier gefolgert werden, dass stärkere Intensitätsänderungen der XRD-Kurven nur dann entstehen können, wenn die für die Röntgenbeugung relevanten Eigenschaften der Materialien durch energieabhängige Parameter geändert werden, dass diese nur noch schwer voneinander zu unterscheiden sind.

Neben den Untersuchungen an der K-Kante wurden auch Berechnungen an der L-Kante von Eisen und Nickel erzeugt. An der L-Kante ist der Strukturfaktor von Magnetit und Nickeloxid meist negativ und besitzt einen anderen Kurvenverlauf als an der K-Kante. Bei diesen Untersuchungen war es auffällig, dass die *Laue*-Oszillationen von NiO an der Eisen L-Kante verschwinden. Dies ist dadurch zu erklären, dass auch hier der Strukturfaktor von NiO in etwa dem von MgO entspricht. Doch ähnlich wie bei den berechneten XRD-Kurven am dritten *Bragg*-Reflex, können solche Berechnungen nicht experimentell bestätigt werden, da bei diesen Energien keine Röntgenbeugung untersucht werden kann. Zukünftige resonante oder auch nicht resonante Röntgenbeugungsversuche können mit dem Programm „XRD-Calculator“ berechnet werden. Damit könnte im voraus berechnet werden, welche Ergebnisse zu erwarten werden. Dies hätte zum Vorteil, dass gezielter Messungen durchgeführt werden, bei denen in der Theorie auffällige Intensitätsänderungen auftreten. Es könnten z.B. andere Schichtsysteme untersucht werden, bei denen, ähnlich wie in dieser Arbeit, für bestimmte Energien Intensitätsänderungen auftreten, die darauf zurückzuführen sind, dass die Materialien ähnliche Strukturfaktoren besitzen. Interessant wäre dabei herauszufinden, ob es ausreicht, dass Materialien einen ähnlichen Strukturfaktor besitzen, oder ob es dabei nötig ist, dass diese auch die gleiche Struktur besitzen um ähnliche Effekte festzustellen. Es wäre auch möglich das Programm „Calculator“ weiter

auszubauen, so können weitere Strukturen hinzugefügt werden, ein „Fit-Algorithmus“ eingebaut werden, mit dem resonante Messungen angefitet werden können oder einen „Debye-Waller-Faktor“ mit einzubauen, um einen noch besseren Vergleich von Messungen und Berechnungen zu erzielen.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Möglichkeit geschaffen, mit dem Programm „XRD-Calculator“ resonante Röntgenbeugungskurven zu erzeugen. Das Prinzip dieser Berechnungen basiert auf der Grundlage der kinematischen Beugungstheorie, welche um einen energieabhängige Strukturfaktor erweitert wurde. Es können dabei Materialien untersucht werden, die eine Steinsalz- oder inverse Spinell-Struktur besitzen. In dieser Arbeit wurden die Materialien MgO, NiO und Fe₃O₄ verwendet.

Neben der theoretischen Berechnung der resonanten XRD-Kurven, wurden auch experimentell resonante XRD- und XRR-Messungen ausgewertet, die am *DESY* und am *MAX-lab II* aufgenommen wurden. Die Probe, die am *DESY* untersucht wurde, bestand aus einer Fe₃O₄/NiO-Doppelschicht auf MgO und die Proben am *MAX-lab* bestanden aus einer Fe₃O₄/NiO-Doppelschicht auf SrTiO₃. Mit diesen Messungen und Berechnungen sollten die Änderung der Intensität betrachtet werden, die entsteht, wenn die Materialien mit Röntgenstrahlen nahe der Eisen und Nickel K-Kante untersucht werden.

Ziel war es durch die Messung gezielt eine Auslöschung der interferenzbedingten Oszillationen zu erzielen, damit Magnetit und Nickeloxid besser unterschieden werden können. Es zeigten sich aber folgende Ergebnisse:

- Allgemein konnte keine starke Veränderung der Intensität sowohl bei den XRR- als auch bei den XRD-Untersuchungen festgestellt werden. So ist in der Regel nur eine leichte Veränderung der gemessenen und berechneten Intensität zu beobachten. Bei den Untersuchungen waren jedoch an der Nickel K-Kante Intensitätsveränderungen zu erkennen. Doch diese Intensitätsveränderungen entstehen dadurch, dass der Kontrast von NiO an der Nickelkante zu den benachbarten Materialien sehr klein wird.
- Bei der Röntgenreflektometrie konnten Veränderungen der Intensität an der Nickelkante dadurch erklärt werden, dass bei dieser Energie Fe₃O₄ und NiO vergleichbare Brechungsindizes besitzen, wodurch der Kontrast und damit die Reflexion an der Grenzfläche zwischen Fe₃O₄ und NiO sehr gering wurde und die Oszillationen von NiO fast verschwinden. Bei den Proben, die ein SrTiO₃-Substrat besitzen, kommt hierbei noch hinzu, dass auch SrTiO₃ bei der K-Kante von Nickel einen ähnlichen Brechungsindex wie NiO besitzt.
- Mit Hilfe der resonanten XRD-Berechnungen konnte herausgefunden werden, dass MgO und NiO an der Nickelkante über einen ähnlichen Strukturfaktor verfügen. Zusätzlich besitzen MgO und NiO auch über ähnliche Kristallstrukturen, die sich lediglich bei den Gitterkonstanten (MgO= 4.2117 Å, NiO= 4.177 Å) unterscheiden.

Dieser Zustand führte dazu, dass an der Nickel K-Kante der Kontrast zwischen MgO und NiO sehr gering wird, wodurch bei den XRD-Kurven an der Nickel K-Kante die *Laue*-Oszillationen von NiO fast verschwinden.

- Zusätzlich wurden XRD-Kurven an der L-Kante von Eisen und Nickel berechnet, bei denen theoretisch stärkere Veränderungen als an der K-Kante auftreten könnten. Jedoch können solche Berechnungen nicht experimentell überprüft werden. Genauso ist auch keine Messung bei den K-Kanten von Eisen und Nickel am dritten *Bragg*-Reflex möglich. Hier zeigten Berechnungen, dass in diesem Bereich der Strukturfaktor verschwindet, wodurch es möglich gewesen wäre Auslöschungsphänomene durch Absorption zu beobachten.

8 Anhang

8.1 Atompositionen zur Berechnung des Strukturfaktors

Ion	x	y	$z \cdot s$
A^{2-}	0	0	0
B^{2+}	0.5	0.5	0

Tabelle 8.1.1: Atompositionen zur Berechnung von „Steinsalz klein“. Es werden allgemein ein A^{2-} - und ein B^{2+} -Ion benötigt, wobei A und B für beliebige Atome stehen. $s = a_m/a_0$ steht für die Streckung die dem Verhältnis der Gitterkonstante der betrachteten Schicht bzw. Substrat a_m zu der Gitterkonstante des Substrats a_0 entspricht.

Ion	x	y	$z \cdot s$
A ²⁻	0	0	0
	0.5	0	0
	0	0.5	0
	0.5	0.5	0
	0.25	0.25	0.5
	0.25	0.75	0.5
	0.75	0.25	0.5
	0.75	0.75	0.5
B ²⁺	0.25	0.25	0
	0.25	0.75	0
	0.75	0.25	0
	0.75	0.75	0
	0	0	0.5
	0.5	0	0.5
	0	0.5	0.5
	0.5	0.5	0.5

Tabelle 8.1.2: Atompositionen zur Berechnung von „Steinsalz groß“. Es werden allgemein acht A²⁻- und acht B²⁺-Ionen benötigt, wobei A und B für beliebige Atome stehen. $s = a_m/a_0$ steht für die Streckung die dem Verhältnis der Gitterkonstante der betrachteten Schicht bzw. Substrat a_m zu der Gitterkonstante des Substrats a_0 entspricht.

Ion	x	y	$z \cdot s$
A ²⁻	0	0	0
	0.5	0	0
	0	0.5	0
	0.5	0.5	0
	0.25	0.25	0.5
	0.25	0.75	0.5
	0.75	0.25	0.5
	0.75	0.75	0.5
BC	0.25	0.25	0
	0.25	0.75	0
	0	0.5	0.5
	0.5	0.5	0.5
C ³⁺	0.75	0	0.25
	0.25	0	0.75

Tabelle 8.1.3: Atompositionen zur Berechnung von „inversen Spinell“. Es werden allgemein acht A²⁻-, vier BC (50% B²⁺, 50% C³⁺) und zwei C³⁺-Ionen benötigt, wobei A, B, C für beliebige Atome stehen. $s = a_m/a_0$ steht für die Streckung die dem Verhältnis der Gitterkonstante der betrachteten Schicht bzw. Substrat a_m zu der Gitterkonstante des Substrats a_0 entspricht.

8.2 XRR-Messungen am DESY

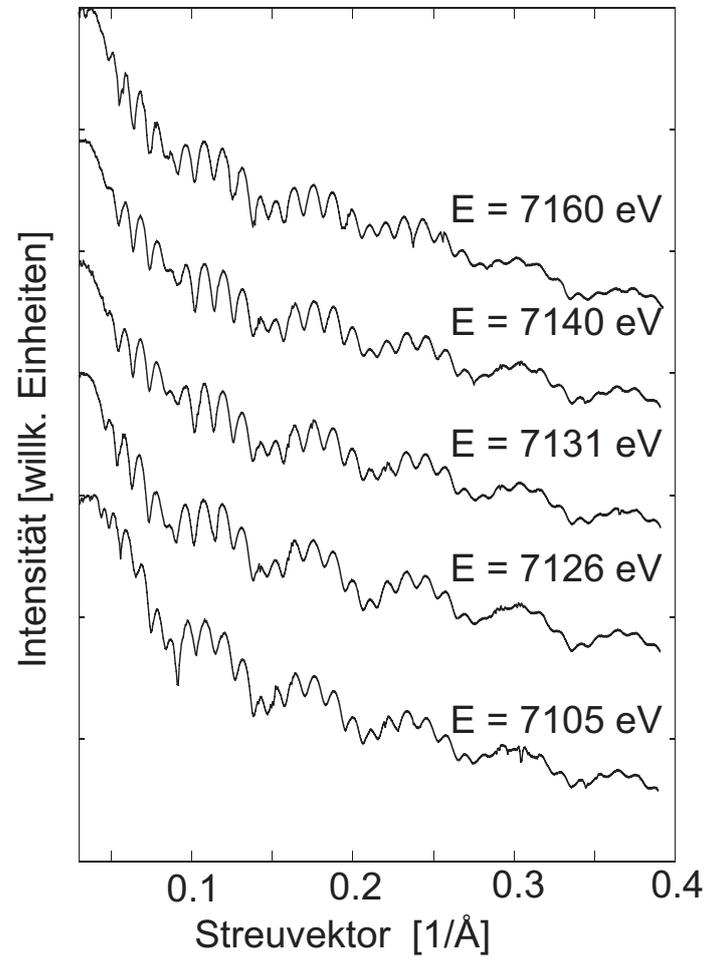


Abbildung 8.2.1: XRR-Messung am DESY. Zu sehen sind XRR-Kurven die in der Nähe der Eisen K-Kante aufgenommen wurden.

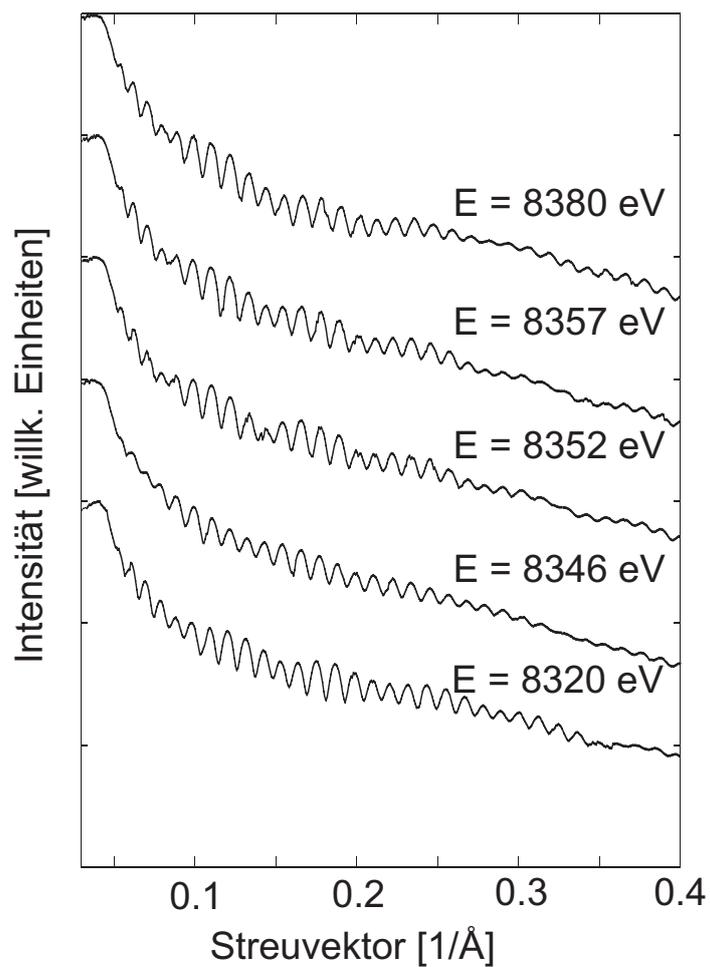


Abbildung 8.2.2: XRR-Messung am DESY. Zu sehen sind XRR-Kurven die in der Nähe der Nickel K-Kante aufgenommen wurden.

Abbildungsverzeichnis

1.0.1 TMR-Effekt	1
2.1.1 Typisches Absorptionsspektrum	4
2.1.2 Erklärung der Übergänge von Absorptionskanten mit Hilfe eines Atommodells	6
2.2.1 Reflektion und Transmission an Grenzflächen	7
2.2.2 Schematische Darstellung einer XRR-Messungen an einer dünnen Schicht	8
2.2.3 Beispiel einer XRR-Messung	9
2.3.1 Schematische Darstellung der Röntgenbeugung und der Bragg-Gleichung	10
2.3.2 Veranschaulichung des Phasenvektors	14
2.4.1 Vom Streuvektor \vec{q} abhängige atomare Formfaktor $f_0(\vec{q})$	17
2.4.2 $f'(E)$ in der Nähe der K-Kanten von Eisen und Nickel.	17
2.4.3 $f''(E)$ in der Nähe der K-Kanten von Eisen und Nickel.	18
2.4.4 $f'(E)$ in der Nähe der L-Kanten von Eisen und Nickel.	19
2.4.5 $f''(E)$ in der Nähe der L-Kanten von Eisen und Nickel.	19
2.5.1 Probenaufbau	20
2.5.2 Steinsalz	21
2.5.3 Perowskit	21
2.5.4 Antiferromagnetismus	22
2.5.5 inverse Spinell	23
3.1.1 Molekularstrahlepitaxie	25
3.2.1 Schematische Darstellung von XRR- und XRD-Messungen.	26
4.1.1 Einfluss der Parameter bei der Verwendung von iXRR	29
4.2.1 Grafische Benutzeroberfläche des Programms XRD-Calculator	30
4.2.2 Skizzierung der Phasenvektoren und der Verschiebungsvektoren.	33
4.2.3 Atomare Aufbau von verschiedenen Oxidschichtsystemen	34
4.2.4 XRD-Berechnung eines MgO-Substrates bei der Verwendung von „Steinsalz klein“.	35
5.0.1 Probenaufbau	36
5.1.1 Experimentell bestimmte Fluoreszenzspektren am <i>DESY</i>	37
5.1.2 Ableitungen der experimentell bestimmten Fluoreszenzspektren am <i>DESY</i>	38
5.1.3 Fluoreszenzreferenzmessung vom <i>DESY</i>	39
5.1.4 Experimentell bestimmtes Fluoreszenzspektrum von Fe_3O_4	40
5.1.5 Experimentell bestimmtes Fluoreszenzspektrum von NiO	41
5.2.1 XRR-Messungen der unbehandelten Probe in der Nähe der Eisen- und Nickelkante	42

5.2.2 XRR-Bild der unbehandelten Probe bei 7130 eV	43
5.2.3 „iXRR“ berechnete Schichtdicken	44
5.2.4 δ und β von Magnetit an der Eisen K-Kante	45
5.2.5 δ und β von Nickeloxid an der Eisen K-Kante	46
5.2.6 XRR-Messung und Analyse der ersten Probe.	48
5.2.7 Darstellung von δ und β zwischen 7000 und 8500 eV.	49
5.2.8 XRR-Messung und Analyse der zweiten und dritten Probe.	50
5.3.1 XRD-Berechnung eines MgO-Substrates („Steinsalz groß“)	51
5.3.2 a) Strukturfaktoren von Fe_3O_4 , b) NiO	52
5.3.3 Untersuchung von dünnen Magnetit-Schichten	54
5.3.4 Untersuchung von dünnen Nickeloxid-Schichten	56
5.3.5 Grenzflächeneinfluss bei i) Fe_3O_4 auf MgO und bei ii) NiO auf MgO.	58
5.4.1 Vergleich von XRD-Messungen und XRD-Berechnungen für Energien nahe der Eisen K-Kante	60
5.4.2 Vergleich von XRD-Messungen und XRD-Berechnungen für Energien nahe der Nickel K-Kante	61
5.5.1 XRD-Berechnungen für Energien nahe der Eisen und Nickel K-Kante	63
5.5.2 Überlagerungen von berechneten XRD-Kurven	64
5.5.3 XRD-Berechnungen für Energien nahe der Eisen und Nickel L-Kante	65
5.5.4 Betragsquadrat des Strukturfaktors für markante Energien	66
8.2.1 XRR-Messung am DESY. Zu sehen sind XRR-Kurven die in der Nähe der Eisen K-Kante aufgenommen wurden.	77
8.2.2 XRR-Messung am DESY. Zu sehen sind XRR-Kurven die in der Nähe der Nickel K-Kante aufgenommen wurden.	78

Literaturverzeichnis

- [1] G. Binasch, P. Grünberg, Saurenbach F., and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, 39:4828–4830, 1989.
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, Friederich A., and J. J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2472, 1988.
- [3] T. Kuschel. Aufbau einer Apparatur zur Messung des magnetooptischen Kerr-Effekts. Master's thesis, Universität Osnabrück, 2007.
- [4] M. Jimbo, K. Komiyama, and S. Tsunashima. Giant magnetoresistance effect and electric conduction in amorphous-CoFeB/Cu/Co sandwiches. *Journal of Applied Physics*, 79:6237, 1996.
- [5] J. S. Moodera, Kinder L. R., T. M. Wong, and R. Meservey. Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3273, 1995.
- [6] S. K. Arora, R. G. Sofin, and I. V. Shvets. Magnetoresistance enhancement in epitaxial magnetite films grown on vicinal substrates. *Physical Review B*, 72:134404, 2005.
- [7] T. Nordmann. Anfangsstadium des epitaktischen Wachstums auf MgO auf Fe₃O₄(001)-Schichten. Master's thesis, Universität Osnabrück, 2014.
- [8] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer, 2010.
- [9] A. C. Thompson and D Vaughan. *X-Ray Data Booklet*. 2001.
- [10] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, 2011.
- [11] A. Messiah. *Quantenmechanik*. de Gruyter, 1990.
- [12] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH, 2006.
- [13] F. Bertram. Röntgenreflektometrie an ultradünnen Schichten. Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, 2007.
- [14] W. Friederich, P. Knipping, and M. Laue. Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Naturwissenschaften*, 39:361–368, 1952.

- [15] A. Greuling. Röntgenstrukturanalyse von Isolatorschichten. Master's thesis, Universität Osnabrück, 2007.
- [16] J. Rodewald. Oxidation epitaktischer Eisenschichten auf Ag(001). Master's thesis, Universität Osnabrück, 2014.
- [17] F. Bertram. *The structure of ultrathin iron oxide films studied by x-ray diffraction*. PhD thesis, Universität Osnabrück, 2012.
- [18] C. Deiters. *Röntgenstrukturanalyse von Halbleiter-Isolator-Schichtsystemen*. PhD thesis, Universität Bremen, 2005.
- [19] F. Bertram. Röntgenstrukturanalyse von Oxidschichten. Master's thesis, Universität Osnabrück, 2009.
- [20] *international tables for X-ray crystallography 3*. Kynoch, 1968.
- [21] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54 (no. 2):184–342, 1993.
- [22] URL http://henke.lbl.gov/optical_constants/.
- [23] Du. Y, M.-S. Zhang, J. Wu, L. Kang, S. Yang, P. Wu, and Z. Yin. Optical properties of SrTiO₃ thin film by pulsed laser deposition. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 76:1105–1108, 2003.
- [24] R. M. Mitchell and Chakjouradian A. R. A New Series of Complex Perovskites La_{1-x}Sr_xCr_{1-x}Ti_xO₃: Structural Characterization. *Journal of Solid State Chemistry*, 144:81–85, 1999.
- [25] Jung-Chul Park, Don Kim, Choong-Sub Lee, and Dong-Kuk Kim. A New Synthetic Route to Wüstite. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 20, No. 9:1005–1009, 1999.
- [26] Andreas Krampf. MOKE-Untersuchungen ultradünner Fe₃O₄/Fe-Schichten auf MgO(001). Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, 2013.
- [27] URL <http://petra3.desy.de>.
- [28] Edwin M. McMillan. The Synchrotron - A Proposed High Energy Particle Accelerator. *Phys. Rev.*, 68:142, 1945.
- [29] V. I. Veksler. *J. Phys. (U.S.S.R.)*, 9:153, 1945.
- [30] K. Wille. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen: Eine Einführung*. Teubner, 1996.
- [31] Henrik Wilkens. Röntgen- und vektor-moke-untersuchung ferromagnetischer fe-schichten. Master's thesis, Universität Osnabrück, 2010.
- [32] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer, 2008.
- [33] L.G. Paratt. Surface studies of solids by total reflection of x-rays. *Phys. Rev.*, 95(2): 359–369, 1954.

- [34] P. P. Ewald. Zur Theorie der Interferenzen der Röntgenstrahlen in Kristallen. *Physikalische Zeitschrift*, 14:465–472, 1913.

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Thema „Resonante Röntgenbeugung an Oxidschichtsystemen“ selbstständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Die Stellen, die anderen Werken, dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, habe ich durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Ort, Datum

Jan Bosse