Einzelzählern und Analysatoren (Si (111) Flachkristalle oder Ge (111) channel-cut Kristalle) arbeitet [23]. In enger Zusammenarbeit wurde dieser Detektor in Hamburg optimiert, justiert und in das bestehende Meßsystem integriert. Sowohl Auflösung als auch Empfindlichkeit sind mit denen des Einzelzählers vergleichbar. Der Gesamtzeitgewinn liegt je nach gewähltem Meßbereich bei maximal dem Vierfachen des Einzelzählers.

Bild 3.17 zeigt den schematischen Aufbau des Detektors. Die vier Analysatorkristalle und die vier Detektoren sind in einem Winkel von 12.3° zueinander angebracht und jeweils durch eine Mechanik derart verbunden, daß sie über einen gemeinsamen Schrittmotor gleichzeitig und spielfrei bewegt werden können. Damit lassen sich bei Änderung der Wellenlänge des Primärstrahls alle Kristalle und Detektoren gleichzeitig und ohne weitere Justage einstellen. Für die Grundjustage ist der Winkel-Offset jedes Analysatorkristalls einzeln über Schrittmotor einstellbar. Außerdem können Neigung und Oberfläche der Kristalle über Einstellschrauben exakt in das Drehzentrum des Kristallträgers justiert werden.

Im Laufe der Entwicklung zeigte sich, daß Maßnahmen zur Reduktion des Untergrundes und damit einer Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses getroffen werden müssen. Dies wurde durch eine mechanische Abschirmung des Strahlwegs erreicht. Zur Erleichterung der Grundjustage wurden vor jedem Kristall und im Diffraktometerzentrum einstellbare Schlitzblenden angebracht und damit für jede Detektoreinheit individuell der Winkelnullpunkt definiert.

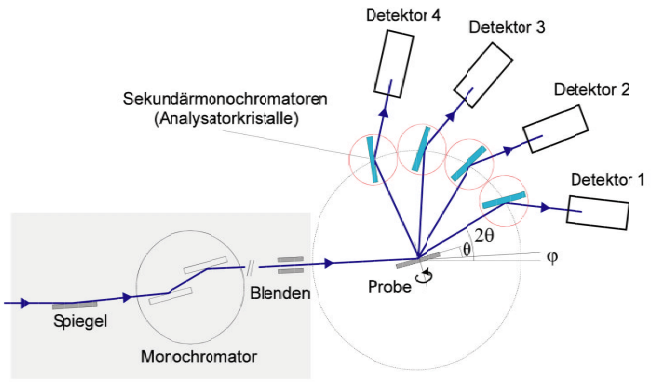


Bild 3.17: Multidetektor mit vier fächerförmig angeordneten Detektoren. Vor jedem Detektor befindet sich neben einer Blende ein Si (111) Flachkristall oder ein Ge (111) Channel-Cut Analysator. (© Kaps 2000)

3.3 Basisgerät und Probenumgebungen

Gerätesteuerung

Sowohl Elektronik als auch Steuerungsprogramme des Meßplatzes waren nach zum Teil zehnjähriger Nutzungszeit fehleranfällig und unkomfortabel. Zahlreiche Umbauten und Änderungen durch verschiedene Nutzergruppen hatten zu einem heterogenen Gesamtsystem geführt. Der Wartungsaufwand wurde durch Baugruppen unterschiedlicher Hersteller, aber gleicher Funktion gesteigert. Außerdem wurden die Meßmöglichkeiten durch den Einsatz verschiedener Steuerprogramme eingeschränkt und das Fehlbedienungsrisiko erhöht.
Mit der Einführung des Steuerprogramms SPECTRA / ON_LINE, das von HASYLAB entwickelt und gewartet wird, ist es nun möglich geworden, alle technischen Einstellungen des Meßplatzes von einem zentralen Steuerprogramm aus zu kontrollieren. Im Zuge dieses Umbaus wurde der Steuerrechner durch einen Personal Computer mit Linux-Betriebssystem ersetzt. Dadurch war ein teilweises Ersetzen der Schrittmotorsteuerungen, eine Neuverlegung der Kabel und der Neubau und Austausch einiger elektronischer Komponenten notwendig. Mit dem neuen Steuerprogramm können nun sowohl die Hoch- als auch die Tieftemperatur-Probenumgebung geregelt und zusätzliche Systemparameter wie Ringstrom und Strahllage oder experimentspezifische Daten dokumentiert werden. Der Einbau eines steuerbaren Aluminium-Abschwächers vor dem Detektor reduziert die Zeit für Justagearbeiten deutlich, da hierdurch das Betreten der Meßhütte mit dem damit verbundenen aufwendigen Sicherheitsprotokoll entfällt. Außerdem sind mit dessen Hilfe Röntgenreflektometriemessungen möglich, die einen sehr großen dynamischen Intensitätsbereich von ca. 6 Größenordnungen abdecken.
Unter dem Gesichtspunkt der Bereitstellung variabler Probenumgebungen, Erhöhung der Geräteauflösung, Reduktion der Meßzeit und implizit der Verbesserung der Bedienungsfreundlichkeit, wurden am Meßplatz B2 zahlreiche Weiterentwicklungen durchgeführt. Der Einbau spezieller Strahllage-Monitore durch das HASYLAB und eine Änderung in der Orbit Regelung von DORIS III führten außerdem zu einer stabileren Strahllage. Die Summe der Änderungen bewirkte eine deutliche Leistungssteigerung des Meßplatzes.

Kapillarofen

Das Geoforschungszentrum Potsdam (GFZ Potsdam) stellte einen Kapillarofen der Firma STOE (Darmstadt) als Dauerleihgabe zur Verfügung. Dieser wurde für den Meßbetrieb

entsprechend angepaßt. Der Ofen kann über eine serielle Schnittstelle programmiert und vom zentralen Steuerprogramm bedient werden. Der für Quarzkapillaren zugängliche Temperaturbereich erstreckt sich von Zimmertemperatur bis ca. 950 °C bei einem maximalen Beugungswinkel von 90° in 2θ. Da für den ortsfestauslesbaren Bildplattendetektor die Zentrierung der Kapillaren sehr genau sein muß, wurden zusätzliche Führungshülsen eingesetzt, die den maximalen Kapillardurchmesser auf 0.3 mm beschränken. Für den Einsatz größerer Durchmesser ist die Anschaffung eines zweiten Ofen-Oberteils geplant.

Halogenspiegelofen

Für Temperaturen bis 2000 °C und höher wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie der LMU München ein Spiegelofen mit 4 Halogenlampen und maximal 600 Watt Leistung etabliert. Als Proben sind freistehende Keramiken und in Korundröhrchen gefüllte Pulver geeignet. Zur Zeit wird eine geeignete Temperaturregelung aufgebaut und für eine Einbindung in das Hauptsteuerprogramm vorbereitet.

Kryostat

Für den vom Institut für Kristallographie der Universität Tübingen entwickelten Kryostaten [24] wurde von der dortigen Werkstatt zusätzlich zu dem schon vorhandenen Reflexionsprobenhalter ein Antrieb für Kapillaren gebaut und im Routinebetrieb eingesetzt.

Wasserstoff-Beladungszellen

In enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Materialphysik der Universität Göttingen wurden eine Kammer zur Wasserstoffbeladung von Nanopartikeln und eine elektrochemische Beladungszelle in Reflexionsgeometrie etabliert. Mit deren Hilfe kann in-situ der Einfluß der Wasserstoffbeladung auf das Wirtsgitter der Probe untersucht werden.

Elektrische und mechanische Spannungen

Das Institut für Keramik im Maschinenbau der Universität Karlsruhe stellte neben einer Probenumgebung zum Anlegen eines elektrischen Hochspannungsfeldes auch eine Apparatur zum Anlegen einer mechanischen Druckspannung zur Verfügung. Beide Aufbauten wurden unter Berücksichtigung der notwendigen Sicherheitsvorkehrungen in das Gesamtsystem integriert.

4. Brechungsbedingte Reflexlagenverschiebung in asymmetrischen Beugungsgeometrien

Die sehr gute Winkelauflösung und die hohe Kollimation des Primärstrahls erlauben an diesem Meßplatz die Untersuchung systematischer Korrekturen und die Überprüfung theoretischer Modelle in der Röntgenbeugung. Als ein Beispiel ist in diesem Kapitel die Korrektur der Reflexlage bei streifendem Strahleinfall aufgrund von Brechung innerhalb der Probe vorgestellt. Diese Korrektur muß z.B. bei der Bestimmung von Eigenspannungen in oberflächennahen Schichten berücksichtigt werden.

4.1 Beugungsgeometrien

Bei Messungen unter streifendem Einfall (GIXD) lassen sich durch die Wahl des Einfallswinkels die Eindringtiefen der Röntgenstrahlen ändern. Die Eindringtiefe ist durch die Absorption in der Probe und der damit verbundenen effektiven Weglänge der Röntgenstrahlen innerhalb der Probe bestimmt. Durch den Vergleich von Messungen bei unterschiedlichen Einfallswinkeln von wenigen Grad lassen sich damit tiefenaufgelöste Diffraktogramme erstellen. Dabei wird jeweils über das durch die Eindringtiefe bestimmte Streuvolumen integriert. Die Verringerung des Einfallswinkels verschiebt den Schwerpunkt des streuenden Volumens immer mehr in Richtung Oberfläche, bis hin zur Entstehung eines Oberflächenwellenfelds (evanescent field), das Eindringtiefen von nur wenigen Nanometern hat und mit dessen Hilfe auch an lateralen Strukturen in der Oberflächengrenzschicht gebeugt werden kann [25]. Obwohl die Bezeichnung der Meßgeometrien in der Literatur nicht ganz einheitlich ist, nennt man letztere in der Regel gracing incidence diffraction GID.
Eine weitere Anwendung der asymmetrischen Beugungsgeometrie findet man in der tiefenabhängigen Bestimmung von Eigenspannungen. Bei dieser Methode wird die durch Eigenspannungen verursachte Reflexlagenverschiebung in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Strahlung bestimmt.
Neben Einflüssen durch Fehljustage [26], die hier nicht behandelt werden sollen, wird die Reflexlage durch die Brechung der Röntgenstrahlen in der Probe beeinflußt. Diese brechungsbedingte Reflexverschiebung läßt sich aus der dynamischen Beugungstheorie

bestimmen und ist für symmetrische Anordnungen im Weitwinkelbereich so gering, daß sie üblicherweise vernachlässigt werden kann. Bei streifendem Ein- oder Ausfall beträgt diese Korrektur jedoch einige Zehntel Grad. Allerdings divergiert der Ausdruck aus der konventionellen dynamischen Theorie bei sehr kleinen Einfallswinkeln, und der Betrag der Verschiebung geht gegen unendlich. Dies liegt an den üblicherweise durchgeführten Näherungen.

Die Ergebnisse der dynamischen Theorie lassen sich auch auf geometrischem Weg herleiten. Auf diese Weise entwickelte Rustichelli [27] unter Vernachlässigung der Absorption einen Ausdruck zur Bestimmung von Reflexverschiebung und Darwinbreite bei streifendem Ein- und Ausfall, der die Näherungen der konventionellen Theorie umgeht. Am Meßplatz B2 durchgeführte Messungen zeigen jedoch Abweichungen zwischen den experimentellen und theoretischen Werten für die Reflexverschiebung. Da Rustichellis Darstellung auch in aktueller Übersichtsliteratur zitiert wird [28], soll im Folgenden auf diese Abweichung weiter eingegangen werden.

Zunächst folgt eine Darstellung der symmetrischen und asymmetrischen Geometrien und der für die Korrektur benötigten Grundlagen.

Transmissionsgeometrie (Laue-Fall):

Symmetrischer Ein- und Ausfall

Der Wellenvektor $\mathbf{K}_0$ der einfallenden Strahlung tritt an der Vorderseite in die Probe ein und der gebeugte Vektor $\mathbf{K}_g$ an der Rückseite der Probe wieder aus. Der Gittervektor der beugenden Netzebenen **G** liegt in der Probe parallel zu dessen Oberfläche und damit senkrecht zur Oberflächennormale **n** der Probe. Der Einfallswinkel der Strahlung gemessen gegen die Probennormale ist gleich dem Beugungswinkel: $\theta_0 = \theta_B$ (Bild 4.1).

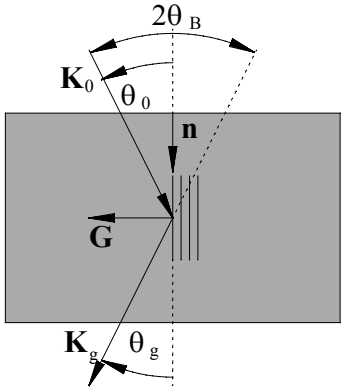


Bild 4.1: Symmetrische Laue-Geometrie:

n: Normalenvektor der Probenoberfläche

$\mathbf{K}_0$, $\mathbf{K}_g$: Wellenvektoren des ein- und ausfallenden Strahls

$2\theta_B$: zweifacher Beugungswinkel

θ_0, θ_g: Ein- und Ausfallswinkel gemessen zur Probennormalen

G: reziproker Gittervektor

Streifender Einfall

Der Einfallswinkel des Wellenvektors $\mathbf{K}_0$ bezogen auf die Probenoberfläche ist kleiner als $90°\text{-}\theta_B$. Reziproker Gittervektor **G** und Probennormale **n** stehen nicht mehr senkrecht zueinander, vielmehr ist die beugende Netzebene um den Winkel $|\theta_0 - \theta_B|$ gegen die Probennormale gekippt, und **G** weist in Richtung der Rückseite der Probe (Bild 4.2a). Um diese Bedingung bei Einkristallen zu erfüllen, muß die Oberfläche des Kristalls um den Winkel $|\theta_0 - \theta_B|$ angeschnitten sein. Bei polykristallinen Proben finden sich hingegen immer Kristallite mit geeigneter Orientierung. Im weiteren sollen nur polykristalline Proben betrachtet werden.

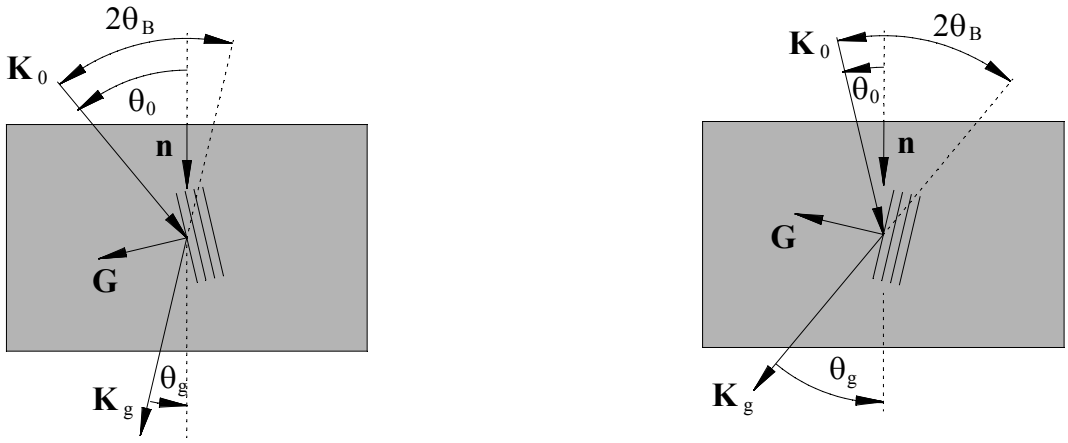


Abbildung 4.2: Laue-Geometrie, streifender Einfall (links) und streifender Ausfall (rechts).

n: Normalenvektor der Probenoberfläche

$\mathbf{K}_0$, $\mathbf{K}_g$: Wellenvektoren des ein- und ausfallenden Strahls

$2\theta_B$: zweifacher Beugungswinkel

θ_0, θ_g: Ein- und Ausfallswinkel gemessen zur Probennormalen

G: reziproker Gittervektor

Streifender Ausfall

Der Ausfallswinkel des Wellenvektors $\mathbf{K}_g$ bezogen auf die Probenoberfläche ist kleiner als $90°\text{-}\theta_B$. Der Gittervektor **G** ist um den Differenzwinkel $|\theta_0 - \theta_B|$ gegen die Probennormale in Richtung der Vorderseite der Probe geneigt (Bild 4.2b).

Ein- und Ausfallswinkel der Wellenvektoren $\mathbf{K}_0$ und $\mathbf{K}_g$ verhalten sich in beiden Fällen komplementär, da die Braggsche Beugungsbedingung

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta_B \qquad (4.1)$$

beziehungsweise

$$\mathbf{K}_g = \mathbf{K}_0 + \mathbf{G} \tag{4.2}$$

eingehalten werden muß.

Reflexionsgeometrie (Bragg-Fall)

Symmetrische Anordnung

Sowohl einfallender Wellenvektor $\mathbf{K}_0$, als auch gebeugter Wellenvektor $\mathbf{K}_g$ treten an der Vorderseite ein und wieder aus. Der Gittervektor **G** steht parallel zur Probennormalen **n** (Bild 4.3).

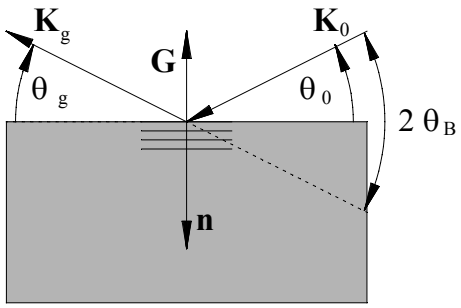


Abbildung 4.3: Symmetrische Bragg-Geometrie:

n: Normalenvektor der Probenoberfläche

$\mathbf{K}_0$, $\mathbf{K}_g$: Wellenvektoren des ein- und ausfallenden Strahls

$2\theta_B$: zweifacher Beugungswinkel

θ_0, θ_g: Ein- und Ausfallswinkel gemessen zur Probennormalen

G: reziproker Gittervektor

Streifender Einfall

Auch bekannt unter der Bezeichnung grazing incidence X-ray diffraction (GIXD). Der Einfallswinkel von $\mathbf{K}_0$ gemessen zur Oberfläche ist kleiner als der Beugungswinkel θ_B: $\theta_0 < \theta_B$. Der Gittervektor **G** ist um den Differenzwinkel gegen die Probennormale **n** in Richtung des einfallenden Strahls $\mathbf{K}_0$ geneigt (Bild 4.4a). Der für Eigenspannungsmessungen wichtige Winkel ψ bestimmt sich aus der Differenz zwischen Beugungswinkel und Einfallswinkel

$$\psi = \theta_B - \theta_0 . \tag{4.3}$$

Streifender Ausfall

Auch grazing emergence X-ray diffraction (GEXD) genannt. Der Ausfallswinkel θ_g des gebeugten Wellenvektors $\mathbf{K}_g$ ist kleiner als θ_B: $\theta_g < \theta_B$. Der Gittervektor **G** ist um den

Differenzwinkel gegen die Probennormale **n** in Richtung des ausfallenden Strahls $\mathbf{K}_g$ geneigt. Auch hier verhalten sich wie im asymmetrischen Laue-Fall Ein- und Ausfallswinkel komplementär (Bild 4.4b).

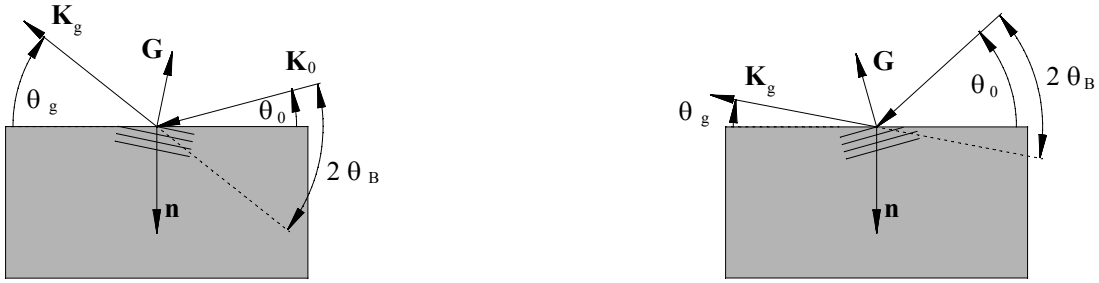


Abbildung 4.4: Bragg-Geometrie, streifender Einfall (links) und streifender Ausfall (rechts).

n: Normalenvektor der Probenoberfläche

$\mathbf{K}_0$, $\mathbf{K}_g$: Wellenvektoren des ein- und ausfallenden Strahls

$2\theta_B$: zweifacher Beugungswinkel

θ_0, θ_g: Ein- und Ausfallswinkel gemessen zur Probennormalen

G: reziproker Gittervektor

Die vier beschriebenen Fälle sind koplanare Geometrien, bei denen die Probennormale in der durch $\mathbf{K}_0$ und $\mathbf{K}_g$ aufgespannten Ebene liegt. Daneben gibt es insbesondere im Bragg-Fall eine nicht-koplanare Geometrie, bei der die Probennormale aus der Beugungsebene heraus geneigt ist. Den Grenzfall einer 90° Neigung nennt man auch In-plane Beugung oder GID. Dieser ist bei der Untersuchung oberflächennaher Lateralstrukturen von Bedeutung.

Die im weiteren dargestellten Korrekturen beziehen sich auf den stark asymmetrischen Bragg-Fall (Reflexionsgeometrie) in koplanarer Anordnung.

4.2 Grundlagen der dynamischen Theorie

Eine umfassende Einführung in dieses Themengebiet findet man in [28,] [29], [30] und [31]. Besonders anschaulich für den Fall der Elektronenbeugung ist die Darstellung in [32].
Eine Form der Darstellung der Beugungsbedingung im reziproken Raum ist die Ewald-Konstruktion. Man zieht hierfür um den Wellenvektor der einfallenden Strahlung $\mathbf{K}_0$ einen Kreis mit Radius

$$|\mathbf{K}_0| = \frac{1}{\lambda}, \tag{4.4}$$

wobei λ die Wellenlänge der Strahlung ist. Die Spitze des Vektors $\mathbf{K}_0$ definiert den Ursprung des reziproken Gitters. Dreht man das Gitter so, daß ein weiterer Gitterpunkt g, dessen Lage durch den reziproken Gittervektor **G** definiert ist, auf dem Kreis zu liegen kommt, so findet Beugung an den zugehörigen Netzebenenscharen statt und der gebeugte Wellenvektor ist $\mathbf{K}_g=\mathbf{K}_0+\mathbf{G}$ (Bild 4.5).

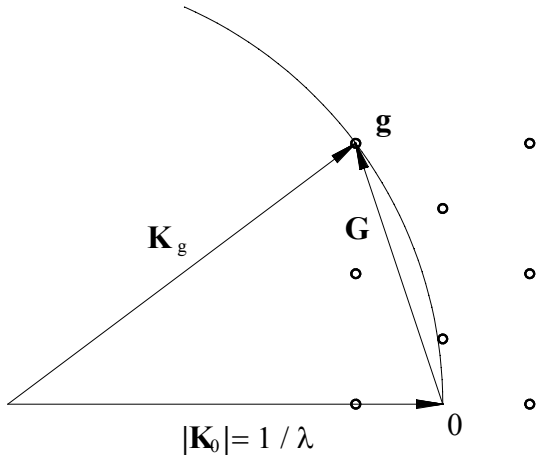


Bild 4.5: Ewald Konstruktion (siehe Text)
$\mathbf{K}_0$, $\mathbf{K}_g$: Wellenvektor des einfallenden und ausfallenden Strahls
G: reziproker Gittervektor
0: Ursprung des reziproken Gitters
g: Beliebiger reziproker Gitterpunkt

Erweitert man diese Darstellung, so ergibt sich in der geometrischen oder kinematischen Beugungstheorie der Bereich für Beugung aus dem Schnittpunkt zweier Sphären (Lauekugeln) mit Radius $|\mathbf{K}_0| = \frac{1}{\lambda}$ um den Wellenvektor $\mathbf{K}_0$ der einfallenden Strahlung und den gebeugten Wellenvektor $\mathbf{K}_g$, deren Mittelpunkte durch den reziproken Gittervektor **G** getrennt sind (Bild 4.6).

Die gesamte Intensität wird dann in genau einem Punkt, dem Lauepunkt L, gebeugt. Tatsächlich findet zwischen dem Wellenfeld und dem Medium eine Wechselwirkung statt, so daß sich innerhalb des Mediums der gebrochene Wellenvektor **K**=n**k** ausbreitet, wobei **k** der Wellenvektor im Vakuum ist. Da der Brechungsindex n für Röntgenstrahlen kleiner 1 ist, ist der Radius der Sphären um die Wellenvektoren zu

$$|\mathbf{K}| = n\mathbf{k} = (1 - \frac{|\phi_0|}{2})\mathbf{k} \qquad (4.5)$$

verringert, wobei ϕ_0 die dielektrische Suszeptibilität oder Polarisierbarkeit ist. Den Schnittpunkt dieser reduzierten Sphären nennt man Lorentzpunkt Q. Dreht man den Kristall durch den Reflexionsbereich (dies entspricht einem Entlangwandern des Wellenvektors über den Lorentzpunkt hinweg), so ist es aus physikalischen Gründen nicht möglich, daß die gesamte Beugungsintensität in genau einem Punkt auftritt. Es muß also einen (Winkel)Bereich um diesen Punkt geben, in dem die Bragg-Bedingung erfüllt ist.

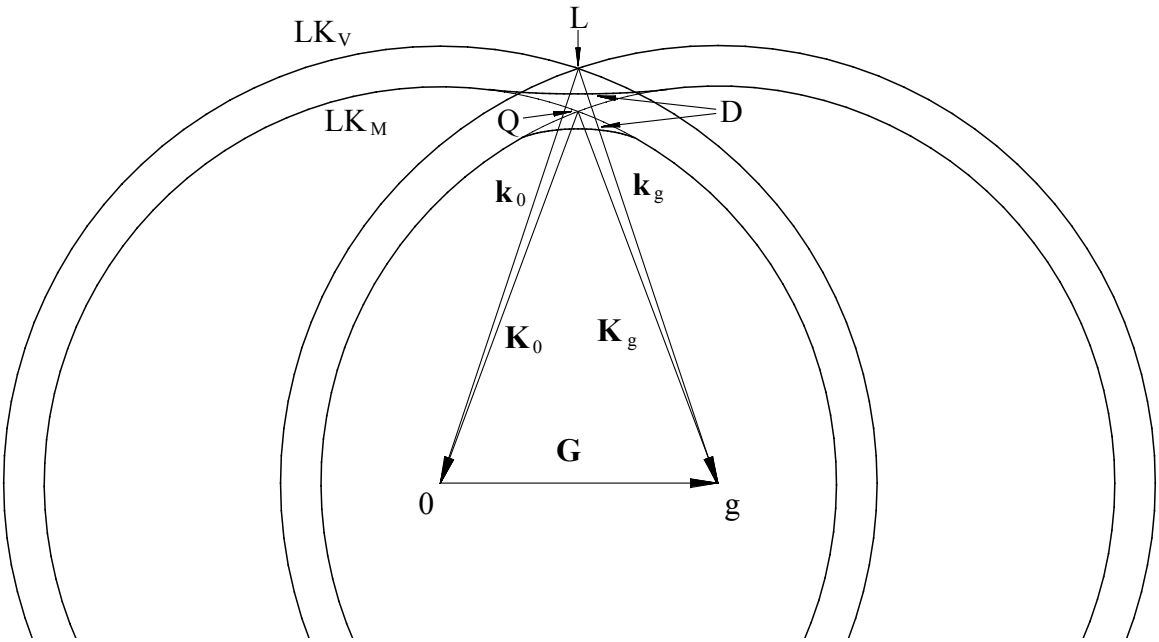


Bild 4.6: Erweiterte Ewald-Konstruktion mit Lauekugeln um den Ursprung 0 und den Gitterpunkt g.

LK_V: Vakuum-Lauekugel

LK_M: Lauekugel im Medium

L: Laue-Punkt

Q: Lorentz-Punkt

D: Dispersionsflächen

$\mathbf{K}_0$, $\mathbf{K}_g$: Wellenvektoren des ein- und ausfallenden Strahls im Medium

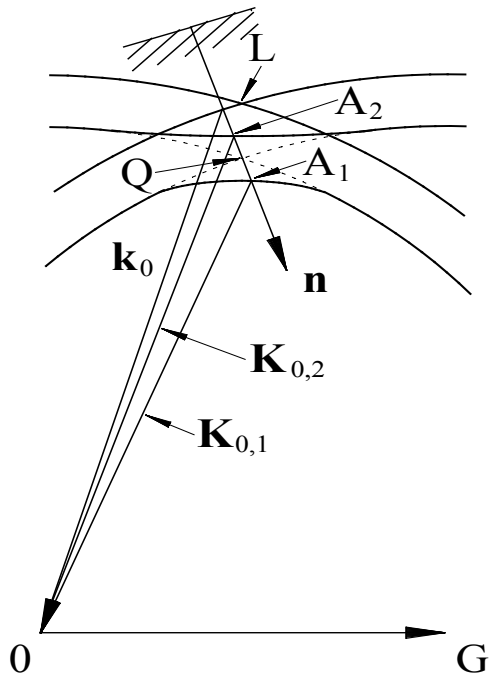
$\mathbf{k}_0$, $\mathbf{k}_g$: Wellenvektoren des ein- und ausfallenden Strahls im Vakuum

G: reziproker Gittervektor

0,g: Ursprung des reziproken Gitters und beliebiger Gitterpunkt

Außerdem muß dieser Bereich sowohl auf dem Kreis um $\mathbf{K}_0$, dem einfallenden, als auch um $\mathbf{K}_g$, dem gebeugten Wellenvektor liegen. Daraus folgt, daß es eine Verbindungsfläche zwischen beiden Kreisen um den Lorentzpunkt gibt. Diese wird Dispersionsfläche genannt. Auf dieser Fläche liegen im Beugungsfalle (Zweistrahlfall) und Lauegeometrie die Vektoren $\mathbf{K}_0$ und $\mathbf{K}_g$ in einem gemeinsamen Punkt, dem Anregungspunkt A (Bild 4.7). Liegt der Wellenvektor außerhalb dieses Bereiches, d.h. nur auf einer Sphäre (z.B. um $\mathbf{K}_0$), so liegt der Einstrahlfall vor, und es bildet sich im Medium lediglich eine gebrochene und keine gebeugte Welle aus.

Kommt es zu Beugung, d.h. liegen die Anregungspunkte A_1, A_2 der Wellenvektoren $\mathbf{K}_0$ und $\mathbf{K}_g$ auf den Dispersionsflächen D um den Lorentzpunkt Q, so bilden sich im Transmissionsfall für jede Richtung (0,g) zwei Wellen aus ($\mathbf{K}_{0,1}$, $\mathbf{K}_{0,2}$, $\mathbf{K}_{g,1}$, $\mathbf{K}_{g,2}$), die in ihrer Wellenzahl leicht von nk abweichen (Abbildung 4.7). Die Breite des Reflexionsbereiches wird durch die Form der Dispersionsfläche bestimmt, die wiederum die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Wellenfeld und dem Medium charakterisiert. Der Scheitelpunktabstand der Dispersionsflächen ist proportional zum Strukturfaktor und reziprok zur Wellenlänge. Bei verschwindendem Strukturfaktor verringert sich der Scheitelpunktabstand und der Reflexionsbereich nähert sich einer δ-Funktion an.



4.7: Anregungspunkte und zugehörige Wellenvektoren im Medium.

L: Lauepunkt

Q: Lorentzpunkt

A_1, A_2: Anregungspunkte auf der inneren und der äußeren Dispersionsfläche

n: Probennormale

$\mathbf{k}_0$: Wellenvektor des einfallenden Strahls im Vakuum

$\mathbf{K}_{0,1}$, $\mathbf{K}_{0,2}$: Wellenvektoren des einfallenden Strahls im Medium

G: reziproker Gittervektor

0: Ursprung des reziproken Gitters

Analog zum Bändermodell in der Festkörperphysik lassen sich die Grundgleichungen der dynamischen Theorie auch über die Ausbreitung einer Welle in einem periodischen Medium herleiten. Da diese Darstellung etwas kompakter ist als die von Laue gewählte Formulierung über die Maxwellgleichungen [29], soll mit deren Hilfe die Ableitung der Grundgleichungen kurz dargestellt werden. Sie ist für die Ausbreitung von Elektronenwellen in einem Medium formuliert [32], führt aber für Röntgenstrahlen zu prinzipiell gleichen Aussagen (Im Gegensatz zum vektoriellen Feld der elektromagnetischen Strahlung können Elektronenwellen als Skalarwellen behandelt werden. Ebenfalls entfällt die Frage nach der Polarisation.).

Die Bewegungsgleichungen für die Elektronenwellenfunktionen erhält man aus der Schrödingergleichung. Für Elektronen lautet die zeitunabhängige Schrödingergleichung eines Teilchens $\psi(\mathbf{r})$ konstanter Energie E in einem ortsabhängigen, periodischen Potential ϕ

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}+\mathbf{R}), \qquad V(\mathbf{r}) = -e\phi(\mathbf{r}) \tag{4.6 a, 4.6 b}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \tag{4.7}$$

wobei m die Ruhemasse des Elektrons und e die Elementarladung ist. Mit der Beschleunigungsspannung U_B der Elektronen ergibt sich:

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) + \frac{2me}{\hbar^2}\left[\phi(\mathbf{r}) + U_B\right]\psi(\mathbf{r}) = 0 \tag{4.8}$$

Entwickelt man das Potential ϕ in eine dreidimensionale Fourierreihe und führt das normierte Potential U ein:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{G}} e^{2\pi i \mathbf{G}\mathbf{r}} \qquad U(\mathbf{r}) = \frac{2me}{\hbar^2}\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{2\pi i \mathbf{G}\mathbf{r}} \tag{4.9}$$

mit **G**: reziproker Gittervektor

ϕ_0: mittleres Potential

κ: Vakuumwellenzahl

K: Wellenvektor im Medium

$$\kappa^2 = \frac{2me}{\hbar^2} U_B \tag{4.10}$$

$$\mathbf{K}^2 = \kappa^2 + \frac{2me}{\hbar^2}\phi_0 \tag{4.11}$$

so gelangt man zu:

$$\Delta\psi + \left[\sum_{\mathbf{G}\neq 0} U_{\mathbf{G}} e^{2\pi i \mathbf{G}\mathbf{r}} + \mathbf{K}^2\right]\psi = 0\,. \tag{4.12}$$

Als Lösungsansatz dient eine Summe von Blochwellen:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{h} C_h e^{2\pi i(\mathbf{k}+\mathbf{h})\mathbf{r}} = C_0 e^{2\pi i \mathbf{k}\mathbf{r}} + \sum_{h\neq 0} C_h e^{2\pi i(\mathbf{k}+\mathbf{h})\mathbf{r}} \tag{4.13}$$

Geht man vom Zweistrahlfall aus, so existieren lediglich der Primärstrahl und der am Gittervektor **G** gebeugte Strahl:

$$\psi(\mathbf{r}) = C_0 e^{2\pi i \mathbf{k}\mathbf{r}} + C_{\mathbf{G}} e^{2\pi i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \tag{4.14}$$

Für das Potential muß neben dem Mittelwert U_0 auch „Vorder-“ und „Rückseite“ der in Reflexionsstellung befindlichen Netzebenen berücksichtigt werden:

$$U = U_0 + U_{\mathbf{G}} e^{2\pi i \mathbf{G}\mathbf{r}} + U_{-\mathbf{G}} e^{-2\pi i \mathbf{G}\mathbf{r}} \tag{4.15}$$

Setzt man dies in die Schrödingergleichung ein, so erhält man eine Gleichung für die Koeffizienten C mit Termen $e^{2\pi i \mathbf{k}\mathbf{r}}$ und $e^{2\pi i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}$.

Diese Gleichung ist für beliebige **r** lösbar, wenn die Koeffizienten für beide Terme separat verschwinden:

$$\begin{aligned} -\mathbf{k}^2 C_0 + \mathbf{K}^2 C_0 + U_{-\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} &= 0 \\ -(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 C_{\mathbf{G}} + U_{\mathbf{G}} C_0 + \mathbf{K}^2 C_{\mathbf{G}} &= 0 \end{aligned} \tag{4.16}$$

Nichttriviale Lösungen dieses Gleichungssystems erhält man, wenn die Determinante der Koeffizienten C Null ist.

$$\begin{vmatrix} \mathbf{K}^2 - \mathbf{k}^2 & U_{-\mathbf{G}} \\ U_{\mathbf{G}} & \mathbf{K}^2 - (\mathbf{k}-\mathbf{G}) \end{vmatrix} = 0 \tag{4.17}$$

$$\Rightarrow (\mathbf{K}^2 - \mathbf{k}^2)\left[K - (\mathbf{k}-\mathbf{G})^2\right] - U_{\mathbf{G}} U_{-\mathbf{G}} = 0 \tag{4.18}$$

Dies ist die Grundgleichung der dynamischen Theorie in ihrer nicht linearisierten Form. Setzt man voraus, daß es sich um einen zentrosymmetrischen Kristall handelt, so ist $U_{\mathbf{G}} = U_{-\mathbf{G}}$. Berücksichtigt man weiterhin, daß **K**, **k** und $|\mathbf{k}-\mathbf{G}|$ sehr groß im Vergleich zu ihren Differenzen sind, dann folgt mit

$$K + k = K + |\mathbf{k}+\mathbf{G}| \approx 2K \tag{4.19}$$

die linearisierte Form der Grundgleichung:

$$(K-k)\left[K - |\mathbf{k}-\mathbf{G}|\right] = \left(\frac{|U_{\mathbf{G}}|}{2K}\right)^2 . \tag{4.20}$$

Diese Gleichung ist quadratisch in k, d.h. in der Nähe eines Bragg-Reflexes existieren sowohl für den einfallenden, als auch für den gebeugten Strahl jeweils zwei Wellen mit leicht unterschiedlichen Wellenzahlen und annähernd gleichen Richtungen: $\mathbf{K}_{0,1}$, $\mathbf{K}_{0,2}$, $\mathbf{K}_{g,1}$, $\mathbf{K}_{g,2}$.

Die Wellenzahldifferenz ΔK ist proportional zum Strukturfaktor und hängt direkt mit der Extinktionsdistanz oder Pendellösungslänge zusammen.

Die allgemeine Struktur dieser Gleichung ist die einer Hyperbelgleichung, deren Öffnungswinkel dem doppelten Beugungswinkel $2\theta_B$ entspricht. Die Anregungspunkte der Wellenfelder bewegen sich also entlang Hyperbeln (oder im Dreidimensionalen auf Rotationshyperboloiden), deren Tangenten die Sphären um $\mathbf{K}_0$ und $\mathbf{K}_g$ sind. Da die Radien der Lauekugeln im Vakuum und im Medium sich lediglich um ca. 10^{-5} unterscheiden, genügt es meist, die Sphären um $\mathbf{K}_0$ und $\mathbf{K}_g$ durch deren lineare Tangenten (bzw. Tangentialflächen) im Lorentz- und Lauepunkt zu nähern. Welcher Punkt auf der Dispersionsfläche tatsächlich Anregungspunkt ist, wird über die Randbedingung bestimmt, die besagt, daß die Tangentialkomponenten des **E**-Feldes an der Grenzfläche zweier Medien konstant sein müssen. Anders ausgedrückt: die Endpunkte der beiden Wellenvektoren müssen innerhalb und außerhalb des Mediums gemeinsam auf der Normalen **n** zur Grenzfläche liegen. Dies liefert die Möglichkeit einige Folgerungen der dynamischen Theorie, wie z.B. die Reflexlagenverschiebung, auch auf geometrischem Wege herzuleiten.

4.3 Geometrische Motivation der Reflexlagenverschiebung nach Rustichelli

Abbildung 4.8 zeigt die Konstruktion zunächst für den symmetrischen Lauefall und senkrecht zur Beugungsebene polarisierter Strahlung. Das Bild zeigt einen stark vergrößerten Ausschnitt der Lauekugeln, die im Bereich um Laue- und Lorentzpunkt durch deren Tangenten angenähert sind. Die Probennormale steht senkrecht zum reziproken Gittervektor **G** und schneidet die Konstruktion symmetrisch im Lorentz- und Lauepunkt. Die Anregungspunkte ergeben sich aus dem Schnitt der Normalen **n** mit den Dispersionsflächen. Sowohl für die Richtung des einfallenden Strahls $\mathbf{K}_0$, als auch des gebeugten $\mathbf{K}_g$ existieren zwei Lösungen innerhalb des Mediums, je eine vom äußeren und inneren Zweig der Dispersionsfläche. Die zugehörigen Vakuumwellenvektoren $\mathbf{k}_0$ und $\mathbf{k}_g$ treffen sich gemäß dieser Konstruktion, wie auch in der kinematischen Theorie, im Lauepunkt L und man erkennt, daß im symmetrischen Lauefall keine Reflexverschiebung durch Brechung auftritt.

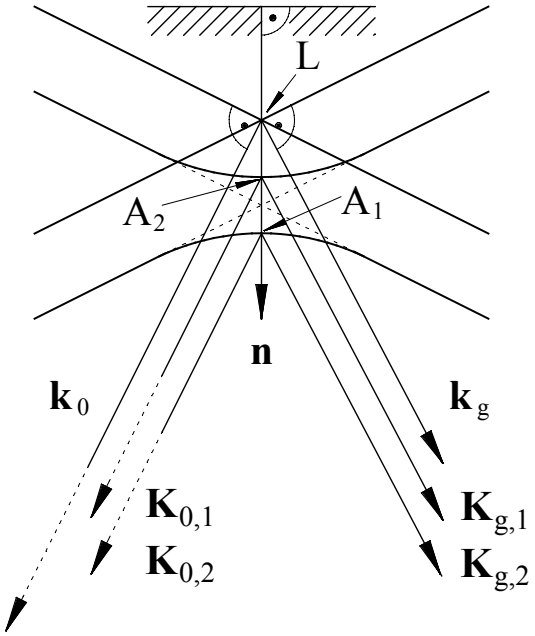


Abbildung 4.8: Wellenvektoren und Anregungspunkte in der symmetrischen Laue-Geometrie

L: Lauepunkt

n: Probennormale

$\mathbf{k}_0$, $\mathbf{k}_g$: Wellenvektoren im Vakuum

A_1, A_2: Anregungspunkte

$\mathbf{K}_{0,1}$, $\mathbf{K}_{0,2}$, $\mathbf{K}_{g,1}$, $\mathbf{K}_{g,2}$: Wellenvektoren im Medium

Abbildung 4.9 zeigt die gleiche Situation für Reflexionsgeometrie. Zu sehen ist der Bereich um Laue- und Lorentzpunkt. Die Sphären um $\mathbf{K}_0$ und $\mathbf{K}_g$ sind wie vorher im Lauefall durch ihre Tangenten angenähert. Direkt daneben ist die Darstellung im direkten Raum gegeben. Im symmetrischen Bragg-Fall besitzt die Probennormale keinen reellen Schnittpunkt mit den Dispersionsflächen. Die Mitte des Reflexionsbereiches ist durch den Schnittpunkt der Probennormalen mit dem Lorentzpunkt und der Lauekugel um den Vakuumwellenvektor definiert [33].

Die Projektion des Scheitelpunkt-Abstands auf die Vakuum-Lauekugel definiert die Darwinbreite des Reflexes. Dieser Bereich wird auch Interferenz-Totalreflexionsbereich genannt und entspricht der kleinsten Winkelbreite, die ein Reflex haben kann. In diesem Bereich existiert innerhalb des Mediums keine fortlaufende Welle. Die Flanken der Darwin-Kurve sind durch die Dispersionsflächen festgelegt. Nur in diesen Bereichen existieren Lösungen der Grundgleichungen für Wellen innerhalb des Mediums, deren Amplitude mit zunehmendem Abstand vom Lorentzpunkt sehr rasch abfällt.

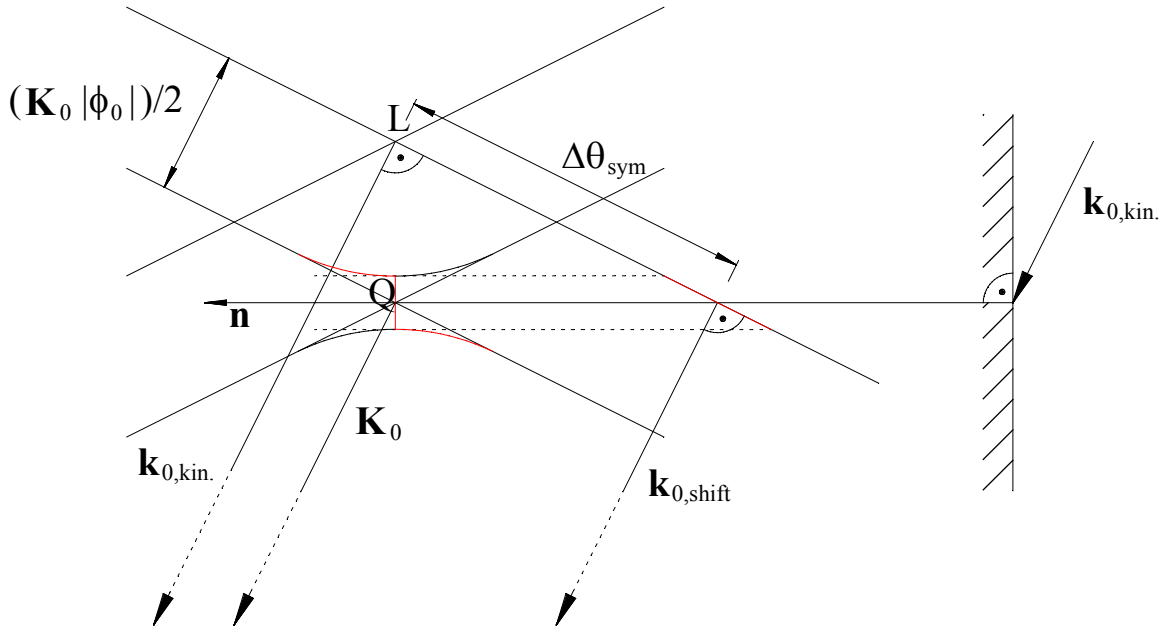


Abbildung 4.9: Reflexverschiebung in symmetrischer Bragg-Geometrie nach der konventionellen dynamischen Theorie.

$\mathbf{k}_{0,kin}$:	Unverschobener Vakuumwellenvektor
$\mathbf{k}_{0,shift}$:	nach der konventionellen Theorie verschobener Vakuumwellenvektor
$\mathbf{K}_0$:	Wellenvektor im Medium (einfallender Strahl)
L, Q:	Laue- und Lorentzpunkt
n:	Probennormale
$\Delta\theta_{sym}$:	Reflexverschiebung

Bei symmetrischem Ein- und Ausfallswinkel ist in Reflexionsgeometrie die Reflexverschiebung durch

$$\Delta\theta_{sym} = \frac{\phi_0}{2\sin(2\theta_B)} \tag{4.21}$$

gegeben. Bei kleiner werdendem Einfallswinkel erhöht sich die Verschiebung. Die Mitte des Reflexes ist weiterhin durch den Schnittpunkt der Probennormalen mit dem Lorentzpunkt definiert. Der Schnittpunkt der Normalen mit der Vakuumlauekugel wandert auf dieser entlang (Abbildung 4.10). Die aus der konventionellen dynamischen Beugungstheorie stammende Näherung der Vakuumkugel durch ihre Tangente im Lauepunkt führt bei kleiner werdendem Einfallswinkel zu einer zunehmenden Abweichung zwischen tatsächlicher und berechneter Reflexverschiebung. In diesem Fall muß der gekrümmte Verlauf der Lauekugel berücksichtigt werden.

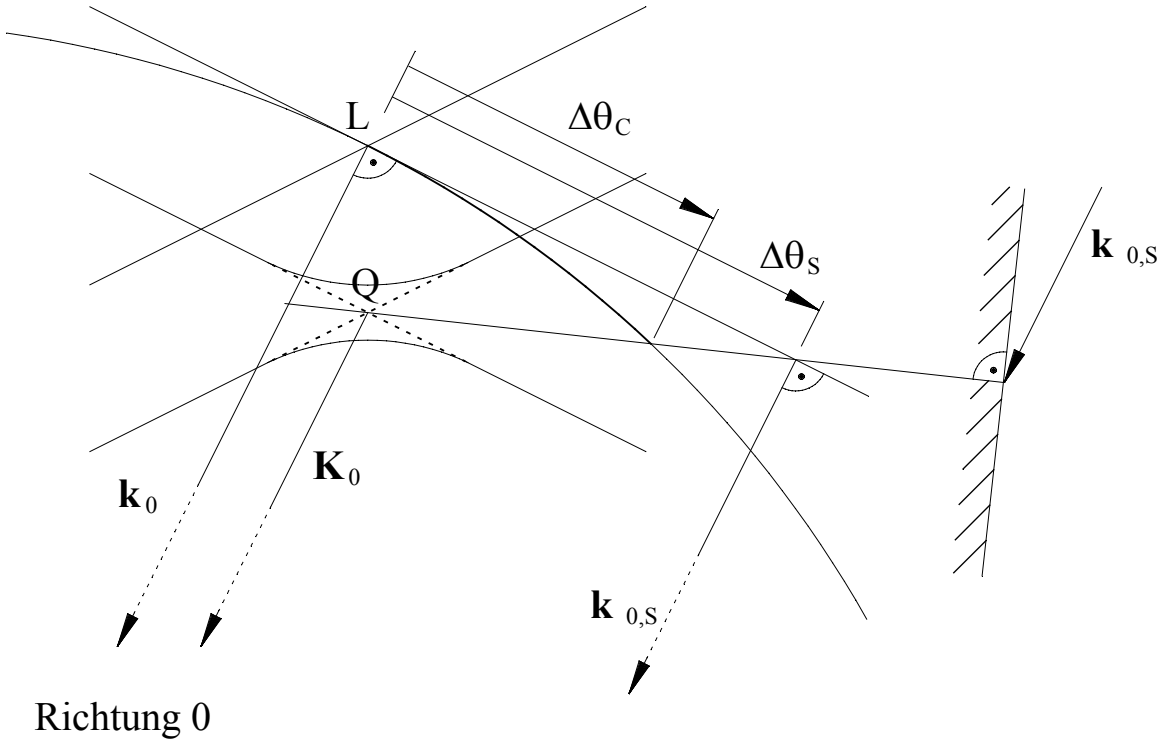


Abbildung 4.10: Reflexverschiebung unter Berücksichtigung der Tangentennäherung ($\Delta\theta_S$) und der Krümmung der Lauekugel ($\Delta\theta_C$).

L, Q: Laue- und Lorentzpunkt

$\mathbf{k}_0$, $\mathbf{k}_{0,S}$: Unverschobener und verschobener Vakuumwellenvektor (konventionelle Theorie)

$\mathbf{K}_0$: Wellenvektor im Medium

$\Delta\theta_S$: Reflexverschiebung (konventionelle Theorie)

$\Delta\theta_C$: Reflexverschiebung unter Berücksichtigung der gekrümmten Lauekugeln

Reflexverschiebung in der konventionellen dynamischen Theorie

In der konventionellen dynamischen Theorie [28], [30] korrespondiert die Mitte der Darwinkurve bzw. des Reflexes mit dem Punkt P_Q in Abbildung 4.11. Daraus ergibt sich eine Reflexverschiebung

$$\Delta\theta_S = \frac{LP_Q}{k_0}. \tag{4.22}$$

Mit der auf der Normalen **n** senkrecht stehenden Strecke LF erhält man

$$LP_Q = \frac{LF}{\cos\psi} = \frac{LQ}{\cos\psi\cos\chi}, \tag{4.23}$$

wobei

$$\psi_a = \frac{\pi}{2} - \alpha \tag{4.24}$$

der Gegenwinkel zum Einfallswinkel α und χ der Winkel zwischen Probenoberfläche und beugender Netzebenenschar ist (ψ_a hat nichts mit dem gleichnamigen Winkel bei Eigenspannungsmessungen zu tun).

Der Abstand zwischen Laue- und Lorentzpunkt beträgt

$$LQ = \frac{k_0 |\phi_0|}{2\cos\theta_0}. \tag{4.25}$$

Zusammen mit obiger Beziehung für die Reflexverschiebung folgt:

$$\Delta\theta_S = \frac{|\phi_0|}{2\cos\theta_0 \cos\psi \cos\chi}. \tag{4.26}$$

Wie man aus Bild 4.11 sehen kann, gilt folgende Winkelbeziehung:

$$\frac{\pi}{2} - \chi = \psi_a + \theta_0 \tag{4.27}$$

und man erhält für die Reflexverschiebung in der konventionellen Näherung:

$$\Delta\theta_S = \frac{|\phi_0|}{2}(\tan\psi_a + \tan\theta_0) = \frac{|\phi_0|}{2}\left(\frac{1}{\tan\alpha} + \tan\theta_0\right). \tag{4.28}$$

Dieser Ausdruck divergiert für verschwindende Einfallswinkel α.

Reflexverschiebung nach Rustichelli

Trägt man dem gekrümmten Verlauf der Lauekugel Rechnung, wie dies für den streifenden Einfall notwendig ist, gelangt man zu einem etwas anderen Ergebnis.

Die Reflexverschiebung wird bestimmt durch den Bogen

$$\Delta\theta_C = \frac{\widehat{LP}_{Q'}}{k_0}. \tag{4.29}$$

Führt man die Sehne des Bogens $LP_{Q'}$ und die Strecke LF, dem Lot vom Lauepunkt auf die Probennormale **n** ein, so erhält man zusammen mit den Winkelbeziehungen:

$$\eta = \frac{1}{2}\Delta\theta_C \text{ (Sehnentangentenwinkel)} \tag{4.30}$$

und

$$\varepsilon = \psi_a - \eta \tag{4.31}$$

den Ausdruck

$$LF = LP_Q \cos\varepsilon\,. \tag{4.32}$$

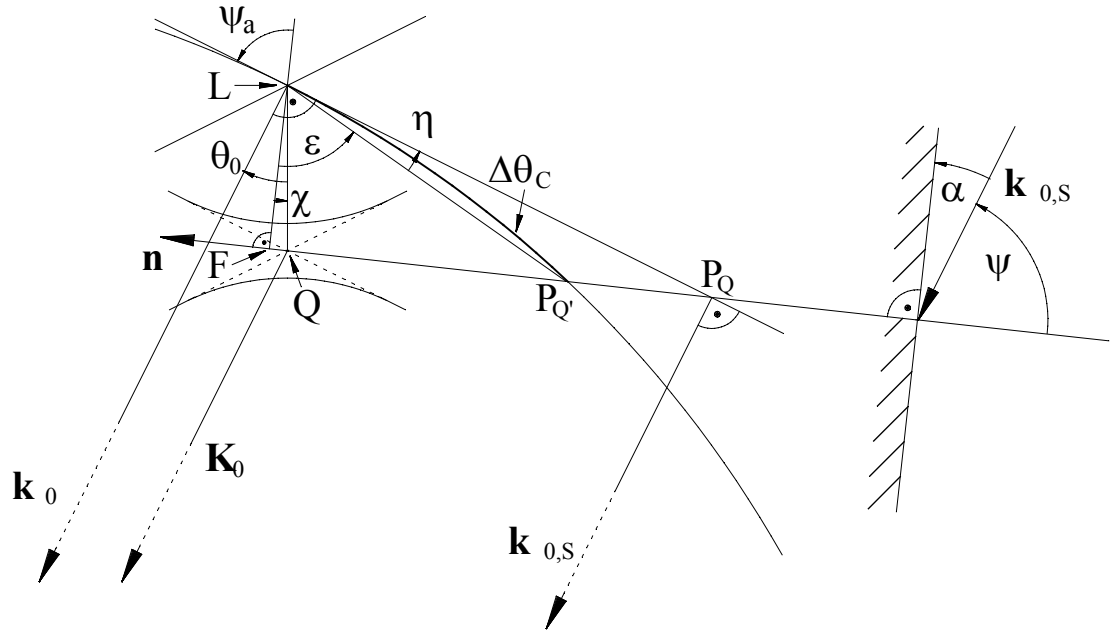


Abbildung 4.11: Reflexverschiebung nach Rustichelli.

α: Einfallswinkel, gemessen gegen die Probenoberfläche

ψ_a: Einfallswinkel, gemessen gegen die Probennormale

χ: Winkel zwischen Netzebenen und Probenoberfläche

θ_0: Beugungswinkel in kinematischer Näherung

L, Q: Laue- und Lorentzpunkt

F: Fußpunkt des Lots zur Probennormalen durch den Lauepunkt

P_Q: Schnittpunkt der Probennormalen mit der Tangenten im Lauepunkt

$P_{Q'}$: Schnittpunkt der Probennormalen mit der Lauekugel um den Ursprung des reziproken Gitters

N: Probennormale

$\mathbf{k}_0$, $\mathbf{k}_{0,S}$:Unverschobener und verschobener Vakuumwellenvektor

$\mathbf{K}_0$: Wellenvektor im Medium

Für alle anderen Winkel siehe Text.

Außerdem gilt

$$LP_Q = 2k_0 \sin\frac{\Delta\theta_C}{2} \tag{4.33}$$

und

$$LF = LQ\cos\chi \tag{4.34}$$

mit

$$LQ = \frac{k_0|\phi_0|}{2\cos\theta_0}, \tag{4.35}$$

$$\chi = \frac{\pi}{2} - (\psi_a + \theta_0), \tag{4.36}$$

d.h.

$$LF = \frac{k_0|\phi_0|}{2\cos\theta_0}\sin(\psi_a + \theta_0) \tag{4.37}$$

Aus (4.28) und (4.29) ergibt sich

$$LF = 2k_0 \sin\frac{\Delta\theta_C}{2}\cos(\psi_a - \frac{\Delta\theta_C}{2}) \tag{4.38}$$

und mit (4.33)

$$\frac{k_0|\phi_0|}{2\cos\theta_0}\sin(\psi_a + \theta_0) = 2k_0 \sin\frac{\Delta\theta_C}{2}\cos(\psi_a - \frac{\Delta\theta_C}{2}) \tag{4.39}$$

Weitere Umformung und Anwendung der Additionstheoreme für trigonometrische Funktionen führen auf

$$\frac{|\phi_0|}{2}\sin\psi_a + \frac{|\phi_0|}{2}\tan\theta_0\cos\psi_a = \sin\Delta\theta_C\cos\psi_a + 2\sin^2\frac{\Delta\theta_C}{2}\sin\psi_a \tag{4.40}$$

Da der Winkel $\Delta\theta_C$ nur wenige zehntel Grad beträgt, kann der Sinus durch das erste Glied der Taylorreihe ersetzt werden:

$$\sin\Delta\theta_C \approx \Delta\theta_C \tag{4.41}$$

$$\Delta\theta_C^2 + \Delta\theta_C\frac{2}{\tan\psi_a} - |\phi_0|(1 + \frac{\tan\theta_0}{\tan\psi_a}) = 0. \tag{4.42}$$

Beachtet man weiterhin, daß $\psi_a = \frac{\pi}{2} - \alpha$, so findet man für die Reflexverschiebung:

$$\Delta\theta_C = -\tan\alpha \pm \sqrt{\tan^2\alpha + |\phi_0|(1 + \tan\alpha\tan\theta_0)} \tag{4.43}$$

Diese Gleichung ist in ihrem Verlauf der von Rustichelli ursprünglich hergeleiteten sehr ähnlich, aber in ihrer Struktur etwas einfacher. Allerdings hat Rustichelli [27] in seiner Herleitung nicht zwischen gebrochenem und ungebrochenem Strahl unterschieden. Zieht man

in Betracht, daß sich die Korrektur auf den Strahl innerhalb des Mediums bezieht, der Einfallswinkel aber außerhalb des Mediums gemessen wird, so muß der Winkel α durch

$$\alpha' = a\cos\left(\frac{\cos\alpha}{n}\right) \tag{4.44}$$

ersetzt werden. Hierbei muß für n der komplexe Brechungsindex

$$n = 1 - \delta + i\beta \tag{4.45}$$

eingesetzt (iβ steht für die Absorption) und der Realteil von $\Delta\theta_C$ verwendet werden. Die dielektrische Suszeptibilität ist mit dem Brechungsindex über

$$\left|\phi_0\right| = 2\delta \tag{4.46}$$

verknüpft.

Sowohl die von Rustichelli gegebene als auch die erweiterte Formel geben als Grenzwert im Maximum der Verschiebung

$$\lim_{\alpha\to 0}\Delta\theta_C = \lim_{\alpha'\to 0}\Delta\theta_C = \sqrt{\left|\phi_0\right|} \approx \theta_C \tag{4.47}$$

4.4 Verschiebung des Au (111) Reflexes bei streifendem Einfall

Das vorgestellte Modell wurde an einer auf Nickel gesputterten Goldschicht überprüft. Reflektometriemessungen an dieser Probe zeigen keine schichtbedingten Oszillationen, so daß von einer für diese Messungen beliebig dicken Goldschicht ausgegangen werden kann. Die Dichte der Schicht ermittelt sich daraus zu ca. 95 % des normalen Wertes von 19.32 g/cm^3 und die Oberflächenrauhigkeit zu 21 ± 2 Å.

Die Probe wird im Strahl mit einer Eulerwiege orientiert. Als Primäroptik dient ein Toroidspiegel mit Ge (111) Doppelmonochromator. Sekundärseitig wird ein Szintillationsdetektor mit Ge (111) Analysatorkristall als Einzelzähler eingesetzt. Die Strahlhöhe ist über ein Blendensystem auf ca. 0.1 mm eingestellt. Anschließend wird das Diffraktometer über ein Mikroskop zentriert und mit einem Leuchtschirm optisch zum Strahl ausgerichtet. Der Winkelnullpunkt des Detektors ergibt sich durch direktes Messen des Primärstrahls mit dem Einzelzähler. Probenhöhe und Parallelität der Oberfläche zum Strahl müssen iterativ durch vertikales Verschieben der Probe im Primärstrahl (und Detektor in Null-Grad Position) und durch Omega-, bzw. Rockingscans der Probe im Bereich der

Totalreflexion bestimmt werden. Dabei wird der Detektor auf einen Winkel um den Bereich der Totalreflexion von ca. 0.4 Grad gestellt und durch Scannen der Probenneigung (ω-Winkel) der Wert mit maximaler Reflektivität ermittelt. Dieser Wert entspricht dann dem halben Detektorwinkel.

Die Bestimmung der Reflexlage in 2θ des Au (111) Reflexes erfolgt bei verschiedenen Einfallswinkeln α des Primärstrahls. Der Einfallswinkel α wird dabei über den ω-Drehkreis des Diffraktometers eingestellt.

Die Anpassung der Reflexe erfolgt mit einer symmetrischen Pseudo-Voigt Funktion.

Bild 4.12 zeigt die Meßwerte bei streifendem Einfall im Vergleich zu den Reflexpositionen aus den verschiedenen theoretischen Modellen.

Aus dem Vergleich zwischen theoretischen und gemessenen Werten werden einige verbleibende Unterschiede deutlich. Einerseits bleibt die gemessene Verschiebung im Maximum hinter der berechneten zurück, andererseits ist die berechnete Reflexlage in der symmetrischen Geometrie in Theta um ca. 0.005° größer als die gemessene.

Die numerischen Fehler aus der Anpassung der Reflexprofile sind mit einigen Tausendsteln Grad sehr gering und die Halbwertsbreiten steigen von ca. 0.077° im symmetrischen Fall auf ca. 0.39° im Verschiebungsmaximum deutlich an.

Die verbleibende Abweichung läßt sich möglicherweise auf Unsicherheiten in der Justage der Probe oder weitere, noch nicht berücksichtigte systematische Korrekturen wie Polarisation oder Probenrauhigkeit zurückführen. Wahrscheinlicher ist eine zusätzliche Gitterdehnung durch Eigenspannung in den oberen Atomlagen der Goldschicht senkrecht zur Oberfläche. Dies läßt sich durch eine Druckspannung innerhalb der Schicht erklären.

Aus diesem Grund wurden im Nachhinein Eigenspannungs- und Texturmessungen durchgeführt, die sowohl eine ausgeprägte Vorzugsorientierung entlang <111> zeigen, als auch auf ein nichttriviales Verhalten der Eigenspannung hinweisen.

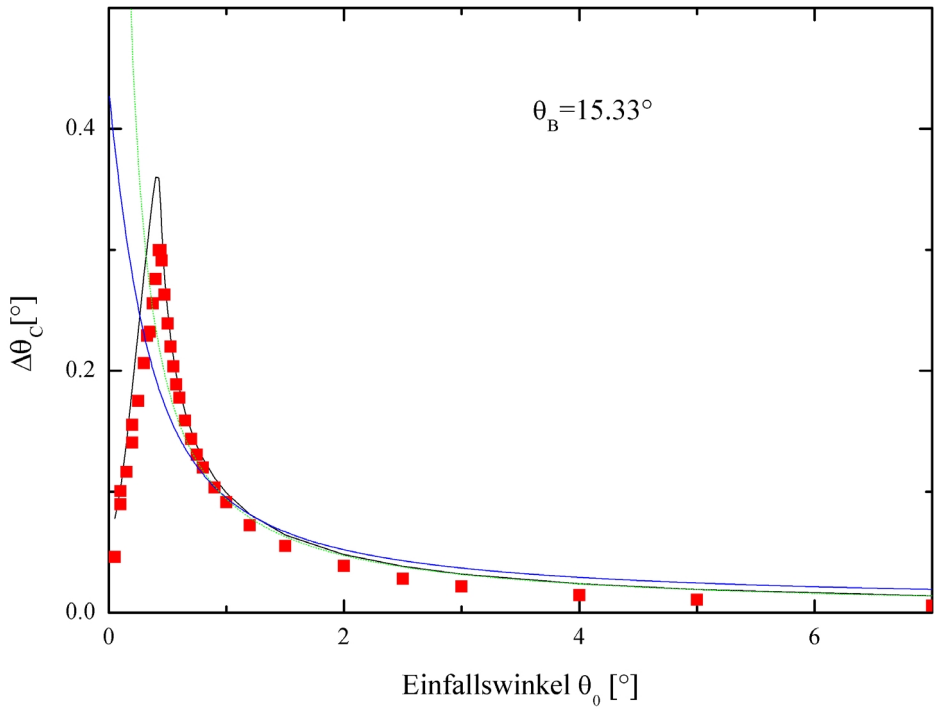


Abbildung 4.12: Vergleich der gemessenen Reflexverschiebungen mit den nach der konventionellen dynamischen Theorie, der Formel nach Rustichelli und der im Text dargestellten Gleichung berechneten Werten. Während die Kurve nach Rustichellis Formel ihr Maximum bei einem Einfallswinkel von 0° hat, divergiert die Kurve für die Näherung aus der konventionellen Theorie bei 0° Einfallswinkel. Die neue im Text dargestellte Beziehung gibt den Verlauf der Verschiebung am besten wieder.

In Bild 4.13 sind die aus den Reflexlagen berechneten Gitterkonstanten gegen $\sin^2\psi$ bei den Einfallswinkeln 2°, 4° und 6° aufgetragen. Die Gitterkonstante von massivem Gold ist 4.078 Å. Der große Unterschied in den Halbwertsbreiten in Bild 4.14 läßt den Schluß zu, daß die (111) orientierten Bereiche der Probe diesbezüglich ein anderes Verhalten als die nichtorientierten Bereiche der Probe zeigen.

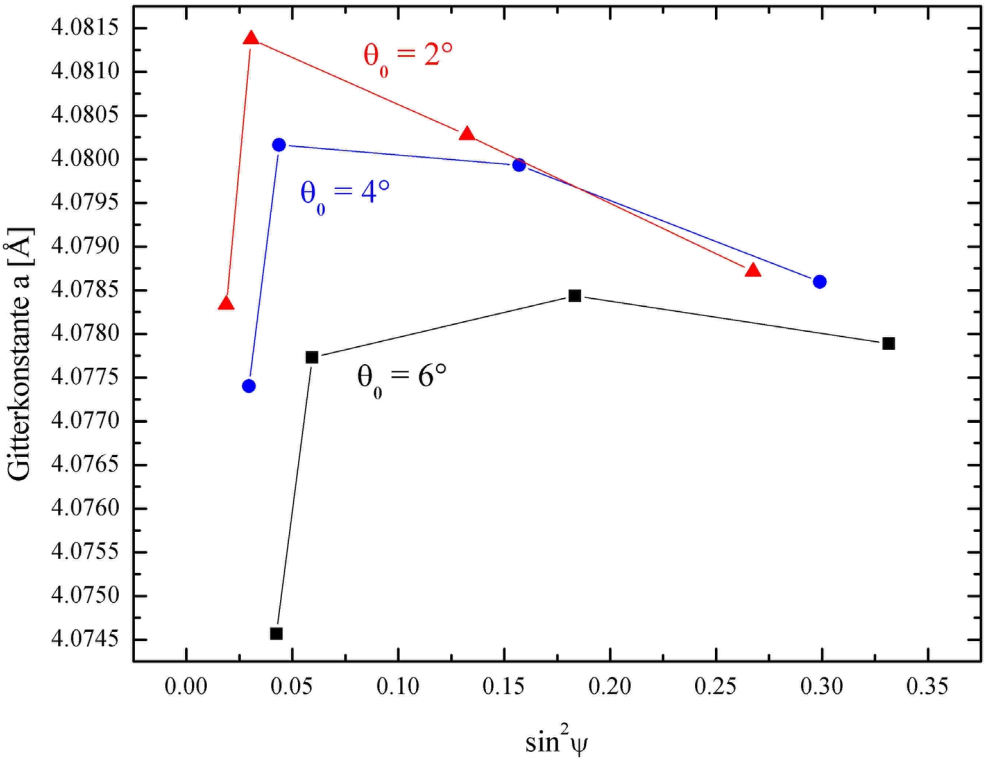


Abbildung 4.13: Gitterkonstante von Gold gegen $\sin^2 \psi$.

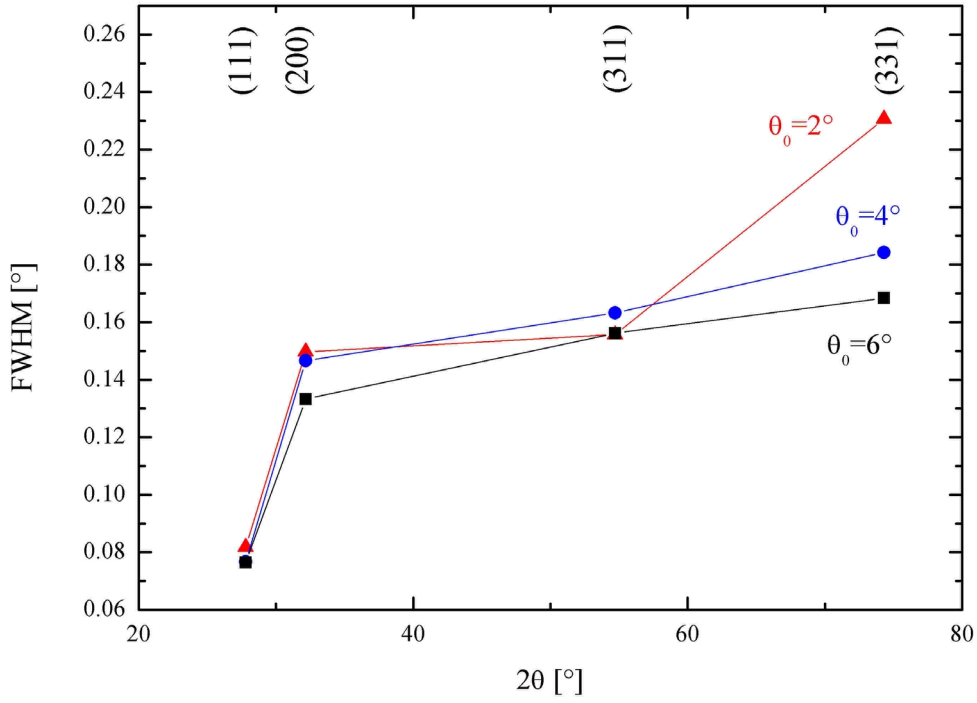


Abbildung 4.14: Die Halbwertsbreiten der Goldreflexe bei verschiedenen Einfallswinkeln.

5. Das Mischsystem $CuMoO_4$ / $CuWO_4$

Die Verbindungen im hier betrachteten System finden sowohl Interesse als Modellsubstanzen im Bereich des Magnetismus und der Hochtemperatur Supraleitung als auch in der Industrie als Katalysator. Die Koordination des Kupfers in seinen Oxiden und deren Einfluß auf die Supraleitung einerseits und andererseits der Zusammenhang zwischen Austausch-wechselwirkung und der Geometrie der Austauschpfade sind hierbei Gegenstand der Forschung. Hierfür ist eine genaue Kenntnis der strukturellen Eigenschaften notwendig.

In diesem Kapitel soll eine Methode zur Bestimmung der tatsächlichen stöchiometrischen Verteilung im Mischkristall $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$ mit $<x> = 0.15$ und $<x> = 0.25$, d.h. der wolframlastigen Seite der Mischreihe vorgestellt, und deren Zusammenhang mit den ausgebildeten Magnetstrukturen bei tiefen Temperaturen untersucht werden.
Auf der molybdänlastigen Seite der Mischreihe mit $<x> = 0.85$ und $<x> = 0.90$ wird weiterhin der Einfluß des durch die Wolframdotierung aufgeprägten inneren, chemischen „Drucks“ auf die druckabhängigen Phasenübergänge vorgestellt. Dabei kommen die in 3.1 und 3.2 dargestellten hochauflösenden Gerätekonfigurationen zum Einsatz.

5.1 Strukturelle Eigenschaften der Endglieder und Synthese

Alle bekannten Modifikationen im untersuchten System $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$ kristallisieren im triklinen System mit der Raumgruppe P-1. Die untersuchten Zusammensetzungen der Mischreihe bilden dabei die gleichen Phasen aus wie dessen Randglied $CuMoO_4$, weswegen zuerst dessen Struktur und Eigenschaften kurz dargestellt werden soll.
Eine sehr detaillierte Darstellung dieser Strukturen findet man in [34].

Von $CuMoO_4$ sind drei verschiedene Phasen bekannt:
Die Tieftemperaturphase γ-$CuMoO_4$, die bei Normalbedingungen stabile α-Phase und eine Hochdruckmodifikation, die CuMoO4-III genannt wird.

Synthese:

Die α-Phase des $CuMoO_4$ läßt sich unter Atmosphärendruck aus einer stöchiometrischen Einwaage von CuO und MoO_3 bei ca. 973 K im Platintiegel als Subsolidusreaktion herstellen. Entsprechend lassen sich die Mischreihenglieder $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$ aus unterschiedlichen Einwaagen von CuO, MoO_3 und WO_3 auf die gleiche Weise synthetisieren. Die Edukte werden dabei unter Aceton in einem Achatmörser gemischt und in einem Platintiegel unter Sauerstoffffluß mit einer Heizrate von 180 K/h auf 973 K geheizt, dort 72 h gehalten und anschließend mit 120 K/h auf Zimmertemperatur abgekühlt. Laborröntgenmessungen an den synthetisierten Pulverproben zeigen Phasenreinheit. Die Proben der Mischreihe $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$ mit <x> = 0.90 und <x> = 0.85 wurden von der Firma BASF zur Verfügung gestellt und über eine hydrothermale Synthese hergestellt.
Die γ-Phase des $CuMoO_4$ entsteht als Tieftemperatur-Modifikation beim Abkühlen unter 190 K. Dabei ist der Phasenübergang niemals vollständig, und ein Anteil von ca. 10 % α-Phase findet sich immer in der Probe [35].
Die Hochdruckmodifikation $CuMoO_4$-III entsteht im Temperaturbereich von 500 – 600 K und 1 GPa hydrostatischen Drucks. Sie kann bei Umgebungsbedingungen metastabil vorliegen, wenn sie unter Beibehaltung des Drucks auf Zimmertemperatur abgekühlt wird [36].

Struktur:

Die Struktur des γ-$CuMoO_4$ läßt sich aus einer triklin verzerrten NaCl Struktur mit 9 Formeleinheiten pro Elementarzelle ableiten. Von den 18 möglichen Kation- und Anion-Plätzen sind aber jeweils nur 4 durch Kationen und 8 durch Anionen besetzt. Die entstehenden Lücken gruppieren sich derart, daß sich 5 Kationenleerstellen um eine Anionenleerstelle zu einem Kubooktaeder formieren und eine Art Käfig bilden.

Die ebenfalls trikline α-Struktur erhält man daraus durch quasi displazives Ändern der Atomlagen und der Metrik. Sie weist sechs unterschiedliche Cu- und Mo-Polyeder mit sehr kompliziertem Verknüpfungsschema auf.
Die Hochdruckmodifiktion III entspricht einer triklin verzerrten Wolframit-Struktur, d.h. sie besteht aus einer hexagonal dichten Kugelpackung von Sauerstoffatomen, deren oktaedrische Lücken teilweise durch Kationen besetzt sind.
Alle Strukturen wurden mittels Röntgenbeugung an Pulverproben und Einkristallen bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichem Druck bestimmt [35].

Phasenübergänge des $CuMoO_4$

α-$CuMoO_4$ zeigt beim Abkühlen unter 190 K einen reversiblen Phasenübergang 1. Ordnung in die γ-Phase, der mit einer deutlichen Reduktion des Volumens verbunden ist. Thermoanalytische Experimente zeigen außerdem einen großen Hystereseeffekt im Phasenübergang und eine Rückumwandlungstemperatur von 270 K. Dieser Phasenübergang läßt sich durch Anlegen hydrostatischen Drucks zu höheren Temperaturen hin verschieben, so daß die γ-Phase bei Zimmertemperatur und 0.8 GPa stabil ist.
Der Phasenübergang $\alpha \leftrightarrow \gamma$ kann durch ein kontinuierliches Verschieben von Atompositionen und Ändern der Metrik nachvollzogen werden und deutet damit auf einen displaziven Übergang 2. Ordnung hin. Die durch DSC Messungen erhaltenen Umwandlungsenthalpien und die Tatsache, daß sich Bindungslängen so weit ändern, daß Bindungen aufgebrochen werden müssen, legt eine Klassifizierung als pseudorekonstruktiven Phasenübergang und damit Übergang 1. Ordnung näher.
Es ist nicht möglich eine vollständige Umwandlung in die γ-Phase zu erreichen, wohingegen eine Erhöhung der Temperatur zu einer vollständigen Rückumwandlung in die α-Phase führt.
Eine weitere Erhöhung von Druck und Temperatur führt in die Hochtemperaturphase $CuMoO_4$-III. Dieser Phasenübergang ist rekonstruktiv und erster Ordnung. $CuMoO_4$-III kann durch Abkühlen auf Zimmertemperatur bei angelegtem Druck auch unter Normalbedingungen stabilisiert werden.

Struktur von $CuWO_4$

$CuWO_4$ ist isomorph zu $CuMoO_4$-III, zeigt also ebenfalls eine triklin verzerrte Wolframit-Struktur, aber keine strukturellen Phasenübergänge.
Einen Überblick über die Metriken der aufgeführten Verbindungen zeigt Tabelle 5.1.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
$CuMoO_4$-III	4.7366(4)	5.8637(8)	4.8720(4)	91.03(1)	92.55(1)	80.98(1)
$CuWO_4$	4.7026(6)	5.8389(7)	4.8784(6)	91.677(9)	92.469(7)	82.805(10)

Tabelle 5.1: Metriken der Randglieder des Mischsystems $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$

Magnetische Eigenschaften von $CuWO_4$, $CuMoO_4$–III und $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$

Die zueinander isomorphen Verbindungen $CuWO_4$ und $CuMoO_4$-III ordnen beide antiferromagnetisch unterhalb von 15 K. Doch trotz der sehr ähnlichen Strukturparameter dieser beiden Verbindungen findet man abweichende magnetische Strukturen in der antiferromagnetischen Phase. So ist in $CuMoO_4$-III die magnetische Zelle in Richtung der c Achse k_c = (0,0,1/2) verdoppelt, während in $CuWO_4$ dies entlang der a Achse k_a = (1/2,0,0) geschieht [37].
Für das Mischsystem $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$ mit <x> = 0.25 ist eine weitere magnetische Phase mit gleichzeitig verdoppelter a und b Achse k = (1/2,1/2,0) vorhergesagt worden [38]. Diese lediglich auf theoretischen Betrachtungen beruhende Vorhersage konnte bisher allerdings weder widerlegt noch eindeutig nachgewiesen werden.
Neutronenbeugungsexperimente an Pulverproben bei tiefen Temperaturen zeigen für Proben der Stöchiometrie <x> = 0.25 und <x> = 0.35 lediglich Reflexe der beiden bereits bekannten magnetischen Phasen, die sich für die Probe mit <x> = 0.15 auf die Reflexe des $CuWO_4$ reduzieren (Bild 5.3) [39]. Anzeichen für eine weitere magnetische Phase ließen sich aus diesen Messungen nicht begründen. Vielmehr legen diese Experimente nahe, daß lediglich die beiden bereits bekannten Strukturen vorliegen, allerdings in unterschiedlichen Anteilen.

Oberhalb eines bestimmten Wolfram Gehalts wird dann die Magnetstruktur des $CuWO_4$ ausgebildet, während unterhalb dieses kritischen Werts $1\text{-}x_c$ die Struktur des $CuMoO_4$-III stabil ist.
Dieses Verhalten kann mit dem Vorliegen einer Verteilung von Stöchiometrien erklärt werden, die zumindest für die Zusammensetzungen $\langle x \rangle = 0.25$ und $\langle x \rangle = 0.35$ das Ausbilden von merklichen Phasenanteilen oberhalb und unterhalb des kritischen Werts x_c zuläßt. Anhand des Verlaufs der Verteilungsfunktion der Stöchiometrie sollten sich dann Indizien für eine gemischte oder eine neue, dritte magnetische Phase ableiten lassen. Die Bestimmung dieser Verteilungsfunktion kann über die Analyse der Reflexprofile von Beugungsexperimenten erfolgen. Aus diesem Grund wurden an zwei Gliedern der Mischreihe $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$ hochaufgelöste Pulverbeugungsexperimente mit Synchrotronstrahlung durchgeführt.

5.2 Bestimmung der stöchiometrischen Verteilungsfunktion von $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$ mit $\langle x \rangle = 0.15$ und $\langle x \rangle = 0.25$

Profilanalyse

Die Bestimmung der Verteilungsfunktion von Stöchiometrien birgt gewisse experimentelle Schwierigkeiten.
Spektroskopische Verfahren liefern zwar Informationen über die relativen Zusammensetzungen einer Probe, geben aber meist keine oder wenig Auskunft über Unterschiede in der strukturellen Umgebung des unmittelbar untersuchten Probenvolumens, sofern die Unterschiede nur gering sind. Das Meßsignal ist eine Integration über das ganze Probenvolumen und läßt Unterschiede zwischen einzelnen Kristalliten unberücksichtigt. Dadurch ist innerhalb der Meßgenauigkeit lediglich die mittlere Zusammensetzung, aber nicht die ausgebildete Kristallstruktur zugänglich.
Energiedispersive Röntgenspektroskopie Untersuchungen (EDX), wie sie mit Transmissions-Elektronen-Mikroskopen (TEM) durchgeführt werden können, liefern sehr detailliert Auskunft über das Probenvolumen bezüglich Zusammensetzung und Struktur, sind aber

ausgesprochen selektiv bezüglich des untersuchten Volumens, so daß die getroffenen Aussagen lediglich für den zufällig untersuchten Kristalliten zutreffen und eine Extrapolation auf ein größeres Probenvolumen nur bedingt zulassen.

Gemäß der Vegardschen Regel besteht in Mischreihen von Ionenkristallen zumindest in kleinen Bereichen ein linearer Zusammenhang zwischen Stöchiometrie und Metrik. So läßt sich ein direkter Zusammenhang zwischen beiden herstellen. Für den Fall gleichzeitigen Vorliegens verschiedener, eng benachbarter Stöchiometrien führt eine Variation in der Metrik zu einer Anomalie in den Reflexen, das heißt einer mehr oder weniger symmetrischen Verbreiterung der Profile. Um diese Effekte studieren zu können, muß das Auflösungsvermögen des Experiments entsprechend hoch sein. Röntgen- oder Neutronenstrahlung stellen im Hinblick auf das untersuchte Volumen gemäß ihrer Eindringtiefen eine integrale Meßsonde dar. Ihrem physikalisch und technisch bedingten Auflösungsvermögen entsprechend sind darauf beruhende Meßverfahren durchaus in der Lage, die den Interferenzen zugrunde liegenden Strukturen zu unterscheiden, das heißt voneinander abweichende Metriken in Kristalliten zu bestimmen. Die Neutronenbeugung scheidet für den vorliegenden Fall wegen ihrer geringeren Auflösung aus.

Wie in Kapitel 3.1 erwähnt ist die Auflösung von Pulverbeugungsexperimenten mit Synchrotronstrahlung sehr gut. Aus diesem Grund wurden an entsprechenden Proben hochaufgelöste Diffraktogramme gemessen, die im folgenden besprochen werden.

Die Messungen wurden in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Primärseitig kam der Zylinderspiegel zusammen mit dem Ge (111) Doppelmonochromator zum Einsatz, sekundärseitig wurde der Szintillationseinzelzähler mit Ge (111) Analysator bei einer Wellenlänge von 1.12436 Å verwendet. Die Datensammlung erfolgte im Winkelbereich zwischen 10° und 48.5° mit einer Auflösung von 0.004°.

Stöchiometrie und magnetisches Verhalten in $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$ mit $<x> = 0.25$ und $<x> = 0.35$

Im System $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$ unterscheiden sich die Ionenradien von W^{6+} mit 60 pm leicht von denen von Mo^{6+} mit 59 pm. Gemäß der Vegardschen Regel ist mit dem Einbau von Wolfram an Stelle des Molybdäns eine Aufweitung des Gitters verbunden, die mit zunehmendem Wolfram Gehalt steigt. Umgekehrt läßt sich aus der gemessenen Metrik auf den W/Mo Gehalt in einem Kristalliten schließen. Die Integration über ein Ensemble aus Kristalliten führt dann

zu einer typischen Verbreiterung von Reflexprofilen, falls Kristallite mit unterschiedlichen W/Mo Gehalten gleichzeitig vorliegen. Zur Bestimmung dieser Reflexverbreiterungen wurden am hochauflösenden Pulvermeßplatz B2 am HASYLAB in Hamburg Diffraktogramme über einen großen Winkelbereich an Proben der Zusammensetzung <x> = 0.15 und <x> = 0.25 aufgenommen und mittels Rietveldverfeinerung ausgewertet. Wie Tabelle 5.1 zeigt, variieren neben den Gitterkonstanten insbesondere die Winkel α und γ bezüglich der beiden Endglieder der Mischreihe.

Um die instrumentellen und strukturellen Parameter in diesem System zu bestimmen, wurde als Referenz ebenfalls eine hochauflösende Messung an $CuWO_4$, das heißt an einer Probe mit x = 0, durchgeführt. Die dadurch bestimmten Profilparameter, d.h. die tatsächliche Auflösungsfunktion des Diffraktometers, werden dann für die weitere Rietveldverfeinerung konstant gehalten.

Gemäß der Vegardschen Regel wurde anschließend für 11 x-Werte zwischen 0 und 0.5 in Schritten von 0.05 für 11 Datensätze der Einfluß eines steigenden Wolfram Gehalts auf die Metrik und über die W/Mo Besetzungszahlen auf die Intensitäten der Reflexe festgelegt und wiederum für den weiteren Verlauf der Verfeinerung konstant gehalten. Für beide Stöchiometrien <x> = 0.15 und <x> = 0.25 kann dann bei der Rietveldverfeinerung durch die Anpassung der Skalierungsfaktoren der jeweils 11 Phasen deren Anteil am gesamten Probenvolumen bestimmt werden. An ausgewählten Kristalliten konstanter Zusammensetzung läßt sich die Linearität zwischen Stöchiometrie und interpolierter Metrik mittels Einkristallröntgenbeugung verifizieren.

Bild 5.1 zeigt als Ausschnittvergrößerung typische Bereiche aus den Diffraktogrammen, die sehr deutlich den Einfluß des unterschiedlichen W/Mo Gehalts auf die Profile darstellen. Ebenfalls zu sehen sind Reflexe, die durch eine Änderung in den Besetzungszahlen nur wenig beeinflußt werden und die Konsistenz des angewandten Verfahrens beweisen.

Bild 5.2 zeigt den Verlauf der Skalierungsfaktoren der 11 angepaßten Phasen in Abhängigkeit von x, der direkt mit der Verteilung der Stöchiometrien korreliert ist. Die Kurven für beide Proben unterscheiden sich deutlich. Während für die Probe mit <x> = 0.15 das Maximum der Verteilung bei ca. x = 0.1 liegt und zu größeren Werten rasch abfällt, sind die berechneten Werte der Probe <x> = 0.25 sehr breit um den erwarteten Schwerpunkt verteilt und lassen merkliche Phasenanteile sowohl oberhalb als auch unterhalb einer angenommenen kritischen Zusammensetzung zu.

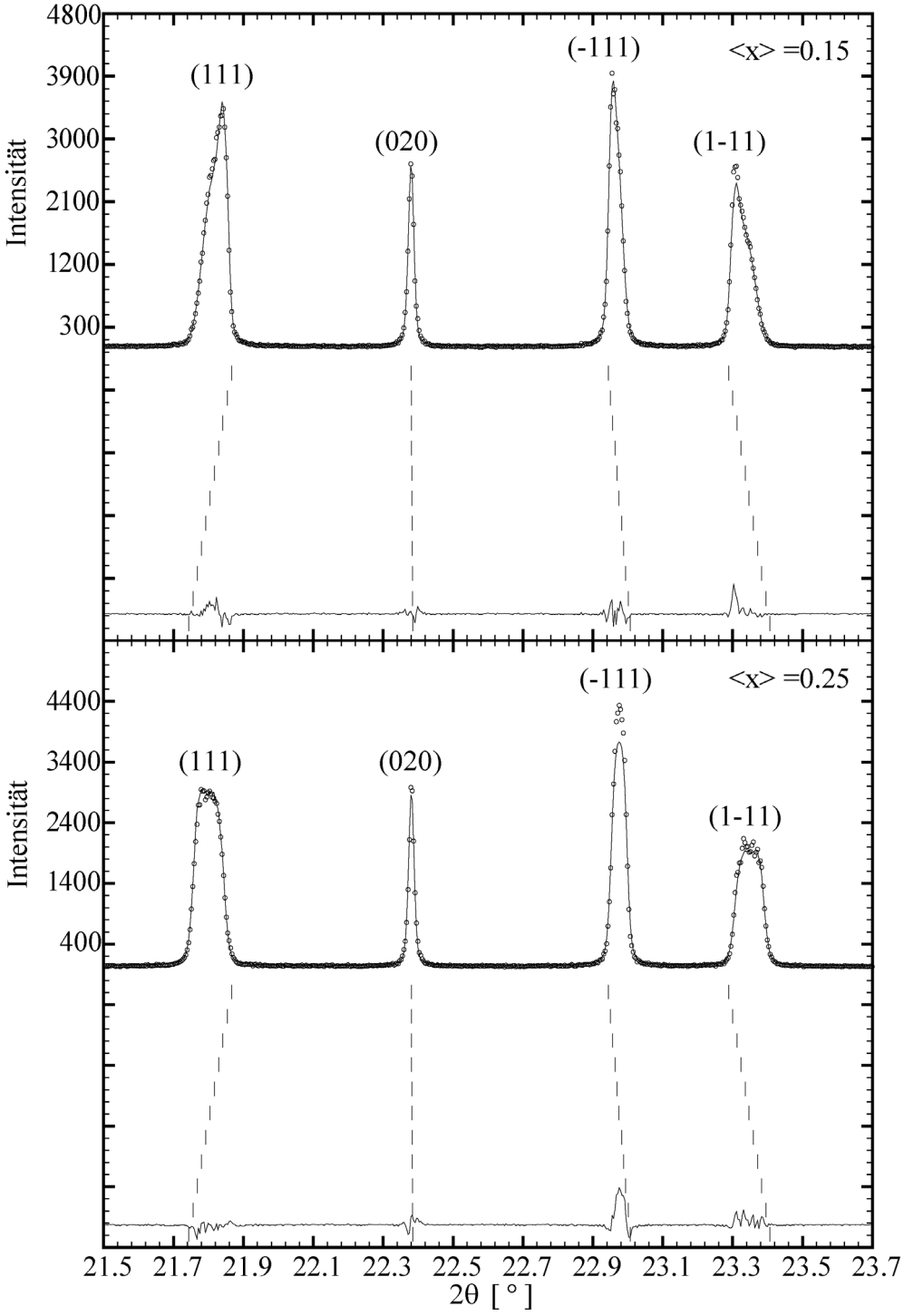


Abbildung 5.1: Ausschnitt aus den Diffraktogrammen der Zusammensetzungen $Cu(W_{1-0.15}Mo_{0.15})O_4$ und $Cu(W_{1-0.25}Mo_{0.25})O_4$. Neben dem gemessenen und berechneten Diffraktogramm sind auch die Reflexmarker der 11 angepaßten Phasen und die Differenzkurve zu sehen. Der (020) Reflex wird von der Änderung der Metrik nur minimal beeinflußt und hat eine ähnliche Halbwertsbreite, wie die Reflexe in der Referenzmessung am $CuWO_4$. Die Wellenlänge betrug $\lambda = 1.12436$ Å

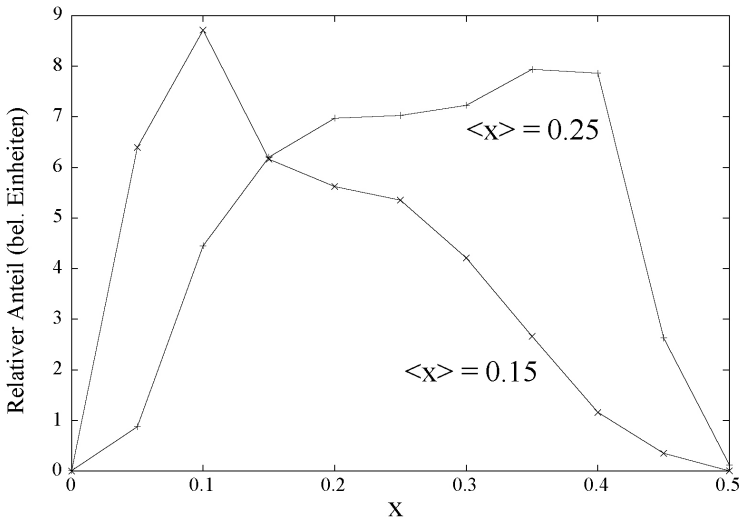


Abbildung 5.2: Verteilung der Stöchiometrien im Bereich x = 0 bis x = 0.5. Sie ergeben sich aus den Skalierungsfaktoren der 11 angepaßten Phasen. Der Verlauf der Verteilung spiegelt sich teilweise direkt in der Profilform der Reflexe wider.

Bild 5.3 zeigt einen Ausschnitt aus den Tieftemperatur Neutronendiffraktogrammen im interessanten Winkelbereich. Deutlich zu sehen ist das Anwachsen des magnetischen Reflexes der $CuMoO_4$-III Struktur mit steigendem Molybdän Gehalt bei gleichzeitigem Rückgang der Intensität des magnetischen Reflexes der $CuWO_4$-Struktur [39].

Für die Probe mit <x> = 0.15 ergibt die Röntgenmessung zwar Phasenanteile oberhalb des von Koo [38] postulierten Wertes von <x> = 0.25, diese sind wohl aber zu gering, als daß sie in den Neutronenmessungen zu einer deutlichen Ausprägung des zugehörigen magnetischen Reflexes führen.

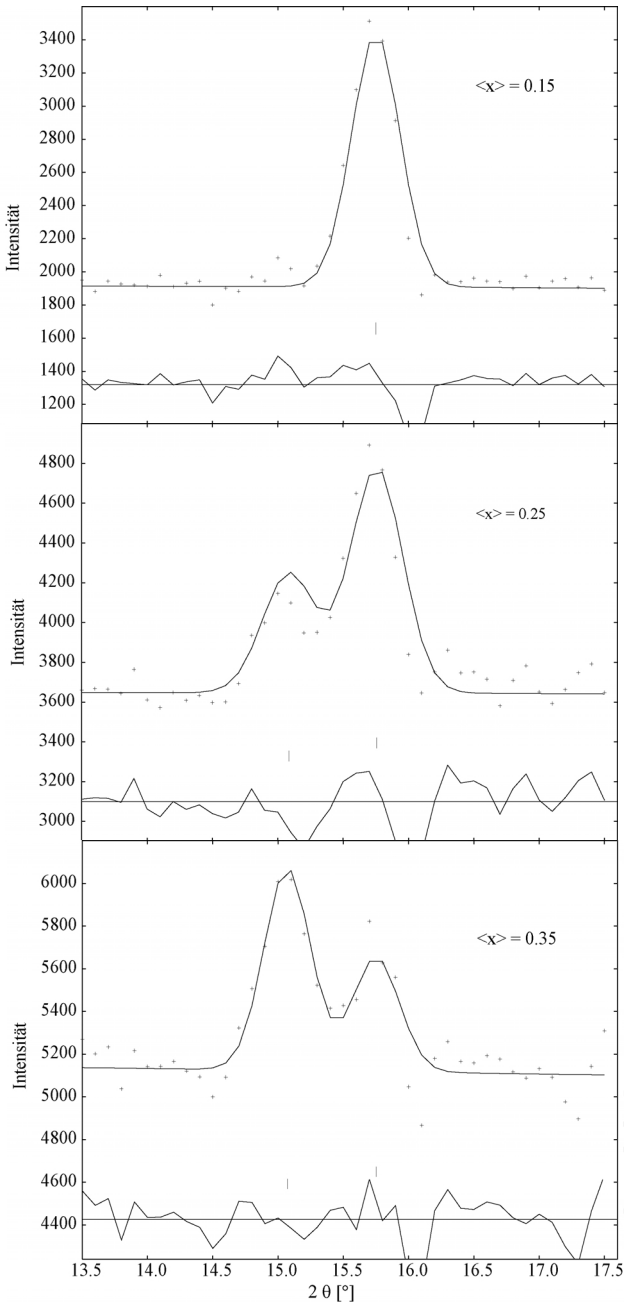


Abbildung 5.3: Tieftemperatur-Neutronendiffraktogramm (T = 15 K) der Zusammensetzungen $Cu(W_{1-0.15}Mo_{0.15})O_4$, $Cu(W_{1-0.25}Mo_{0.25})O_4$ und $Cu(W_{1-0.35}Mo_{0.35})O_4$. In der Messung mit <x> = 0.15 ist nur der magnetische Reflex der $CuWO_4$-Struktur zu sehen.

Sowohl Synchrotron- als auch Neutronenmessungen sind konsistent mit der Annahme eines gleichzeitigen Vorliegens magnetischer Phasen der Struktur $CuMoO_4$-III und des $CuWO_4$ im

Mischsystem $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$ mit <x> = 0.25 und den benachbarten Stöchiometrien <x> = 0.15 und <x> = 0.35. Allerdings kann die Ausbildung einer neuen magnetischen Phase mit einer in Richtung der a- und c-Achse verdoppelten Zelle in einem sehr schmalen Existenzbereich um <x> = 0.25 nicht völlig ausgeschlossen werden. Die Herstellung einer Probe mit sehr schmaler Verteilungsfunktion, könnte, falls deren Synthese gelingt, hierüber weiteren Aufschluß geben.

5.3 Bestimmung der Existenzbereiche im Mehrphasensystem $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$ mit <x> = 0.85 und <x> = 0.90

Wie in Kapitel 5.1 bereits erwähnt, läßt sich der Existenzbereich des γ-$CuMoO_4$ durch Anlegen hydrostatischen Drucks zu höheren Temperaturen hin verschieben. Eine weitere Möglichkeit diese Phase bei Zimmertemperatur zu stabilisieren, besteht im Einbringen eines inneren oder chemischen Drucks durch Substitution geringer Mengen Molybdäns durch das etwas größere Wolfram [34].

Für zwei Proben mit <x> = 0.90 und <x> = 0.85 wurden die Existenzbereiche der einzelnen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

Die Proben wurden hierfür in 0.3 mm Quarz-Kapillaren eingefüllt und in einem Ofen der Firma STOE von Zimmertemperatur bis zur Schmelze in diskreten Temperaturschritten geheizt, anschließend wieder bis 370 K abgekühlt und bei jedem Temperaturschritt die Phasenanteile mit Röntgenbeugung gemessen. Da zu erwarten war, daß zumindest teilweise mehrere Phasen gleichzeitig vorliegen, sollten für die einzelnen Temperaturen Diffraktogramme für Rietveldverfeinerung über einen weiten Winkelbereich gemessen werden, anstatt nur einzelne Reflexgruppen zu verfolgen. Messungen mit Einzelzähler als Detektor scheiden aus Zeitgründen aus. Aus diesem Grund wurden die Messungen mit dem in Kapitel 3.2 beschriebenen ortsauflösenden Bildplattendetektor OBI durchgeführt. Auflösung, Winkelbereich und erwartete Meßzeit pro Temperatur sind dabei dem gestellten Meßproblem angemessen. Die Rietveldverfeinerungen wurden mit dem Programmpaket FULLPROF durchgeführt.

Wie auch im reinen $CuMoO_4$ bei tiefen Temperaturen zu sehen ist, liegen im Mischsystem $Cu(W_{1-x}Mo_x)O_4$ mit <x> = 0.85 und <x> = 0.90 die γ-Phase mit der α-Phase gleichzeitig vor.

Allerdings ist nun die γ-Phase schon bei Zimmertemperatur zu finden. Bei der Probe mit <x> = 0.90 wurden die Phasenanteile und die Metrik von Zimmertemperatur beginnend über 320 K und 350 K in 10 K Schritten bis 460 K und danach in 60 K Schritten bis zur Schmelze hin verfolgt.

Kurz oberhalb der Zimmertemperatur beginnt die Umwandlung des γ-$CuMoO_4$ in α-$CuMoO_4$ und ist bei ca. 430 K vollständig abgeschlossen. Ebenfalls schon bei Zimmertemperatur ist das $CuMoO_4$-III zu finden. Dessen Phasenanteil bleibt zunächst konstant bei ca. 10 Gew% und verringert sich ab 870 K, so daß oberhalb von 970 K bis zur Zersetzung der Probe bei ca. 1170 K nur noch die α-Phase zu sehen ist. Bild 5.4 zeigt die Anteile der drei Phasen des $Cu(W_{1-0.90}Mo_{0.90})O_4$.

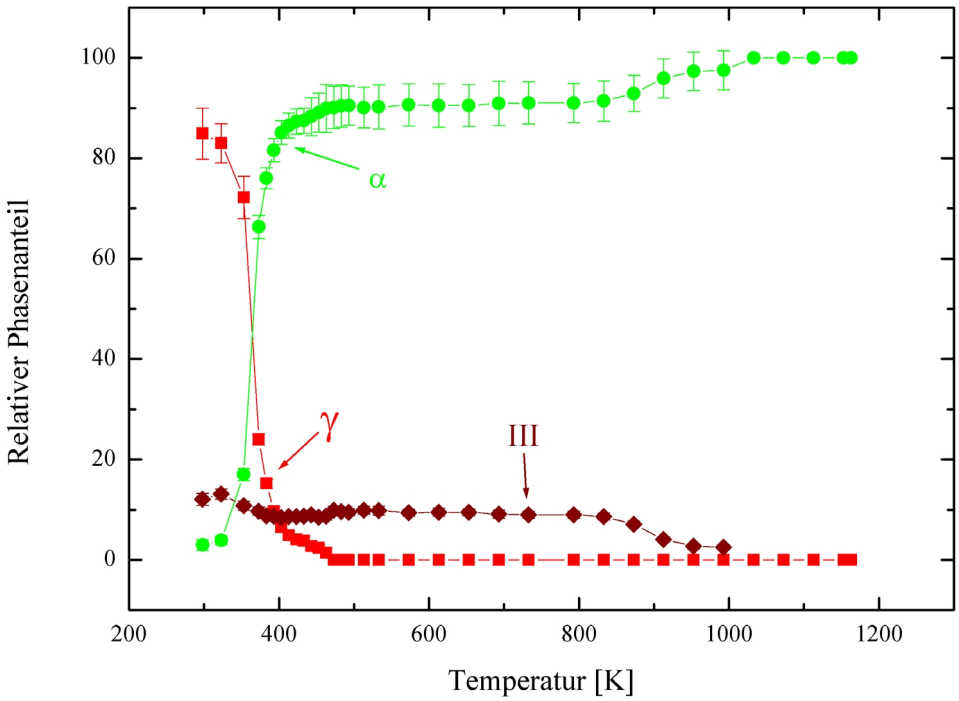


Abbildung 5.4: Relative Phasenanteile der α-$CuMoO_4$-, γ-$CuMoO_4$- und $CuMoO_4$-III-Strukturen in $Cu(W_{1-0.90}Mo_{0.90})O_4$.

In $Cu(W_{1-0.85}Mo_{0.85})O_4$ finden sich bei Zimmertemperatur nur die beiden Phasen α-$CuMoO_4$ und γ-$CuMoO_4$. Ab 370 K verschwindet die γ-Phase, so daß bei 570 K ausschließlich α-$CuMoO_4$ vorliegt. Die Breite des Phasenübergangs ist mit ca. 200 K doppelt so breit wie bei $Cu(W_{1-0.90}Mo_{0.90})O_4$.

Der Existenzbereich von γ-$CuMoO_4$ ist bei dieser Probe um ca. 100 K zu höheren Temperaturen verschoben. Außerdem wird die Ausbildung der $CuMoO_4$-III Phase unterdrückt.

Dies läßt sich über den Wolfram-Anteil erklären. Er bevorzugt einerseits die Ausbildung des γ-$CuMoO_4$ und bewirkt durch einen größeren aufgeprägten inneren Druck eine Verschiebung des Existenzbereiches dieser Phase zu höheren Temperaturen.

Die Tatsache, daß trotz des höheren Wolfram-Gehalts auch bei höheren Temperaturen nicht die Hochdruckphase $CuMoO_4$-III ausgebildet wird, läßt darauf schließen, daß der durch die größeren Wolframatome aufgeprägte Druck nicht direkt mit einem hydrostatischen Druck vergleichbar ist, sondern eine Umwandlung von γ nach α. erfolgt. Dem p-T-Diagramm von $CuMoO_4$ folgend sollte nämlich γ-$CuMoO_4$ nach $CuMoO_4$-III umwandeln. Messungen an einer bei 523 K getemperten und anschließend wieder abgekühlten Probe zeigen, daß der Phasenübergang α ↔ γ reversibel ist.

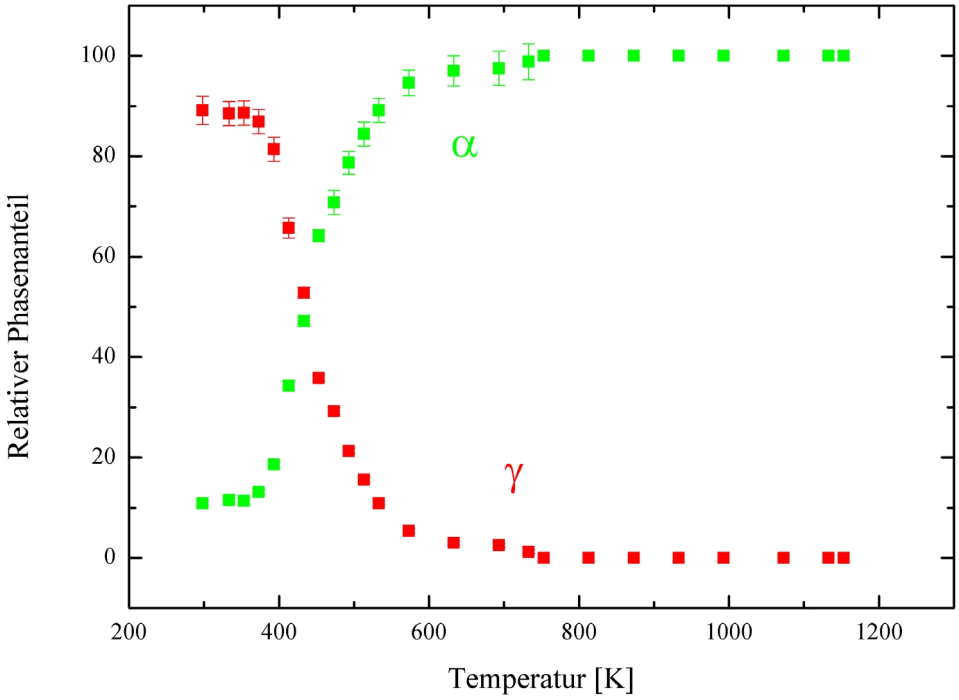


Abbildung 5.5: Relative Phasenanteile der α-$CuMoO_4$ und γ-$CuMoO_4$ Srukturen in $Cu(W_{1-0.85}Mo_{0.85})O_4$.

Die Bilder 5.6 bis 5.9 zeigen die aus den Daten ermittelten Metriken der α-$CuMoO_4$ und $CuMoO_4$-III der Verbindung $Cu(W_{1-0.90}Mo_{0.90})O_4$ und der α-$CuMoO_4$ und γ-$CuMoO_4$ von $Cu(W_{1-0.85}Mo_{0.85})O_4$. Die Gitterkonstanten und Winkel sind auf die Werte von 373 K

normiert, um die Unterschiede in den relativen Änderungen hervorzuheben. Für alle Bilder wurde der gleiche Temperaturbereich von 250 – 1200 K gewählt. Die relativen Änderungen in den Gitterkonstanten und Winkeln sind untereinander ebenfalls gleich skaliert.

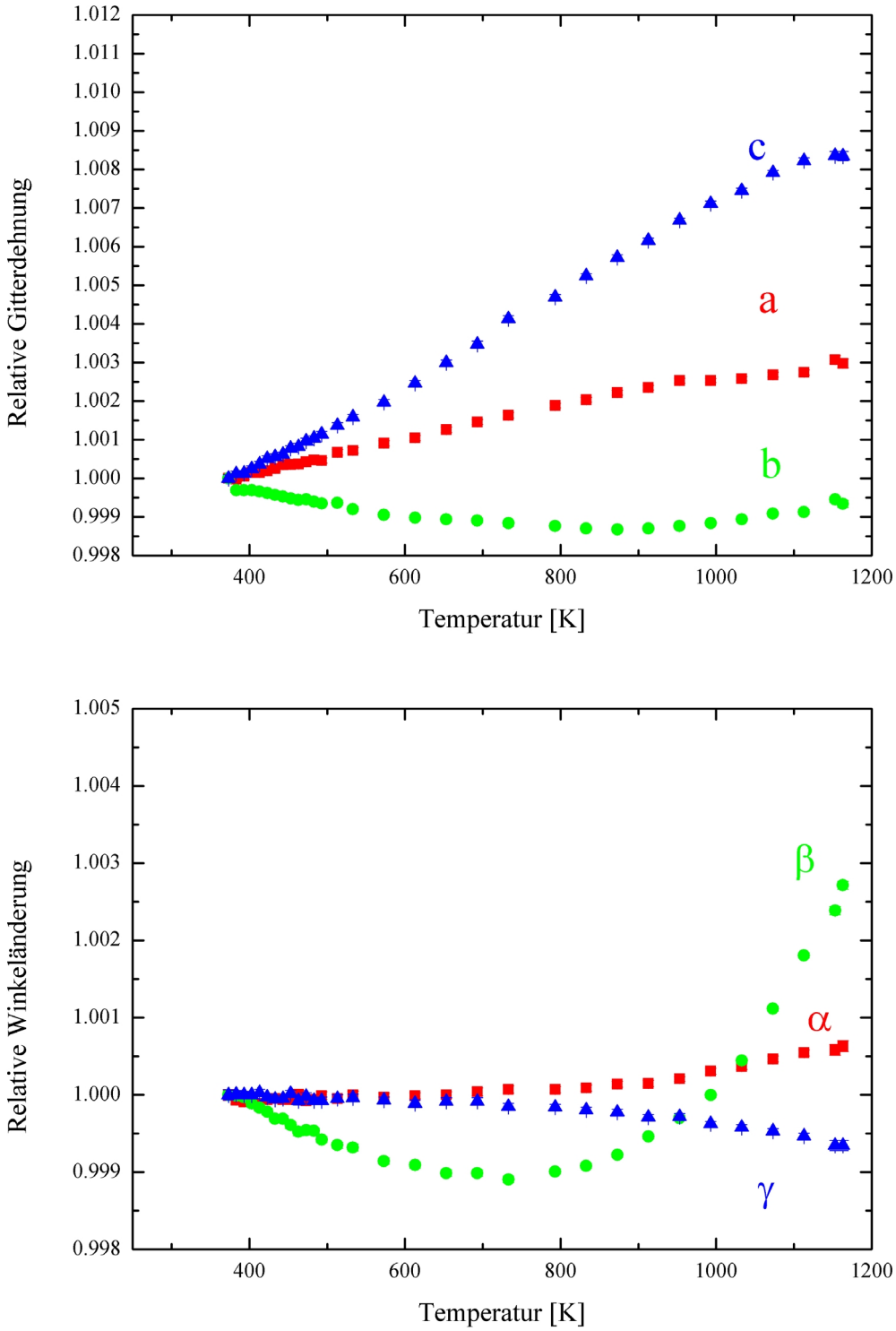


Abbildung 5.6: Relative Änderung der Gitterkonstanten (oben) und Winkel (unten) der α-$CuMoO_4$-Phase in $Cu(W_{1-0.90}Mo_{0.90})O_4$. Die Gitterkonstanten und Winkel sind zur besseren Vergleichbarkeit auf die Werte bei 373 K normiert.