



universität  
wien

# DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Reflektivitätsmessung des Diffusionskoeffizienten  
in Ni-Pt Multischichten

Verfasser:

Oleg Domanov

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag.rer.nat)

Wien, 2013

Studienkennzahl lt. Studienblatt: A 411

Studienrichtung lt. Studienblatt: Diplomstudium Physik

Betreuer: Ao. Univ.-Prof. Mag. Dr. Bogdan Sepiol



Für meinen Vater Nikolai.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
2.1	Diffusion . . . . .	3
2.1.1	Selbstdiffusion . . . . .	4
2.1.2	Die Arrheniusgleichung . . . . .	4
2.1.3	Die Legierung Nickel-Platin . . . . .	5
2.2	RöntgenReflektivität von Vielschichtsystemen . . . . .	7
2.2.1	Fresnellgleichungen im Röntgenbereich . . . . .	8
2.2.2	Kinematische Berechnung . . . . .	10
2.2.3	Reflektivität einer Schicht . . . . .	10
2.2.4	Methode von Parratt . . . . .	12
2.3	Die Simplex-Methode von Nelder Mead . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>19</b>
3.1	Probenherstellung und deren Charakterisierung . . . . .	19
3.2	Aufdampfverfahren . . . . .	21
3.3	Messvorgang und Probenausrichtung . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Numerische Methoden</b>	<b>27</b>
4.1	Numerische Lösung der Diffusionsgleichung . . . . .	27
4.1.1	Berechnung . . . . .	27
4.1.2	Die Form der Konzentrationsverteilung . . . . .	28
4.2	Matlab: eine kurze Einführung . . . . .	30
4.2.1	Parratt Programm . . . . .	30
<b>5</b>	<b>Auswertung</b>	<b>33</b>
5.1	Kinematische Methode . . . . .	33
5.2	Methode mit Ausgleichsrechnung . . . . .	36
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>41</b>
6.1	600°C Probe . . . . .	42

6.2	615°C Probe . . . . .	43
6.3	625°C Probe . . . . .	45
6.4	632°C Probe . . . . .	46
6.5	640°C Probe . . . . .	48
6.6	Arrheniusverhalten von Ni <sub>90</sub> Pt <sub>10</sub> . . . . .	49
<b>7</b>	<b>Conclusio</b>	<b>51</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>55</b>
A.1	Diffusion . . . . .	55
A.2	Parratt . . . . .	56
A.3	Evo-Fit . . . . .	57
A.4	min_serial_diff . . . . .	60
A.5	par_kin2012_diffusion_extended_beams . . . . .	61
A.6	Auswertskript . . . . .	63
A.7	Einlesfunktion einles_funk.m . . . . .	64
A.8	.gfrm-Format einlesen: read_gfrm.m . . . . .	65
A.9	Auswertfunktion ausw_funk.m . . . . .	66
A.10	Simulierte Reflektivitätskurve . . . . .	67

# Zusammenfassung

Die klassischen Methoden, um die Diffusionseigenschaften von Materialien zu untersuchen, etwa das Tracerverfahren, sind nicht in der Lage, Informationen über langsame Diffusionsprozesse ( $D < 10^{-21}m^2s^{-1}$ ) auf Längenskalen im Nanometerbereich ( $10^{-9}m$ ) zu erheben. Vor allem mit der zunehmenden Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen werden diffusive Materialeigenschaften in diesem Bereich immer wichtiger.

In dieser Arbeit wird eine Probe bestehend aus 10 Doppelschichten von je [4nm Ni, 2nm Ni<sub>90</sub>Pt<sub>10</sub>] auf ihre Diffusionseigenschaften in einem Temperaturbereich von 600°C bis 640°C mittels ihres Reflektivitätsverhaltens mit Röntgenstrahlen an einem Laborgerät untersucht. Es werden die kinematische und die dynamische Methode der Datenauswertung verglichen und nach aktuellem Wissensstand wird die dynamische Auswertung erstmalig durchgeführt. Um die an der GISAXS-Anlage (grazing-incidence small-angle scattering) empirisch erhobenen Daten auszuwerten wird ein auf dem evolutionärem Prinzip basierendes Computerprogramm in Matlab entwickelt und in Verbindung mit der rekursiven Methode von Parrat [24] zur dynamischen Berechnung von Reflektivitätskurven für Vielschichtsysteme verwendet.

Die Aktivierungsenergie in dem untersuchten Ni<sub>90</sub>Pt<sub>10</sub> Vielschichtfilm ergibt sich zu  $Q = (262 \pm 19)kJ mol^{-1} = (2.7 \pm 0.2)eV$  und die mittleren Diffusionskoeffizienten liegen im Bereich von  $10^{-22}m^2s^{-1}$ .

# Abstract

The classical approaches like the radio-tracer method of investigating diffusion can not be used to observe slow diffusion in the range of  $D < 10^{-21}m^2s^{-1}$  on the Nanometer ( $10^{-9}m$ ) scale. Considering the advancing miniaturization of electronics, it is becoming increasingly important to be able to investigate slow diffusion processes.

In this thesis the reflectivity of a thin film  $Ni_{90}Pt_{10}$  sample consisting of 10 [4nm Ni, 2nm  $Ni_{90}Pt_{10}$ ] double layers is examined in a laboratory (not at a synchrotron facility) with GISAXS (grazing-incidence small-angle scattering) at temperatures of 600°C to 640°C. A comparison is made between the kinematical and the dynamical method of evaluating reflectivity data. The data is then evaluated using a evolution based program, that is developed in Matlab. For the first time, to our knowledge, reflectivity data of the sample is evaluated using the dynamical recursive method of Parrat [24] as oppose to the kinematical approximation.

The activation energy of the multilayered  $Ni_{90}Pt_{10}$  sample is calculated as  $Q = (262 \pm 19)kJ mol^{-1} = (2.7 \pm 0.2)eV$  and the diffusion coefficients are in the range of  $10^{-22}m^2s^{-1}$ .

---

# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

Ganz allgemein sind Diffusionsprozesse in den Produktionsprozessen von Speichermedien und integrierten Schaltkreisen von grosser Bedeutung: Die angestrebten Strukturen und Materialverteilungen dürfen nicht bereits bei der Herstellung zu sehr ineinander diffundieren. Vor allem mit der Miniaturisierung werden auch Diffusionsraten unter  $10^{-21} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  immer wichtiger, da die Miniaturisierung immer weiter in den Bereich der Größenordnung  $10^{-9} \text{ m}$  vordringt.

Untersuchungen solch langsamer Transportprozesse können nicht in einem vernünftigen Zeitrahmen mit Tracer- oder Elektronenstrahlmikroanalyse-Verfahren durchgeführt werden. Die GISAXS-Methode (grazing incidence small angle x-ray scattering) erlaubt es das Reflektivitätsverhalten von Multischichtsystemen zu untersuchen und ermöglicht damit auch Diffusionsprozesse auf kleinsten Längenskalen zu betrachten, ohne dabei die Probe zu verändern oder zu zerstören.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, Diffusion in  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$  Multischichtsystemen nicht an einem Synchrotron, sondern im Labor mit geringem Fehler zu messen. Ein wichtiger Aspekt ist die Ausgleichsrechnung, mit der die Messdaten aus Reflektivitätsmessungen mit dem zu Grunde liegenden theoretischen Modell verglichen werden, um so auf die Materialverteilung in der Probe schließen zu können. Nach aktuellem Wissensstand ist das der erste Versuch, Reflektivitätsdaten dynamisch auszuwerten. Die Herausforderung dabei sind die zahlreichen Variablen, die in die Ausgleichsrechnung einfließen sollen: Schichtdicken, Konzentrationen in den einzelnen Schichten, Rauheit und andere.



---

# Kapitel 2

## Theorie

In diesem Kapitel liegt das Augenmerk auf dem Prozess der Diffusion, aber auch auf der Interferenz von Röntgenphotonen mit Mehrschichtsystemen. Es werden die Kinematische und die Methode von Parratt verglichen, um zu erläutern, welche Berechnungsmethode für die Reflektivität von Mehrschichtsystemen für diese Untersuchung am besten geeignet ist. Am Ende wird auch das Simplex-Verfahren von Nelder Mead erklärt, welches sich hervorragend eignet, um die Minima einer Funktion zu suchen, ohne dabei auf Ableitungen zurückzugreifen.

### 2.1 Diffusion

Die erste Beschreibung dieses Phänomens lieferte Brown [7] im Jahre 1828 - er bemerkte bei der Untersuchung von Pflanzensamen in Wasser, dass diese eine ungerichtete und zufällige Bewegung vollzogen. Nur ein paar Jahre zuvor hatte Joseph Fourier [12] seine analytische Theorie der Wärme veröffentlicht, in der er den Wärmefluss in Festkörpern beschrieb. Ohne es zu ahnen, hatte Fourier damit den theoretischen Rahmen für die Diffusionstheorie von A. Fick erschaffen. Fick erkannte, dass Wärmeleitung und Diffusion die Manifestation des gleichen Phänomens waren - in beiden Fällen gibt es einen Fluss, der durch einen Gradienten bedingt wird [29, S.11-23]. Bei der Wärmeleitung kommt es zu einem Fluss von Quasiteilchen (Phononen), bedingt durch einen Temperaturgradienten. Spricht man von Diffusion in Festkörpern, so meint man damit die Migration von Atomen im Material. Aus dem Blickwinkel der Thermodynamik handelt es sich dabei um einen irreversiblen Prozess. [25, S.1]

#### Chemische Diffusion

Der Begriff chemische Diffusion bezeichnet den Diffusionsprozess, bei dem sich zwei oder mehr verschiedene Atomsorten vermischen. Dabei sind abstoßende und

anziehende Kräfte (die chemischen Potentiale) der verschiedenen Atomsorten besonders wichtig und damit wird der Diffusionskoeffizient abhängig vom lokalen Konzentrationsgradienten.

Ist  $c(x, t)$  die Konzentration von Material A im Material B, so ist die Flussdichte  $J$ :

$$\boxed{J = -D \frac{\partial c(x)}{\partial x}} \quad \text{Erstes Fick'sches Gesetz} \quad (2.1.1)$$

Dabei ist  $x$  die Ortskoordinate,  $D$  die Diffusionskonstante und  $c(x)$  ist die ortsabhängige Konzentration. Soll die Konzentration nun eine Funktion von Ort und Zeit sein, so setzt man die Gleichung 2.1.1 in die Kontinuitätsgleichung  $\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t}$  ein:

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right)} \quad \text{Zweites Fick'sches Gesetz} \quad (2.1.2)$$

Unter der Annahme, dass  $D$  keine Konstante ist und von der Konzentration  $c$  abhängt, kann Gleichung 2.1.2 nur numerisch gelöst werden. [25, s.3]

### 2.1.1 Selbstdiffusion

Betrachtet man ein reines Element, so kann es keine Konzentrationsunterschiede im Inneren geben, Diffusion findet dennoch statt. Man kann sie mit anderen Methoden nachweisen, z.B. indem man ein radioaktives Isotop des Elementes einbringt (Tracerverfahren).

### 2.1.2 Die Arrheniusgleichung

Die Arrheniusgleichung wurde von Svante Arrhenius aufgestellt, um den Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur zu beschreiben [3]. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten folgt der gleichen Gesetzmäßigkeit:

$$\boxed{D = D_f e^{-Q/kT}} \quad (2.1.3)$$

Kennt man den Sprungfrequenzfaktor  $D_f$  und die Aktivierungsenergie  $Q$ , so kann man die Diffusionskonstante  $D$  für beliebige<sup>1</sup> Temperaturen ableiten [21].

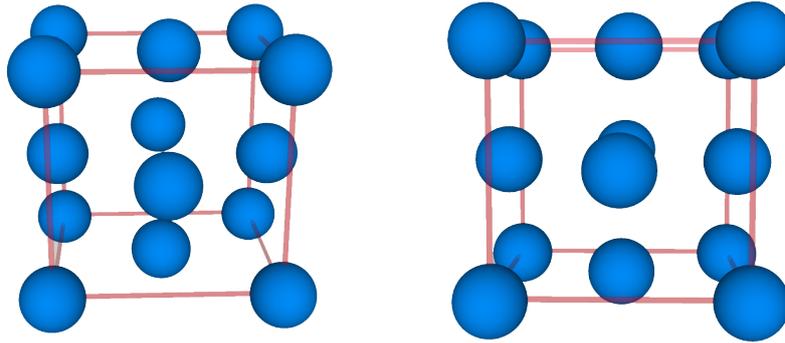


Abbildung 2.1.1: Kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur - wird als FCC bezeichnet (face centered cubic).

### 2.1.3 Die Legierung Nickel-Platin

Im betrachteten Bereich (Abb. 2.1.2) befindet sich die Legierung in derselben Phase<sup>2</sup>) für die gewählten Auslagerungstemperaturen von 600°C bis 640°C. Die Atome ordnen sich in einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur an (siehe Abb. 2.1.1), wobei aber die Wahrscheinlichkeit höher ist, ein Ni-Atom als nächsten Nachbarn von einem Pt-Atom vorzufinden als ein weiteres Pt-Atom. Die Gitterplätze sind trotzdem etwa gleich mit Ni- und Pt-Atomen besetzt.

Für spätere Überlegungen muss angemerkt werden, dass bei der FCC-Struktur 4 Atome in einer Einheitszelle sind. Bei Raumtemperatur existiert auch eine Phase mit einer  $L_{1_2}$ -Struktur zwischen (Ni,Pt) und  $Ni_3Pt$ . Diese Phase kann nur nach langer Wärmebehandlung gebildet werden [9].

---

<sup>1</sup>Solange die Temperatur weit weg ist von einer Phasen- bzw. Strukturumwandlung.

<sup>2</sup>Es handelt sich nicht um eine  $L_{1_0}$  Struktur, dazu müsste das Atomverhältnis etwa 1:1 sein.

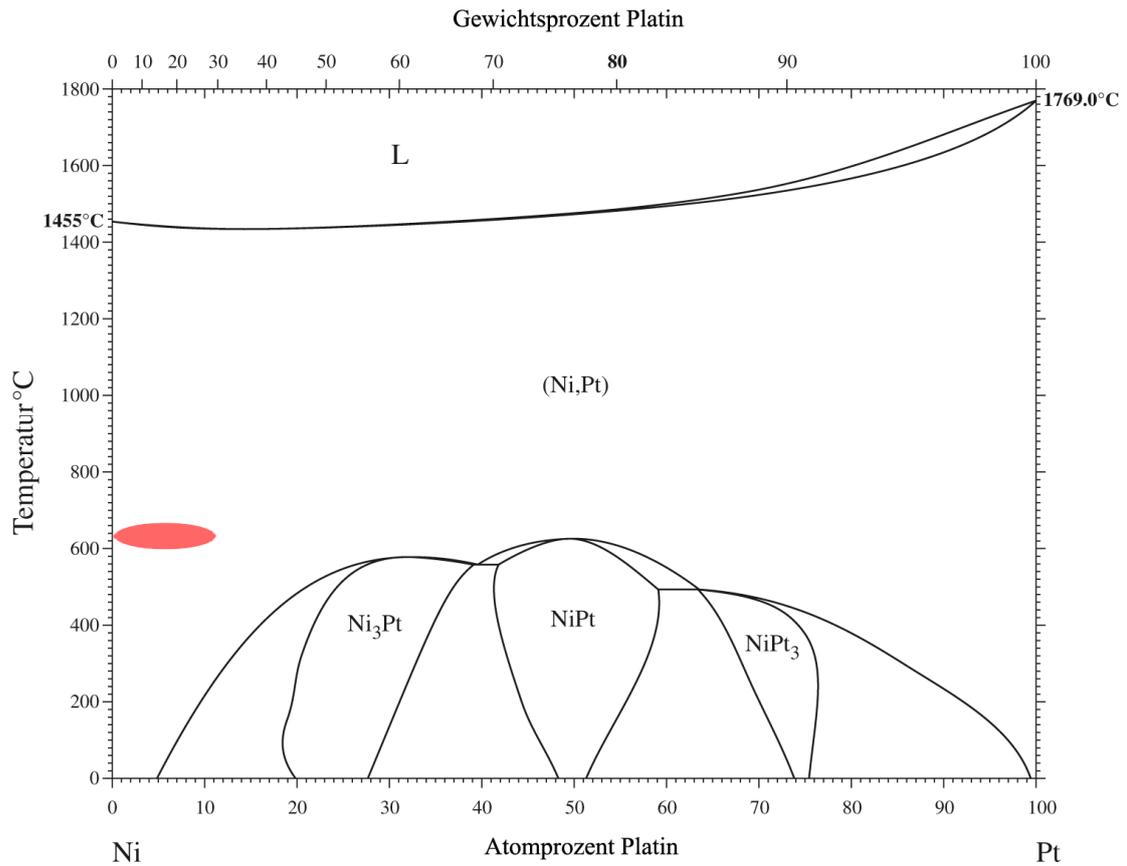


Abbildung 2.1.2: Phasendiagramm von Nickel-Platin. Die hellrote Fläche zeigt den Arbeitsbereich [23, übersetzt, Arbeitsbereich eingefügt].

## **2.2 RöntgenReflektivität von Vielschichtsystemen**

Im Gegensatz zur Brechung im optischen Bereich sind die Brechungsindizes für Röntgenstrahlen kleiner als eins. Der Grund dafür ist, dass es sich hierbei um anormale Dispersion handelt; die Energie der verwendeten Strahlung ist höher als die entsprechenden Energien für die meisten (bis auf die inneren K- bzw. L-Schalen) Elektronenübergänge im betrachteten Material. [2, s.61]

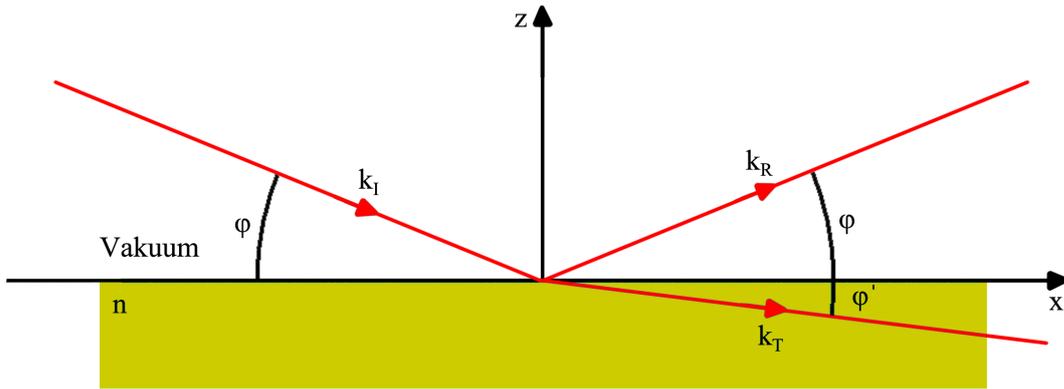


Abbildung 2.2.1: Brechung im Röntgenbereich

### 2.2.1 Fresnellgleichungen im Röntgenbereich

Der Brechungsindex  $n$  kann wie folgt geschrieben werden:

$$n = 1 - \delta + i\beta \tag{2.2.1}$$

$$\delta = \frac{2\pi\rho r_0}{k^2} \tag{2.2.2}$$

- $\rho$  ..... Elektronendichte
- $\beta$  ..... Absorptionskoeffizient
- $k$  ..... Wellenvektor der einfallenden Strahlung
- $r_0$  ..... Streuamplitude pro Elektron

In Abb.2.2.1 trifft ein Photon auf eine Grenzschicht, es kann entweder transmittiert oder reflektiert werden (Absorption soll hier vernachlässigt werden). Snells Gleichung lautet für die Grenzschicht zwischen Vakuum und Material  $\cos(\phi) = n\cos(\phi')$ <sup>3</sup>. Da, wie man später sehen wird, nur Winkel kleiner als  $5^\circ$  relevant sind<sup>4</sup>, kann man nun den Limes für kleine Winkel betrachten:  $\cos\phi \approx 1 - \frac{\phi^2}{2}$  [6, S.1042]. Wendet man diese Näherung auf das Gesetz von Snell an, so entsteht aus  $\cos\phi = n\cos\phi'$  mit  $\phi_c = \sqrt{2\delta}$  die Relation

$$\phi^2 = \phi'^2 + \phi_c^2 - 2i\beta \tag{2.2.3}$$

( $\phi_c$  ist der kritische Winkel der totalen externen Reflexion).

<sup>3</sup>dies folgt aus der Kontinuität der Parallelkomponenten des Wellenvektors  $\vec{k}$

<sup>4</sup> $\cos(0) - \cos(5) = 3.81 \times 10^{-3}$

## 2.2. RÖNTGENREFLEKTIVITÄT VON VIELSCHICHTSYSTEMEN

---

Aus der Kontinuität der Normalkomponenten des Wellenvektors  $\vec{k}$  folgt, dass

$$-(a_I - a_R)k \sin\phi = -a_T(nk) \cos\phi' \quad (2.2.4)$$

$a_I$  ..... Amplitude des einfallenden Strahls

$a_R$  ..... Amplitude des reflektierten Strahls

$k = |\vec{k}|$  ..... Betrag des Wellenvektors

Aus Gleichung 2.2.4 folgt dann:

$$\frac{a_I - a_R}{a_I + a_R} = n \frac{\sin\phi'}{\sin\phi} \cong \frac{\phi'}{\phi} \quad (2.2.5)$$

$$\text{Reflexionskoeffizient } r \equiv \frac{a_R}{a_I} = \frac{\phi - \phi'}{\phi + \phi'} \quad (2.2.6)$$

$$\text{Transmissionskoeffizient } t \equiv \frac{a_T}{a_I} = \frac{2\phi}{\phi + \phi'} \quad (2.2.7)$$

$$(2.2.8)$$

Die Rechnung wird eleganter und einfacher, wenn man zu dimensionslosen Größen übergeht:

$$Q = 2k \sin\phi \approx 2k\phi; \quad Q_c = 2k \sin\phi_c \approx 2k\phi_c$$

$$q = \frac{Q}{Q_c} \approx \phi \frac{2k}{Q_c}; \quad q' = \frac{Q'}{Q_c} \approx \phi'_c \frac{2k}{Q_c}$$

Nun kann Gleichung 2.2.3 umgeschrieben werden:

$$q^2 = q'^2 + 1 - 2ib_\mu \quad (2.2.9)$$

$$\text{mit } b_\mu = \frac{2^2 k^2}{Q_c} \quad (2.2.10)$$

Somit kann man auch die Koeffizienten in Gleichung 2.2.8 umschreiben:

$$r = \frac{q - q'}{q + q'} \quad (2.2.11)$$

$$t = \frac{2q}{q + q'} \quad (2.2.12)$$

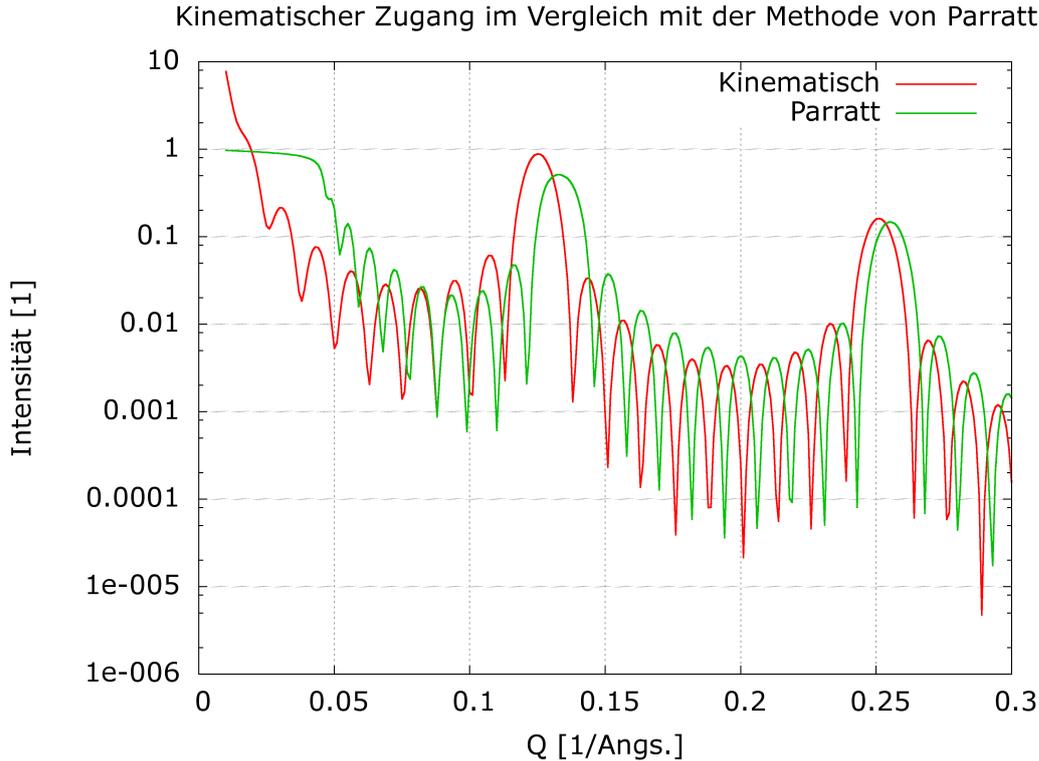


Abbildung 2.2.2: Kinematischer Ansatz im Vergleich mit der Methode von Parratt [2].

## 2.2.2 Kinematische Berechnung

Trifft ein Röntgenphoton auf eine Probe, so kann es an der Grenzschicht reflektiert, transmittiert oder absorbiert werden. Zur Berechnung der reflektierten Intensität kann man auf die kinematische Theorie<sup>5</sup> zurückgreifen. Mit ihrer Hilfe kann man die Reflektivität von Multischichtsystemen berechnen, aber nur in einem Bereich, in dem Mehrfachreflexionen vernachlässigt werden können (und die Absorption hoch ist) - also für Winkel, die deutlich größer sind, als der kritische - dementsprechend ist diese Art der Berechnung in diesem Fall keine gute Näherung. Ein Vergleich wird in Abb. 2.2.2 gezeigt.

## 2.2.3 Reflektivität einer Schicht

Um die Reflektivität auch für kleine Winkel berechnen zu können, muss man die Mehrfachreflexionen miteinbeziehen. In Abb. 2.2.3 sind die ersten Mehrfachreflexionen dargestellt.

<sup>5</sup>Der kinematische Ansatz wird in dieser Arbeit nicht weiter verwendet. Die Herleitung findet man in [17] bzw. [2]

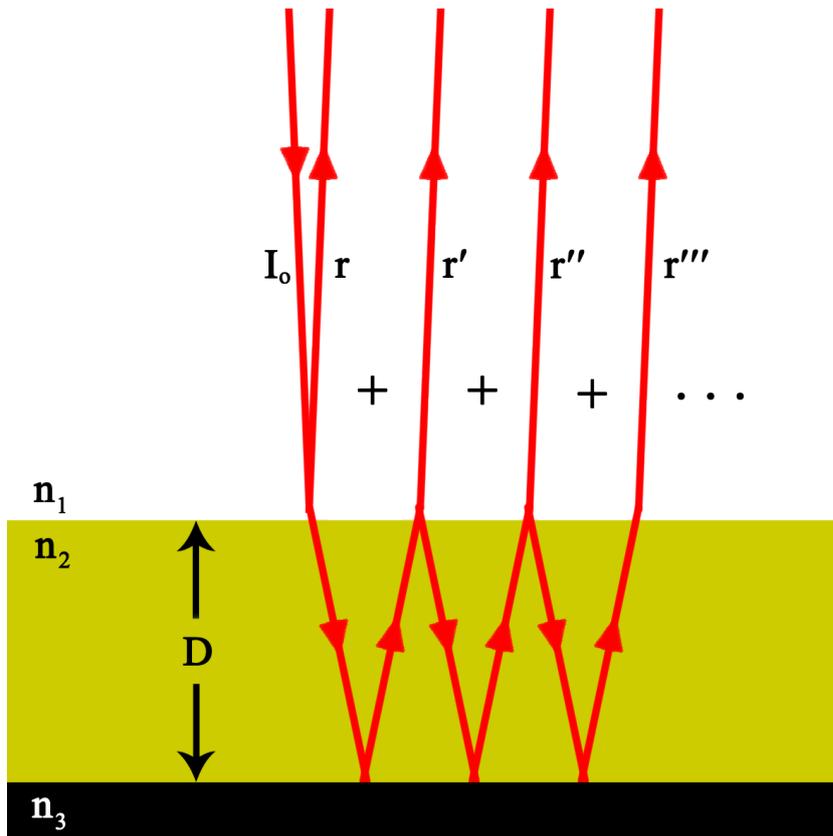


Abbildung 2.2.3: Mehrfachreflexionen einer Schicht auf einem dicken Substrat

- $I_0$  ..... Einfallende Intensität
- $r$  ..... Reflektivitätskoeffizient ohne Mehrfachreflexionen
- $r'$  ..... Reflektivitätskoeffizient nach einer Mehrfachreflexion
- $r''$  ..... Reflektivitätskoeffizient nach zwei Mehrfachreflexionen
- $r'''$  ..... Reflektivitätskoeffizient nach drei Mehrfachreflexionen
- $D$  ..... Schichtdicke

Der Ausdruck für den Reflexionskoeffizienten  $R$  lässt sich anhand der Abb. 2.2.3 unter Einbeziehen aller internen Reflexionen aufstellen. Da es sich um eine Interferenzerscheinung handelt, muss auch die Phase der Welle miteinbezogen werden. Der Phasenfaktor ist  $p^2 = e^{iQD}$  und wird für jeden Durchlauf der Schicht hinzumultipliziert.

Die Indizes stehen für die jeweilige Grenzschicht; z.B. ist  $r_{1 \rightarrow 2}$  der Reflexionskoeffizient der Grenzschicht von  $n_1$  zur Schicht  $n_2$ ,  $t_{2 \rightarrow 1}$  ist der Transmissionskoeffizient der Grenzschicht zwischen den Schichten  $n_2$  und  $n_1$ .

$$\begin{aligned}
 R &= r + r' + r'' + r''' + \dots \\
 r &= r_{1 \rightarrow 2} \\
 r' &= t_{1 \rightarrow 2} t_{2 \rightarrow 1} r_{2 \rightarrow 3} p^2 \\
 r'' &= t_{1 \rightarrow 2} t_{2 \rightarrow 1} r_{2 \rightarrow 3} r_{2 \rightarrow 1} r_{2 \rightarrow 3} p^4 \\
 r''' &= t_{1 \rightarrow 2} t_{2 \rightarrow 1} r_{2 \rightarrow 3} r_{2 \rightarrow 1} r_{2 \rightarrow 3} r_{2 \rightarrow 1} p^6
 \end{aligned}$$

In den Gleichungen 2.2.3 erkennt man schnell ein Schema, um die unendliche Summe für  $r$  anschreiben zu können:

$$R = r_{1 \rightarrow 2} + t_{2 \rightarrow 2} t_{2 \rightarrow 1} r_{2 \rightarrow 3} p^2 \sum_{m=0}^{\infty} (r_{2 \rightarrow 1} r_{2 \rightarrow 3} p^2)^m \quad (2.2.13)$$

Diese Summe lässt sich leicht auswerten und wird zu [6, S.19] [2, S.51]:

$$R = r_{1 \rightarrow 2} + t_{2 \rightarrow 2} t_{2 \rightarrow 1} r_{2 \rightarrow 3} p^2 \frac{1}{1 - r_{2 \rightarrow 1} r_{2 \rightarrow 3} p^2} \quad (2.2.14)$$

Aus Gleichung 2.2.12 folgt, dass  $r_{1 \rightarrow 2} = -r_{2 \rightarrow 1}$  und das Endergebnis Reflektivität  $R$  ist:

$$R = \frac{r_{1 \rightarrow 2} + r_{2 \rightarrow 3} p^2}{1 + r_{1 \rightarrow 2} r_{2 \rightarrow 3} p^2} \quad (2.2.15)$$

## 2.2.4 Methode von Parratt

Eine weitere Möglichkeit wurde von Parratt erdacht [24]. Parratt unterteilte das System in Schichten und baute auf eine iterative Lösung, die zwar aufwändiger war, dafür aber die Beschränkung auf kleine Winkel unnötig machte. Zunächst definiert man die  $Q_j$  mit dem zweidimensionalen  $k$ -Vektor (die  $Y$ -Komponente sei 0)  $k_{z,j}^2 = (1 - \delta_j + i\beta_j)^2 k^2 - k_x^2$ :

$$Q_j = \sqrt{Q^2 - 8k^2 \delta_j + i8k^2 \beta_j} \quad (2.2.16)$$

Nun werden die direkten Reflexionen ohne Mehrfachreflexionen für jede Schicht berechnet. Die Notation ist die gleiche wie in 2.2.3, wobei die hochgestellte 0 auf das Fehlen von Mehrfachreflexionen hinweist.

$$r_{j \rightarrow j+1}^0 = \frac{Q_j - Q_{j+1}}{Q_j + Q_{j+1}} \quad (2.2.17)$$

Zunächst betrachtet man die Grenzfläche zwischen der untersten (die  $N$ -te Schicht) und einer unendlich dicken Schicht darunter (z.B. das Substrat einer

Probe). Da es in der unendlich dicken Trägerschicht zu keinen Mehrfachreflexionen kommen kann, ist die Reflektivität:

$$r_{N \rightarrow \infty}^0 = \frac{Q_N - Q_\infty}{Q_N + Q_\infty} \quad (2.2.18)$$

Für die Schicht  $N - 1$  gilt dann:

$$r_{N-1 \rightarrow N} = \frac{r_{N-1 \rightarrow N}^0 + r_{N \rightarrow \infty}^0 p_N^2}{1 + r_{N-1 \rightarrow N}^0 r_{N \rightarrow \infty}^0 p_N^2} \quad (2.2.19)$$

Und für die Schicht  $N - 2$ :

$$r_{N-2 \rightarrow N-1} = \frac{r_{N-2 \rightarrow N-1}^0 + r_{N-1 \rightarrow N}^0 p_{N-1}^2}{1 + r_{N-2 \rightarrow N-1}^0 r_{N-1 \rightarrow N}^0 p_{N-1}^2} \quad (2.2.20)$$

Dieser iterative Prozess wird nun so oft wiederholt, bis die oberste Schicht erreicht ist.

Soll auch die Rauheit einer Oberfläche miteinbezogen werden, so wird die errechnete Reflektivität noch mit dem Faktor  $e^{-Q^2 \sigma^2}$  multipliziert, wobei  $\sigma$  das Ausmaß der Rauheit ist [2, S. 68-84] [24].

## 2.3 Die Simplex-Methode von Nelder Mead

Das Simplexverfahren ist in der Lage, das Minimum einer Funktion  $Y(\vec{X}) : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  zu suchen, ohne dabei auf Ableitungen und Gradienten zurückzugreifen - die Funktion muss nur an verschiedenen Punkten ausgewertet werden. Damit entfällt auch die Notwendigkeit, die Funktion zu kennen. Der Algorithmus hat 4 Steuerparameter:  $\phi$  (reflection),  $\gamma$  (expansion),  $\beta$  (contraction) und  $\sigma$  (shrinkage). Diese Parameter erfüllen folgende Ungleichungen:

$$\phi > 0 \quad (2.3.1)$$

$$\gamma > 1 \quad (2.3.2)$$

$$0 < \beta < 1 \quad (2.3.3)$$

$$0 < \sigma < 1 \quad (2.3.4)$$

Normalerweise werden folgende Werte verwendet:  $\phi = 1$ ,  $\gamma = 2$ ,  $\beta = 0.5$ ,  $\sigma = 0.5$ .

Zur Notation:

- $X_i$  ..... Allgemein ein Vektor mit der Dimension  $n$
- $Y_i$  ..... Die zu minimierende Funktion  $Y(\vec{X}_i)_i : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$
- $X_c$  ..... Der arithmetische Mittelpunkt aller  $X_i$   
mit Ausnahme von  $max(X_i)$
- $max(X_i)$  .....  $X_i$  für den  $Y_i$  den größten Wert annimmt.  
(Schlechtester Punkt)
- $min(X_i)$  .....  $X_i$  für den  $Y_i$  den kleinsten Wert annimmt.  
(Schlechtester Punkt)

Reflexion (reflection), Expansion (expansion) und Kontraktion (contraction) passieren immer auf einer Geraden, die durch den schlechtesten Punkt  $max(X_i)$  geht.

Im Allgemeinen arbeitet das Verfahren mit Punkten im  $\mathbb{R}^n$ . Bei der Beschreibung der Funktionsweise ist es aber einfacher im  $\mathbb{R}^2$  zu denken. Deshalb wird auch oft die Rede von Dreiecken sein, obwohl es im Allgemeinen ein  $n$ -dimensionales Polytop (auch Simplex genannt) ist. [31, S.19]

Bei einer Expansion passiert Folgendes: Ein neuer, bester Punkt  $\bar{X}$  wird gefunden (sodass  $Y(\bar{X}) < Y(min(X_i))$ ) und der schlechteste Punkt wird mit dem neuen Punkt  $\bar{X}$  ersetzt. Somit ist das Dreieck in Richtung des Minimums gewandert. Nun wird geprüft, ob eine weitere Verschiebung in derselben Richtung eine Verbesserung bringt. Die expandierte Koordinate ist dann:

$$\bar{\bar{X}} = (1 + \gamma)\bar{X} - \gamma X_c \quad (\text{expansion}) \quad (2.3.5)$$

Ist der neu gewählte  $\bar{X}$  Punkt schlechter als  $max(X_i)$ , so kommt es zu einer Kontraktion. Der neue Punkt ist dann:

$$\bar{\bar{X}} = \beta max(X_i) + (1 - \beta)\bar{X}_i \quad (\text{contraction}) \quad (2.3.6)$$

Bei einer Reflexion wird  $max(X_i)$  auf die entgegengesetzte Seite des Dreiecks gespiegelt. Der neue Punkt ist dann:

$$\bar{X} = (1 + \phi)X_c - \phi max(X_i) \quad (\text{reflection}) \quad (2.3.7)$$

Beim Zusammenziehen (shrinkage) wird das Dreieck zum Punkt  $X_c$  verklei-

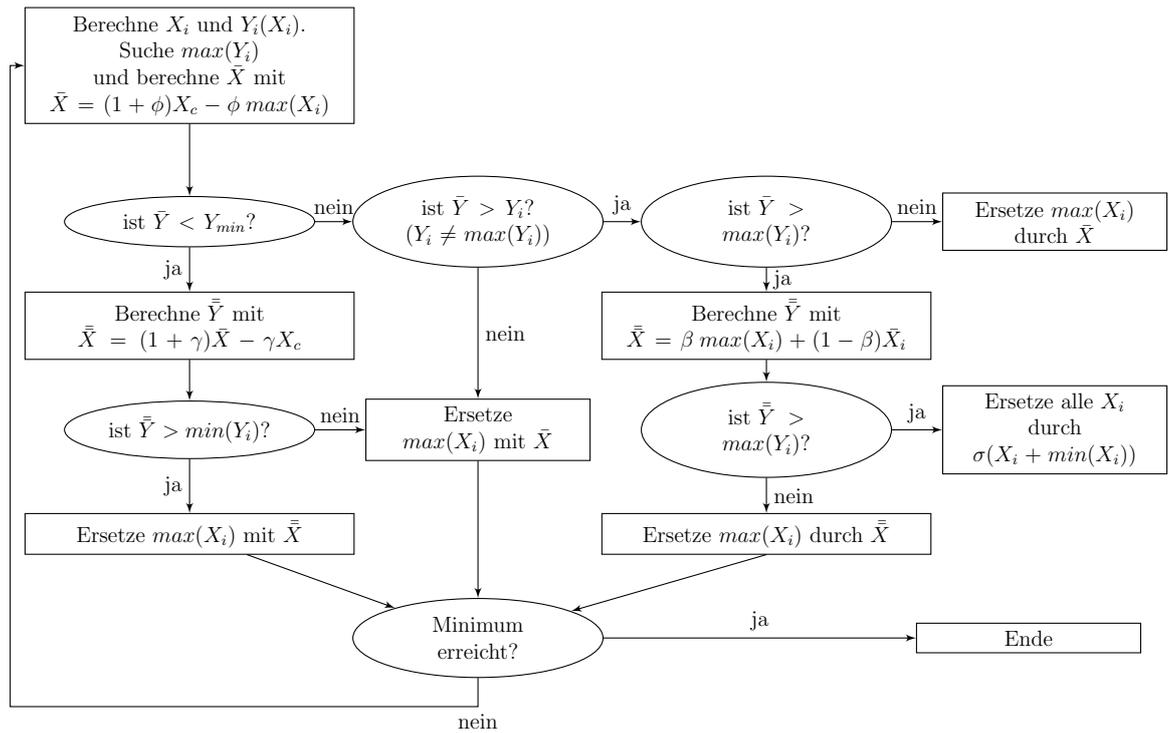


Abbildung 2.3.1: Das Simplexverfahren als Flussdiagramm [22] [19]

ner. Alle  $X_i$  werden wie folgt ersetzt:

$$\text{Alle } X_i \text{ durch } \frac{X_i + \min(X_i)}{\sigma} \text{ ersetzen. (shrinkage)} \quad (2.3.8)$$

Der genaue Ablauf ist in Abb. 2.3.1 in einem Flussdiagramm dargestellt. [22] [19] Ein anschauliches Beispiel ist in Abb. 2.3.2 und Abb. 2.3.3 zu sehen.

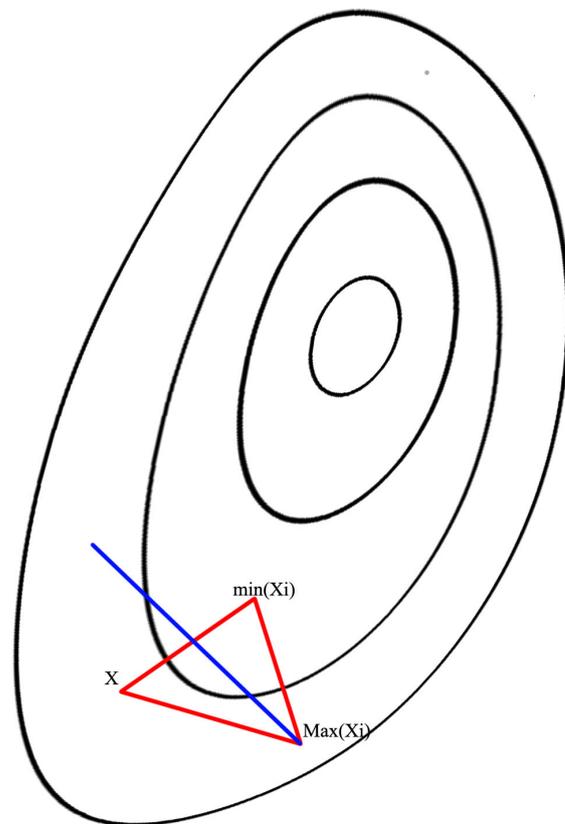


Abbildung 2.3.2: Anfangsschritt im Simplexverfahren [27]

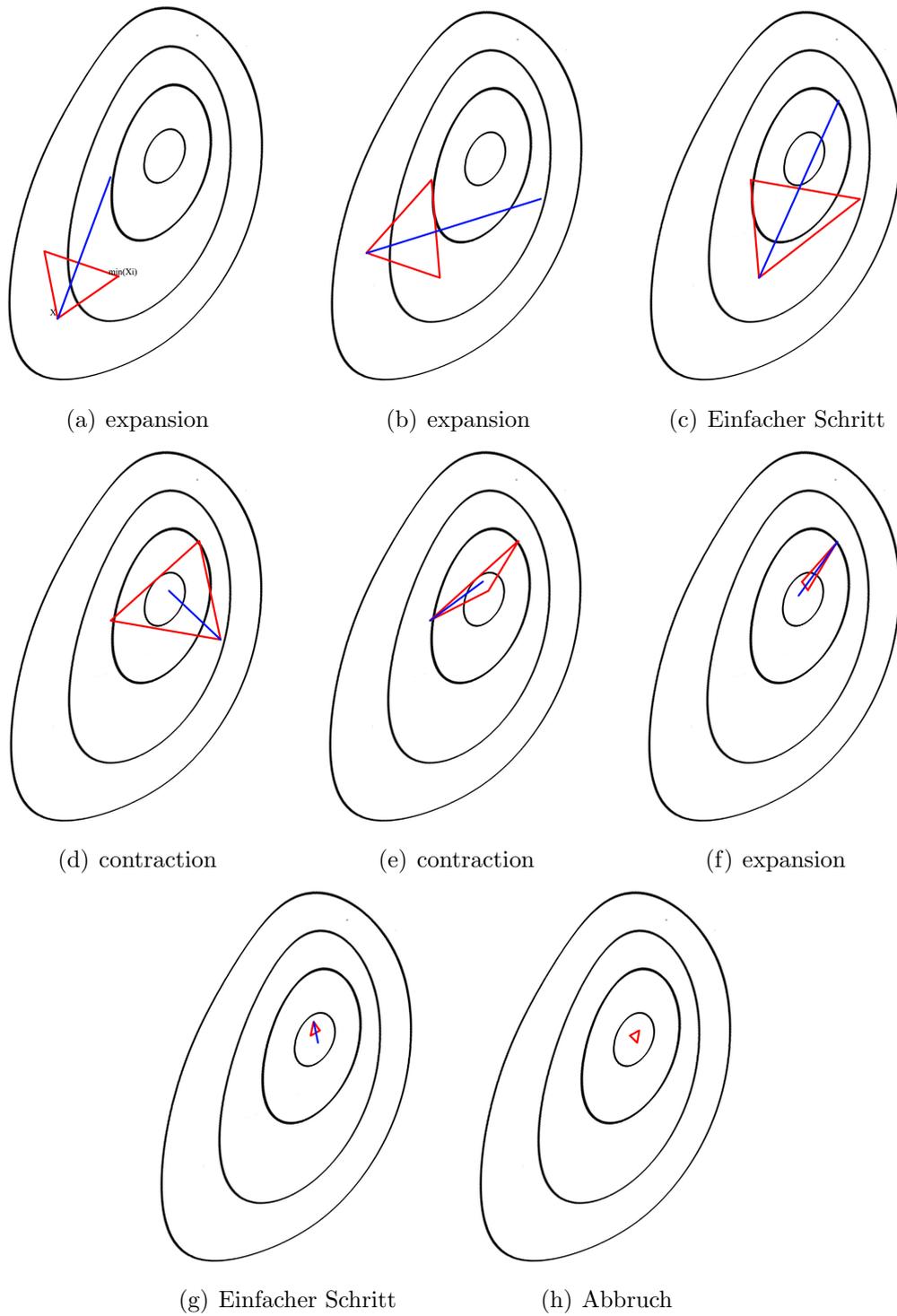


Abbildung 2.3.3: Der Simplex-Algorithmus in 2D [27]



---

# Kapitel 3

## Experimentelle Durchführung

Für die Reflektivitätsmessung wurde kein herkömmliches Röntgendiffraktometer sondern die SAXS-Anlage des Fakultätszentrums für Nanostrukturforschung der Universität Wien verwendet (Siehe Foto in Abb. 3.0.1). Diese Anlage bietet sehr viele Messmöglichkeiten:

- Es werden alle Wellenlängen bis auf  $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54439\text{\AA}$  und  $\text{CuK}_{\alpha 2} = 1.54056\text{\AA}$  [4] herausgefiltert.
- Der Strahl wird mit einer Drehanodenanordnung erzeugt und liefert eine sehr hohe Intensität.
- Die Divergenz des Röntgenstrahls liegt bei etwa 0.1 mrad.
- Einstellbarer Abstand von der Probe zum Detektor.
- Der Detektor ist in der Lage, einzelne Photonen zu registrieren.
- Detektorauflösung: 2048\*2048 Pixel.
- Die Anlage kann innerhalb von wenigen Minuten evakuiert werden (verhindert Streuung an der Luft in der Probenkammer).

### 3.1 Probenherstellung und deren Charakterisierung

Die Herstellung<sup>1</sup> der Proben wurde unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführt. Es wurden insgesamt 20 Einzelschichten auf ein 0.5mm dickes MgO-

---

<sup>1</sup>Hergestellt wurde die Probe von Alice Mikikits-Leitner im Rahmen ihrer Post-Doc Tätigkeit in der Forschungsgruppe "Dynamik Kondensierter Systeme" (Universität Wien)



Abbildung 3.0.1: Die SAXS-Anlage in der langen Konfiguration. Für die Reflektivitätsmessungen wurden die Rohre zwischen der Probenkammer (mittig im Bild) und dem Detektor (rechts im Bild) entfernt.

Substrat aufgedampft, wobei angemerkt werden muss, dass dabei eine einkristalline Probe entsteht. Das Substrat hat eine Rauheit in der Größenordnung von einer atomaren Lage und eine Gitterkonstante.

Die Gitterkonstante von MgO beträgt  $a_{MgO} = 4.20\text{\AA}$  [15] und die Gitterkonstante von Ni ist  $a_{Ni} = 3.52\text{\AA}$  [8]. Somit ist die Gitterkonstante von MgO um einen Faktor von 1.19 größer als die von Nickel - also knappe 20% Unterschied. Es wurde zwar eine 6nm dicke Pufferschicht aus Nickel aufgebracht. Es ist anzunehmen, dass die Verzerrungen des Kristalls sich auf die Pufferschicht beschränken. In der Arbeit von Laenens et al. [18] wurde die Probe mit derselben Methode hergestellt und weist Stufenversetzungen lediglich in den ersten atomaren Schichten auf.

Die Aufdampfzeiten wurden mit einer Quarzwaage jeweils vor und nach jedem Aufdampfdurchgang bestimmt und linear extrapoliert. Leider erlaubte es der Aufbau nicht, die Aufdampfzeiten während des Aufdampfvorgangs zu überwachen, da nicht genügend Platz in der Anlage vorhanden war. Der Fluss der einzelnen Atomsorten wurde vor Beginn und nach Beendigung jedes Aufdampfvorgangs gemessen. Es wurde dann eine lineare Veränderung zwischen den Werten angenommen, um so auf die Dicke der Schichten und auf das Verhältnis von Platin zu Nickel zu schließen.

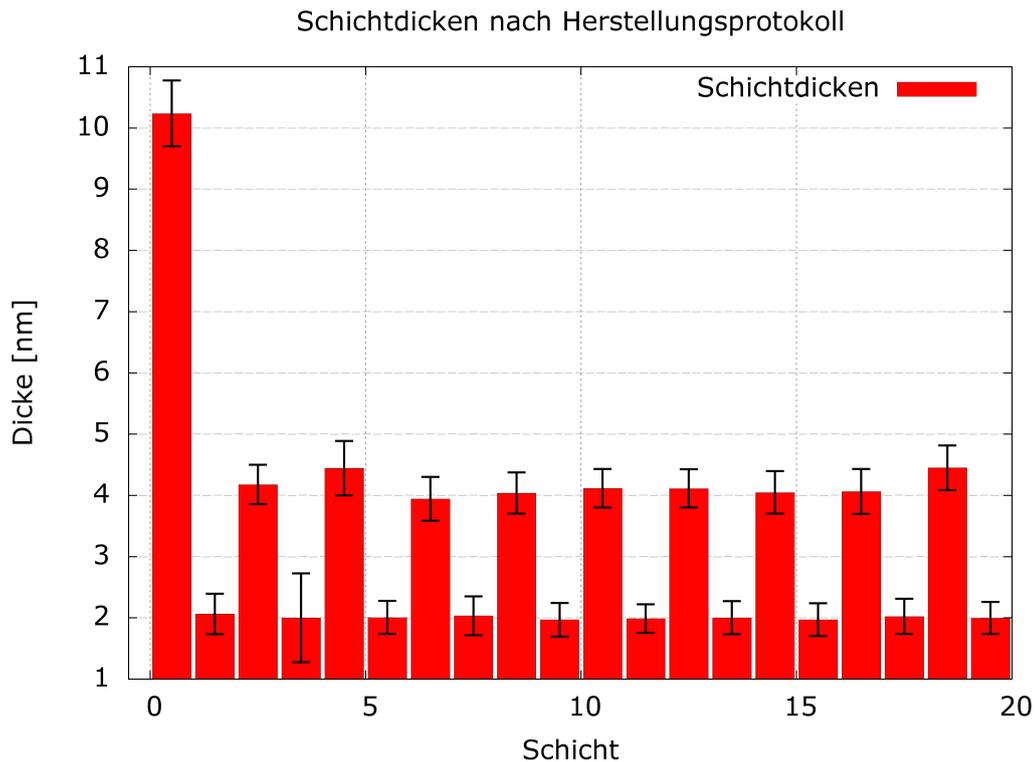


Abbildung 3.2.1: Schichtdicken laut Herstellungsprotokoll.

## 3.2 Aufdampfverfahren

Bei der Molekularstrahlepitaxie (MBE) wird Material von einem Draht verdampft, indem dieser mittels Elektronenbeschuss (ca. 2keV) erhitzt wird. Außerdem wird das abgedampfte Material ionisiert, was dazu verwendet wird, um den Materialfluss zu messen und konstant zu halten. Eine bessere Methode, die Aufdampfraten zu bestimmen, ist die Wägung mit einer Schwingquarzwaage. Ein Quarzkristall wird dazu piezoelektrisch in Schwingungen versetzt und seine Resonanzfrequenz bestimmt. Die Resonanzfrequenz des Systems hängt von der Masse des Kristalls ab, wodurch ein direkter Zusammenhang entsteht zwischen dem Materialfluss und der Änderung der Resonanzfrequenz. In Tabelle 3.1 sind die Protokolldaten aus der Probenherstellung eingetragen. In Abb. 3.2.1 sind die Schichten graphisch dargestellt.

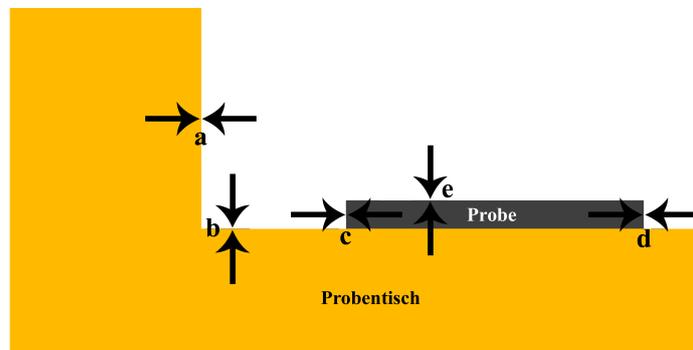
Schicht	$\Phi_{Ni}^{Ni}$ Anfang [ $H z s^{-1}$ ]	$\Phi_{Pt}^{Pt}$ Anfang [ $H z s^{-1}$ ]	$\Phi_{Ni}^{Ni}$ Ende [ $H z s^{-1}$ ]	$\Phi_{Pt}^{Pt}$ Ende [ $H z s^{-1}$ ]	t [min]	$\Phi_{Ni}^{Ni}$ [ $H z s^{-1}$ ]	$\Phi_{Pt}^{Pt}$ [ $H z s^{-1}$ ]	Pt-Anteil [At. %]	Dicke [nm]
1	0,273	-	0,286	-	44,650	0,280	-	-	10,238
2	0,184	0,068	0,190	0,079	11,480	0,187	0,073	11,785	2,065
3	0,190	-	0,192	-	26,660	0,191	-	-	4,178
4	0,225	0,083	0,225	0,083	9,400	0,225	0,083	11,101	2,001
5	0,193	-	0,236	-	25,260	0,215	-	-	4,445
6	0,236	0,088	0,238	0,088	8,930	0,237	0,088	11,197	2,007
7	0,238	-	0,231	-	20,490	0,235	-	-	3,942
8	0,245	0,090	0,264	0,085	8,610	0,255	0,088	10,344	2,035
9	0,264	-	0,269	-	18,470	0,267	-	-	4,038
10	0,265	0,097	0,260	0,091	7,990	0,263	0,094	10,774	1,969
11	0,260	-	0,275	-	18,750	0,268	-	-	4,115
12	0,250	0,097	0,248	0,085	8,460	0,249	0,091	10,995	1,988
13	0,248	-	0,262	-	19,660	0,255	-	-	4,113
14	0,243	0,090	0,245	0,089	8,690	0,244	0,090	11,036	2,003
15	0,245	-	0,251	-	19,900	0,248	-	-	4,049
16	0,245	0,091	0,244	0,082	8,610	0,245	0,087	10,644	1,970
17	0,244	-	0,252	-	19,980	0,248	-	-	4,065
18	0,235	0,087	0,236	0,094	8,990	0,236	0,091	11,562	2,025
19	0,236	-	0,243	-	22,660	0,240	-	-	4,452
20	0,251	0,093	0,251	0,093	8,410	0,251	0,093	11,147	1,999

 Tabelle 3.1: Protokollierte Daten für Materialfluss ( $\Phi_{Pt/Ni}$ ) und Aufdampfzeiten bei der Probenherstellung.

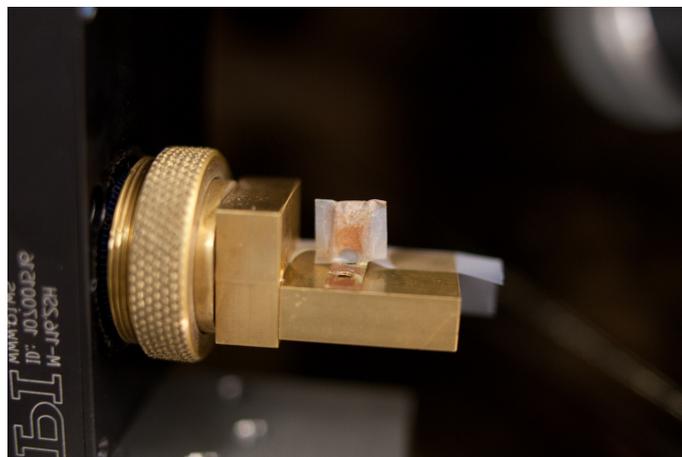
### 3.3 Messvorgang und Probenausrichtung

Für jede einzelne Reflexionsmessung musste man die Probe relativ zum Strahl bewegen und eine optimale Position finden. Dazu war es notwendig, ein Plättchen amorphen Kohlenstoffs in den Strahlengang nach der Probe zu bringen, um die Röntgenphotonen über den gesamten Detektor zu zerstreuen.

Ein Winkel, kleiner als der kritische, hätte den Strahl am Strahlenfänger vorbeigelenkt und mit voller Intensität auf den Detektor treffen und ihn dabei beschädigen können. Hätte der Strahl am Weg zum Detektor weder die Probe noch den Probentisch getroffen, so wäre dieser vom Strahlenfänger absorbiert worden.



(a) Normalansicht des Probenhalters mit Probe.



(b) Probenhalter mit Silberbehenat darauf.

Abbildung 3.3.1: Der Probenhalter.

Zunächst wurde der Probenwinkel zum Strahl mit Augenmaß parallel gedreht ( $0^\circ$ ). Danach wurde der Probentisch bewegt, sodass der Strahl die Kanten (a) bis (e) (Abb. 3.3.1a) streifte. Auf diese Weise wurde die Probe am Probentisch gesucht und die Position auf der Probe eingestellt. So wurde auch der Halter mit Silberbehenat gesucht (Abb. 3.3.1b). Zur Justierung der y-Koordinate (Höhe)

wurde der amorphe Kohlenstoff aus dem Strahlengang entfernt und die Probe (bei einer Neigung von ca.  $1^\circ$ ) von unten nach oben gefahren. Traf der Strahl die Probe nicht, wurde dieser entweder vom Probenstisch (zu tief) oder vom Strahlenfänger (zu hoch) absorbiert. Die ideale Position ist erreicht, wenn die Mitte des Röntgenstrahls die Mitte der Probe trifft und somit die maximale Intensität ergibt.

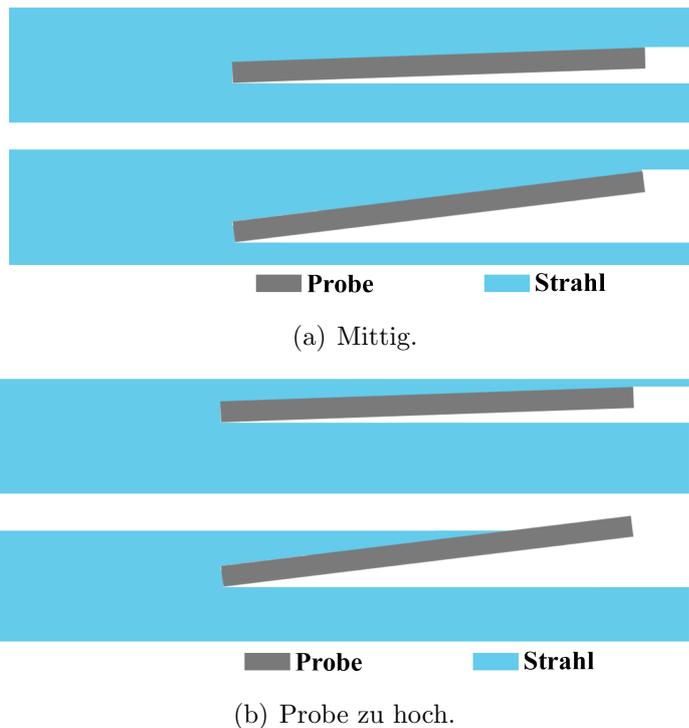


Abbildung 3.3.2: Optimale Positionierung der Probe im Strahl.

Ein Schrittmotor wurde verwendet, um den Probenwinkel zu verändern. An sich sollte der Schrittmotor es ermöglichen, verschiedene Stellungen genau anzufahren. In Wirklichkeit kommt es aber regelmäßig dazu, dass der Motor für ein paar Schritte aussetzt (vor allem bei kleinen Änderungen). Deshalb war es notwendig, für jede Messung die Position des Motors mit dem tatsächlichen Winkel abzugleichen. Dazu wurden verschiedene Stellungen angefahren und eine kurze Messung gemacht. Bei bekanntem Abstand der Probe zum Detektor, der Pixelgröße ( $68\mu\text{m} \times 68\mu\text{m}$ ) des Detektors und der Position des durchgehenden Strahls am Detektor wurde dann der tatsächliche Winkel berechnet ( $1px \hat{=} 0.006$ ).

Für jede Messung wurde der Abstand von der Probe zum Detektor mit Hilfe von Silberbehenat<sup>2</sup> ( $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{OAg}$ ) bestimmt. Das Pulver wurde mit einfachem Klebeband in das Loch eines gebogenen Kupferplättchens geklebt (siehe Abb. 3.3.1). Das Klebeband stört die Messung nicht, da es nur sehr schwach streut und einen breiten Streuring erzeugt. Silberbehenat eignet sich

<sup>2</sup>Oft auch als Agbh bezeichnet.

beim verwendeten Abstand besonders gut, da mehrere Debye-Scherrer-Ringe sichtbar werden. Durch eine Ausgleichsrechnung (durchgeführt mit Fit2D) wurde dann der Abstand errechnet.

Einzelaufnahmen der Messreihen wurden automatisch von der SAXS-Anlage unter Verwendung von Scriptdateien gemacht. Die Messungen wurden stets über dem kritischen Winkel der totalen externen Reflexion (also ab ca.  $0.7^\circ$  Probenwinkel) durchgeführt, da die volle Intensität des Primärstrahls dem Detektor hätte schaden können. Jede Probe wurde anfangs über einen Bereich von ca.  $0.8^\circ$  bis  $5^\circ$  gemessen, um möglichst alle (bis zu 3) Überstruktureflecke zu sehen. Meist waren nur die ersten zwei gut zu erkennen, wodurch der Winkelbereich für die Probe auf ca.  $0.8^\circ$  bis  $2.5^\circ$  eingeschränkt werden konnte, um die Messzeit besser auszunutzen. Typischerweise wurden für eine Messreihe 250 Einzelaufnahmen zu je 100 Sekunden gemacht, wovon dann einige in der Auswertung wieder verworfen werden mussten, weil der Schrittmotor steckengeblieben war. Eine feinere Abtastung des Winkelbereichs war nicht möglich, da kleinere Schritte dazu geführt haben, dass der Schrittmotor über weite Bereiche stehen geblieben ist.

Die thermische Behandlung der Probe wurde unter Vakuumbedingungen (Druck kleiner als  $10^{-5}$  mbar) durchgeführt. Dazu wurde die Probe in einen Korb aus Eisen gelegt, in eine Quarzglasröhre gegeben und dann evakuiert. Eine schematische Darstellung des Aufbaus wird in Abb. 3.3.3 gezeigt, wobei der Heizdraht außerhalb der Röhre gewickelt und nach außen thermisch abgeschirmt war. Das Thermoelement befand sich in der Glasröhre und wurde zur Regelung der Temperatur verwendet. Der Magnet war durch einen dünnen Draht mit dem Korb verbunden, um die Probe in der Quarzröhre verschieben zu können.

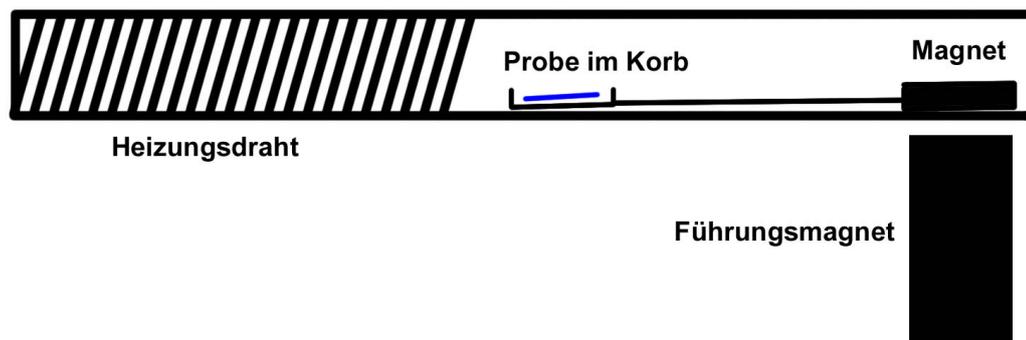


Abbildung 3.3.3: Schematische Darstellung des Aufbaus zur thermischen Behandlung der Proben.

Die Probe wurde vorsichtig mit einer Pinzette in den Korb platziert. Dabei war es wichtig, nur den Magneten am Ende des Drahts mit der Hand anzufassen, da Fettrückstände der Haut ansonsten leicht verdampfen und die Probe verunreinigen hätten können. Danach wurde die Quarzröhre mit der Turbomolekularpumpe verbunden, ausgepumpt und die Heizung eingeschaltet. Nach etwa 60 bis 90 Minuten konnte die thermische Behandlung der Probe durchgeführt werden. Dazu wurde die Probe mit einem Magneten von außen rasch in die Mitte des beheizten Bereichs gebracht und die Stoppuhr gestartet. Nach der Behandlungszeit wurde die Probe auf gleiche Weise rasch herausgezogen. Um etwaige Oxidation zu vermeiden wurde die Röhre erst 10 Minuten nach Abschluss der thermischen Behandlung belüftet, damit die Probe genug Zeit hatte abzukühlen.

---

# Kapitel 4

## Numerische Methoden

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie man die Diffusionsgleichung numerisch lösen kann und welche Vorteile das mit sich bringt. Es wird weiters die Auswirkung eines konstanten bzw. konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten auf die Konzentrationsverteilung gezeigt. Am Ende gibt es noch eine kurze Einführung in den Code von Matlab-Programmen.

### 4.1 Numerische Lösung der Diffusionsgleichung

Die Diffusionsgleichung (Gl. 2.1.2) muss numerisch gelöst werden, da die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration nicht im Vorhinein ausgeschlossen werden kann. [26, S.827ff]

#### 4.1.1 Berechnung

Die erste Ableitung kann ("FTCS scheme") wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} \cong \frac{c_{n+1,j} - c_{n-1,j}}{2 \Delta x} \quad (4.1.1)$$

Die zweite Ableitung:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} \cong \frac{c_{n+1,j} + c_{n-1,j} - 2c_{n,j}}{(\Delta x)^2} \quad (4.1.2)$$

Der Vorteil numerisch abzuleiten gegenüber anderen Möglichkeiten ist, dass man die Änderung der Funktion an der Stelle  $n$  erhält und nicht dazwischen, davor oder danach. Damit ergibt sich auch stets ein Array mit gleicher Länge für  $c$ ,  $\frac{\partial^2 c}{\partial t^2}$  und  $\frac{\partial c}{\partial t}$ .

Für einen konstanten Diffusionskoeffizienten ergibt sich die Stabilitätsbedingung  $\frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq 1$ . Ist der Diffusionskoeffizient in erster Näherung jedoch eine

Funktion von der Konzentration  $c$ :  $D(c) = D_0 + D_1c$ , so muss die Stabilität (für die verwendeten Parameter  $\Delta t$ ,  $\Delta x$ ,  $D_0$ ,  $D_1$ ) an einem Beispiel gezeigt werden. Der Index  $j$  steht für die Punkte in der Zeitachse und  $n$  bezeichnet die Punkte in der Ortsachse.

Nimmt man an, dass  $D(c) = D_0 + D_1c$ , so wird aus 2.1.2:

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{\partial D(c)}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} + D(c) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\ &= \frac{\partial D_1}{\partial x} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 + D_0 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_1 c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\end{aligned}$$

Mit den numerischen Näherungen ergibt sich für einen Zeitschritt  $\Delta t$ :

$$c_{n,j+1} = c_{n,j} + \left[ D_1 \left( \frac{c_{n+1,j} - c_{n-1,j}}{2\Delta x} \right)^2 + (D_0 + D_1 c_{n,j}) \left( \frac{c_{n+1,j} + c_{n-1,j} - 2c_{n,j}}{(\Delta x)^2} \right) \right] \Delta t \quad (4.1.3)$$

Nach jedem Diffusionsschritt wird die Konzentrationsänderung zur letzten Konzentrationsverteilung addiert.

Der Ausdruck 4.1.3 wurde in Matlab verwirklicht (siehe Anhang A).

### 4.1.2 Die Form der Konzentrationsverteilung

Nimmt man an, dass der Diffusionskoeffizient eine Funktion der Konzentration ist, so ändert sich vor allem die Form der Konzentrationsverteilung im Vergleich zu einem konstanten Diffusionskoeffizienten<sup>1</sup>. Um die Auswirkungen davon auf die Reflektivitätskurven abschätzen zu können, wurde dies simuliert. Die Annahme war, dass ein Konzentrationsgradient die Interdiffusion beschleunigt [13] und der Diffusionskoeffizient in erster Näherung gegeben ist durch  $D(c) = D_0 + D_1c$ , wobei  $D_0 = 1$   $D_1 = 0.2$  angenommen wurde.

In Abb. 4.1.1 sind die Reflektivitätskurve, sowie der Konzentrationsverlauf abgebildet. Dabei ist das Konzentrationsprofil so zu verstehen, dass die Probe im Nullpunkt ihre Grenzfläche zum Vakuum hat und rechts vom Profil das Substrat ist.

Zur Kompensation der höheren Diffusionsrate beim konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten wurden einfach weniger Diffusionsschritte (N) gerechnet. Der Unterschied der Diffusionsrate ist beträchtlich, doch die Form der Verteilung verändert die Reflektivitätskurve nur wenig und das nur bei relativ großen Streuwinkeln.

<sup>1</sup>Die Diffusionsrate wird dadurch ebenso verändert.

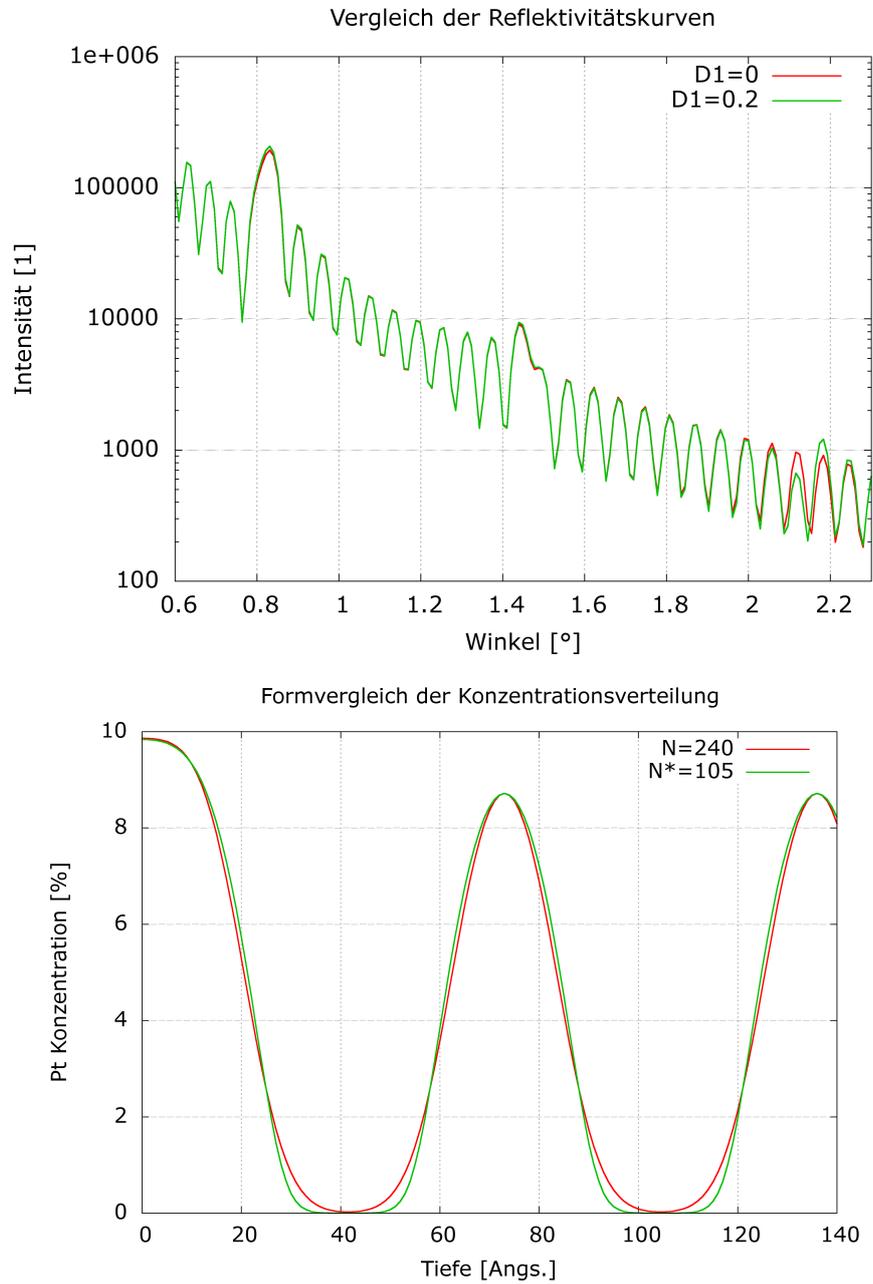


Abbildung 4.1.1: Auswirkungen eines nicht konstanten Diffusionskoeffizienten auf die Reflektivitätskurve. Zur besseren Übersicht ist nur der erste Teil der Konzentrationsverteilung gezeigt.

## 4.2 Matlab: eine kurze Einführung

Um die Matlab-Programme in dieser Arbeit besser zu verstehen ist es notwendig, einige Grundlagen zu kennen. Matlab ist eine Programmierumgebung zum numerischen Rechnen, Auswerten und Darstellen, somit bestens geeignet für iterative numerische Berechnungen und für den Umgang mit Datenpunkten aus Messungen.

```
1 a=(1+2)*3; %a wird gleich 9 gesetzt. Der Semikolon
2           %unterdrückt die (visuelle) Ausgabe der Variable.
3
4 b=zeros(2,6); %Erzeugt eine 2x6 Matrix b,
5           %wobei alle Einträge gleich Null sind.
6
7 c=1:6; %Ergibt einen Vektor c=(1,2,3,4,5,6)
8
9 b(2,:)=c; %Setzt den Vektor c in die zweite Spalte von b ein.
10          %Der Doppelpunkt hier verweist auf
11          %alle Einträge der zweiten Spalte von b.
12
13 for n=1:5 %Beginn einer for-Schleife wobei n von 1 bis 5 geht.
14
15     b(1,i)=2*n; %Setzt die ersten 5 Elemente der ersten Spalte
16             %von b gleich 2*n.
17
18 end %Beendet for-Schleife
19
20 b(2,end)=12; %Setzt das letzte Element in der zweiten Spalte 12.
21
22 b(2,6)=12; %Macht genau dasselbe wie die letzte Zeile.
```

### 4.2.1 Parratt Programm

Die Herangehensweise von Parratt wurde in Matlab realisiert. Als Vorlage wurde der Matlab-Code aus dem Anhang von [2] verwendet und entsprechend verändert. Die Werte für  $\delta$  und  $\beta$  wurden online mit [1] berechnet und dann mit einem Polynom zweiter Ordnung gefittet (Siehe Abb. 4.2.1).

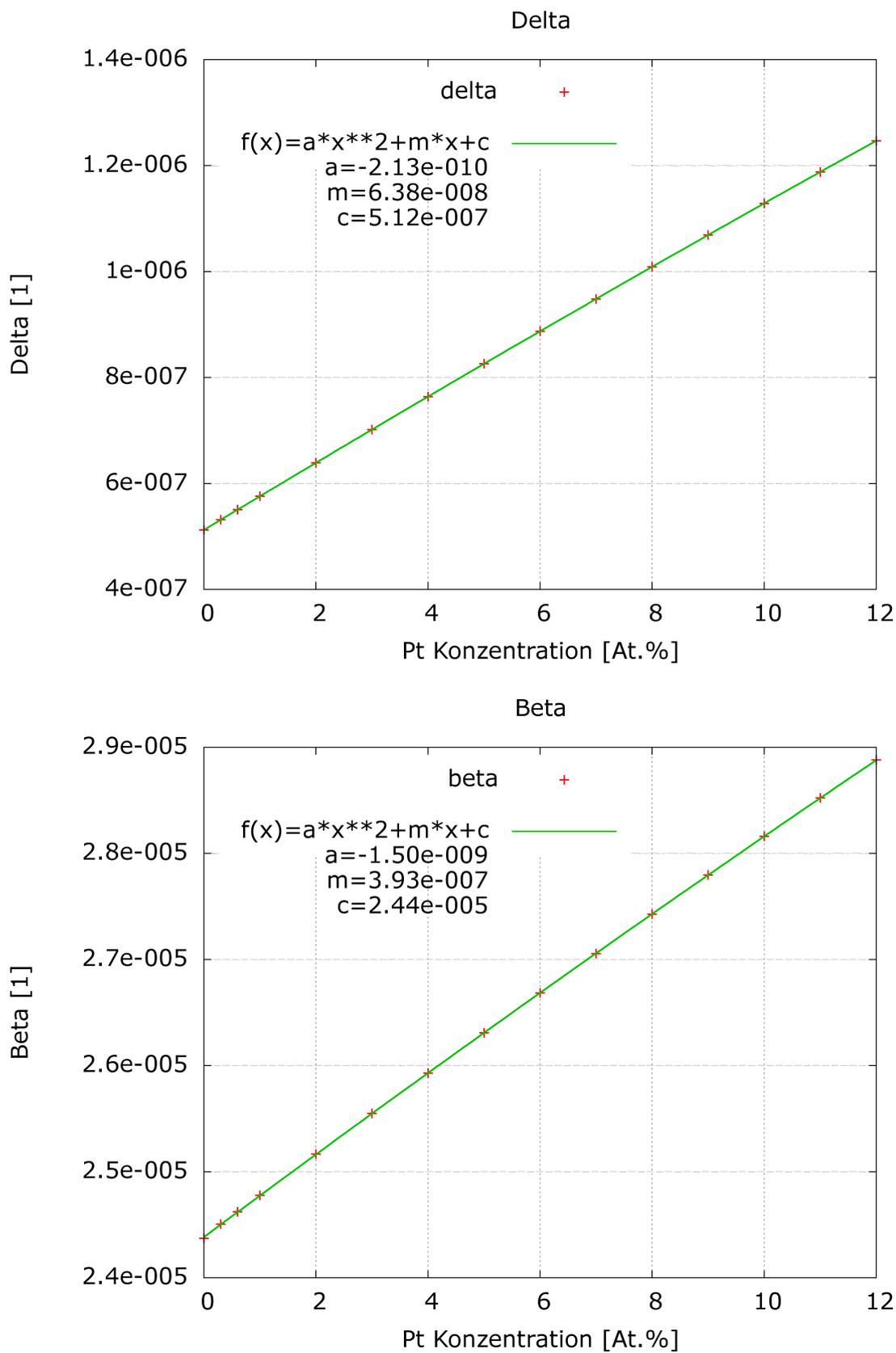


Abbildung 4.2.1: Fit der Delta und Beta Daten aus der Simulation von [1].



---

# Kapitel 5

## Auswertung

Dieser Teil der Arbeit konzentriert sich vor allem auf die Ausgleichsrechnung und die dafür geschriebenen Matlab-Programme. Diese werden erklärt und es wird auch begründet, warum eine Ausgleichsrechnung, die auf dem Prinzip der Evolution basiert, verwendet wird.

Die Auswertung kann auf zwei Arten durchgeführt werden: Man kann sich entweder die Intensitäten der Überstrukturreflexe im Verlauf der Zeit ansehen oder die Reflexionsdaten mit einer Ausgleichsrechnung verarbeiten.

### 5.1 Kinematische Methode

Die erste Methode ist viel weniger aufwändig, da man nur die Fläche unter den Überstrukturreflexen berechnen muss [10] [30]. Dabei handelt es sich um eine kinematische Betrachtungsweise der Prozesse in einem Multischichtsystem. Die Diffusionskonstante kann nach folgender Formel berechnet werden:

$$D = \frac{-L^2}{8\pi^2} \frac{d}{dt} \ln \left[ \frac{I(t)}{I(0)} \right] \quad (5.1.1)$$

- $L$  ..... Dicke einer Doppellage
- $I(0)$  ..... Intensität des Überstrukturreflexes zur Zeit  $t=0$
- $I(t)$  ..... Intensität des Überstrukturreflexes zur Zeit  $t$

Also muss eine lineare Kurve der Form  $f(x) = mx + c$  in die Datenpunkte gelegt werden, wenn man  $\ln \left[ \frac{I(t)}{I(0)} \right]$  gegen  $Dt$  aufträgt. Dies wurde für 2 Systeme simuliert um zu sehen, wie groß der Fehler dieser Auswertungsmethode für ein

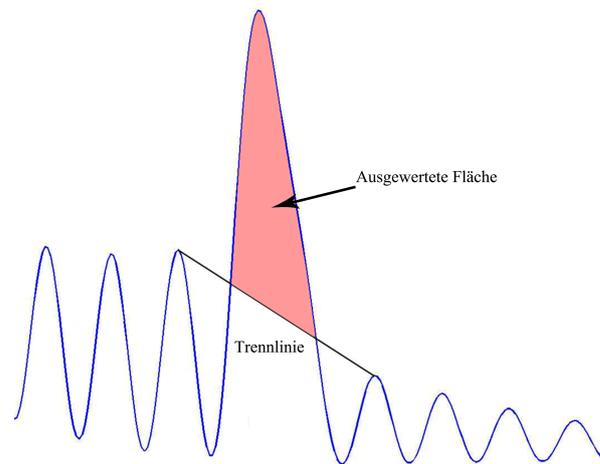


Abbildung 5.1.1: Die Fläche des Maximums wurde mit einer Linie zwischen den benachbarten kleinen Maximas abgegrenzt. Zur besseren Anschaulichkeit ist hier ein Maximum zweiter Ordnung zu sehen.

System mit stark unterschiedlichen Atomgewichten ( $\text{Si}_{90}\text{Pt}_{10}$ )<sup>1</sup> ist im Vergleich zu einem System mit geringeren Unterschieden im Atomgewicht ( $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$ ). Für den Diffusionskoeffizienten wurde  $D = 1\text{m}^2\text{s}^{-1}$  herangezogen.

Beide Systeme wurden wie folgt angenommen: 10 Doppelschichten zu jeweils [2nm  $\text{Si}_{90}\text{Pt}_{10}$ , 4nm Si] bzw. [2nm  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$ , 4nm Ni] auf einem dicken Magnesiumoxyd-Substrat.

Dazu wurde für beide Systeme die Reflexionskurve nach Parratt berechnet und in einem linearen Graphen ausgegeben. Danach wurden Trennlinien eingefügt, wie in Abb. 5.1.1 abgebildet. Die Graphen der Auswertung sind in 5.2(a) gezeigt. Zusammen mit dem Vorfaktor ergibt sich folgendes:

$$D_{\text{SiPt}} = (0,966 \pm 0.039)\text{m}^2\text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{NiPt}} = (1,063 \pm 0.012)\text{m}^2\text{s}^{-1}$$

Die errechneten Diffusionskoeffizienten weichen nur geringfügig vom eigentlichen Wert  $D = 1\text{m}^2\text{s}^{-1}$  ab. Trotzdem ist diese Methode für diese Arbeit nicht anwendbar, aus dem einfachen Grund, dass die Intensitäten bei den Einzelmessungen Schwankungen unterliegen, je nachdem, welchen Teil der Probe man trifft und wie alt die Anode der SAXS-Anlage ist.

<sup>1</sup>Die  $\text{Si}_{90}\text{Pt}_{10}$ -Verbindung wurde als ein Extremfall betrachtet - sie kann nicht sinnvoll hergestellt und vermessen werden!

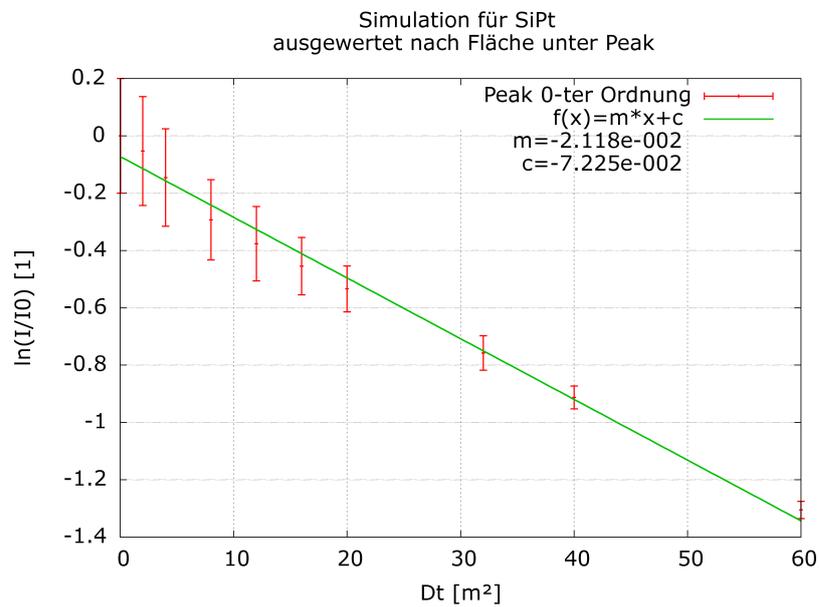
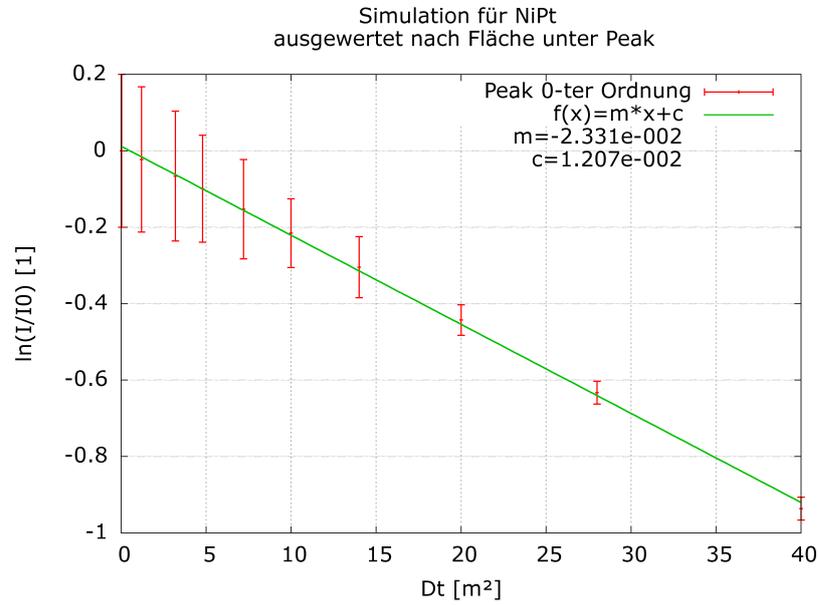


Abbildung 5.1.2: Fits der simulierten Systeme Ni<sub>90</sub>Pt<sub>10</sub> und Si<sub>90</sub>Pt<sub>10</sub>.

## 5.2 Methode mit Ausgleichsrechnung

Mit Hilfe der Programme zur Berechnung der Parrat-Reflektivität und zur numerischen Lösung der Diffusionsgleichung kann man die eigentliche Ausgleichsrechnung beginnen. Die größte Schwierigkeit hierbei ist die grosse Anzahl der Variablen. Jede einzelne Schicht kann durch folgende Grössen charakterisiert werden<sup>2</sup>: Dicke (20 Variablen), Rauheit der Oberfläche (20 Variablen), Elektrodendichte bzw. die Platinkonzentration im Nickel (20 Variablen). Außerdem sind noch die Rauheit des Substrates und die Diffusionszeit wichtig (2 Variablen). Dazu kommen noch Variablen, die mit dem experimentellen Aufbau verbunden sind; eine Verschiebung der Daten entlang der X- und Y-Achsen (2 Variablen). Insgesamt gibt es also bis zu 64 unabhängige Fitparameter. Da keine Fitroutine zu finden war, die mit so vielen Variablen umgehen kann, musste eine alternative Methode gefunden werden.

Eine der Überlegungen war, einfach alle möglichen Material- und Konzentrations-Verteilungen in der Probe zu simulieren und mit der Messung zu vergleichen. Im besten Fall muss man zumindest Folgendes annehmen:

- Nur 21 Variablen zu beachten (20 Schichten und eine Skalierung der Platinkonzentration aller Schichten)
- Simulationsdauer von 1s
- Für jede Variable nur 6 Abstufungen (je 3 Abstufungen unter und über dem Anfangswert)

Daraus ergeben sich<sup>3</sup>  $21^6$  Möglichkeiten und die Rechnung würde rund 1000 Tage auf einem durchschnittlichen Rechner dauern. Realistisch gesehen müsste man mit einer Rechenzeit von ca. 10 s rechnen pro Verteilung, da es mindestens 2 apparaturbedingte Variablen zusätzlich gibt, die mit einer Simplexroutine gefittet werden können. Außerdem darf man nicht außer Acht lassen, dass die Bewertung der Anpassung mittels  $\chi^2$  gemacht wird und dadurch die Überstruktureffekte nicht stärker gewichtet werden als die Kiessig-Beats dazwischen. Dementsprechend ist das auch keine ideale Weise, die Güte der Anpassung zu bewerten.

In Ermangelung geeigneter Alternativen musste eine schnelle und konvergente Methode gefunden werden, um die Ausgleichsrechnung machen zu können (ohne dabei die Anzahl der Variablen drastisch zu verringern). Die Lösung des Problems gab die Natur vor: Evolution von Lebewesen. Die Idee einer Ausgleichsrechnung

---

<sup>2</sup>Direkt nach der Probenherstellung, da ja danach nur noch Diffusionsprozesse und die damit verbundenen Relaxationsprozesse relevant sind.

<sup>3</sup>Analoge Rechnung wie im Binärsystem.

unter der Verwendung von evolutionären Methoden ist nicht neu und wurde ausgiebig erarbeitet, siehe dazu [11], [5] und [14]. Dennoch wurde in dieser Arbeit nur die Grundidee übernommen und eigenständig entwickelt.

Die Anforderungen des Problems ähneln stark denen der Evolution:

	Evolution	Ausgleichsrechnung
Veränderliche:	Größe, Form, Gehirngröße, etc....	Schichtdicken, Rauheit, etc....
Verfahrensweise	Spontane Mutation und DNA-Drift	Zufällige Veränderung der Werte
Auswahlverfahren	Natürliche Selektion und Überleben	Bester $\chi^2$ Wert

Der nächste Absatz bezieht sich auf Anhang A.3 Evo-Fit. Man beginnt mit den Startwerten in einem  $1 \times N$  Array  $values = (vs_1, \dots, vs_N)$  (die Reihenfolge ist nicht von Bedeutung, sie muss nur gleich bleiben) der Variablen  $vars$ . Die Variablen die man angepasst haben möchte, werden in den Arrays  $tempvars$  und  $tempvalues$  geschrieben und werden dann dazu verwendet, die Funktion auszuwerten. Diesen Startwert der Funktion gilt es jetzt zu verbessern. Nun wird zu den Startwerten ein Array mit derselben Dimension addiert, das eine zufällige Veränderung der Werte von bis zu 1% bewirkt (Zeile 56). Es wird absichtlich auf negative Schwankungen verzichtet, da es um die Dickenverhältnisse der einzelnen Schichten untereinander geht - die Gesamtdicke der Probe wird ohnehin mit der Variable an 13. Stelle ('d\_layer') mit dem Simplexverfahren in Zeile 61 angepasst. Die Startwerte werden nun ca. 100-mal (je nach Anzahl der Anpassungsvariablen und Güte der Startwerte) dieser zufälligen Veränderung unterzogen, sodass man am Ende eine gute Auswahl an getesteten Arrays hat (sozusagen eine ganze Generation an Arrays). Davon wird dann das mit dem besten  $\chi^2$ -Wert ausgewählt und ersetzt die Startwerte. Dieser Vorgang wird über mehrere Generationen fortgesetzt. Der Ablauf der Ausgleichsrechnung und Simulation ist in Diagramm 5.2 zusammengefasst. Die Vorteile solch einer Methode sind:

- Die betrachtete Funktion muss nur auswertbar sein - man muss die Funktion nicht einmal kennen (Black Box)!
- Lokale Minima können übersprungen werden.
- Erlaubt die Verwendung von vielen Anpassungsparametern (in dieser Arbeit waren es bis zu 20).
- Schneller als alle Möglichkeiten durchzuprobieren.

Allerdings gibt es auch einige Nachteile:

- Die zufälligen Veränderungen dürfen nicht zu groß oder zu klein sein, da sonst die Rechenzeit stark ansteigen kann.
- Es kann kein Fehler für die angepassten Parameter angegeben werden.
- Mehrere Durchläufe mit denselben Startwerten liefern zwar oft gleiche oder sehr ähnliche Ergebnisse, können aber auch unterschiedliche Ergebnisse liefern.

In Matlab wird das Nelder-Mead Verfahren mit der Funktion `fminsearch()` [20] umgesetzt. Die Zeile 18 in Anhang A.44 `min_serial_diff` wird diese Funktion verwendet:

```
[min,val]=fminsearch(@(tempvalues)
par_kin2012_diffusion_extended_beams(...,tempvalues),tempvalues,
optimset('MaxIter',iter,'Display','iter'));
```

Auf der linken Seite stehen die Ausgabeparameter *min* ( $= \chi^2$ ) und *val* (die optimierten *tempvalues*). Es wird die Funktion `'par_kin2012_diffusion_extended_beams'` minimiert, wobei die Variable *tempvalues* heißt. Die Option `'MaxIter'` begrenzt die maximale Anzahl an Simplexschritten und `'Display'` ist auf `'iter'` gesetzt - Matlab gibt nach jeder Iteration von `fminsearch()` den aktuellen  $\chi^2$ -Wert aus.

Die Entwicklung des Programms `par_kin2012_diffusion_extended_beams.m` war mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden. Hier finden auch die meisten Rechenschritte statt. In den ersten Zeilen sind zwei Schleifen, mit denen den *vars* die *values* bzw. den *tempvars* die *tempvalues* zugeordnet werden. In Zeile 14 wird dann die Platinkonzentration der 20 Schichten mit einem multiplikativen Korrekturfaktor `'dC'` definiert. In den Zeilen 25 bis 47 wird die Konzentrationsverteilung der Probe ausgeschrieben in 1 Angström dicken Schichten. Mit `'d_all'` wird die Anpassung der Dicke vorgenommen. `'f1'` und `'f2'` ermöglichen eine separate Dickenanpassung der reinen Ni Schichten und der  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$  Schichten. Nach der Erstellung der Dickenkoordinaten in Zeile 49 kommt auch schon die Diffusionsrechnung in Zeile 51. Vor der eigentlichen Parratt Berechnung in Zeile 91 kommen noch einige Schritte: In den Zeilen 56 und 57 wird die Abhängigkeit der `'beta'`- und `'delta'`-Werte von der Platinkonzentration `'C_s'` definiert (Siehe Abb. 4.2.1). Die Rauheitsparameter werden in den Zeilen 71 bis 73 geschrieben. Um die Divergenz des Röntgenstrahls (und andere mögliche Aufweitungen des Strahls) zu berücksichtigen, wird in den Zeilen 81 bis 83 der berechnete Winkelbereich erweitert. Da der Röntgenstrahl eine gaußförmige Intensitätsverteilung hat, stehen in Zeile 98 Faktoren, die das wiedergeben. Die darauf folgende Schleife

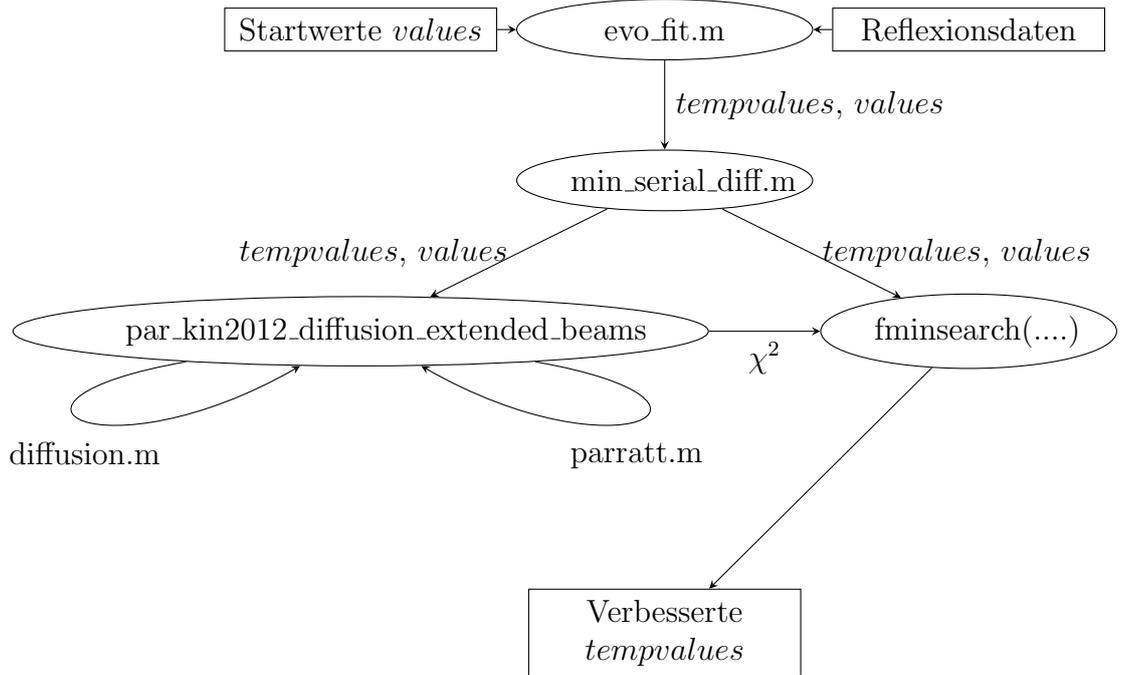


Abbildung 5.2.1: Struktur der Programme für Simulation und Ausgleichsrechnung.

fügt die divergenten Anteile des Strahls hinzu. Letztendlich wird das Maß für den fit  $\chi^2$  berechnet.

Nach einer manuellen Voranpassung der Startparameter wurde dann die Ausgleichsrechnung durchgeführt. Um die Dicken von 20 Schichten in der hier betrachteten Probe anzupassen, waren 10 Generationen zu je 220 Arrays notwendig. Die Rechnung wurde dreimal für dieselbe Reflexionskurve wiederholt und dauerte jeweils 16 Stunden. Die Ergebnisse lagen sehr nahe bei einander (siehe Abb.5.2.2) und wurden in jedem Durchlauf nach unterschiedlichen Zeiten erreicht; beim ersten Durchlauf nach 12 Stunden, beim zweiten Durchlauf nach 4 Stunden und beim letzten Durchlauf nach 14 Stunden. Die Ergebnisse aus dem ersten und zweiten Durchlauf liegen so nahe bei einander, dass die Kurven in Abb.5.2.2 über einander liegen und deshalb die rote Kurve aus Durchlauf 1 dicker gezeichnet wurde, damit sie zu sehen ist.

Abbildung A.10.1 im Anhang zeigt den Vergleich einer berechneten Reflektivitätskurve mit der gemessenen Kurve.

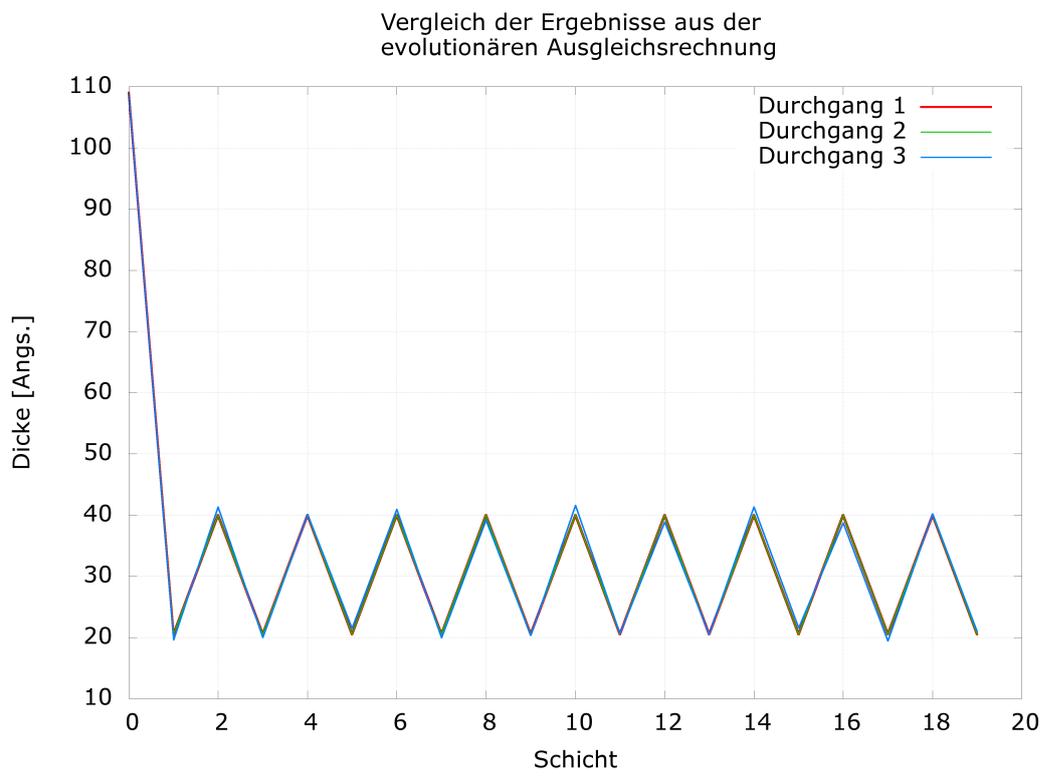


Abbildung 5.2.2: Vergleich der 3 Durchgänge.

---

# Kapitel 6

## Ergebnisse

Aus 43 Messreihen an der SAXS-Anlage entstanden über sechstausend Messframes an Rohdaten. Zunächst wurden diese am Rechner auf genau so viele Datenpaare für die Reflektivitätskurven reduziert. Danach wurde für jede Reflektivitätskurve eine ausgiebige Ausgleichsrechnung durchgeführt und dadurch  $Dt$  errechnet. Aus den Daten für  $Dt$  und der bekannten Auslagerungszeit konnte man dann auf die mittleren Diffusionskonstanten der Proben bei den betrachteten Temperaturen schließen. Die mittleren Diffusionskonstanten wurden dann dazu verwendet, um einen Arrheniusplot zu erhalten und daraus wiederum die Koeffizienten der Gleichung 2.1.3 für  $\text{Ni}_{90}\text{Pt}_{10}$  zu bekommen.

Die Reflektivitätskurven haben keine Fehlerangaben, weil die Messpunkte sehr nahe bei einander liegen - deshalb wurden die Punkte auch mit Linien verbunden.

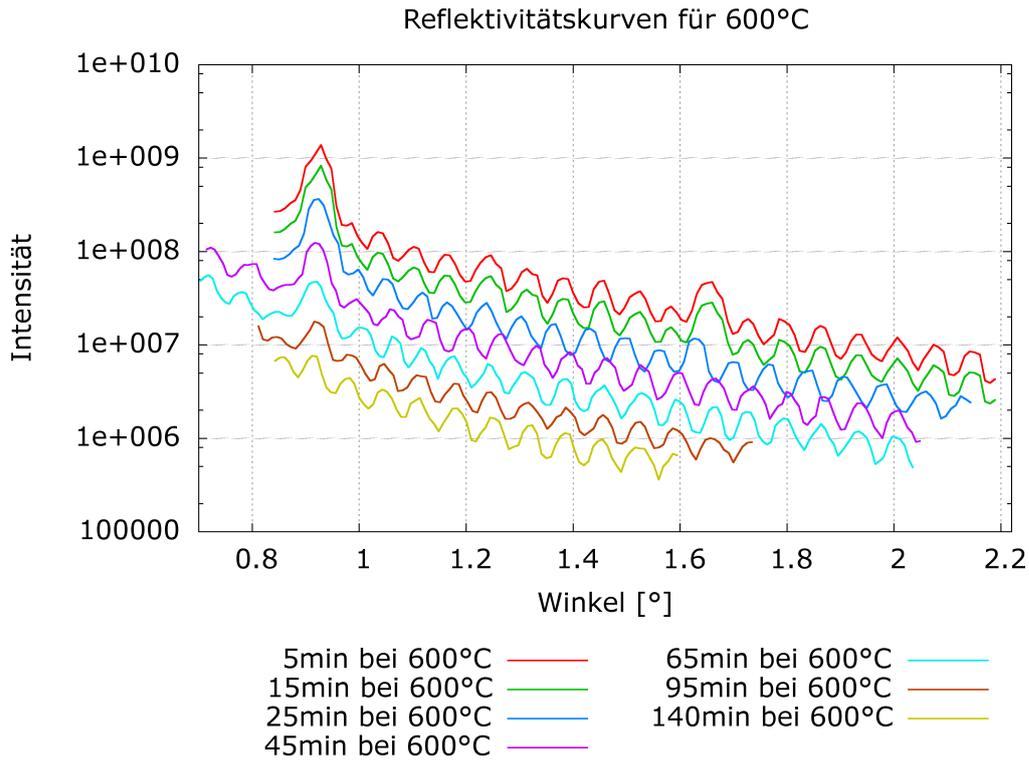


Abbildung 6.1.1: Reflektivitätskurven - Behandlungstemperatur 600°C

## 6.1 600°C Probe

Das zweite Überstrukturmaximum (zwischen 1.6° und 1.7°) in Abb. 6.1.1 verschwindet nach spätestens 45 Minuten und das erste Überstrukturmaximum (bei ca 0.9°) ist nach 140 Minuten kaum noch wahrzunehmen. Es ist auch deutlich zu erkennen, dass die mittlere Neigung der Kurven gleich bleibt - das heißt, dass sich die Rauheit der obersten und der untersten Schicht im Verlauf nicht geändert hat.

Der erste und der letzte Punkt in Abb. 6.1.2 passen nicht ins Bild und wurden deshalb für die Anpassung nicht herangezogen. Die Diffusionskonstante bei dieser Temperatur ist:

$$D_{600} = (2.6 \pm 0.4) \times 10^{-22} m^2 s^{-1} \quad (6.1.1)$$

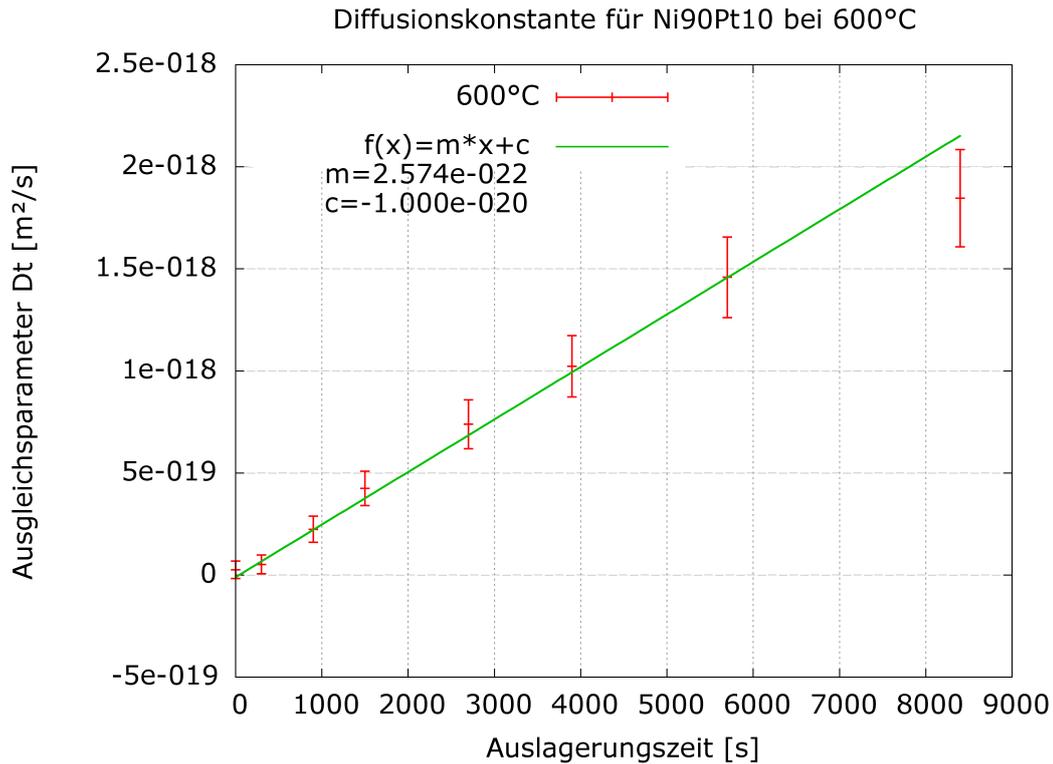


Abbildung 6.1.2: Fit der Diffusionskonstante - Behandlungstemperatur 600°C

## 6.2 615°C Probe

Bei diesem Probenstück verlaufen die Reflektivitätskurven wieder weitgehend parallel und das erste und zweite Überstrukturmaximum verschwindet nach 60 bzw. 20 Minuten.

Bei dieser Grafik ist auffällig, dass bis 1500s die Punkte auf einer Geraden liegen und danach auf einer anderen. Der Grund dafür ist, dass genau zwischen den beiden Punkten die Apparatur umgebaut wurde, wobei leider das Steuergerät für die Temperatur beschädigt wurde und durch ein anderes ersetzt werden musste. Dadurch kam es offensichtlich zu einem Temperaturunterschied, den man hier erkennen kann. Die daraus resultierende Anstiegsänderung ist aber sehr gering ausgefallen und liegt innerhalb des Fehlers. Die Diffusionskonstante ist:

$$D_{615} = (5.5 \pm 0.83) \times 10^{-22} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \quad (6.2.1)$$

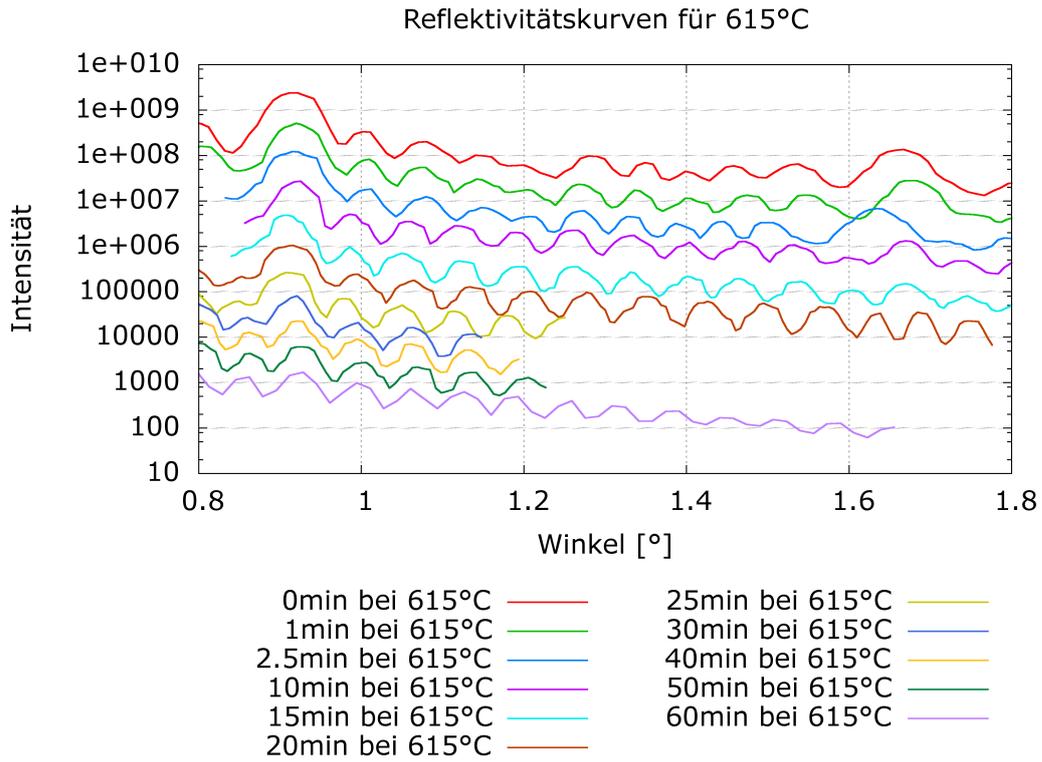


Abbildung 6.2.1: Reflektivitätskurven - Behandlungstemperatur 615°C

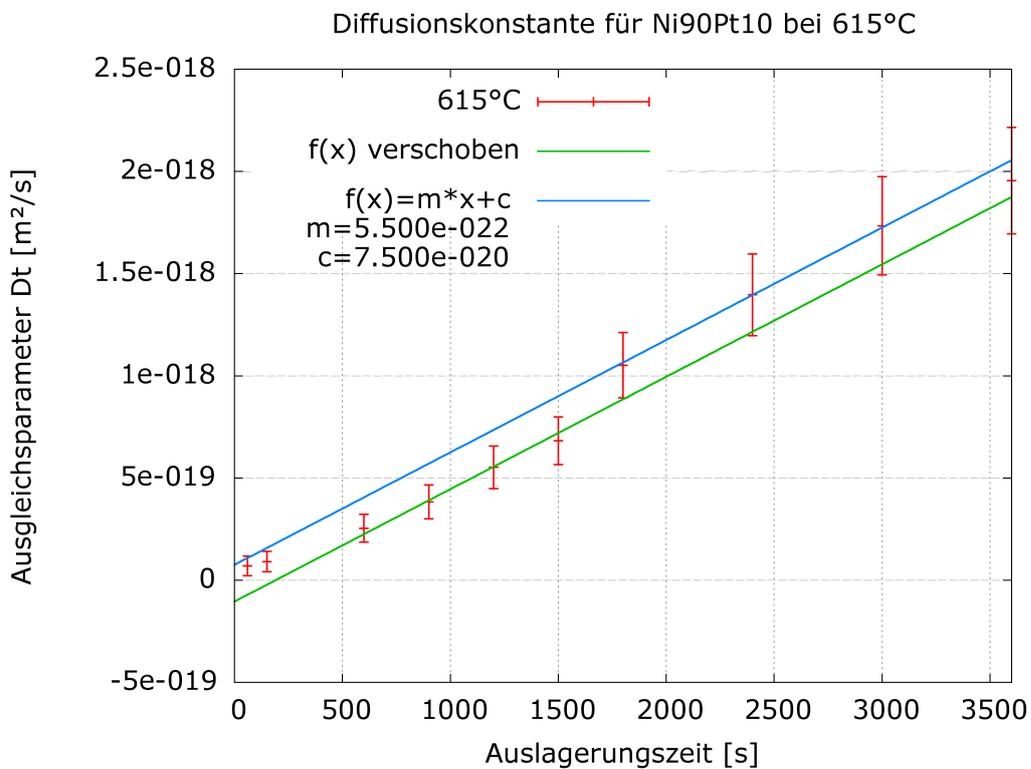


Abbildung 6.2.2: Fit der Diffusionskonstante - Behandlungstemperatur 615°C

## 6.3 625°C Probe

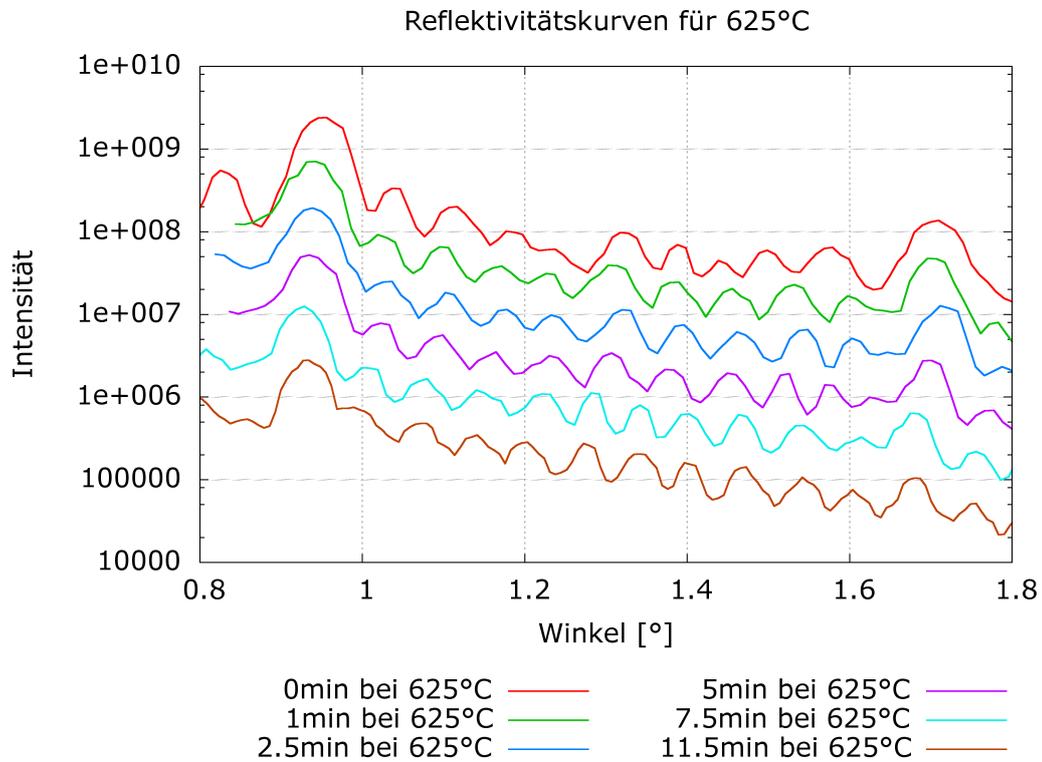


Abbildung 6.3.1: Reflektivitätskurven - Behandlungstemperatur 625°C

Die Rauheit hat sich bei dieser Probe ebenso nicht verändert. Nach 11.5 Minuten ist das zweite Überstrukturmaximum immer noch sichtbar. Das liegt daran, dass diese Probe dann weiter bei 632°C behandelt wurde. Der letzte Punkt wurde hier wieder nicht für die Anpassung herangezogen. Der Diffusionskoeffizient lautet:

$$D_{625} = (6.9 \pm 1.1) \times 10^{-22} m^2 s^{-1} \quad (6.3.1)$$

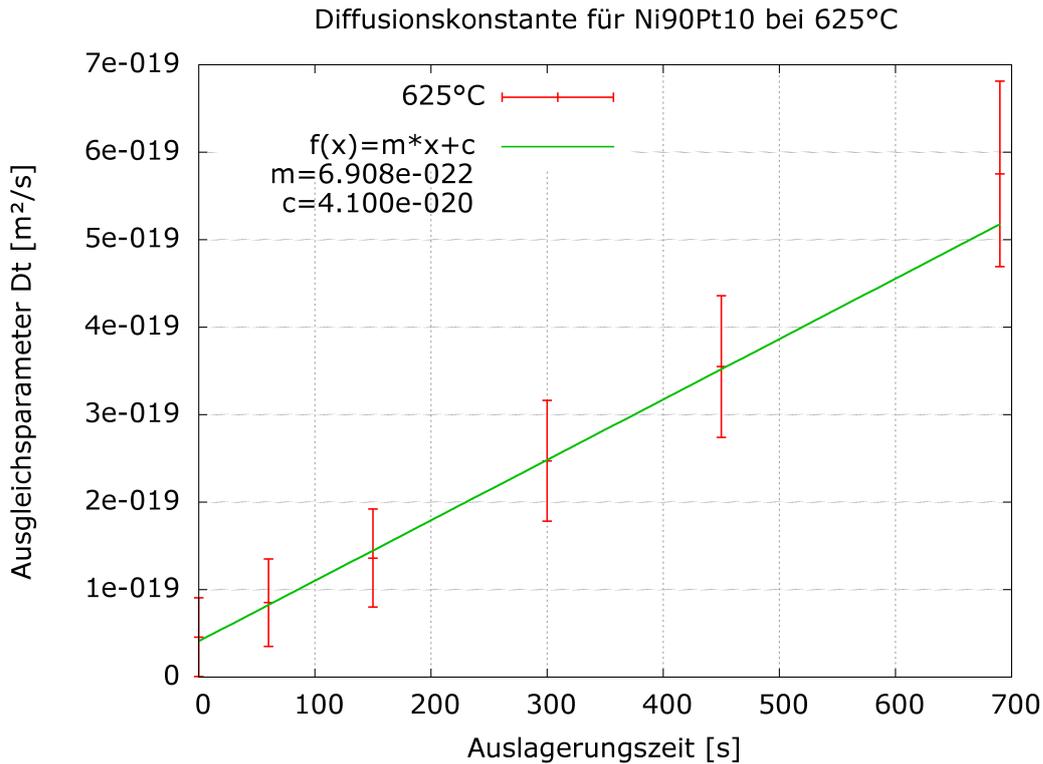


Abbildung 6.3.2: Fit der Diffusionskonstante - Behandlungstemperatur 625°C

## 6.4 632°C Probe

Die Probe der vorhergehenden Behandlungstemperatur wurde weiterverwendet und deshalb verschwindet das zweite Überstrukturmaximum schon nach 4 Minuten. Das erste Überstrukturmaximum ist nach 39 Minuten nicht mehr zu erkennen. Der Trend der unveränderten Rauheit der Probe setzt sich hier ebenso fort.

Bei der Anpassung wurde hier sogar auf 4 Messpunkte verzichtet. Vor allem der letzte Punkt ist ein deutlicher Ausreißer. Die Diffusionskonstante beträgt:

$$D_{632} = (9.2 \pm 1.4) \times 10^{-22} m^2 s^{-1} \quad (6.4.1)$$

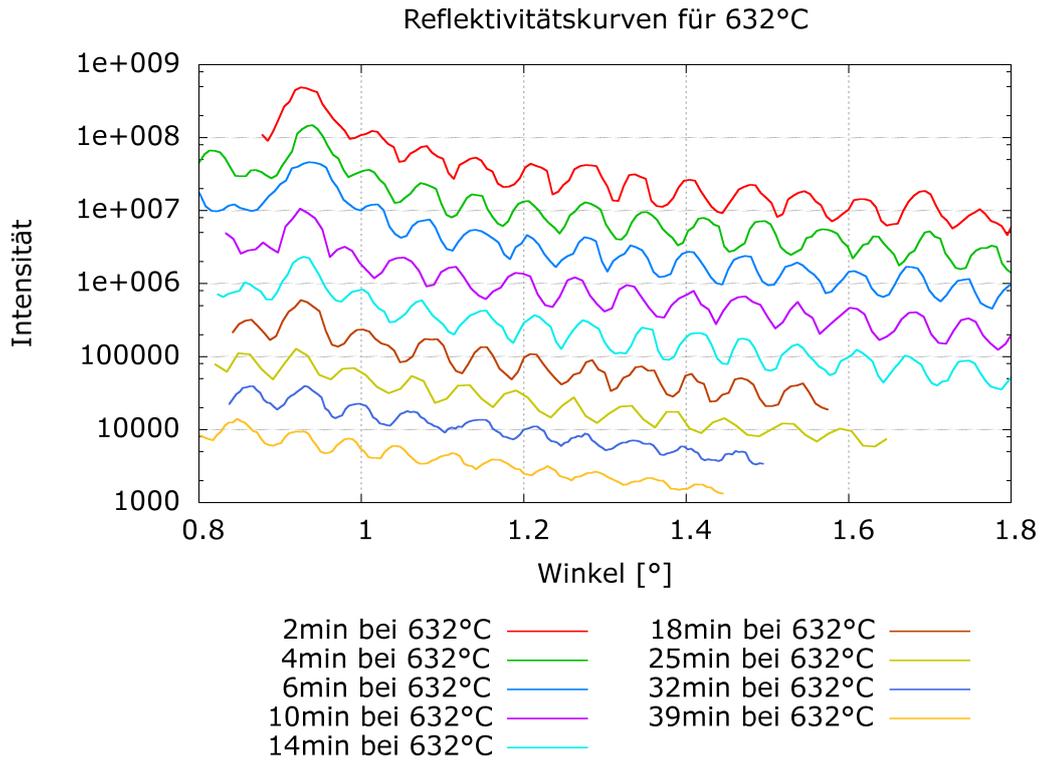


Abbildung 6.4.1: Reflektivitätskurven - Behandlungstemperatur 632°C

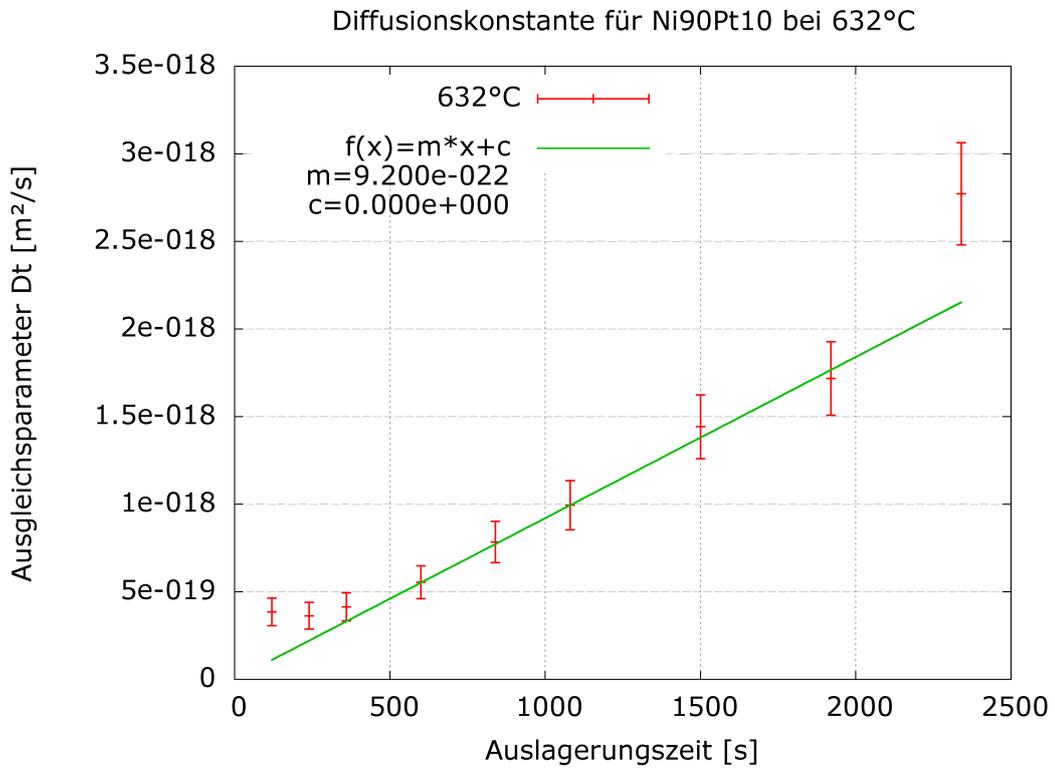


Abbildung 6.4.2: Fit der Diffusionskonstante - Behandlungstemperatur 632°C

## 6.5 640°C Probe

Die Messung nach 9 Minuten Auslagerungszeit sticht hier ins Auge - die Steigung der Kurve ist deutlich stärker, was eine höhere Rauheit bedeutet: ca. 5Å statt 3Å wie bei allen anderen Kurven. Das lässt sich nur damit erklären, dass die Probe beim Hantieren an einer Stelle verkratzt wurde und sich deshalb leicht verformt hat. Hier wurden wieder die ersten drei Punkte bei der Anpassung ausgelassen.

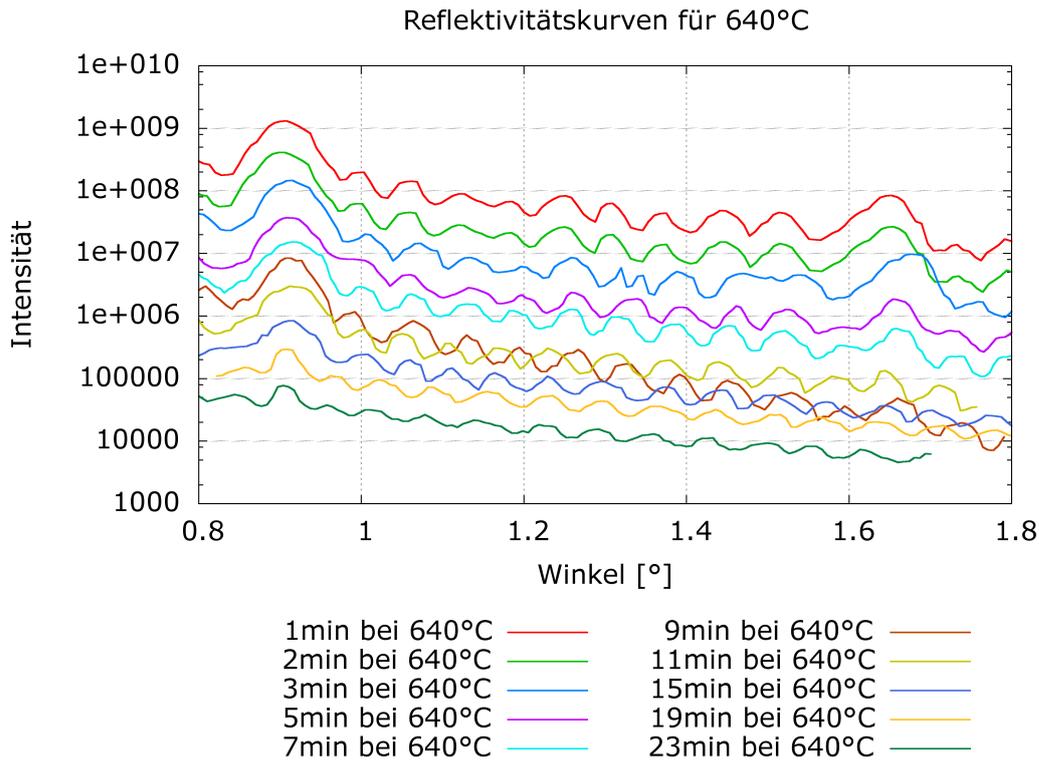


Abbildung 6.5.1: Reflektivitätskurven - Behandlungstemperatur 640°C

Die Diffusionskonstante bei dieser Temperatur ist:

$$D_{640} = (1.2 \pm 0.2) \times 10^{-21} m^2 s^{-1} \quad (6.5.1)$$

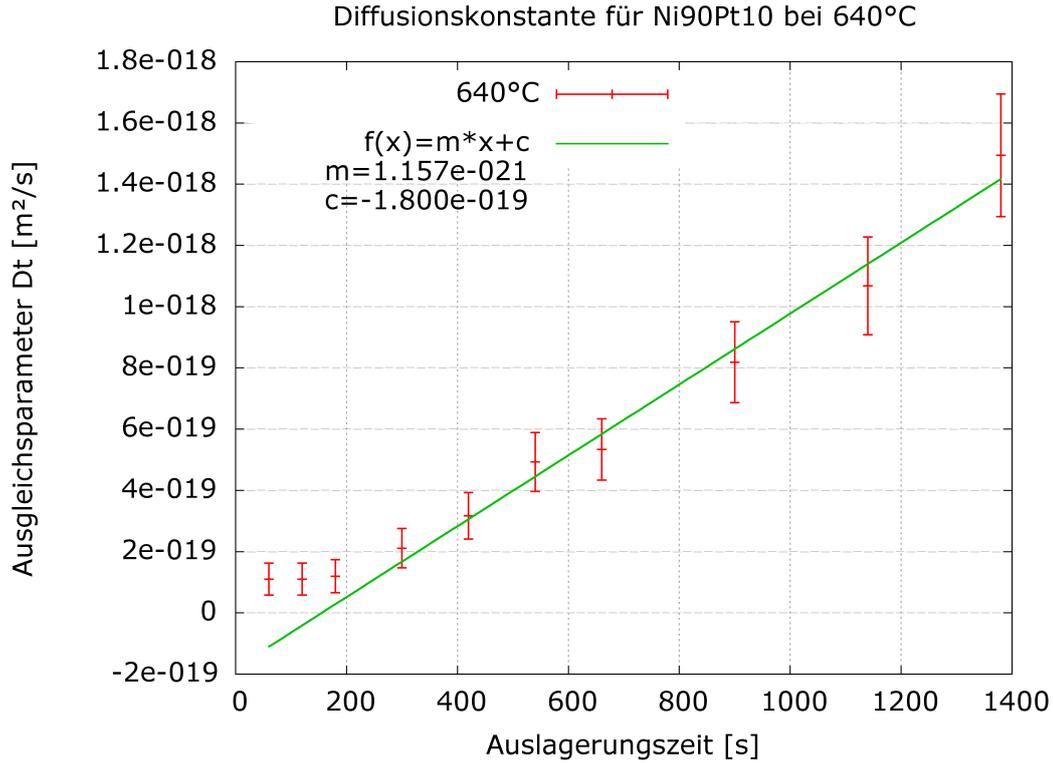


Abbildung 6.5.2: Fit der Diffusionskonstante - Behandlungstemperatur 640°C

## 6.6 Arrheniusverhalten von Ni<sub>90</sub>Pt<sub>10</sub>

Temperatur [°C]	D [ $\times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	Fehler von D [ $\times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ]
600	2.6	$\pm 0.44$
615	5.5	$\pm 0.83$
625	6.9	$\pm 1.1$
632	9.2	$\pm 1.4$
640	12	$\pm 2$

Aus dem Fit im Arrheniusplot und Gl. 2.1.3 ergibt sich letztendlich:

$$\tilde{D} = (1.3 \pm 3.3) \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \exp\left(\frac{(262 \pm 19) \text{ kJ mol}^{-1}}{R}\right) \quad (6.6.1)$$

Aktivierungsenergie in Elektronenvolt:  $Q = (2.7 \pm 0.2) \text{ eV}$ .

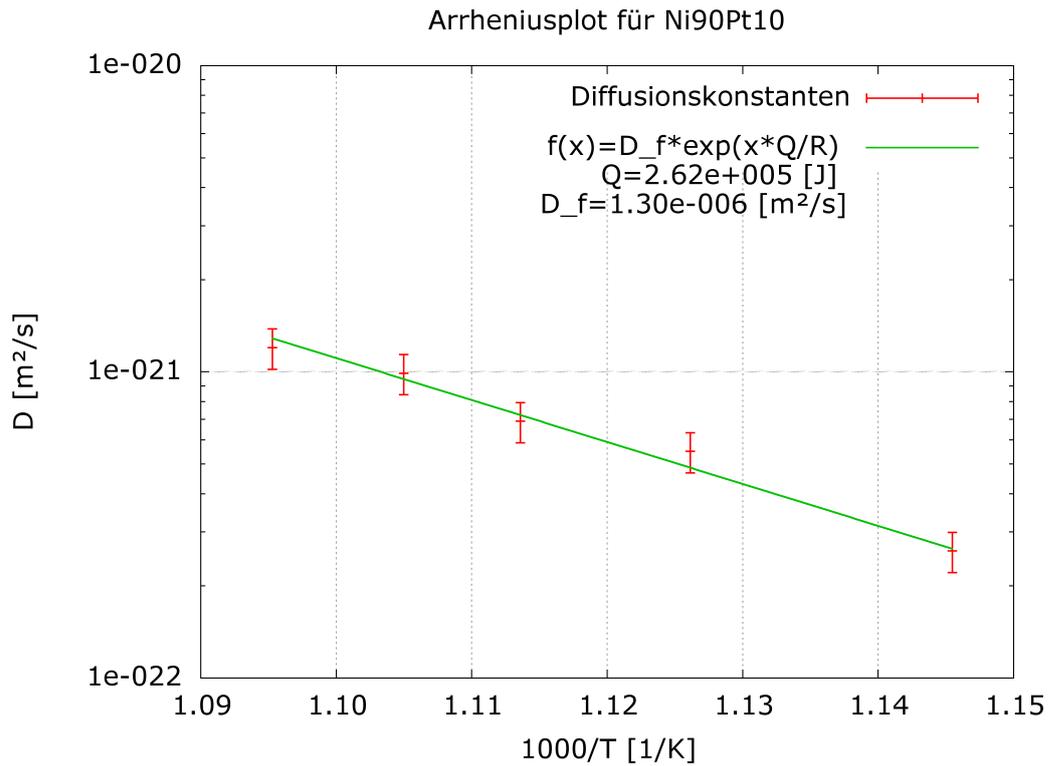


Abbildung 6.6.1: Arrheniusplot für Ni<sub>90</sub>Pt<sub>10</sub>

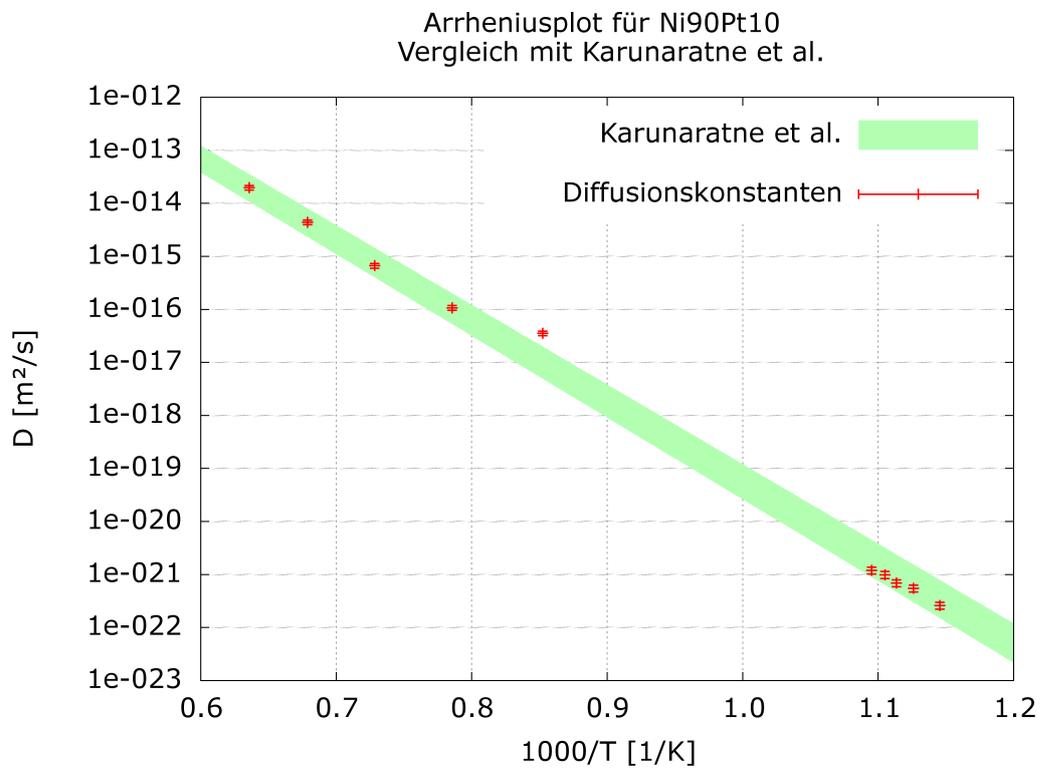


Abbildung 6.6.2: Arrheniusplot für Ni<sub>90</sub>Pt<sub>10</sub>, Vergleich mit Karunaratne et al. [16].

---

# Kapitel 7

## Conclusio

Auffällig ist, dass die ersten Datenpunkte für die Fits der Diffusionskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen oft nicht verwendet werden konnten, weil sie den Anstieg fälschlicherweise verringert hätten (siehe z.B. Abb. 6.5.2). Scheinbar passiert hier eine Art Ausheilprozess in der Probe - es kann sein, dass Material in der ersten Phase der thermischen Behandlung nicht nur normal zur Oberfläche diffundiert, sondern in allen drei Richtungen. Erst danach kann man von einem Diffusionsprozess ausgehen, der nur noch normal zur Oberfläche der Probe passiert. Der letzte Punkt lag auch oft nicht auf einer Geraden mit den restlichen Datenpunkten. Die Erklärung ist einfach: Sind die Überstrukturmaxima nicht mehr sichtbar, so wird es auch schwierig, die Ausgleichsrechnung durchzuführen, da einfach die Kontraste in der Konzentrationsverteilung fehlen und die Probe eine beinahe homogene Materialverteilung aufweist.

Die Aktivierungsenergie in der Arbeit von Karunaratne et al. wurde als  $Q = (291.2 \pm 3.7) \text{kJ mol}^{-1}$  ( $Q = (3.02 \pm 0.04) \text{eV}$ ) und der Frequenzfaktor als  $D_f = (9.2 + 3.4 / - 2.5) \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  berechnet. Sie haben einen Temperaturbereich von  $900^\circ\text{C}$  -  $1300^\circ\text{C}$  betrachtet und arbeiteten mit viel dickeren Proben. Es wurden 3.5mm dicke Stücke Material abgeschnitten, poliert und dann unter Druck (2MP) und Hitze ( $1300^\circ\text{C}$ ) zu Proben vereinigt. Die Konzentrationsprofile in den Proben wurden dann mittels Elektronenstrahlmikroanalyse erstellt.

Die von Karunaratne et al. bestimmte Aktivierungsenergie ist höher als die hier berechnete, jedoch liegt sie nur  $29 \text{kJ mol}^{-1} = 0.3 \text{eV}$  darunter, knapp außerhalb des Fehlers, der aus der Anpassungsrechnung hervorging. Da aber über einen weiteren Temperaturbereich extrapoliert wird, ist der Fehlerbereich größer. Die Frequenzkonstante  $D_f$  hingegen unterscheidet sich um nicht ganz zwei Größenordnungen. Dies lässt sich erklären, wenn man die Verhältnisse der X- und Y-Achse in Abb. 6.6.1 betrachtet. Eine relativ kleine Änderung der Steigung der blauen Gerade verschiebt den Schnittpunkt der Kurve mit der Y-Achse

um ein Vielfaches. Dazu kommt noch, dass ein recht kleiner Temperaturbereich abgedeckt worden ist.

In Abb. 6.6.2 sind die Datenpunkte von Karunaratne et al. (mit Fit) und die Punkte aus dieser Arbeit aufgetragen. Es ist deutlich sichtbar, wie groß der Temperaturunterschied der beiden Untersuchungen war. Die grüne Fläche ist Fehlerbereich der Arbeit von Karunaratne et al. und auf Grund des Unterschieds in der Temperatur liegen die Datenpunkte für die niedrigen Temperaturen innerhalb des Fehlers. Für  $900^\circ\text{C}$  liegt der Punkt von Karunaratne et al. nicht auf der angepassten Kurve, was in der Arbeit damit erklärt wird, dass bei Temperaturen unter  $1000^\circ\text{C}$  der Anteil der Korngrenzendiffusion überwiegt. An dieser Stelle muss noch einmal erwähnt werden, dass beim Aufdampfen der Metalle auf ein praktisch perfektes MgO-Substrat eine Einkristall entsteht. In der Arbeit von Karunaratne et al. handelte es sich um polykristalline Stücke der jeweiligen Legierung, die in der Schmelze entstanden sind.

In der Arbeit von Stana et al. [28] wurden zwei Proben (eine einkristalline und eine polykristalline) mit einer Ni<sub>97</sub>Pt<sub>3</sub> Zusammensetzung mittels XPCS in einem Temperaturbereich von  $537^\circ\text{C}$  bis  $587^\circ\text{C}$  untersucht. In dieser Arbeit ist die Aktivierungsenergie (der einkristallinen Probe)  $2.93(10)\text{eV}$  und liegt somit knapp außerhalb des Fehlers. Die Frequenzkonstante (der einkristallinen Probe) wird in der Arbeit von Stana et al. als  $D_f = 1.5(+4.6/ - 3.4)\text{m}^2\text{s}^{-1}$  angegeben und weicht von den Ergebnissen ab.

Der evolutionäre Ansatz hat sich bei der Anpassung der Reflektivitätskurven als sehr hilfreich erwiesen. Trotzdem liegen die Ergebnisse für  $Q$  und  $D_f$  unter den Messwerten von [28] und [16]. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen: Entweder ist bei der Auswertung der Daten etwas nicht miteinbezogen worden oder die Struktur der Probe hat einen Einfluss auf den Diffusionsprozess.

Bei der Auswertung wurden über 20 Variablen angepasst, wobei aber von Parametern gestartet wurde, die per Hand vorher schon vorangepasst wurden. Eventuell liegt hier ein Problem vor: Möglicherweise gibt es mehrere Sätze von Werten für die Variablen, die eine sehr ähnliche Reflektivitätskurve ergeben. Hinzu kommt noch, dass  $\chi^2$  kein gutes Maß für die Güte der Anpassung ist, da die Überstrukturmaxima nicht stärker bewertet werden als die weniger wichtigen Kiessig-beats dazwischen.

Die Auswertung wäre deutlich einfacher und besser ausgefallen, wenn es bei der Probenherstellung eine simultane Messung des Materialflusses mit der Quarzwaage gegeben hätte. Das hätte die Fehler der Schichtdicken deutlich reduziert und damit bessere Startwerte für die Ausgleichsrechnung ergeben.

Schlussendlich muss noch einmal erwähnt werden, dass diese Messung an keinem Synchrotron gemacht wurde, sondern im Labor an einer guten SAXS-

---

Anlage. Da die Messung der Totalreflexion nicht möglich war, gab es auch keine Referenzintensität, um die Daten kinematisch auszuwerten. Die dynamische Auswertung der Reflexionskurven in dieser Arbeit ist nach aktuellem Wissensstand die erste ihrer Art.



---

# Anhang A

## Anhang

### A.1 Diffusion

```
1 function [cc]=diffusion(C_s,~,dt,dx,S)
2 %%%% Gibt neue Konzentration cc nach S mal dt wobei
3 %%%% C_s=Anfangskonzentration
4 %%%% Diffusion numerisch: D nicht konstant
5
6 D1=0;
7 D0=1;
8 c(1,:)=C_s; %Anfangsverteilung
9 SUM=sum(C_s);
10 N=size(c,2);
11
12 cc=zeros(1,N+2); %Leere Matrix erstellen
13 c_x=zeros(1,N+2); %Leere Matrix erstellen
14 c_xx=zeros(1,N+2); %Leere Matrix erstellen
15 cc(1,2:N+1)=c(1,:); %Anfangsverteilung an erste Stelle schreiben
16
17 for n=1:S % Zeitschritte zu dt
18
19 c_x(2:N-1)=(cc(n,3:N)-cc(n,1:N-2))./(2*dx); % Erste Ableitung
20 c_x(1)=-c(1,2);
21 c_x(N+2)=-c(1,N-1);
22
23 c_xx(2:N+1)=(cc(n,3:N+2)-2*cc(n,2:N+1)+cc(n,1:N))./(dx*dx); % Zweite
    Ableitung
24 c_xx(1)=c_xx(2);
25 c_xx(N+2)=c_xx(N+1);
26
27 cc(n+1,2:N+1)=(SUM/sum(cc(n,2:N+1)))*(cc(n,2:N+1)+...
```

```

28 dt*(D1*c_x(2:N+1).^2+(D0+D1*cc(n,2:N+1)).*c_xx(2:N+1)); % Neuen
    Konzentrationsverlauf schreiben
29 cc(n+1,1)=cc(n+1,2);
30 cc(n+1,N+1)=cc(n+1,N);
31 end
32
33 cc(:,N+2)=[]; %Endpunkte leeren
34 cc(:,1)=[]; %Endpunkte leeren

```

## A.2 Parratt

```

1 function [RR,delta,beta]=parratt(Q,lambda,delta,beta,d,sigma,N)
2 %
3 % MATLAB function from:
4 % "Elements of Modern X-ray Physics" by Jens Als-Nielsen and Des
    McMorrow
5 % EDITED
6
7 k=2*pi/lambda;
8
9 n=N;
10
11
12 %Q-Vektoren für jede Schicht errechnen:
13 Q=reshape(Q,1,length(Q));
14 for j=1:n
15     Qp(j,:)=sqrt(Q.^2-8*k^2*delta(j)+i*8*k^2*beta(j));
16 end
17 Qp=[Q;Qp];
18
19 %Reflexionskoeff. ohne Mehrfachstreuung berechnen.
20 for j=1:n
21     r(j,:)=((Qp(j,:)-Qp(j+1,:))./(Qp(j,:)+Qp(j+1,:))).*...
22         exp(-0.5*(Qp(j,:).*Qp(j+1,:))*sigma(j)^2);
23 end
24
25 %Reflektivität der ersten Schicht:
26 RR=r(1,:);
27 if n>1
28     R(1,:)=(r(n-1,:)+r(n,:)).*...
29         exp(i*Qp(n,:)*d(n-1))./(1+r(n-1,:).*r(n,:).*exp(i*Qp(n,:)*d(n
        -1)));
30 end
31

```

### A.3. EVO-FIT

---

```
32 %Reflektivität der anderen Schichten:
33 if n>2
34     for j=2:n-1
35         R(j,:)=(r(n-j,:)+R(j-1,:)).*...
36             exp(i*Qp(n-j+1,:)*d(n-j))./(1+r(n-j,:).*R(j-1,:).*exp(i*Qp(
                 n-j+1,:)*d(n-j)));
37     end
38 end
39
40 %Intensität berechnen
41 if n==1
42     RR=r(1,:);
43 else
44     RR=R(n-1,:);
45 end
46
47 RR=(abs(RR).^2)';
```

## A.3 Evo-Fit

```
1 Data=R_600_15; %Reflexionsdaten
2 m=31; %Anfangsframe
3 M=170; %Endframe
4 d_corr=1; %Manuelle Dickenkorrektur
5 alphaM=winkelgrad_600_15(M)-0.00; %Startwinkel
6 alpha0=winkelgrad_600_15(m)-0.00; %Endwinkel
7 dd=1; %Dicke einer Unterschicht (Delta x)
8 dt=0.2; %Zeitschritt der Diffusion
9 S=90; % #Maximale Anzahl an Diffusionsschritten
10
11 %Startparameter:
12 values=[1,1e7,0,0,0,100,20,40,1,1,1,1,1,100,20,40,20,40,
          20,40,20,40,20,40,20,40,20,40,20,40,20,40,20,1,-0.1,1,1];
13 vars={... %Namen der Variablen
14     'd_all'
15     'normalize'
16     'sigma_all'
17     'sigma_1'
18     'sigma_N'
19     'd0'
20     'd1'
21     'd2'
22     'dx'
23     'f1'}
```

```
24     'f2'
25     'dC'
26     'd_layer'
27     'l1'
28     'l2'
29     'l3'
30     'l4'
31     'l5'
32     'l6'
33     'l7'
34     'l8'
35     'l9'
36     'l10'
37     'l11'
38     'l12'
39     'l13'
40     'l14'
41     'l15'
42     'l16'
43     'l17'
44     'l18'
45     'l19'
46     'l20'
47     'n'
48     'd_phi'
49     'spiegel'
50     'dx_diff'
51 };
52
53 for i=1:10 %Anzahl der Generationen
54     for ii=1:80 %Anzahl der Versuche pro Generation
55 values ([6,7,8,12])=0.01*rand(1,4).*values([6,7,8,12])+values
        ([6,7,8,12]);
56 I=[2,13,35]; %Die mit Simplex anzupassenden Variablen
57 tempvars=vars(I);
58 tempvalues=values(I);
59 %Rechnung durchführen
60 [minimum_NEW, val_NEW]=min_seriel_diff(Data,m,M,alphaM,alpha0,dt,S,
        tempvars,tempvalues,30,values,dicken);
61 xi2_min(ii)=val_NEW; %Werte zwischenspeichern
62 min_new(ii,:)=minimum_NEW; %Werte zwischenspeichern
63     end
64
65     %Bestes Ergebniss suchen und speichern
66 values(I)=min_new(find(xi2_min==min(xi2_min)),:);
67
```

### A.3. EVO-FIT

---

```
68 values_i(i,:)=values; %Die besten Ergebnisse werden hier  
    gespeichert  
69 xi2_i(i,:)=val_NEW; %Die dazugehörigen Xi^2 Werte werden hier  
    gespeichert  
70  
71 save('evo_fit_600_15_advanced.mat') %Alle Variablen auf der  
    Festplatte sichern  
72 end
```

## A.4 min\_serial\_diff

```

1 function [min, val]=min_serial_diff(Data,m,M,alphaM,alpha0,dt,S,
   tempvars,tempvalues,iter,values,dicken)
2
3 %Werte auf 1 Angs. genau runden
4 values(14:33)=round([values(6) values(8) values(7) values(8) values
   (7) values(8) values(7) values(8) values(7) values(8) values(7)
   values(8) values(7) values(8) values(7) values(8) values(7)
   values(8) values(7) values(8)] );
5
6
7 %Wellenlänge der Strahlung in Angs.
8 lambda1=1.5418817;
9
10 %Namen der Variablen
11 vars={'d_all', 'normalize', 'sigma_all', 'sigma_1', 'sigma_N', 'd0', 'd1',
   'd2', 'dx', 'f1', 'f2', 'dC', 'd_layer', 'l1', 'l2', 'l3', 'l4', 'l5', 'l6',
   'l7', 'l8', 'l9', 'l10', 'l11', 'l12', 'l13', 'l14', 'l15', 'l16', 'l17',
   'l18', 'l19', 'l20', 'n', 'd_phi', 'spiegel', 'dx_diff'};
12 A=0;
13 R_Data=Data(m:M+1);
14 R_Data=reshape(R_Data(1:length(R_Data)), length(R_Data), 1);
15
16 O=length(tempvalues);
17
18 [min, val]=fminsearch(@(tempvalues)
   par_kin2012_diffusion_extended_beams(dicken, dt, S, lambda1, M,
   alphaM, alpha0, R_Data, A, O, vars, values, tempvars, tempvalues),
   tempvalues, optimset('MaxIter', iter, 'Display', 'iter'));

```

## A.5 par\_kin2012\_diffusion\_extended\_beams

```

1 function [xi2]=par_kin2012_diffusion_extended_beams(dicken,dt,S,
    lambda1,M,alphaM,alpha0,RData,A,O,vars,values,tempvars,
    tempvalues)
2
3 %%%%%%%%%%%%% Einzelne Variablen aus den Vektoren vars und values
    ausschreiben
4 for k = 1:length(vars)
5     eval([vars{k} '= ' num2str(values(k)) ';' ])
6 end
7
8 %%%%%%%%%%%%% Einzelne Variablen aus den Vektoren tempvars und
    tempvalues ausschreiben
9 for k = 1:length(tempvars)
10    eval([tempvars{k} '= ' num2str(tempvalues(k)) ';' ])
11 end
12 %C_Pt=dC*[0 11.79 0 11.10 0 11.20 0 10.34 0 10.77 0 11.00...
13 %... 0 11.04 0 10.64 0 11.56 0 11.15]; % Pt-Konzentration laut
    Herstellungsprotokoll
14 C_Pt=dC*[0 10 0 10 0 10 0 10 0 10 0 10 0 10 0 10 0 10]; %
    Platinkonzentration
15
16 %Min/Max Winkel mit Korrektur d_phi
17 alpha0=alpha0+d_phi;
18 alphaM=alphaM+d_phi;
19
20 %Delta und Beta Werte für MgO Substrat
21 betaMgO=1.23230066E-07;
22 deltaMgO=1.15393905E-05;
23
24 %Die einzelnen Schichten unterteilen, mit Konzentration versehen und
    strecken/stauchen
25 L1=ones(1,round(d_all*f1*11))*C_Pt(1);
26 L2=ones(1,round(d_all*f2*12))*C_Pt(2);
27 L3=ones(1,round(d_all*f1*13))*C_Pt(3);
28 L4=ones(1,round(d_all*f2*14))*C_Pt(4);
29 L5=ones(1,round(d_all*f1*15))*C_Pt(5);
30 L6=ones(1,round(d_all*f2*16))*C_Pt(6);
31 L7=ones(1,round(d_all*f1*17))*C_Pt(7);
32 L8=ones(1,round(d_all*f2*18))*C_Pt(8);
33 L9=ones(1,round(d_all*f1*19))*C_Pt(9);
34 L10=ones(1,round(d_all*f2*110))*C_Pt(10);
35 L11=ones(1,round(d_all*f1*111))*C_Pt(11);
36 L12=ones(1,round(d_all*f2*112))*C_Pt(12);

```

```

37 L13=ones(1,round(d_all*f1*l13))*C_Pt(13);
38 L14=ones(1,round(d_all*f2*l14))*C_Pt(14);
39 L15=ones(1,round(d_all*f1*l15))*C_Pt(15);
40 L16=ones(1,round(d_all*f2*l16))*C_Pt(16);
41 L17=ones(1,round(d_all*f1*l17))*C_Pt(17);
42 L18=ones(1,round(d_all*f2*l18))*C_Pt(18);
43 L19=ones(1,round(d_all*f1*l19))*C_Pt(19);
44 L20=ones(1,round(d_all*f2*l20))*C_Pt(20);
45
46 %Konzentrationsverteilung
47 C_s=[L20 L19 L18 L17 L16 L15 L14 L13 L12 L11 L10 L9 L8 L7 L6 L5 L4
      L3 L2 L1];
48 %Dicken der einzelnen C_s Schichten
49 x_s=(sum(dicken)-1)*dx_diff:-dx_diff:0;
50
51 [cc]=diffusion(C_s,x_s,dt,dx_diff,S); %Diffusion rechnen
52 n=round(abs(n));
53 C_s=cc(n,:);
54
55 %Delta und Beta Werte laut Fit
56 beta=-2.13E-10*C_s.^2+6.38E-8*C_s+5.12E-7;
57 delta=-1.5E-9*C_s.^2+3.93E-7*C_s+2.44E-5;
58
59 %Unterste Schicht ist MgO
60 delta(end+1)=deltaMgO;
61 beta(end+1)=betaMgO;
62
63 %Dicken der C_s Schichten skaliert mit d_layer
64 d=ones(1,length(delta)-1)*d_layer;
65 d(end+1)=10e7; %Dickes Substrat
66
67 %Anzahl der atomaren Schichten +1
68 N=length(delta);
69
70 %Rauheit der Einzelschichten
71 sigma=zeros(1,N)+sigma_all;
72 sigma(1,N)=sigma_N;
73 sigma(1,1)=sigma_1;
74
75
76 %Winkelschritte schreiben
77 dalpha=(alphaM-alpha0)/(length(R_Data)-1);
78 Dalpha=0.006;
79 x=zeros(length(R_Data)+12,1);
80
81 x(7:length(R_Data)+6)=(alpha0):dalpha:(alphaM); %Benötigte
      Winkelwerte

```

```

82 x(1:6)=-0.036+alpha0:Dalpha:alpha0-Dalpha; %Winkelwerte unter den
    benötigten
83 x(end-5:end)=alphaM+Dalpha:Dalpha:alphaM+0.036; %Winkelwerte über
    den benötigten
84
85 %Wellenvektor und Qs setzen
86 k1=2*pi/lambda1;
87 Q1=2*k1*sind(x);
88 dQ1=2*k1*sind(0.006);
89
90 %Parrattrechnung
91 [R1,~,~]=parratt(Q1,lambda1,delta,beta,d,sigma,N);
92
93 %Divergenz des Strahls miteinrechnen (Strahlintensität gaußverteilt)
94 RR=798*R1;
95 RR([1,2,3,4,5,6,length(x)-1,length(x)-2,length(x)-3,length(x)-4,
    length(x)-5,length(x)-6])=[];
96 beams=7-round(dx):6+round(dx);
97
98 factor=[6,10,16,24,34,46,46,34,24,16,10,6];
99
100 factor(beams)=factor(beams)/(sum(factor(beams))+798);
101 for i=beams
102     RR(1:length(x)-12,i)=factor(i)*R1(i:(length(x)-13+i));
103 end
104 RR=RR(:,beams)';
105 RR=sum(RR)';
106 RR=RR.*(spiegel*sind(x(7:end-6))./sind(x(7))+1);
107
108 O=length(fitvalues);
109 %Plot
110 semilogy(x(7:end-6),RR*normalize,x(7:end-6),R_Data(1:end,1));
111 %xi^2 berechnen
112 xi2=(1/(M-O))*sum((R_Data(1:end,1)-normalize*RR).^2./(R_Data(1:end
    ,1)));

```

## A.6 Auswertskript

Geschrieben von Michael Leitner im Rahmen seiner Post-Doc Tätigkeit in der Forschungsgruppe "Dynamik Kondensierter Systeme" (Universität Wien).

```

1 pfad='D:\Users\oleg\Documents\AdvMatPrakt\AdvMat_03_2011';
2 filename='ref_FePt_prakt';
3 numfiles=41;

```

```

4 bc=[1019 1026];           %beamcenter in pixel
5 distance=0.3196;         %m
6 background=.5;
7 rm_frames=[];           %frames to remove
8 set_zero={{950:1100,1:351}}; %ranges of indices to
   set to zero
9
10 % einles_funk(pfad,filename,numfiles,bc);
11 [winkelgrad15,R15]=ausw_funk(filename,bc,distance,background,
   rm_frames,set_zero);

```

## A.7 Einlesfunktion einles\_funk.m

Geschrieben von Michael Leitner im Rahmen seiner Post-Doc Tätigkeit in der Forschungsgruppe "Dynamik Kondensierter Systeme" (Universität Wien).

```

1 function einles_funk(pfad,filename,numfiles,bc)
2
3 erg=zeros(2048,numfiles);
4
5 for i=1:numfiles
6     disp(i)
7     dum=read_gfrm(sprintf([pfad '/' filename '_%03d.gfrm'],i-1));
8     erg(:,i)=sum(dum(round(bc(1))+(-20:20),:),1)';
9 end
10 save([filename '.dat'],'erg','-ascii')

```

## A.8 .gfrm-Format einlesen: read\_gfrm.m

Geschrieben von Michael Leitner im Rahmen seiner Post-Doc Tätigkeit in der Forschungsgruppe "Dynamik Kondensierter Systeme" (Universität Wien).

```
1 function ergebnis=read_gfrm(file)
2 fid=fopen(file, 'rb');
3 if fid==-1
4     error('could not open %s', file);
5 end
6 dum=char(fread(fid, 7680, 'uint8'))';
7 noverfl=sscanf(dum(findstr(dum, 'NOVERFL:') + 8:end), '%d', 1);
8 ergebnis=fread(fid, 2048*2048, 'uint8');
9 dum2=reshape(fread(fid, noverfl*16, 'uint8'), 16, noverfl);
10 fclose(fid);
11
12 dum2(dum2==32)=48;
13 dum2=dum2-48;
14 val=[100000000 10000000 1000000 100000 10000 1000 100 10 1]*dum2
15     (1:9, :);
16 pos=[1000000 100000 10000 1000 100 10 1]*dum2(10:16, :);
17 ergebnis(pos)=val;
18 ergebnis=reshape(ergebnis, 2048, 2048);
```

## A.9 Auswertfunktion ausw\_funk.m

Geschrieben von Michael Leitner im Rahmen seiner Post-Doc Tätigkeit in der Forschungsgruppe "Dynamik Kondensierter Systeme" (Universität Wien).

```

1 function [winkelgrad,erg]=ausw_funk(filename,bc,distance,background,
   rm_frames,set_zero)
2
3 daten=load([filename '.dat']);
4 pixelsize=68e-6;           %Pixelgröße in (m)
5 daten=max(0,daten-background);
6 for i=1:length(set_zero)
7     daten(set_zero{i}{1},set_zero{i}{2})=0;
8 end
9 daten(:,rm_frames)=[];
10 N=size(daten,2);
11 figure(1)
12 imagesc(log(daten+1))
13 [dum,pos]=max(daten);
14 p=polyfit(1:N,pos,2);
15 idealpos=polyval(p,(1:N));
16 figure(2)
17 plot(1:N,pos,1:N,idealpos)
18 %Schauen ob der Motor nirgends stehen geblieben ist!
19 %Falls Kurve irgendwo flach, muss man die Punkte mittels obiger
   Zeile entfernen (ggf. mehrfach), sonst auskommentieren.
20
21 erg=zeros(1,N);
22 for i=1:N
23     erg(i)=sum(daten(round(idealpos(i))+(-20:20),i));
24 end
25 figure(3)
26 semilogy(idealpos,erg,'g-')
27 winkelrad=atan((bc(2)-idealpos)*pixelsize)/distance)/2;
28 winkelgrad=winkelrad*180/pi;
29 figure(4)
30 semilogy(winkelgrad,erg,'r-')

```

## A.10 Simulierte Reflektivitätskurve

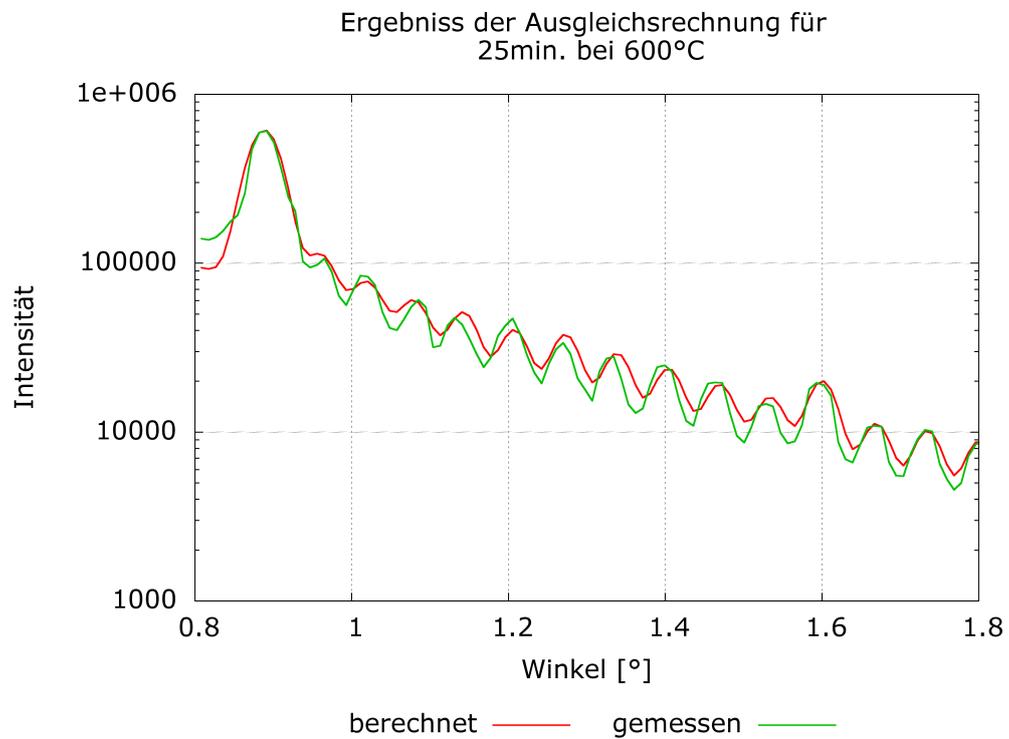


Abbildung A.10.1: Ergebnis der Ausgleichsrechnung für eine Auslagerungszeit von 25 Minuten bei 600°C.



# Abbildungsverzeichnis

2.1.1 Kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur - wird als FCC bezeichnet (face centered cubic). . . . .	5
2.1.2 Phasendiagramm von Nickel-Platin. Die hellrote Fläche zeigt den Arbeitsbereich [23, übersetzt, Arbeitsbereich eingefügt]. . . . .	6
2.2.1 Brechung im Röntgenbereich . . . . .	8
2.2.2 Kinematischer Ansatz im Vergleich mit der Methode von Parratt [2].	10
2.2.3 Mehrfachreflexionen einer Schicht auf einem dicken Substrat . . .	11
2.3.1 Das Simplexverfahren als Flussdiagramm [22] [19] . . . . .	15
2.3.2 Anfangsschritt im Simplexverfahren [27] . . . . .	16
2.3.3 Der Simplex-Algorithmus in 2D [27] . . . . .	17
3.0.1 Die SAXS-Anlage in der langen Konfiguration. Für die Reflektivitätsmessungen wurden die Rohre zwischen der Probenkammer (mittig im Bild) und dem Detektor (rechts im Bild) entfernt. . . .	20
3.2.1 Schichtdicken laut Herstellungsprotokoll. . . . .	21
3.3.1 Der Probenhalter. . . . .	23
3.3.2 Optimale Positionierung der Probe im Strahl. . . . .	24
3.3.3 Schematische Darstellung des Aufbaus zur thermischen Behandlung der Proben. . . . .	25
4.1.1 Auswirkungen eines nicht konstanten Diffusionskoeffizienten auf die Reflektivitätskurve. Zur besseren Übersicht ist nur der erste Teil der Konzentrationsverteilung gezeigt. . . . .	29
4.2.1 Fit der Delta und Beta Daten aus der Simulation von [1]. . . . .	31
5.1.1 Die Fläche des Maximums wurde mit einer Linie zwischen den benachbarten kleinen Maximas abgegrenzt. Zur besseren Anschaulichkeit ist hier ein Maximum zweiter Ordnung zu sehen. . . . .	34
5.1.2 Fits der simulierten Systeme Ni <sub>90</sub> Pt <sub>10</sub> und Si <sub>90</sub> Pt <sub>10</sub> . . . . .	35
5.2.1 Struktur der Programme für Simulation und Ausgleichsrechnung.	39
5.2.2 Vergleich der 3 Durchgänge. . . . .	40

6.1.1 Reflektivitätskurven - Behandlungstemperatur 600°C . . . . .	42
6.1.2 Fit der Diffusionskonstante - Behandlungstemperatur 600°C . . .	43
6.2.1 Reflektivitätskurven - Behandlungstemperatur 615°C . . . . .	44
6.2.2 Fit der Diffusionskonstante - Behandlungstemperatur 615°C . . .	44
6.3.1 Reflektivitätskurven - Behandlungstemperatur 625°C . . . . .	45
6.3.2 Fit der Diffusionskonstante - Behandlungstemperatur 625°C . . .	46
6.4.1 Reflektivitätskurven - Behandlungstemperatur 632°C . . . . .	47
6.4.2 Fit der Diffusionskonstante - Behandlungstemperatur 632°C . . .	47
6.5.1 Reflektivitätskurven - Behandlungstemperatur 640°C . . . . .	48
6.5.2 Fit der Diffusionskonstante - Behandlungstemperatur 640°C . . .	49
6.6.1 Arrheniusplot für Ni <sub>90</sub> Pt <sub>10</sub> . . . . .	50
6.6.2 Arrheniusplot für Ni <sub>90</sub> Pt <sub>10</sub> , Vergleich mit Karunaratne et al. [16].	50
A.10. Ergebnis der Ausgleichsrechnung für eine Auslagerungszeit von 25 Minuten bei 600°C. . . . .	67

# Literaturverzeichnis

- [1] Cxro - the center for x-ray optics online tool. [Online; Abgerufen am 21.01.2013]  
[http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/).
- [2] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of modern X-ray physics*. Wiley, 2001.
- [3] S. Arrhenius. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Z. Phys Chem*, 4:226–248, 1889.
- [4] J. A. Bearden. X-Ray Wavelengths. *Reviews of Modern Physics*, 39:78–124, 1967.
- [5] Joseph J. BelBruno, Muhammad B. Zughul, Jack Gelfand, and Herschel Rabitz. Analysis of collision-broadened and overlapped spectral lines to obtain individual line parameters. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 87(2):560 – 568, 1981.
- [6] I.N. Bronstein and K.A. Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*. Harri Deutsch, 2000.
- [7] Robert Brown. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. 1828.
- [8] E. Bucher, W. F. Brinkman, J. P. Maita, and A. S. Cooper. Properties of the ni-ir alloy system. *Phys. Rev. B*, 1:274–277, Jan 1970.
- [9] M.C. Cadeville, C.E. Dahmani, and F. Kern. Magnetism and spatial order in ni-pt and co-pt alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 54-57, Part 2(0):1055 – 1056, 1986.
- [10] L.L. Chang and B.C. Giessen. *Synthetic modulated structures*. Materials science and technology. Academic Press, 1985.

- [11] Y.S. Chang and J.H. Shaw. A nonlinear least squares method of determining line intensities and half-widths. *Applied Spectroscopy*, 31(3):213–220, 1977.
- [12] J. Fourier. Théorie analytique de la chaleur. *Fermin Didot*, 1822.
- [13] Weiyang Gong, Lijun Zhang, Dengzun Yao, and Chungeng Zhou. Diffusivities and atomic mobilities in fcc ni-pt alloys. *Scripta Materialia*, 61(1):100 – 103, 2009.
- [14] Y. Heiner, O. Stier, V. TÄ¼rck, J. Waschull, B. Sumpf, and A. Ostermeier. Evolution strategies applied to least-squares curve fitting of spectroscopic data. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 56(5):769 – 782, 1996.
- [15] K. Hirata, K. Moriya, and Y. Waseda. High temperature thermal expansion of ThO<sub>2</sub>, MgO and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by X-ray diffraction. *Journal of Materials Science*, 12:838–839, 1977.
- [16] M.S.A. Karunaratne and R.C. Reed. Interdiffusion of the platinum-group metals in nickel at elevated temperatures. *Acta Materialia*, 51(10):2905 – 2919, 2003.
- [17] H Kiessig. Interference of X-rays in thick layers. *ANNALEN DER PHYSIK*, 10(7):769–788, 1931.
- [18] B. Laenens, F. M. Almeida, N. Planckaert, K. Temst, J. Meersschaut, A. Vantomme, C. Rentenberger, M. Rennhofer, and B. Sepiol. Interplay between structural and magnetic properties of l1[sub 0]-fept(001) thin films directly grown on mgo(001). *Journal of Applied Physics*, 105(7):073913, 2009.
- [19] J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright, and P. E. Wright. Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions. *SIAM Journal of Optimization*, 9:112–147, 1998.
- [20] Inc. Mathworks. Matlab documentation center, fminsearch. <http://www.mathworks.de/de/help/matlab/ref/fminsearch.html>.
- [21] H. Mehrer. 1.8 temperature dependence of diffusion. springermaterials - the landolt-börnstein database.
- [22] J. A. Nelder and R. Mead. A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal*, 7(4):308–313, January 1965.

- [23] H. Okamoto. Ni-pt (nickel-platinum). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 31:322–322, 2010.
- [24] L. G. Parratt. Surface studies of solids by total reflection of x-rays. *Phys. Rev.*, 95:359–369, Jul 1954.
- [25] J. Philibert. *Atom Movements: Diffusion and Mass Transport in Solids*. Monographies de physique. Éditions de Physique, 1991.
- [26] William Press, Saul Teukolsky, William Vetterling, and Brian Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2nd edition, 1992.
- [27] H. Papp R. Moros, F. Luft. [Online; Abgerufen am 21.01.2013]  
[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/7/tc/ps/grundlagen/grundlagen\\_ps.vlu/Page/vsc/de/ch/7/tc/ps/grundlagen/nichtlineare\\_opt/nelder\\_mead\\_aufbau.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/7/tc/ps/grundlagen/grundlagen_ps.vlu/Page/vsc/de/ch/7/tc/ps/grundlagen/nichtlineare_opt/nelder_mead_aufbau.vscml.html).
- [28] Markus Stana, Michael Leitner, Manuel Ross, and Bogdan Sepiol. Studies of atomic diffusion in ni-pt solid solution by x-ray photon correlation spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(6):065401, 2013.
- [29] G. Vogl. *Wandern ohne Ziel: Von der Atomdiffusion zur Ausbreitung von Lebewesen und Ideen*. Springer London, Limited, 2007.
- [30] Wei-Hua Wang, Hai Yang Bai, Ming Zhang, J. H. Zhao, X. Y. Zhang, and W. K. Wang. Interdiffusion in nanometer-scale multilayers investigated by *in situ* low-angle x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 59:10811–10822, Apr 1999.
- [31] G.M. Ziegler. *Lectures on Polytopes*. Graduate Texts in Mathematics. Springer-Verlag, 1995.

# Curriculum Vitae

Name: Oleg Domanov  
Geboren am: 24.06.1984  
Geburtsort: Moskau

## Schulbildung:

1991/92 öffentlichen Schule Nr. 1100, Moskau, UdSSR  
1992/93 Volksschule Kreindlgasse 24, Wien  
1993/94 Volksschule Knollgasse 4-6, Wien  
1994/95 Volksschule Kreindlgasse 24, Wien  
1995/96 Privatschule ALL 12/9, Wien  
1996 - 2003 Danube International School, Josef Gall-Gasse 2, Wien  
29.07.2003 Schulabschluss mit Erhalt des International Baccalaureate  
Diploma

## Universitäre Bildung:

2003 - 2004 Studium der internationalen Betriebswirtschaftslehre an der  
Wirtschaftsuniversität Wien  
Studienwechsel  
2004 - 2013 Diplomstudium der Physik an der Universität Wien

# Danksagungen

Zum Schluss möchte ich mich noch bei denen bedanken, die mir geholfen haben, diese Arbeit zu vollenden.

Vor allem danke ich meinem Betreuer Prof. Sepiol für seine Zeit und Geduld. Er ist einem stets in einer offenen und respektvollen Art gegenübergetreten und hat mir die Freiheit gelassen, meine Arbeit auf meine Weise zu machen.

Ich bin meinen Eltern dankbar, da sie mich stets unterstützt haben, insbesondere meinem Vater, der nie ganz glücklich mit meiner Studienwahl war - Wirtschaft wäre ihm viel lieber gewesen! Leider hat er die Vollendung dieser Arbeit nicht mehr miterleben können.

Ich danke meiner lieben Angelika für ihre Mühe, Unterstützung und Kraft, mit der sie mir zur Seite stand.

Auch für die hilfreichen Fachgespräche möchte ich mich bei meinen Kollegen Johanna, Markus, Manuel, Stephan, Silvia und Tobias bedanken.

Ich danke Evelyn fürs Korrekturlesen und ihre Geduld mit meinen Tippfehlern.

Ich bedanke mich auch beim Fakultätszentrum für Nanostrukturforschung der Universität Wien, dessen Leiter Prof. H. Peterlik und dem Rest des Teams für ihre Unterstützung.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei der lieben Yvonne dafür bedanken, dass sie mir immer wieder wohl dosierten Druck gemacht hat.