Der anomale Effekt der Isotopenmasse auf den Gitterparameter in Silizium und Germanium
Hochgenaue Messungen mittels Bragg-Rückstreuung von Synchrotronstrahlung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Hans-Christian Wille
aus Leer

Hamburg 2003

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. E. Gerdau Prof. Dr. R. L. Johnson
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. E. Gerdau Prof. Dr. W. Wurth
Datum der Disputation:	02.06.2003
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Prof. Dr. G. Heinzelmann
Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. R. Wiesendanger
Dekan des Fachbereichs Physik:	Prof. Dr. G. Huber

Kurzfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses der Isotopenmasse auf die Gitterparameter von Silizium und Germanium. Die Differenz der Gitterparameter verschieden isotopisch angereicherter Kristalle wird in Abhängigkeit von der Temperatur mit Hilfe der Bragg-Rückstreuung von hochmonochromatisierter Synchrotronstrahlung bestimmt. Die benutzte Messmethode erlaubt die direkte Bestimmung der Netzebenenabstände in den Kristallen mit hoher Genauigkeit.

In Silizium wird eine bisher nicht nachgewiesene Anomalie des Effektes beobachtet, die sich auch im Germanium andeutet, aber nicht evident nachgewiesen wird: im Gegensatz zu vorhergehenden Studien wird die grösste Differenz der Gitterparameter verschieden isotopisch angereicherter Kristalle nicht bei der tiefsten erreichten Temperatur beobachtet, sondern die Differenz der Gitterparameter nimmt zunächst mit der Temperatur zu, bevor die Gitterparameter stetig konvergieren. Dieses Verhalten kann durch den Einfluss von Phonon-Moden mit negativem Grüneisen-Parameter auf die thermische Ausdehnung erklärt werden. Aufgrund der hohen Genauigkeit der Messungen dienen die Ergebnisse zur Überprüfung der Gültigkeit verschiedener theoretischer Vorhersagen. Während Rechnungen auf der Basis von interatomaren Modellpotentialen zur Beschreibung des relativ kleinen Effektes unzureichend sind, liefern Kalkulationen im Rahmen der Dichtefunktionalstörungstheorie Vorhersagen mit guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

The anomalous isotopic effect on the lattice parameter in silicon and germanium

High resolution measurements using Bragg backscattering of synchrotron radiation

Abstract

The subject of this thesis ist the investigation of the influence of the isotopic mass on the lattice parameter of silicon and germanium. The temperature dependence of the difference of the lattice parameter of differently isotopic enriched crystals is measured using Bragg backscattering of highly monochromatized synchrotron radiation. This method allows a direct determination of the lattice plane distance in crystals with high accuracy.

In silicon a so far not verified anomaly of the effect is observed, which is also indicated but not evidently verified in germanium: in contrast to previous studies, the largest difference of the lattice parameters of the differently isotopic enriched crystals is not observed at the lowest achieved temperature, but the lattice parameter difference first increases with temperature before the lattice parameter converge steadily. The anomalous behaviour can be explained by the influence of phonon modes with negative Grüneisen parameters on the thermal expansion. Because of the high accuracy of the measurements, the results proof the validity of different existing theoretical predictions. While calculations on the basis of interatomic model potentials describe the small isotopic effect insufficiently, calculations in the frame work of the density-functional perturbation theory provide predictions of good agreement with the experimental results.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Einleitung

Chemische Elemente unterscheiden sich in der elektrischen Ladung der Kerne und werden nach ihrer Kernladungszahl, der Ordnungszahl Z, im Periodensystem der Elemente geordnet. Z gibt die Ladung in Vielfachen der Elementarladung an und steht damit auch für die Zahl der Protonen im Kern. Viele Elemente existieren jedoch in mehreren stabilen Isotopen, die sich durch die Anzahl der Neutronen im Kern unterscheiden. Die Auswirkungen dieses Unterschiedes auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Isotope sind vielfältig und erfahren seit einigen Jahren besonderes Interesse. Dieses sicher nicht zuletzt aufgrund der Tatsache, dass isotopisch hochreine Elemente immer bessser verfügbar werden. Letzteres mündete z.B. in der Neubestimmung der Avogadro-Konstante u.a. auf Basis der Bestimmung des Gitterparameters eines hochreinen Siliziumreferenzkristalls mit dem Ziel einer Neudefinition der Masse als Einheit innerhalb des internationalen SI Einheitensystems (Seyfried et al., 1992). Ein kurzer Überblick über die verschiedenen Effekte der isotopischen Zusammensetzung und die bisherigen Forschungen auf dem Gebiet der Gitterparameterdifferenzen ist in der Einführung in Kapitel 1 zu finden. Dass der Gitterparameter von Kristallen, also der Abstand der Atome innerhalb des Kristallverbandes, sich in Kristallen verschiedener Isotopenmasse unterscheidet, wurde erstmals von London (1958) diskutiert. Der Effekt ist relativ klein. Die relative Differenz der Gitterparameter ist i.a. kleiner 10^{-3}. Die quantitative Beschreibung dieses Effektes erfolgt im Rahmen der Gitterdynamik, welche im ersten Teil des Kapitels 2 über die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit behandelt wird. Insgesamt wird in dem Kapitel lediglich das grundlegende theoretische Problem dargestellt, dessen Lösung auf verschiedene Weisen in unterschiedlichen theoretischen Ansätzen mit aufwändigen numerischen Rechnungen erfolgt. Die Vorhersagen dieser Rechnungen für die relative Differenz der Gitterparameter liegen zwar einerseits in der selben Grössenordnung von einigen 10^{-5}, unterscheiden sich aber andererseits deutlich in den absoluten Werten, was die genaue experimentelle Untersuchung des Effektes motivierte.

Ausschlaggebend für die Realisierung der hochgenauen Untersuchung des Einflusses der Isotopenmasse auf den Gitterparameter von Kristallen im Rahmen dieser Arbeit ist die in ihrer Einfachheit und Genauigkeit einzigartige Messmethode der Bragg-Rückstreuung von hochmonochromatisierter Synchrotronstrahlung. Sie ist eine direkte präzise Methode zur Bestimmung der Netzebenenabstände in Kristallen und wurde bereits erfolgreich zur

Definition eines neuen Längenstandards für atomare Längen eingesetzt (SHVYD'KO ET AL., 2000). Dabei wurde der hochgenau bekannte Gitterparameter eines Siliziumreferenzkristalls mit der Wellenlänge des Mössbauerübergangs des ^{57}Fe verglichen. Letzterer wurde 1984 in einem Pionierexperiment erstmalig mittels Synchrotronstrahlung untersucht (GERDAU ET AL., 1985). Auch zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters von Saphir (Al_2O_3) und zur Bestimmung der Wellenlängen verschiedener Mössbauerübergänge wurde die Bragg-Rückstreuung kürzlich herangezogen (SHVYD'KO ET AL., 2002C). Zudem ist sie Grundlage eines Röntgeninterferometers, an welchem kürzlich Interferenzen zwischen Photonen, die zwischen zwei Saphirkristallen in Rückstreugeometrie reflektiert werden, nachgewiesen werden konnten (SHVYD'KO ET AL., 2002A,B). Die besonderen Eigenschaften der Bragg-Rückstreuung von Röntgenstrahlung sind Thema des zweiten Teils der theoretischen Grundlagen im Unterkapitel 2.2.

Im Kapitel 3 werden zunächst wichtige Details des experimentellen Aufbaus vorgestellt, dann folgt eine kurze Beschreibung der Durchführung der Experimente. Die Ergebnisse der Messungen werden nach Elementen getrennt für Silizium und Germanium im Kapitel 4 präsentiert und diskutiert. Dort wird u.a. gezeigt, dass die Ergebnisse der Messungen mittels Bragg-Rückstreuung am Silizium in ihrer bisher unerreichten Genauigkeit sowohl die Beobachtung einer bisher experimentell nicht nachgewiesenen Anomalie führen (WILLE ET AL., 2002), als auch eine klare Unterscheidung zwischen theoretisch ausreichend guten und unzureichenden Kalkulationen bzw. Modellen der Gitterdynamik ermöglichen. Zudem wird dort auf Basis der Messergebnisse der benötigte Reinheitsgrad eines zur Neudefinition der Masse heranzuziehenden Silizium Referenzkristalls berechnet.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick in Kapitel 5 schliessen die Arbeit ab.

Kapitel 1

Einführung

Am Anfang der Untersuchung isotopischer Effekte auf die physikalischen Eigenschaften von Stoffen steht zunächst die Frage, worin sich verschiedene Isotope eines Elements in Folge ihrer verschiedenen Anzahl von Neutronen unterscheiden, und ob und wie sich diese Unterschiede physikalisch oder auch chemisch auswirken. Bei gleicher Kernladung unterscheiden sich die Isotope in ihrer Kernmasse. Neben der Differenz der Kernmassen sind weitere Unterschiede das Kernvolumen, die Kernladungsverteilung und eventuell die Kernform und der Kernspin. Die Masse ist eine elementare Grösse der Dynamik. Sie wirkt sich in schwingungsfähigen Systemen direkt auf die Frequenzen der Schwingungen aus. Direkten Einfluss auf die Wechselwirkung der beteiligten Teilchen hat die Masse nicht[1]. Die einzige für die hier behandelten Eigenschaften von Kristallen relevante Wechselwirkung ist die elektromagnetische. Sie ist der Ursprung der interatomaren Kräfte bzw. Potentiale. Bei gleicher Ladung der Isotope sind Unterschiede in der elektromagnetischen Wechselwirkung nur bei Differenzen der elektrischen Multipolmomente (aufgrund verschiedener Ladungsverteilungen) und der magnetischen Momente (aufgrund verschiedener Kernspins) zu erwarten. Diese sind innerhalb der hier diskutierten Effekte jedoch zu vernachlässigen, was in Kapitel 2.1.5 erläutert wird. Ist die elektromagnetische Wechselwirkung identisch, bleibt nur der Einfluss der Masse auf die Dynamik des jeweiligen Systems als Quelle unterschiedlicher Eigenschaften verschiedener Isotope.

Die mikroskopischen dynamischen Eigenschaften der Atome oder Atomverbände wie die Schwingungs- bzw. Phononenfrequenzen von Kristallen sind sowohl für mikroskopische Eigenschaften wie die interatomaren Abstände massgebend, als auch auf makroskopisch messbare Eigenschaften wie die Wärmeleitfähigkeit wirksam.

[1] Die direkt masseabhängige Gravitationswechselwirkung ist in allen hier behandelten Systemen vernachlässigbar klein.

1.1 Isotopische Effekte

Bereits jedes einzelne Atom ist ein (im Rahmen der Quantenmechanik zu beschreibendes) dynamisches System und somit durch die Masse der Konstituenten beeinflusst. Einer der ersten und sehr bekannten isotopischen Effekte ist ein atomarer Effekt und wurde am einfachsten aller Atome, dem Wasserstoff beobachtet. Die Beobachtung doppelter Spektrallinien im Emissionsspektrum von natürlichem Wasserstoff führte zur Entdeckung des Deuteriums. Atome verschiedener Isotope besitzen aufgrund der Mitbewegung des Kerns und ihrer unterschiedlichen reduzierten Massen Spektrallinien leicht unterschiedlicher Wellenlänge, was als Isotopieverschiebung der Elektronenenergieniveaus bekannt ist. Auch die Substitution von Wasserstoff (H) durch Deuterium (D) innerhalb chemischer Verbindungen wirkt sich aufgrund der grossen relativen Massendifferenz zwischen H und D merklich aus. Biernacki and Clerjaud (2001) führen die grössere Bindungslänge des Si-H gegenüber der des Si-D auf eine indirekte Abhängigkeit der Kraftkonstanten von der Masse zurück und zeigen, dass die Berücksichtigung anharmonischer Beiträge zum Potential das gemessene Verhältnis der Phononfrequenzen wesentlich besser darstellt als die harmonische Näherung (welche ein Verhältnis von $\sqrt{2}$ vorhersagt).

Bevor auf die bisherigen Untersuchungen des Effektes der Isotopenmasse auf den Gitterparameter von Kristallen eingegangen wird, sollen im Folgenden stichwortartig verschiedene ausgewählte isotopische Effekte in kristallinen Strukturen vorgestellt werden.

1.1.1 Ausgewählte Effekte des Einflusses der Isotopenmasse auf Eigenschaften kristalliner Strukturen

In isotopisch reinen Kristallen ist die Linienbreite der Phononen durch die Phononlebensdauer bezüglich spontanen Zerfalls des Phonons bestimmt. Letzterer ist ein stets präsenter anharmonischer Effekt. Dabei ist die Breite bei Temperaturen nahe 0 K invers proportional zur Masse, wie mittels Raman-Spektroskopie für α-Sn Kristalle verschiedener Isotope gezeigt wurde (Wang et al., 1997)[2].

In einem durch die Präsenz weiterer Isotope gestörten Kristall werden die Linien zusätzlich durch die isotopisch induzierte elastische Streuung von Phononen verbreitert, anders gesagt: die Lebensdauer der Phononen ist aufgrund des gestörten Gitters kleiner als im reinen Kristall[3]. Zudem findet eine Frequenzverschiebung aufgrund der geänderten mittleren Masse statt. Beide Effekte konnten für Diamant (Hass et al., 1991, 1992), Ge (Fuchs et al., 1991b,a), α-Sn (Wang et al., 1997) und ZnSe (Göbel et al.,

[2] Für hohe Temperaturen wird eine inversproportionale Beziehung zur Massenwurzel angenommen (Wang et al., 1997).

[3] Man spricht in der anglistischen Literatur von *isotope-disorder-induced phonon scattering* . Die Verbreiterung nimmt dabei i.a. auch bei einer Konzentration eines zweiten Isotops von mehr als 50% zu, was kürzlich theoretisch durch anharmonische Effekte erklärt wurde (Widulle et al., 2002).

1999) beobachtet werden.

ROHMFELD ET AL. (2001) konnten einen linearen Zusammenhang zwischen der Linienbreite von Raman-Spektren und der Zustandsdichte für ^{13}C angereicherte SiC Kristalle experimentell zeigen.

Durch die isotopisch induzierte Streuung von Phononen wird die Wärmeleitfähigkeit von Kristallen vermindert. Hochreine Kristalle aus Atomen nur eines Isotops leiten die Wärme um ein Vielfaches besser als isotopisch gemischte Kristalle, was z.B. eine Lösung des Problems der z.T. sehr hohen abzuleitenden Wärme in hochfrequent getakteten Prozessoren verspricht. In Germanium wurde dieser stark temperaturabhängige Effekt bereits frühzeitig gemessen, als GEBALLE AND HULL (1958) die Wärmeleitfähigkeit eines Kristalls aus natürlichem Germanium mit der eines zu 95,8% mit ^{74}Ge angereicherten Kristall verglichen. In einer Arbeit von ASEN-PALMER ET AL. (1997) wurde in einem hochangereicherten ^{70}Ge Kristall (99,99%) eine im Vergleich zu natürlichem Germanium bis zu zehnfach höhere Wärmeleitfähigkeit gemessen. In hochreinem ^{28}Si (99,99%) wurde eine maximal fünffach höhere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum natürlichen Silizium bestimmt (CAPINSKI ET AL., 1997).

Erst kürzlich wurden strukturelle und thermodynamische Eigenschaften wie Gitterparameter, Kompressionsmodul und Wärmekapazität von kristallinem ^{20}Ne und ^{22}Ne theoretisch von HERRERO (2001) untersucht und mit experimentellen Daten verglichen.

RAMDAS ET AL. (1993) zeigten experimentell, dass die elastischen Konstanten von ^{13}C Diamant um $0,5\%$ grösser sind als die des ^{12}C Diamant, was bedeutet, dass ^{13}C das härteste existierende Material ist.

Auch elektronische Eigenschaften von Kristallen zeigen isotopische Effekte. So ist die Grösse der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband in kristallinen Festkörpern eine Funktion der Isotopenmasse. Dieses konnte für ZnSe (GÖBEL ET AL., 1999), Ge (ZOLLNER ET AL., 1992), GaAs (GARRO ET AL., 1996) und CdS (ZHANG ET AL., 1998) beobachtet werden. Zusätzlich zu einer Frequenzverschiebung relativ zum natürlichen Material wurde eine neue Feinstruktur in der Exziton-Photolumineszens in zu 99,896% mit ^{28}Si isotopisch angereichertem Silizium beobachtet (KARAISKAJ ET AL., 2001). Zudem konnte kürzlich die lange ungeklärte Ursache der Aufspaltung von Grundzustandsakzeptorniveaus in dotiertem natürlichem Silizium auf dessen statistische Isotopenverteilung zurückgeführt werden, da die Aufspaltung in hochreinem ^{28}Si (99.896%) nicht existiert (KARAISKAJ ET AL., 2002). In diesen Studien wird verstärkt darauf hingewiesen, dass die *virtual crystal approximation* (VCA) genannte Näherung, in welcher die Zusammensetzung aus verschiedenen Isotopen durch einen virtuellen Kristall mit Atomen der mittleren Isotopenmasse genähert wird, keine ausreichende Beschreibung dieser Effekte bietet. Vielmehr muss dort in gemischten Kristallen die statistische Verteilung der Isotope explizit, z.B. durch eine Massenverteilungsmatrix, berücksichtigt werden.

Abschliessend seien noch der isotopische Effekt auf die dielektrische Funktion von Silizium (LASTRAS-MARTINEZ ET AL., 2000) und auf die kritische Temperatur und die magnetische Suszeptibilität von dotierten Kupferoxid-Supraleitern erwähnt (ZHAO ET AL., 2001), die hier nicht weiter ausgeführt werden.

1.1.2 Historie des Isotopischen Effektes auf den Gitterparameter von Kristallen

Dass die unterschiedliche Masse verschiedener Isotope zu temperaturabhängigen Differenzen in den Gitterparametern der Isotope führt, wurde erstmals in einer vielzitierten Arbeit von LONDON (1958) erläutert . Dort wird bereits ausgeführt, dass die quantenmechanische Nullpunktschwingung zusammen mit der Abhängigkeit der Phononfrequenzen von der Masse der Atome in einem anharmonischen Potential zu verschiedenen Gitterparametern führt. Explizit werden dort die relative Gitterparameterdifferenzen in mono- und diatomischen Kristallen in einem einfachen Modell berechnet. Angewandt auf ^{6}LiF und ^{7}LiF ergab sich bei einer Temperatur von 310 K ein relativer Unterschied der Gitterparameter von 3×10^{-4}, was in der Grössenordnung des experimentellen Wertes von $(2{,}0\pm0.5)\times10^{-4}$ liegt. ZIMMERMAN (1972) ermittelte bei der Bestimmung der Gitterparameter von ^{7}Li(H,D) Systemen mit verschiedener Deuterium-Konzentration eine maximale relative Differenz von $3{,}6\times10^{-3}$. Zudem wurde ein linearer Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter und der Deuterium-Konzentration ermittelt, der schon zuvor als Vegard's Gesetz für diatomische kubische Verbindungen bekannt wurde. Bereits in diesen Studien wird deutlich, dass der Effekt der Isotopenmasse auf den Gitterparameter relativ klein ist. Zudem wird er mit abnehmender relativer Massendifferenz kleiner. Die Messung von Gitterparametern oder deren Differenzen mit einer Auflösung kleiner 10^{-4} war aber lange Zeit experimentell sehr schwierig oder gar unmöglich. Dieses und die Tatsache, dass isotopisch angereicherte Kristalle erst seit kurzer Zeit in guter Qualität verfügbar sind, sind als Gründe für die relativ geringe Anzahl von experimentellen und theoretischen Studien des Effektes bis etwa Ende der achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts zu nennen.

Von ersten hochgenauen Messungen des Effektes in Germanium berichten BUSCHERT ET AL. im Jahr 1988, die die relative Differenz der Gitterparameter von Kristallen aus ^{74}Ge und natürlichem Germanium unter Benutzung eines Drei-Achsen-Doppelstrahl-Röntgenspektrometers bei Zimmertemperatur und 77 K mit einer Genauigkeit von $0{,}3\times10^{-6}$ bestimmten (BUSCHERT ET AL., 1988). Erst 1998 wurde die Differenz der Gitterparameter von Kristallen aus natürlichem Germanium und ^{76}Ge erstmalig hochgenau ($\pm0{,}8\times10^{-7}$) in Schritten von ca. 25 K zwischen 54 K und 300 K untersucht. In dieser Studie wurde die Differenz mittels stehender Röntgenwellen (*x-ray standing wave technique* (XSW)) in einem Schichtsystem bestimmt, wobei eine dünne Schicht ^{76}Ge auf ein Substrat aus natürlichem Germanium aufgetragen war (KAZIMIROV ET AL., 1998)[4].

[4] Es sei bereits hier darauf hingewiesen, dass die Resultate der beiden Studien (skaliert auf dieselbe Massendifferenz) sich weit über die angegebenen Fehlergrenzen hinaus unterscheiden, was im Kapitel 4 quantitativ diskutiert wird. Möglicherweise sind die Fehler unterschätzt worden.

Weitere XSW Studien wurden im Jahr 2001 veröffentlicht (Sozontov et al., 2001). Dort wurde die Differenz der Gitterparameter an einem Schichtsystem aus zu 86% angereichertem ^{76}Ge auf einem ^{70}Ge-Substrat (96%) mit einer Genauigkeit von $0{,}6 \times 10^{-6}$ bestimmt. Zudem wurde dort erstmals auch ein Silizium-System untersucht. Es bestand aus einem dünnen epitaxial aufgetragenen Film aus ^{28}Si (60%) und ^{30}Si (40%) auf einem Substrat aus natürlichem Silizium. Die angegebene Genauigkeit beträgt $1{,}0 \times 10^{-6}$.

Quantitative Details der hier zitierten Arbeiten werden im Vergleich zu den Ergebnissen dieser Arbeit in Kapitel 4 behandelt.

Einen Anstoss zu diversen experimentellen und theoretischen Studien des Phänomens gab sicherlich die 1992 veröffentlichte Bestimmung bzw. Definition der Avogadro-Konstante bzw. Loschmidt-Zahl als dem Quotienten aus den Volumina eines Mols Siliziums und eines einzelnen Siliziumatoms. Die Arbeit, die auch auf eine Neudefinition der Kilogramm als SI-Einheit der Masse abzielt, basiert auf der genauen Messung des Gitterparameters, der Dichte und der molaren Masse eines hochreinen versetzungsfreien Silizium-Einkristalls (Seyfried et al., 1992). Eine der Anforderungen der Studie war es, dass die Änderung des Gitterparameters aufgrund von isotopischen Beimischungen vernachlässigbar klein oder bekannt ist. Dazu ist die Kenntnis des Einflusses der Beimischung verschiedener Isotope jedoch unerlässlich, da eine absolute Reinheit des Kristalls nicht erreichbar ist. Der erforderliche Reinheitsgrad eines Referenzkristalls zur Definition der Masse ist eines der Ergebnisse dieser Arbeit und wird in Kapitel 4 diskutiert. Dort werden auch verschiedene theoretische Arbeiten im Vergleich zu den Messergebnissen vorgestellt und diskutiert.

Alle Messergebnisse dieser Arbeit entstanden unter Nutzung der an Synchrotrons gelieferten Strahlung, kurz Synchrotronstrahlung, wobei Röntgenstrahlung mit Photonenenergien zwischen 13,8 keV und 21,7 keV eingesetzt wurde. Einige ausgesuchte Eigenschaften und Grundlagen der Synchrotronstrahlung werden im folgenden Unterkapitel behandelt.

1.2 Synchrotronstrahlung

Beschleunigte Teilchen der Ladung q geben einen Teil ihrer Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung ab. Die dabei abgestrahlte Leistung P eines Teilchens ist abhängig von der Masse m, der Ladung q und der Energie E des Teilchens auf der Kreisbahn mit dem Radius R

$$P \propto \frac{q^2 E^4}{R^2 m^4} \tag{1.1}$$

In Speicherringen, in denen die beschleunigten Teilchen auf gleichbleibenden Bahnen laufen, müssen die magnetischen Felder, die die Teilchen auf der Bahn halten mit dem Impuls bzw. der Energie der Teilchen synchron verändert werden. Auch die durch Abstrahlung verlorene Energie der Teilchen muss synchron wieder zugeführt werden. Deshalb werden diese Speicherringe Synchrotrons genannt. Die an ihnen produzierte elektromagnetische Strahlung heisst daher Synchrotronstrahlung.

Um möglichst hohe Strahlintensitäten zu bekommen, müssen nach Glg.1.1 Teilchen kleiner Masse auf hohe Energien mit Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit beschleunigt werden. Dabei werden Positronen den Elektronen vorgezogen, da Positronen nicht von ionisierten Restgasen im nicht perfekten Vakuum des Ringes eingefangen werden können und so für eine im Vergleich höhere Lebensdauer des Ringstromes sorgen. Gefüllt werden die Positronen in kleinen Paketen (einiger mm Länge), die im Englischen als *bunches* bezeichnet werden. So erhält die Strahlung also auch eine Zeitstruktur. Meist existieren verschiedene Füllmodi des Ringes. Im *single bunch mode* wird nur ein Paket eingefüllt. In den verschiedenen *multi bunch modi* werden Pakete mit zeitlichem Abstand zwischen 2 ns bis zu einigen hundert ns eingefüllt. Um möglichst grosse Ströme zu erreichen, wird die quasi kontinuierliche Füllung mit einem Paket etwa alle 3ns bevorzugt. Einige Experimente, wie die der nuklear resonanten Streuung und auch die hier behandelte Bragg-Rückstreuung, benötigenen Füllmodi mit längeren Leerräumen zwischen den Pulsen, damit die Beobachtung der zeitversetzten relevanten Messsignale nicht durch weitere Pulse einfallender Strahlung gestört wird.

Die exakte Theorie der Synchrotronstrahlung bzw. der elektromagnetischen Theorie relativistischer geladener Teilchen ist z.B. in Jackson (1975) zu finden. Im Folgenden werden nur einige wichtige Eigenschaften aufgeführt.

Relativistische Positronen in einem Synchrotron strahlen Dipolstrahlung in einen kleinen Raumwinkel. In einem Schnitt parallel zur Ringebene durch das Zentrum des Strahlkegels ist die Strahlung linear polarisiert, ausserhalb der Ebene ist sie zirkular polarisiert. Der Öffnungswinkel in der Ebene ist umgekehrt proportional zur Energie der Teilchen. Zum Vergleich verschiedener Synchrotronstrahlungsquellen wird der Begriff der Brillanz eingeführt. Die Brillanz gibt die Anzahl emittierter Photonen pro Sekunde, pro mm^2 Quellgrösse, pro mrad^2 Öffnungswinkel in 0,1% energetischer Bandbreite ($\Delta E/E$).

Bereits an den zur Strahlführung benötigten Ablenkmagneten eines Ringes sind hohe Brillanzen der Strahlung in einem breiten Energiebereich (ca. 1 keV bis 30 keV bei einer Teichenenergie von 6 GeV) des Spektrums des Synchrotrons nutzbar[5]. Um die Brillanz zu erhöhen, werden sog. Wiggler oder Undulatoren, auch *insertion devices* genannt, in den Ring integriert. Beide zwingen die Positronen mittels räumlich periodischer Magnetfelder auf periodische Bahnstücke mit kleinem Krümmungsradius. In jeder Periode, deren Anzahl sei N, wird Strahlung frei. Das Spektrum eines Wigglers ist dem eines Ablenkmagneten sehr ähnlich nur die Brillanz beträgt das $2N$-fache der Brillanz eines Ablenkmagneten. Undulatoren besitzen bessere optische Eigenschaften als Wiggler. Die emittierten Wellenzüge in Undulatoren addieren sich kohärent, was (theoretisch) zu einer N^2 Proportionalität der Brillanz führt. Das Spektrum eines Undulators ist geprägt

[5]Bei höheren Teilchenenergien, wie am 12 GeV Speicherring PETRA, ist auch bei einer Photonenenergie weit über 100 keV noch eine hohe Brillanz zu erreichen.

durch ein Hauptmaximum und kleinere Nebenmaxima, den Harmonischen, bei ungeraden ganzen Vielfachen der Energie des Hauptmaximums. Die Breite der Maxima ist mit etwa 1 keV im Vergleich zum Spektrum des Synchrotrons gering. Um die energetische Lage der Maxima zu variieren, ist der Abstand der Magnetpole, englisch *gap* genannt, variabel.

Die Energie der Röntgenquanten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente liegt zwischen 13,8 keV und 21,7 keV. Die von der jeweiligen Quelle gelieferten Photonen werden durch verschiedene röntgenoptische Elemente in ihren Eigenschaften weiter auf die gegebenen experimentellen Anforderungen optimiert. Dieses wird in Kapitel 3 beschrieben.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit werden in zwei Teilgebieten dargestellt, denen jeweils ein Unterkapitel gewidmet ist.

Das erste Teilgebiet beschäftigt sich mit der Gitterdynamik und beschreibt das thermische Verhalten des Gitterparameters kubischer Kristalle im Hinblick auf verschieden isotopisch angereicherter Kristalle, also Kristalle eines Elements mit unterschiedlicher mittlerer Isotopenmasse. Dabei wird im Wesentlichen die quasiharmonische Näherung betrachtet und auf einen speziellen parameterfreien theoretischen Ansatz, die Dichtefunktionaltheorie, näher eingegangen.

Im zweiten Teilgebiet wird die Dynamische Theorie der Braggstreuung behandelt. Diese ist gleich in zweifacher Hinsicht grundlegend für die Messmethode. Sie ist sowohl Grundlage der Monochromatisierung als auch der Bragg-Rückstreuung von Synchrotronstrahlung. Die sehr speziellen Probleme und Lösungen im Zusammenhang mit der Monochromatisierung von Röntgenstrahlung auf Bandbreiten im meV - oder sogar sub-meV Bereich werden nur am Rande behandelt. Eine Übersicht dazu gibt Toellner (2000). Die theoretischen Grundlagen der Bragg-Rückstreuung werden, insoweit sie mit der benutzten Messmethode in Zusammenhang stehen, ausführlicher behandelt. Hierbei wird auch auf die speziellen Eigenschaften von dünnen Schichten eingegangen, da die Messungen am Silizium an einem Schichtsystem aus einem Substrat mit einer dünnen epitaxial aufgetragenen Schicht durchgeführt wurden.

2.1 Gitterdynamik und thermische Ausdehnung

Kristalline Festkörper sind aus einer sehr grossen Zahl von Atomen aufgebaut. Die Eigenschaften einzelner Atome werden durch die Wechselwirkungen der Atome untereinander innerhalb des Vielteilchen-Systems beeinflusst, und es ergeben sich viele Phänomene, deren Existenz auf dem kollektiven Charakter der Wechselwirkung beruht und deren Formulierung z.T. nur für makroskopische Ausdehnungen sinnvoll ist. Als Beispiele seien hier die elektrische und thermische Leitfähigkeit, die Wärmekapazität, der Ferromagnetismus und jegliche Form von Phasenübergängen genannt. Dabei spielen die geordnete Struktur, die Periodizität des Kristallgitters, d.h. sein Aufbau aus einer sich wiederholenden kleinen Struktur (der Elementarzelle) und seine Symmetrieeigenschaften häufig eine wesentliche Rolle. Bei theoretischen Betrachtungen zur Dynamik der Kristallatome muss es sich also um eine Vielteilchen-Theorie handeln, die diese speziellen Eigenschaften der Kristalle berücksichtigt.

2.1.1 Gittersymmetrie und reziprokes Gitter

In der Beschreibung der Kristallstrukur wird von einem idealen Kristall ausgegangen. Es wird eine perfekte störungsfreie kristalline Anordnung mit dreidimensionaler Periodizität, das ideale Kristallgitter, betrachtet. Reale Kristalle sind nie ganz perfekt, sondern besitzen immer Störstellen wie Fremdatome oder leere Gitterplätze. Die Elementarzelle des Gitters wird im Ortsraum durch die drei Basisvektoren $\boldsymbol{a_i}$ mit $i = 1, 2, 3$ aufgespannt. Enthält die Elementarzelle nur ein Atom spricht man von einem primitiven Gitter. Jeder Gitterpunkt mit dem Ortsvektor $\boldsymbol{R_n}$ lässt sich durch eine Kombination ganzer Vielfacher n_i der Basisvektoren erreichen[1]:

$$\boldsymbol{R_n} = n_1\boldsymbol{a_1} + n_2\boldsymbol{a_2} + n_3\boldsymbol{a_3} \qquad . \tag{2.1}$$

Ein Gitterpunkt muss dabei nicht zwingend mit dem Ort eines Atoms zusammenfallen. Es gibt sieben verschiedene Basisvektorsysteme (s. z.B. Ibach and Lüth (1990); Kittel (1993)). Die meisten Elemente kristallisieren in der hexagonalen oder der kubischen Struktur. Die kubische Struktur ist dadurch ausgezeichnet, dass die Basisvektoren die gleiche Länge besitzen und ein orthogonales System bilden. Silizium und Germanium besitzen die tetraedrische Diamantstruktur, die durch zwei gegeneinander verschobene kubisch-flächenzentrierte Gitter dargestellt werden kann. Dabei sind beide Gitter entlang der Raumdiagonalen um 1/4 des Gitterparameters a verschoben. Abbildung 2.1 zeigt die Diamantstruktur. Diese besitzt eine hohe Symmetrie mit vier dreizähligen und drei vierzähligen Drehachsen (Kristallklasse T_d nach Schönflies, Raum-Gruppe $Fd\bar{3}m$).

Aus der Periodizität des Gitters folgt die Translationsinvarianz einiger Gittereigenschaften bei Verschiebungen um einen Gittervektor $\boldsymbol{R}$. So ist z.B. die Ladungsdichte $\rho(\boldsymbol{r})$ eine solche translationsinvariante periodische Funktion und lässt sich daher in eine Fourier-Reihe entwickeln:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_H \rho_H e^{\mathrm{i}\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{R}} \qquad . \tag{2.2}$$

[1] Vektoren werden in dieser Arbeit durch Symbole in Fettdruck dargestellt.

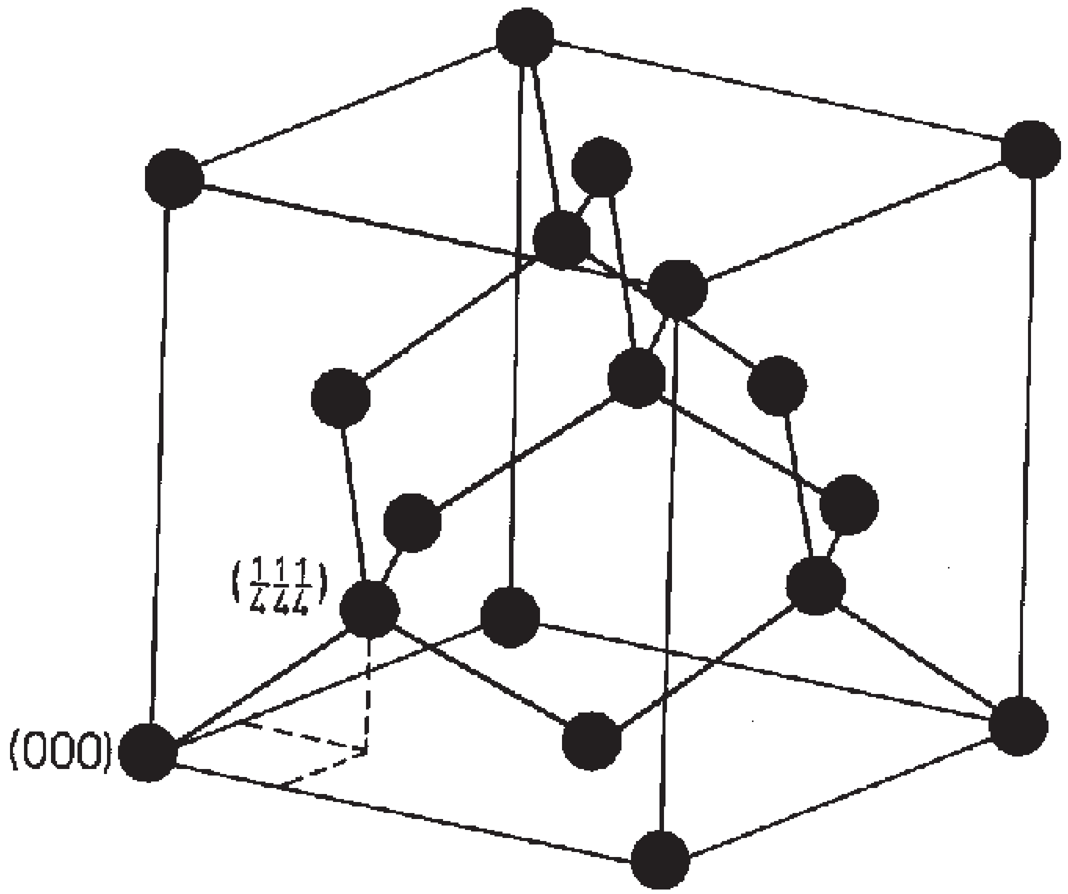

Abbildung 2.1: Tetraedrische Diamantstruktur in der auch Si und Ge kristallisieren nach Ibach and Lüth (1990).

Aufgrund der Translationsinvarianz muss $\boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{R} = 2\pi m$, wobei m eine ganze Zahl m ist, für alle Gittervektoren gelten.

Der Vektor

$$\boldsymbol{H}_{\boldsymbol{hkl}} = h\boldsymbol{b}_{\boldsymbol{1}} + k\boldsymbol{b}_{\boldsymbol{2}} + l\boldsymbol{b}_{\boldsymbol{3}} \tag{2.3}$$

ist ein reziproker Gittervektor. Die Basisvektoren des reziproken Gitters sind mit $\boldsymbol{b}_{\boldsymbol{i}} \cdot \boldsymbol{a}_{\boldsymbol{j}} = 2\pi\delta_{ij}$ durch

$$\boldsymbol{b}_{\boldsymbol{i}} = 2\pi \frac{\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{j}} \times \boldsymbol{a}_{\boldsymbol{k}}}{\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{i}} \cdot (\boldsymbol{a}_{\boldsymbol{j}} \times \boldsymbol{a}_{\boldsymbol{k}})} \tag{2.4}$$

mit zyklischer Vertauschung der Indizes definiert[2]. Der reziproke Gittervektor $\boldsymbol{H_{hkl}}$ ist eindeutig durch die ganzen Zahlen h, k, l, die Millerschen Indizes, definiert und steht senkrecht auf der Netzebenenschar des realen Gitters mit dem Netzebenenabstand

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\boldsymbol{H_{hkl}}|} \quad . \tag{2.5}$$

Die Netzebenen werden von den Kristallatomen aufgespannt. Der reziproke Gittervektor ist in der Streutheorie von besonderer Bedeutung, da die Streuung der Röntgenstrahlung an den Elektronen der Kristallatome stattfindet. Bragg-Reflexe können durch die Angabe der Miller Indizes der zugehörigen Netzebenen eindeutig definiert werden. Negative Millersche Indizes werden durch $-h = \bar{h}, -k = \bar{k}, -l = \bar{l}$ dargestellt.

2.1.2 Gitterdynamik

Die Gitterdynamik behandelt die Bewegung der Gitteratome eines Kristallgitters, beschreibt also die Gitterschwingungen. Ihre Grundlagen werden in vielen Lehrbüchern behandelt (s. z.B. Haken (1973); Kittel (1993); Madelung (1972a); Ziman (1969)) und werden hier nur in Teilen wiedergegeben, d.h. diverse Ergebnisse der elementaren Theorie werden nicht immer gesondert abgeleitet sondern übernommen, da eine ausführliche Herleitung aller Gleichungen den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Auch die vielgestaltigen ausformulierten und z.T. sehr erfolgreichen Modelle können und sollen nicht alle in Gänze behandelt werden. Hier bilden solche den Schwerpunkt, die zur Beschreibung des Einflusses der Isotopenmasse auf den Gitterparameter bzw. die thermische Ausdehnung von Kristallen in verschieden Arbeiten herangezogen wurden. Die Darstellung folgt im wesentlichen der Arbeit Pavone (2001) , die einen Überblick über frühe und neuere Ansätze in der Gitterdynamik liefert.

Klassisches Bild

In der klassischen Beschreibung wird die Bewegung eines Atoms mit Auslenkung $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}, t)$ aus seiner Ruhelage $\boldsymbol{R}$ durch die Bewegungsgleichung

$$M\ddot{\boldsymbol{u}}(\boldsymbol{R}, t) = -\frac{\partial V(\{\boldsymbol{u}\})}{\partial \boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}, t)} \tag{2.6}$$

beschrieben. Hier wird zunächst nur eine primitive Elementarzelle behandelt, um die Anzahl der Variablen überschaubar zu halten. Es bedeuten M die Atommasse und $V(\{\boldsymbol{u}\})$ die gesamte potentielle Energie des Kristalls, die von der Gesamtheit aller Auslenkungen $\{\boldsymbol{u}\}$ abhängt. Der gesamte Bewegungszustand wird also durch eine Vielzahl gekoppelter

[2] δ_{ij} ist das Kronecker Symbol, für das gilt $\delta_{ij} = 0$ falls $i \neq j$ und $\delta_{ij} = 1$ falls $i = j$.

Gleichungen nach 2.6 beschrieben. Die gesamte potentielle Energie kann in eine Taylorreihe entwickelt werden:

$$V(\{\boldsymbol{u}\}) = V_0 + \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{R},\boldsymbol{R}'} \boldsymbol{u}(\boldsymbol{R},t)\cdot\mathcal{C}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{R}')\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}',t) + ... \tag{2.7}$$

Der in $\boldsymbol{u}$ lineare Term verschwindet aufgrund der Entwicklung um den Gleichgewichtszustand und der im Gleichgewichtszustand verschwindenden Kräfte auf die Atome. Die potentielle Energie des Gleichgewichtzustands ist V_0. Die Matrix $\mathcal{C}$ enthält als Elemente die interatomaren Kraftkonstanten und ist gegeben durch

$$\mathcal{C}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{R}') = \frac{\partial^2 V}{\partial\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R})\partial\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}')} \quad . \tag{2.8}$$

Die Ableitungen bedeuten Gradienten im Potentialminimum wo $\{\boldsymbol{u}\} = \boldsymbol{0}$ gilt. Wird die Entwicklung 2.7 nach dem quadratischen Term abgebrochen, erhält man die harmonische Näherung, da dann ein lineares Kraftgesetz wie beim harmonischen Oszillator gilt. Die Translationsinvarianz des Kristalls bedingt, dass die Kraftkonstanten nicht von den absoluten Positionen der Atome $\boldsymbol{R},\boldsymbol{R}'$ sondern nur von deren Differenzen abhängen. Dabei gilt $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}') = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}' + \boldsymbol{R}_n)$. Die Bewegungsgleichung in der harmonischen Näherung lautet dann

$$M\ddot{\boldsymbol{u}}(\boldsymbol{R},t) = -\sum_{R'}\mathcal{C}(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R}',t) \quad . \tag{2.9}$$

Eine weitere Folgerung der Translationsinvarianz ist, dass die Lösungen die Form von Bloch-Wellen haben:

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{R},t) = \frac{1}{\sqrt{M}}\boldsymbol{w}e^{\mathrm{i}(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}-\omega t)} \quad . \tag{2.10}$$

Nach dem Einsetzen dieses Ansatzes in die Glg. 2.9 ergibt sich

$$\mathcal{D}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{w} = \omega^2(\boldsymbol{q})\boldsymbol{w} \tag{2.11}$$

mit

$$\mathcal{D}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{M}\sum_{\boldsymbol{R}} e^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}}C(\boldsymbol{R}) \quad . \tag{2.12}$$

Die hermitesche Matrix $\mathcal{D}(\boldsymbol{q})$ wird Dynamische Matrix genannt und besitzt $3N \times 3N$ Elemente, wobei N die Anzahl der Atome in der Elementarzelle des Kristalls bedeutet. Die Bewegungsgleichungen wurden so entkoppelt und auf eine relativ kleine Anzahl von

Kraftkonstanten zurückgeführt. Es ergeben sich $3N$ Lösungen für ω^2 für jeden $\boldsymbol{q}$-Wert. Der Zusammenhang

$$\omega = \omega_n(\boldsymbol{q}) \qquad ; \qquad n = 1, 2, ..., 3N \tag{2.13}$$

wird als Phonon-Dispersionsrelation bezeichnet. Dabei werden Phononen in der quantenmechanischen Behandlung als Quanten oder elementare Anregung der Gitterschwingung mit der Energie $\hbar\omega$ und dem Impuls $\hbar\boldsymbol{q}$ identifiziert. Sie sind Bosonen.

Das Energietermschema eines quantenmechanischen Oszillators ist äquidistant und gegeben durch

$$E_j = \hbar\omega \cdot (j + \frac{1}{2}) \qquad ; \qquad j = 0, 1, 2, ... \tag{2.14}$$

Jeder der unabhängigen Oszillatoren des Kristalls liefert einen Beitrag zur gesamten Schwingungsenergie

$$E_s = \sum_{n,\boldsymbol{q}} \hbar\omega_n(\boldsymbol{q})(j_n(\boldsymbol{q}) + \frac{1}{2}) \qquad . \tag{2.15}$$

Die mittlere Zahl der Phononen im Zustand $n, \boldsymbol{q}$ ist durch die Bose-Verteilung gegeben

$$\bar{j}_n(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_n(\boldsymbol{q})}{k_B T}} - 1} \qquad . \tag{2.16}$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die Angabe der Werte von $\omega_n(\boldsymbol{q})$ im Bereich der Brillouin-Zone, also für $0 \leq q \leq H/2$, ist ausreichend, da aufgrund der Translationsinvarianz des Gitters $\omega_n(\boldsymbol{q}) = \omega_n(\boldsymbol{q} + \boldsymbol{H})$ und aufgrund der Zeitumkehrinvarianz der Bewegungsgleichungen $\omega_n(\boldsymbol{q}) = \omega_n(-\boldsymbol{q})$ gilt. Der Index n nimmt $3N$ verschiedene Werte an bzw. $\omega_n(\boldsymbol{q})$ hat $3N$ Zweige. Schwingungsmoden mit $\omega(\boldsymbol{0}) = 0$ werden als akustisch bezeichnet, da diese die Ausbreitung von Schallwellen im Kristall beschreiben, wobei für kleine $\boldsymbol{q}$-Werte ein linearer Zusammenhang $\omega(\boldsymbol{q}) = v \cdot |\boldsymbol{q}|$ besteht und die Proportionalitätskonstante v gerade die Schallgeschwindigkeit ist. Moden mit $\omega(\boldsymbol{0}) \neq 0$ heissen optische Moden, da sie elektrische Dipolschwingungen sind und teilweise optisch anregbar sind. Die Anzahl der optischen Moden ist $3(N-1)$. Kristalle mit nur einem Atom pro Elementarzelle besitzen somit keine optischen Moden. Kristalle mit der Diamantstruktur, also auch Silizium und Germanium, besitzen jeweils drei optische Moden. Die Anzahl erlaubter $\boldsymbol{q}$-Werte ist gleich der Anzahl der Elementarzellen n_z des Kristalls. Dieses ist eine Folge der Einführung (zyklischer) Born-von Karman Randbedingungen. Die Dichte der erlaubten $\boldsymbol{q}$-Werte im reziproken Raum ist gegeben durch den Quotienten aus n_z und dem Volumen der reziproken Elementarzelle V_r. Im kubischen Gitter ist dieses gleich $n_z^{1/3}/|\boldsymbol{H}|$. Für grosse n_z wird die Dichte der Zustände sehr gross, und man kann von einer quasikontinuierlichen homogenen Verteilung der Zustände ausgehen. Die Zahl der Zustände in einem Interval dω ist dann gegeben durch

$$z(\omega)\mathrm{d}\omega = \frac{n_z}{V_r} \int\limits_{\omega}^{\omega+\mathrm{d}\omega} \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{q}}{\mathrm{d}\omega} d\omega \qquad . \tag{2.17}$$

Die Grösse $z(\omega)$ ist die Zustandsdichte. Sie ist von grosser Bedeutung, da sie die Besetzung des Phononenspektrums angibt. Die Zustandsdichte ist dort hoch, wo die Dispersionkurven $\omega(\boldsymbol{q})$ flach verlaufen.

Die Bestimmung der Dispersionsrelationen und der Zustandsdichte von Festkörpern ist ein äusserst wichtiges und theoretisch wie experimentell intensiv erforschtes Gebiet[3]. Experimentell erfolgt die Bestimmung hauptsächlich durch inelastische Streuung von thermischen Neutronen oder hochmonochromatisierter Röntgenstrahlung am Synchrotron. Der Bereich kleiner $\boldsymbol{q}$-Werte ist auch mit optischen Methoden im sichtbaren Wellenlängenbereich zugänglich (Raman-Streuung). Auf eine detaillierte quantitative Diskussion der Dispersionsrelationen in Silizium und Germanium wird an dieser Stelle verzichtet.

Die experimentellen Ergebnisse waren gerade zu Beginn der theoretischen Auseinandersetzung mit der Gitterdynamik von besonderer Bedeutung, da der Vergleich theoretischer und experimenteller Dispersionsrelationen deutliche Hinweise auf die Anwendbarkeit verschiedener Modelle lieferte. Auch weiterhin gilt, dass freie Parameter der theoretischen Ansätze den experimentellen Ergebnissen angepasst werden müssen.

2.1.3 Thermische Ausdehnung

Der Begriff der thermischen Ausdehnung wird in Anlehnung an die alltägliche Erfahrung gebraucht, dass viele Materialien bei Erwärmung ihr Volumen V vergrössern, sich also ausdehnen. Da einige Stoffe in bestimmten Temperaturbereichen mit steigender Temperatur T ihr Volumen verkleinern, haben sich Begriffe wie negative Ausdehnung oder negative Expansion etabliert. Unter thermischer Ausdehnung ist also allgemein die Volumenänderung mit der Temperatur zu verstehen, ohne das implizit eine Ausdehnung mit steigender Temperatur vorausgesetzt wird. Beziehungen der Art $V(T)$ sind Gegenstand der Thermodynamik. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird sich in einem Medium das Volumen einstellen, bei dem gerade der gesamte Druck P gleich Null ist. Der Druck ist gerade gleich dem negativen Volumen-Gradienten der Freien Energie F bei einer bestimmten Temperatur und die Gleichgewichtsbedingung lautet somit:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad . \tag{2.18}$$

[3] Der Begriff der Zustandsdichte ist nicht auf periodische Strukturen beschränkt. Auch amorphe Strukturen wie Gläser werden zunehmend untersucht.

Die Freie Energie F ist durch die Zustandssumme Z gegeben als

$$F = -k_B T \ln Z \qquad \text{mit} \qquad Z = \sum_j e^{-\frac{E_j}{k_B T}} \qquad , \tag{2.19}$$

wobei j über alle quantenmechanisch unterscheidbaren Zustände mit den Energieeigenwerten E_j des Systems läuft.

Quasiharmonische Näherung

Die harmonische Näherung der Gitterdynamik resultiert in einer verschwindenden thermischen Ausdehnung, da der Erwartungswert des Atomabstandes in einem parabelförmigen Potential unabhängig von der Energie des Teilchens gleich bleibt. Das harmonische Potential ist somit zur Beschreibung der thermischen Ausdehnung keine ausreichende Näherung. Die Entkopplung der Bewegungsgleichungen 2.6 durch den Bloch-Wellen-Ansatz 2.10 ist bei der Hinzunahme höherer Terme als den quadratischen in der Entwicklung 2.7 nicht mehr gegeben und die mathematische Behandlung der Bewegung wird erheblich komplexer. Daher stellt die harmonische Näherung oft die Basis einer (oftmals notwendigen) genaueren Beschreibung dar, wobei anharmonische Effekte dann als Störungen des harmonischen Systems eingebunden werden. Wichtige anharmonische Effekte neben der thermischen Ausdehnung sind die steigende spezifische Wärme oberhalb der Debye Temperatur und die endliche Wärmeleitfähigkeit realer Kristalle.

In der quasiharmonischen Näherung wird angenommen, dass die Energie-Terme weiterhin die eines harmonischen Oszillators (vgl.2.14) sind, und die Frequenz nun explizit volumenabhängig ist $\omega \equiv \omega(V)$. Die Frequenz ändert sich also mit dem interatomaren Abstand. Quantenfeldtheoretisch wird dieses mit einer Mehr-Phonon-Wechselwirkung beschrieben, wobei z.B. ein Phonon in (mindestens) zwei andere zerfällt (Madelung, 1972b). Die Freie Energie eines Kristalls ist gegeben als die Summe aus der potentiellen Energie der Ruhelagen der Atome U (der klassischen Ruheenergie) und der Schwingungsenergie. In der harmonischen Näherung ergibt sich die freie Energie eines Kristalls aus Glg. 2.19 mit Glg. 2.14 zu

$$F(V) = U(V) + \sum_{n,\boldsymbol{q}} \left[\frac{1}{2}\hbar\omega_n(\boldsymbol{q},V) + k_B T \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_n(\boldsymbol{q},V)}{k_B T}}\right)\right] \tag{2.20}$$

$$= U(V) + k_B T \sum_{n,\boldsymbol{q}} \ln\left(2\sinh\left(\frac{\hbar\omega_n(\boldsymbol{q},V)}{2k_B T}\right)\right) \quad ; \quad n = 1, ..., 3N \quad . \tag{2.21}$$

Bei Betrachtung der Glg. 2.20 wird deutlich, dass die Nullpunktsenergie bei einer Temperatur von 0 K aus der klassischen Ruhenergie plus der quantenmechanischen Energie der

Nullpunktschwingungen besteht. Entwickelt man $F(V)$ um das klassische Gleichgewichtsvolumen V_0, welches gerade $U(V)$ minimiert[4], so ergibt sich aus der Gleichgewichtsbedingung 2.18:

$$V(T) = V_0 + \frac{1}{2\kappa_0} \sum_{n,\boldsymbol{q}} \hbar\omega_n(\boldsymbol{q}, V)\gamma_n(\boldsymbol{q}) \coth\left(\frac{x_n}{2}\right) \quad . \tag{2.22}$$

Dabei wurde der Kompressionsmodul κ_0, der Moden-Grüneisenparameter $\gamma_n(\boldsymbol{q})$ und die Variable x_n eingeführt. Sie sind gegeben durch

$$\kappa_0 = V_0 \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}|_{V_0} \quad ; \quad \gamma_n(\boldsymbol{q}) = -\frac{V_0}{\omega_n(\boldsymbol{q})} \frac{\partial \omega_n(\boldsymbol{q}, V)}{\partial V}|_{V_0} \quad ; \quad x_n = \frac{\hbar\omega_n(\boldsymbol{q}, V)}{k_B T} \quad . \tag{2.23}$$

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\beta(T)$ ist für isotrope Medien und kubische Kristalle gleich einem Drittel des Volumenausdehnungskoeffizienten und kann aus Glg. 2.22 berechnet werden:

$$\beta(T) = \frac{1}{3V}\frac{\partial V}{\partial T} = -\frac{1}{6\kappa_0 V_0 T} \sum_{n,\boldsymbol{q}} \hbar\omega_n(\boldsymbol{q})\gamma_n(\boldsymbol{q}) \frac{x_n}{1 - \cosh x_n} \quad . \tag{2.24}$$

Eine weitere Darstellung ergibt sich mit Hilfe des Beitrags jeder Mode zur spezifischen Wärme $c_{v,n}$:

$$\beta(T) = \frac{1}{3\kappa_0} \sum_{n,\boldsymbol{q}} \gamma_n(\boldsymbol{q}) c_{v,n}(\boldsymbol{q}) \quad . \tag{2.25}$$

Die spezifische Wärme einer Mode ist dabei gegeben durch

$$c_{v,n}(\boldsymbol{q}) = \frac{\hbar\omega_n(\boldsymbol{q})}{V_0} \frac{\partial}{\partial T} \left(e^{-x_n} - 1\right)^{-1} = -\frac{\hbar\omega_n(\boldsymbol{q})}{2V_0 T} \frac{x_n}{1 - \cosh x_n} \quad . \tag{2.26}$$

Sie ist positiv, daher ist die gesamte spezifische Wärme stetig steigend mit der Temperatur. Aus Glg. 2.25 folgt somit, dass negative Ausdehnungskoeffizienten mit negativen Grüneisen-Parametern einhergehen.

Mit Hilfe der gesamten spezifischen Wärme bei konstantem Volumen $C_V(T)$ und dem gemittelten Grüneisen-Parameter

$$\gamma(T) = \frac{\sum_{n,\boldsymbol{q}} \gamma_n(\boldsymbol{q}) c_{v,n}(\boldsymbol{q})}{\sum_{n,\boldsymbol{q}} c_{v,n}(\boldsymbol{q})} \tag{2.27}$$

[4]Dieses Volumen kann auch als jenes angesehen werden, welches sich bei unendlich hoher Masse der Atome, also $\omega_n(\boldsymbol{q}, V) = 0$ einstellen würde.

lässt sich $\beta(T)$ schreiben als

$$\beta(T) = \frac{1}{3\kappa_0}\gamma(T)C_V(T) \qquad . \tag{2.28}$$

Der gemittelte Grüneisen-Parameter $\gamma(T)$ kann durchaus selbst dann positiv sein, wenn Beiträge einzelner bestimmter Moden negativ sind. In den meisten Stoffen ist $\gamma(T)$ im gesamten Temperaturbereich positiv, liegt nahe dem Wert 2 und ist nur schwach temperaturabhängig[5]. In einem solchen Fall ist auch $\beta(T)$ positiv und sein Verlauf wird im Wesentlichen von der spezifischen Wärme bestimmt. Letztere ist in der Debyeschen Näherung bei tiefen Temperaturen proportional zu T^3. Dieses bekannte T^3-Gesetz resultiert aus der proportionalen Beziehung zwischen ω und q der akustischen Schwingungsmoden. Bei tiefen Temperaturen sind zunächst nur die akustische Moden angeregt. Bei hohen Temperaturen wird die spezifische Wärme in diesem Modell konstant, was als DuLong-Petitsches Gesetz bekannt ist.

Die Grüneisen-Parameter einiger Stoffe variieren stark mit der Temperatur. Bei Stoffen mit negativem Ausdehnungskoeffizienten spricht man von anomaler Expansion. Das Verhalten wird als anomal bezeichnet, da sich in diesen Systemen mit steigender Temperatur, also zunehmender Energie des Systems, die Atomabstände im Gleichgewichtszustand verringern. Anomale Expansion tritt sowohl in Silizium (Dolling and Cowley, 1966; Ibach, 1969; Lyon et al., 1977; Wanser and Wallis, 1981; Kudeyarov et al., 1983; Biernacki and Scheffler, 1989; Buda et al., 1990; Xu et al., 1991; Kagaya and Soma, 1993; Wei et al., 1994) als auch in Germanium (Dolling and Cowley, 1966; Smith and White, 1975; Kagaya and Soma, 1993) auf und hat grosses wissenschaftliches Interesse auf sich gezogen[6]. Wie aus der Definition des Grüneisen-Parameters 2.23 hervorgeht, ist dieser negativ, wenn die Frequenz der Schwingung mit steigendem Volumen zunimmt. Dieses ist gleichbedeutend mit einer höheren Frequenz der Schwingung bei grösserer Auslenkung der Atome. Die transversal-akustischen - oder TA-Moden in Silizium und Germanium besitzen negative Grüneisen-Parameter. Dieses ist eine Folge der tetraedrischen Bindungsform, die auf der stark gerichteten Bindung der hybridisierten sp^3-Orbitale beruht (Xu et al., 1991). Da die TA-Moden bei tiefen Temperaturen besetzt werden, tritt die anomale Expansion in diesem Bereich auf. In der Analyse der Ergebnisse in Kapitel 4 wird auf diesen Punkt noch näher eingegangen.

Zur Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und des Gitterparameters müssen der Kompressionsmodul κ_0, die verschiedenen $\omega_n(\boldsymbol{q}, V)$ und ihre Änderung mit dem Volumen berechnet werden. Dieses bedeutet praktisch die Berechnung der Dynamischen Matrix, da sich die Werte von $\omega_n(\boldsymbol{q}, V)$ aus den Eigenwerten der Glg. 2.11 ergeben. Die

[5]Der Grüneisen-Parameter wurde von Grüneisen ursprünglich als Grüneisen-Konstante im Einstein-Modell eingeführt.

[6]Die angegeben Referenzen sind ausgewählte experimentelle und theoretische Arbeiten. Die Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Dynamische Matrix enthält die Kraftkonstanten und wird damit letztlich durch das interatomare Potential bestimmt.

2.1.4 Kräfte zwischen Atomen

In der gesamten bisherigen Diskussion wurde die Art der Wechselwirkung zwischen den Atomen und ihre genauere Beschreibung zunächst ausgeklammert. Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass zur Berechnung des Gittervolumens bzw. der Gitterparameters und der thermischen Ausdehnung die Bestimmung der klassischen Ruheenergie, der Phononfrequenzen und der jeweiligen Ableitungen nach dem Volumen benötigt wird. Dazu ist die Bestimmung bzw. Berechnung des interatomaren Potentials unerlässlich. Zur Lösung dieses Problems werden im Wesentlichen zwei Wege bei der theoretischen Behandlung eingeschlagen. Zum einen werden Modelle mit bestimmten Formen des interatomaren Potentials aufgestellt, deren Parameter dann durch experimentelle Ergebnisse bestimmt werden, und zum anderen werden die interatomaren Kräfte aus ersten Prinzipien rein theoretisch berechnet.

Empirische Modelle machen Ansätze der Kraftkonstanten oder der Potentialform zwischen den Ionen des Gitters, wobei die Ion-Ion-Wechselwirkung analytisch berechnet wird und der Einfluss der Elektronen innerhalb der angesetzten Potentiale parametrisiert wird. Daraus wird dann die Dynamische Matrix berechnet, wobei z.T. eine grosse Anzahl freier Parameter durch die Anpassung an empirische Daten, wie den gemessenen Gitterparameter oder die Dispersionsrelationen, bestimmt werden. Dieses ist ein Schwachpunkt empirischer mechanischer Modelle, da sie meist wenig vorausagenden Charakter besitzen und nur Aussagen über bereits gut bekannte Systeme erlauben. Im Falle von Silizium und Germanium ist der gerichtete Charakter der zwischenatomaren Kräfte von besonderer Bedeutung[7]. Einige Modelle berücksichtigen diese Tatsache, indem winkelabhängige Kräfte angesetzt werden. Bekannte Ansätze für tetraedrische Strukturen sind das Keating-Modell (Keating, 1966), das $bond-charge-model$ (Martin, 1968, 1969; Phillips, 1968a,b,c) und das Stillinger-Weber Potential (Stillinger and Weber, 1985). Der Vorteil dieser parametrisierten Modelle liegt oft in ihrer Einfachheit gegenüber sehr rechenaufwendigen realistischen parameterfreien Berechnungen im Rahmen der Quantenmechanik. Da bestimmte parameterfreie Modelle aufgrund ihres Erfolges und sicher auch begünstigt durch die erhöhte Rechenleistung moderner Computer immer mehr in den Vordergrund treten, werden sie in den folgenden Unterkapiteln gesondert behandelt.

[7]Die tetraedrische Struktur diamantartiger Kristalle ist eine Folge der sp^3-Hybridisierung, bei der die Besetzung von vier gleichartigen und stark gerichteten, aus der s- und den drei p-Wellenfunktionen gebildeten Orbitalen energetisch günstig ist. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in diesen Orbitalen ist erst in einiger Entfernung zum Kern gross und die interatomaren Abstände sind dementsprechend ebenfalls relativ gross.

Quantenmechanische Behandlung

Betrachtet man den Kristall als ein nicht-relativistisches Vielteilchen-System aus Atomkernen (Ortsvektor $\boldsymbol{R}$) und Elektronen (Ortsvektor $\boldsymbol{r}$), so werden dessen Eigenschaften durch die Lösung der Schrödinger-Gleichung des gesamten Systems (Index g) bestimmt. Sie lautet in stationärer Form

$$\hat{H}_g \Phi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) = E_g \Phi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) \qquad . \tag{2.29}$$

Es sind $\Phi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R})$ die ortsabhängige Wellenfunktion und E_g die Energieeigenwerte. Der Hamiltonoperator $\hat{H}_g$ kann zerlegt werden in

$$\hat{H}_g = \hat{T_K} + \hat{V}_{K-K}(\boldsymbol{R}) + \hat{H} \qquad , \tag{2.30}$$

wobei $\hat{T_K}$ und $\hat{V}_{K-K}$ die Operatoren der kinetischen bzw. potentiellen Energie der Kerne bzw. ihrer Coulomb-Wechselwirkung sind. $\hat{H}$ steht für den gesamten Teil der Wechselwirkung, an dem die Elektronen beteiligt sind:

$$\hat{H} = \hat{T_E} + \hat{V}_{E-E}(\boldsymbol{r}) + \hat{V}_{E-K}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) \qquad . \tag{2.31}$$

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung 2.29 für die i.a. mehr als 10^{24} beteiligten Teilchen ist ohne weitere Vereinfachung weder analytisch noch numerisch möglich. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Masse von Elektronen und Atomkernen (Massenverhältnis $\leq 10^{-4}$) lässt sich mit Hilfe der sog. adiabatischen - oder auch Born-Oppenheimer Näherung eine Entkopplung der Kern- und Elektronenbewegung erreichen. Zunächst wird von einer festen Kernkonfiguration, also einer eingefrorenen Kernbewegung ausgegangen und ein Ansatz für die Wellenfunktion der Form

$$\Phi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) = \varphi(\boldsymbol{R}) \Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) \tag{2.32}$$

gemacht. Dabei ist $\Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R})$ die Wellenfunktion der Elektronen für den statischen Kernzustand, die der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) = E(\boldsymbol{R}) \Psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{R}) \tag{2.33}$$

genügt. Nach Einsetzen des Ansatzes 2.32 in Glg. 2.29 erhält man unter Vernachlässigung der gemischten Terme wie $\frac{\hbar^2}{2M}\left(2\frac{\partial\varphi}{\partial\boldsymbol{R}} \cdot \frac{\partial\Psi}{\partial\boldsymbol{R}} + \varphi\frac{\partial^2\Psi}{\partial\boldsymbol{R}^2}\right)$ eine Glg. für $\varphi(\boldsymbol{R})$:

$$\left[\hat{T_K} + \hat{V}_{K-K}(\boldsymbol{R}) + E(\boldsymbol{R})\right] \varphi(\boldsymbol{R}) = E_{\mathrm{ges}} \varphi(\boldsymbol{R}) \qquad . \tag{2.34}$$

Die totale Energie der Elektronen (oder der adiabatische Anteil der Elektronen an der Gitterenergie) in Abhängigkeit von der Position der Kerne $E(\boldsymbol{R})$ stellt den Einfluss der

Elektronen auf die Wellenfunktion der Kerne dar. Sie steht im Mittelpunkt moderner Rechnungen der Gitterdynamik, da sie benötigt wird, um die totale Energie des Kristalls und daraus die interatomaren Kraftkonstanten zu bestimmen. Der nächste Abschnitt ist solchen Rechnungen gewidmet.

Dichtefunktionaltheorie

Viele moderne parameterfreie *ab initio* Methoden beruhen auf der Dichtefunktionaltheorie, englisch *density-functional theory* (DFT). Sie ist in vielen Bereichen der Physik, in denen Viel-Teilchen-Systeme behandelt werden (Festkörper, Flüssigkeiten, Plasmen, Moleküle, Kerne) verbreitet. Da sie auch grundlegend für zwei theoretische Arbeiten über den Einfluss der Isotopenmasse auf den Gitterparameter, den Gegenstand dieser Arbeit, ist, wird sie im folgenden dargestellt.

Grundlegende Idee der Dichtefunktionaltheorie ist, das Problem der Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi_i = \left[\hat{T}_E + \hat{V}_{E-E} + \hat{V}\right]\Psi_i = E_i\Psi_i \tag{2.35}$$

der N_e Elektronen der Wellenfunktion Ψ_i, die von den $3N_e$ Ortskoordinaten der Elektronen abhängt, auf ein Problem der 3 Ortskoordinaten der Elektronendichte $\rho(\boldsymbol{r})$ zu reduzieren. Möglich wird dieses durch das Hohenberg-Kohn Theorem, das besagt, dass das äussere Potential, welches den Hamiltonoperator über den Operator $\hat{V}$ massgeblich bestimmt, in einer, bis auf eine additive Konstante im Potential, eindeutigen Beziehung zur Elektronendichte des Grundzustandes des Systems steht (Hohenberg and Kohn, 1964). Damit kann jede Observable des System als Funktion der Grundzustands-Elektronendichte $\rho_0(\boldsymbol{r})$ dargestellt werden.

Die Energie der Elektronen in einem externen Potential $E(\rho)$ (in einem Kristall ist es das Potential, dem die Elektronen aufgrund der Wechselwirkung mit den Kernen ausgesetzt sind) hat gerade im Grundzustand ($i = 0$) bei der Dichte $\rho_0(\boldsymbol{r})$ ein Minimum:

$$E(\rho_0) = \left\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{E-E} | \Psi_0 \right\rangle + \left\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \right\rangle \equiv F(\rho_0) + V(\rho_0) \quad . \tag{2.36}$$

Ihre Berechnung ist Gegenstand der Dichtefunktionaltheorie.

Der Beitrag des äusseren Potentials ist gegeben durch

$$V(\rho_0) = \int V(\boldsymbol{r})\rho_0(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{2.37}$$

und ist im Gegensatz zu $F(\rho_0)$ keine universale Funktion von ρ_0 sondern wird auch durch das Potential $V(\boldsymbol{r})$ des betrachteten Systems bestimmt.

Die Funktion $F(\rho_0)$ kann als Summe einer Funktion der kinetischen Energie $T(\rho_0)$ und einer der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie V_{E-E} dargestellt werden. $T(\rho_0)$ wird i.a. durch die Funktion der kinetischen Energie eines Wechselwirkungsfreien Gases $T_S(\rho_0)$ dargestellt. Eine Näherung des Wechselwirkungsterms wird durch eine Hartree-Funktion $E_H(\rho_0)$ erreicht, die die Coulomb-Wechselwirkung einer Ladungsverteilung $e\rho_0(\boldsymbol{r})$ darstellt, wobei e die Elementarladung bedeutet. Die nach diesen Näherungen verbleibende Differenz zur Funktion $F(\rho_0)$ wird als Austausch-Korrelationsenergie $E_{XC}(\rho_0)$ (im Englischen *exchange correlation energy*) bezeichnet

$$E_{XC}(\rho_0) = F(\rho_0) - T_S(\rho_0) - E_H(\rho_0) \qquad . \tag{2.38}$$

Sie ist die Summe aus Austausch-Energie und Elektronen-Korrelations-Energie eines homogenen Elektronengases und kann unter Annahme eines lokal homogenen Elektronengases (*local-density approximation* (LDA)) approximiert werden. Dabei wird über das Produkt der mittleren Austauch-Energie pro Teilchen des homogenen Elektronengases ε_{XC} mit der Teilchendichte $\rho_0(\boldsymbol{r})$ integriert:

$$E_{XC}(\rho_0) \approx E_{LDA}(\rho_0) = \int \rho_0(\boldsymbol{r})\varepsilon_{XC}(\rho_0(\boldsymbol{r}))\mathrm{d}\boldsymbol{r} \qquad . \tag{2.39}$$

Nun sind die beiden Terme $V(\rho_0)$ und $F(\rho_0)$ der Grundzustandsenergie auf die Grundzustandselektronendichte zurückgeführt. Letztere wird mit Hilfe des Variationsprinzips berechnet. Dieses geschieht durch gekoppelte Ein-Teilchen Gleichungen der Form

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{KS}(\rho_0)\right)\phi(\boldsymbol{r}) = E_{KS}\phi(\boldsymbol{r}) \qquad , \tag{2.40}$$

die Kohn-Sham-Gleichungen (KOHN AND SHAM, 1965). Sie enthalten das effektive Kohn-Sham-Potential

$$V_{KS}(\rho_0) = V(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta E_H(\rho_0)}{\delta\rho_0(\boldsymbol{r})} + \frac{\delta E_{XC}(\rho_0)}{\delta\rho_0(\boldsymbol{r})} \qquad . \tag{2.41}$$

Mit Hilfe der Beziehung

$$\rho_0(\boldsymbol{r}) = \sum_i |\phi_i(\boldsymbol{r})|^2 \tag{2.42}$$

ergibt sich $\rho_0(\boldsymbol{r})$ als selbst-konsistente Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen mittels Iteration, wobei mit einer geschätzten Elektronendichte begonnen wird. Bei bekanntem Potential $V(\boldsymbol{r})$ kann dann die Grundzustandsenergie berechnet werden. Das Potential wird i.a. durch sog. Pseudo-Potentiale dargestellt, die die Energie der Valenzzustände exakt wiedergeben und die lokalen Schalenzustände vernachlässigen, da letztere keinen Beitrag zur Bindung bzw. zum effektiven Potential des Elektronengases leisten.

Die DFT ist ein aufwendiges aber vollkommen parameterfreies Verfahren zur Berechnung der Grundzustandsenergie von Kristallen.

Dichtefunktionalstörungstheorie

Mit Hilfe des Hellmann-Feynman Theorems (Hellmann, 1937; Feynman, 1939) lässt sich in eleganter Weise aus einer Störungsrechnung, der Dichtefunktionalstörungstheorie, auch die Dynamische Matrix (bzw. der Beitrag der Elektronen zu den Matrixelementen) berechnen. Das Hellmann-Feynman Theorem liefert eine Beziehung zwischen der Ableitung der Nullpunktsenergie nach einem beliebigen Parameter λ und der Dichtefunktion:

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = \int \rho_0(\boldsymbol{r}, \lambda) \frac{\partial V(\lambda)}{\partial \lambda} \mathrm{d}^3 r \qquad . \tag{2.43}$$

Die Dynamische Matrix lässt sich als zweite Ableitung der Energie nach der Auslenkung der Atome schreiben und als Summe einer Ionen-Wechselwirkung und Elektronen-Wechselwirkung darstellen. Im Term der Elektronen-Wechselwirkung treten dann nur Terme auf, die die Elektronendichte selbst oder die erste Ableitung nach der Auslenkung enthalten. Letztere können aus einer Störungsrechnung der Kohn-Sham-Gleichungen erster Ordnung gewonnen werden (Giannozzi et al., 1991; Pavone, 2001). Die Dichtefunktionalstörungstheorie wird in einer theoretischen Arbeit zur Berechnung der Differenz der Gitterparamter benutzt (Pavone and Baroni, 1994). Die weitere Diskussion wird auf den Vergleich der Ergebnisse der Arbeit mit den Ergebnissen der Bragg-Rückstreuexperimete in Kapitel 4 verschoben.

2.1.5 Der Einfluss der Isotopenmasse auf den Gitterparameter und die thermische Ausdehnung

In der Diskussion der Gitterdynamik inklusive der thermischen Ausdehnung im letzten Abschnitt wurde die Masse nach der Definition der Dynamischen Matrix nicht mehr explizit als Parameter mitbehandelt. Die Masse tritt aber reziprok explizit in der Dynamischen Matrix und somit auch in der Eigenwertgleichung 2.11 auf und bestimmt somit die Eigenwerte $\omega_n(\boldsymbol{q})$ mit. Ein weiterer Einfluss der Masse könnte nur indirekt in dem Potential der elektromagnetischen Wechselwirkung vermutet werden, da letztere grundsätzlich nicht direkt von der Masse abhängt. Isotope eines Elements unterscheiden sich in der Isotopenmasse durch eine verschieden grosse Anzahl von Neutronen im Kern. Die Kernladungsverteilung ist aufgrund der verschiedenen Kernvolumina leicht verschieden. Für kugelsymmetrische Kerne (gg-Kerne) hat dieses keine Auswirkungen, da nur ein Monopolmoment im Potential resultiert. Auch für deformierte Kerne, die ein elektrisches Quadrupolmoment besitzen, sollte der Einfluss des aufgrund des anderen Volumens leicht verschiedenen Moments nicht bemerkbar sein [8]. Die Wechselwirkung kann für verschiedene Isotope eines Elements als gleich angenommen werden. Dann gilt, dass die interatomaren Potentiale unabhängig von der Isotopenmasse gleich sind.

Sind die Kraftkonstanten unabhängig von der Masse, so werden die Eigenwerte $\omega_n(\boldsymbol{q})$ innerhalb der quasiharmonischen Näherung durch verschiedene Massen proportional dem Kehrwert der Massenwurzel skaliert, und es gilt für jede Mode

$$\omega_n(\boldsymbol{q}) \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad , \tag{2.44}$$

wobei M die Isotopenmasse ist. Betrachtet man zwei Isotope der Massen M_1 und M_2 so folgt

$$\omega_{n,1}(\boldsymbol{q}) = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}\omega_{n,2}(\boldsymbol{q}) \quad . \tag{2.45}$$

Ist $M_1 \geq M_2$ so ist $\omega_{n,1}(\boldsymbol{q})$ entsprechend kleiner als $\omega_{n,2}(\boldsymbol{q})$. Das Phononenspektrum ist also lediglich durch den Wurzelfaktor umskaliert. In der harmonischen Näherung ist der Gleichgewichtsabstand der Atome bei gleicher Kraftkonstante unabhängig von der Masse der Atome. Die Schwingungen verschiedener Isotope verlaufen zwar mit unterschiedlichen Frequenzen, aber um die gleiche Gleichgewichtslage. Da ω unabhängig von der Auslenkung ist, ist der Grüneisen-Parameter gleich null und die Glg. 2.22 liefert für alle Massen das selbe Volumen V_0. Zudem tritt nach Glg. 2.24 auch keine thermische Ausdehnung auf. Somit wären die Gitterparameter harmonischer Kristalle verschiedener isotopischer Zusammensetzung für alle Temperaturen gleich. Unterschiede der Gitterparameter müssen also von einem anharmonischen Potential herrühren. Betrachtet wird zunächst der Zustand am absoluten Temperaturnullpunkt. Es wird sich das Gleichgewichtsvolumen einstellen, das die Freie Energie nach Glg. 2.20 minimiert. Der klassische Term U der Freien Energie ist massenunabhängig und der Schwingungsterm enthält bei $T = 0$ nur die Nullpunktschwingungen. Diese unterscheiden sich in der Frequenz und damit auch in der Energie $\hbar\omega_{n0}$ der Moden. Die Schwingung mit kleinerer Isotopenmasse liegt energetisch höher als die des schwereren Isotops und dieses führt in einem unsymmetrischen Potential zu einem Unterschied in der Gleichgewichtslage. Nach Glg. 2.22 ist

[8] Genau genommen bestimmt die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen der Kernladungsverteilung und den Elektronen die Elektronenkonfiguration und damit die chemischen Eigenschaften des Atoms und auch die Kraftkonstanten der interatomaren Bindungen im Kristall. Kerne mit Spin grösser als 1/2 können aufgrund ihrer Deformierung ein elektrisches Quadrupolmoment besitzen, das mit einem am Kernort von Hüllenelektronen erzeugten Feldgradienten wechselwirkt und zu einer leichten Verschiebung der Kernenergieniveaus führt. Die Messung dieser Quadrupolverschiebung wird auch zur Bestimmung der Ladungsverteilung der Elektronen in Kristallen verwendet. Sollte sich der Volumenunterschied von Kernen verschiedener Isotopenmasse in einer Differenz des Quadrupolmoments niederschlagen, sollte der Effekt auf die Bindungsenergie der Atome untereinander trotzdem vernachlässigbar sein, da der Quadrupolterm des Potentials proportional zu $1/r^3$ abfällt und r, der Abstand der Elektronen vom Kern, ist etwa 10^5 mal grösser als die Ausdehnung des Kerns.

die Differenz der Kristall-Volumina (und damit des Gitterparameters) proportional der Frequenzdifferenz und dem Grüneisen-Parameter[9]. Der Grüneisen-Parameter ist nur im anharmonischen Potential von Null verschieden. Der Unterschied der Gitterparameter von Kristallen verschiedener isotopischer Zusammensetzung bei $T = 0$ ist also ein Resultat der unterschiedlichen quantenmechanischen Nullpunktsschwingungen in Kombination mit der Anharmonizität des Potentials. In allen bekannten Fällen ist der Grüneisen-Parameter bei $T = 0$ positiv, so dass das schwerere Isotop einen kleineren Gitterparameter besitzt. Da der Beitrag der Schwingungsenergie an der gesamten Nullpunktsenergie gering ist, ist der Unterschied der Gitterparameter relativ klein (relative Differenz $< 10^{-3}$). Da bei der Berechnung der Gitterparameter über die Frequenzen der Phononen summiert wird, ist die genaue Kenntnis der Frequenzen und damit der Dynamischen Matrix grundlegend für eine realistische Berechnung des Effektes der Isotopenmasse auf den Gitterparameter. Gerade aufgrund des geringen Unterschiedes in den Frequenzen bei kleinen relativen Massenunterschieden führt eine genaue experimentelle Bestimmung der Gitterparameterdifferenzen zu einem sensiblen Test theoretischer Kalkulationen. In erster Näherung stehen die Gitterparameterdifferenz und der relativen Massenunterschied der Isotope bei einer bestimmten festen Temperatur dem Betrag nach in einer proportionalen Beziehung zueinander (s. z.B. Pavone and Baroni (1994)):

$$\frac{|\Delta a|}{a} \propto \frac{|\Delta M|}{M} \quad . \tag{2.46}$$

Oft sind direkte Vergleiche von Messdaten mit theoretischen Daten oder anderen Messergebnissen nicht möglich, da Kristalle verschiedener isotopischer Zusammensetzung verglichen werden müssen. Natürliche Kristalle haben i.a. eine mittlere Masse, die von der eines reinen Isotops abweicht. Ein Vergleich wird möglich durch die sog. *virtual crystal approximation* (VCA), wobei die Masse der Kristallatome als gleich der mittleren Masse des Kristalls angenommen wird. Zur Umrechnung auf die gewünschte Massendifferenz wird im Rahmen der VCA die Beziehung 2.46 benutzt. Diese Beziehung wird auch in dieser Arbeit an einigen Stellen im Rahmen der Datenauswertung und in der Diskussion zum Vergleich theoretischer - und experimenteller Daten verwendet.

Mit steigender Temperatur wird das Phononenspektrum, d.h. die Lage und die Besetzung der Phononenniveaus, und das Verhalten des Grüneisen-Parameters entscheidend. Nach der Bose-Verteilung (vgl. Glg.2.16) wird eine bestimmte Phononenzahl im Kristall der grösseren mittleren Masse, der also im wesentlichen aus Atomen des schwereren Isotops aufgebaut ist, aufgrund der kleineren Phononfrequenzen bereits bei einer geringeren Temperatur als im Kristall mit der geringeren mittleren Masse erreicht. Dieses ist äquivalent mit der Aussage, dass alle Schwingungsmoden des Kristalls aus dem schwereren Isotop bei tieferen Temperaturen als die des Kristalls aus dem leichteren Isotop besetzt werden. Der Unterschied in der Besetzung wird aber mit steigender Temperatur immer unwesent-

[9] Der Kotangens in Glg. 2.22 ist gleich 1 und die Kompressionsmodule werden als gleich angenommen.

licher[10]. Anders gesagt: die Anregung äquivalenter Phononen laufen in zwei Kristallen verschiedener isotopischer Zusammensetzung auf verschiedenen Temperaturskalen ab. Der Unterschied in der thermischen Ausdehnung ist dadurch wesentlich geprägt. Dieser bestimmt wiederum die Entwicklung der Differenz der Gitterparameter der Kristalle mit der Temperatur. Der unterschiedliche Ablauf der Phononenanregung im Zusammenspiel mit den jeweiligen Grüneisen-Parametern der Schwingungsmoden ist damit ein grundlegender Baustein der Erklärung des Temperaturverlaufs des isotopischen Effektes auf den Gitterparameter, wie in der Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 4 verdeutlicht wird.

2.2 Dynamische Theorie der Bragg-Rückstreuung

Im Folgenden wird eine Herleitung der für diese Arbeit relevanten Gleichungen der Dynamischen Theorie der Bragg-Streuung von Röntgenstrahlung gegeben. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den besonderen Verhältnissen bei Bragg-Streuung in Rückstreugeometrie und der Verknüpfung der spektralen Eigenschaften von Kristallen (wie der Reflektivität) mit den Gittereigenschaften (wie dem Gitterparameter). Dadurch wird der Zusammenhang zwischen der gewählten Messmethode und ihren Eigenschaften zu den untersuchten Gittereigenschaften gegeben. Die Darstellung folgt im Wesentlichen der Arbeit Shvyd'ko (2001), der die Arbeiten Shvyd'ko et al. (1998) Shvyd'ko and Gerdau (1999) und Kohn et al. (2000) grundlegend vorausgingen. Eine alternative sehr ausführliche Darstellung der Theorie die sich besonders mit dem Phänomen der Mehrfachstreuung bei exakter Rückstreuung in Silizium beschäftigt, gibt Sutter (2000).

Röntgenstrahlen sind, wie auch das sichtbare Licht, elektromagnetische Wellen. Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Raum wird durch die makroskopischen Maxwell-Gleichungen beschrieben. Diese lauten (s. z.B. Jackson Jackson (1975))[11]:

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{D} = 4\pi\rho \qquad , \tag{2.47}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B} = 0 \qquad , \tag{2.48}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \qquad , \tag{2.49}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \times \tilde{\boldsymbol{H}} = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j} + \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} \qquad . \tag{2.50}$$

[10] In vielen Stoffen ist der Grüneisen-Parameter nur schwach temperaturabhängig und das thermische Verhalten des Gitterparameters wird wesentlich durch die (steigende) spezifische Wärme bestimmt. Diese folgt in der Debye-Näherung bei tiefen Temperaturen dem T^3-Gesetz und bei Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur dem Dulong-Petitschen Gesetz und wird konstant.

[11] Die Notation erfolgt im Gauss'schem Masssystem, in welchem die Dielektrizitätskonstante (ϵ_0) und die magnetische Permiabilität (μ_0) im Vakuum vereinfachend gleich 1 gesetzt sind.

Dabei ist $\boldsymbol{D}$ die Dielektrische Verschiebung, $\boldsymbol{B}$ ist die Magnetische Induktion, $\boldsymbol{E}$ und $\tilde{\boldsymbol{H}}$ sind die elektrische bzw. magnetische Feldstärke und c ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit. $\tilde{\boldsymbol{H}}$ wird zur Unterscheidung vom reziproken Gittervektor $\boldsymbol{H}$ benutzt. Die Ladungsdichte ρ und die Stromdichte $\boldsymbol{j}$ werden ausschliesslich durch freie Ladungen erzeugt und werden für die hier behandelten Fälle idealer Kristalle gleich Null gesetzt. Der Einfluss der gebundenen Ladungen auf die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Materie wird mit Hilfe der Polarisation $\boldsymbol{P}$ und der Magnetisierung $\boldsymbol{M}$ mittels folgender Verknüpfungsgleichungen beschrieben:

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{E} + 4\pi\boldsymbol{P} = (1 + 4\pi\chi_e)\boldsymbol{E} = \epsilon\boldsymbol{E} \qquad , \tag{2.51}$$

$$\boldsymbol{B} = \tilde{\boldsymbol{H}} + 4\pi\boldsymbol{M} = (1 + 4\pi\chi_m)\tilde{\boldsymbol{H}} = \mu\tilde{\boldsymbol{H}} \qquad . \tag{2.52}$$

Dabei gelten die Beziehungen $\boldsymbol{P} = \chi_e\boldsymbol{E}$ und $\boldsymbol{M} = \chi_m\tilde{\boldsymbol{H}}$, wobei χ_e und χ_m die elektrische bzw. magnetische Suszeptibilität darstellen. Wenn die Polarisation $\boldsymbol{P}$ und die Magnetisierung $\boldsymbol{M}$ dem elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$ bzw. dem magnetischen Feld $\tilde{\boldsymbol{H}}$ linear folgen, sind die dielektrische Konstante ϵ und die magnetische Permeabilität μ skalare Grössen. Die magnetische Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie ist sehr schwach und daher ist χ_m vernachlässigbar klein und es gilt μ=1 und somit $\boldsymbol{B} = \tilde{\boldsymbol{H}}$. Für eine eindeutige Bestimmung der Beziehung zwischen den Feldern in verschiedenen Medien sind die Randbedingungen für die Felder beim Übergang von einem Medium (Index 1) in ein anderes (Index 2) unverzichtbar. Diese sind in vielen Lehrbüchern der Elektrodynamik hergeleitet und lassen sich direkt aus den Maxwellgleichungen in integraler Form ableiten. Sie lauten:

$$(\boldsymbol{D_2} - \boldsymbol{D_1}) \cdot \boldsymbol{n} = 4\pi\sigma \qquad , \tag{2.53}$$

$$(\boldsymbol{B_2} - \boldsymbol{B_1}) \cdot \boldsymbol{n} = 0 \qquad , \tag{2.54}$$

$$(\boldsymbol{E_2} - \boldsymbol{E_1}) \times \boldsymbol{n} = 0 \qquad , \tag{2.55}$$

$$(\tilde{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{2}} - \tilde{\boldsymbol{H}}_{\boldsymbol{1}}) \times \boldsymbol{n} = -\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{J} \qquad . \tag{2.56}$$

Hierbei bedeutet $\boldsymbol{n}$ den senkrecht auf der Grenzfläche der Medien stehenden Einheitsvektor, σ ist die freie Flächenladungsdichte und $\boldsymbol{J}$ ist die freie Flächenstromdichte innerhalb der Grenzfläche. Die wohlbekannte direkte Konsequenz der Randbedingungen 2.54 und 2.55 ist die Stetigkeit der Tangentialkomponente des elektrischen Feldes $\boldsymbol{E}$ und der Normalkomponente der magnetischen Induktion $\boldsymbol{B}$ beim Übergang vom einen in das andere Medium. Gilt $\sigma = 0$ und $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{0}$, wie in allen hier behandelten Fällen angenommen, so gilt auch Stetigkeit in der Tangentialkomponente von $\tilde{\boldsymbol{H}}$ und der Normalkomponente von $\boldsymbol{D}$.

2.2.1 Bloch-Wellen als Lösung der Wellengleichung für Kristalle

Betrachtet wird eine monochromatische ebene elektromagnetische Welle im Vakuum mit der orts- bzw. zeitabhängigen elektrischen Feldstärke

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{E_0} e^{\mathrm{i}(\boldsymbol{K_0}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} \quad . \tag{2.57}$$

Dabei ist $\boldsymbol{K_0}$ der Wellenvektor. Es gilt $|\boldsymbol{K_0}| = K = E/\hbar c = \omega/c = 2\pi/\lambda$ mit der Energie der Welle E, der Kreisfrequenz ω, der reduzierten Planck Konstante $\hbar$ und der Wellenlänge λ.

Fällt diese Welle auf einen Kristall, so bildet sich im Kristall ein Wellenfeld mit derselben Zeitabhängigkeit aus[12]. Somit gilt für die dielektrische Verschiebung im Kristall

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}) e^{-\mathrm{i}\omega t} \quad . \tag{2.58}$$

Eine Folge der Stetigkeit der Tangentialkomponenten des elektrischen Feldes ist, dass die Tangentialkomponente des Wellenvektors erhalten bleibt, also $K_{t,1} = K_{t,2}$ gilt. (Index 1 steht nun für das Vakuum und Index 2 für den Kristall.)

Bildet man nun die zeitliche Ableitung der vierten Maxwell-Glg., benutzt die dritte Maxwell-Glg. 2.49, die Glgn. 2.51,2.52, und setzt den Ausdruck 2.58 für $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t)$ ein, so erhält man für den ortsabhängigen Teil der dielektrischen Verschiebung $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})$ die Differentialgleichung

$$[-\Delta - K^2]\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}) = K^2 \chi(\boldsymbol{r}) \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}) \quad . \tag{2.59}$$

Dabei wurde die skalierte elektrische Suszeptibilität $\chi(\boldsymbol{r}) = 4\pi\chi_e(\boldsymbol{r})$ eingeführt und $\rho = 0$ und $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{0}$ benutzt. Da χ in den in dieser Arbeit betrachteten Fällen sehr klein ist (zwischen 10^{-6} und 10^{-5}), ist eine Unterscheidung zwischen dem elektrischen Feld und der dielektrischen Verschiebung innerhalb des Kristalls nicht essentiell. Im Folgenden bedeutet $\boldsymbol{D}$ das elektrische Feld innerhalb des Kristalls[13].

$\chi(\boldsymbol{r})$ besitzt die Periodizität des Kristallgitters und kann mit Hilfe der reziproken Gittervektoren $\boldsymbol{H}$ in eine Fourierreihe entwickelt werden:

$$\chi(\boldsymbol{r}) = \sum_H \chi_H \; e^{\mathrm{i}\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{r}} \quad . \tag{2.60}$$

Die in Glg. 2.60 auftretenden Fourier-Komponenten der elektrischen Suszeptibilität sind gegeben durch

[12] Hier wird ausschliesslich elastische Streuung betrachtet.

[13] Streng genommen besitzt nur die dielektrische Verschiebung exakt transversalen Charakter und wird daher in den meisten Arbeiten behandelt. Ersetzt man $\boldsymbol{D}$ in Glg. 2.59 mit Hilfe von Glg. 2.51 durch $\boldsymbol{E}$ so erhält man unter Benutzung der Näherung $\frac{1}{(1+\chi)} \approx 1-\chi$ und Vernachlässigung von in χ quadratischen Termen wieder Glg. 2.59, nur dass dann $\boldsymbol{E}$ an der Stelle von $\boldsymbol{D}$ steht.

$$\chi_H = -\frac{r_e \lambda^2}{\pi V} F_H \qquad . \tag{2.61}$$

Dabei ist r_e der klassische Elektronenradius, F_H ist der Strukturfaktor der Einheitszelle des Kristalls und V das Volumen der Zelle. Der Strukturfaktor ist ein Mass für die Streuamplitude der Einheitszelle und ist gegeben durch die Summe der Beiträge der n Atome mit den Ortsvektoren $\boldsymbol{r}_n$ in der Einheitszelle:

$$F_H = \sum_n f_n(\boldsymbol{H}) e^{\mathrm{i}\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{r}_n} e^{-W_n(\boldsymbol{H})} \qquad . \tag{2.62}$$

Der letzte Faktor in Glg. 2.62 ist die Quadratwurzel des Debye-Waller-Faktors, welcher ein Mass für die thermische Vibration der Atome ist, und $f_n(\boldsymbol{H})$ ist die atomare Streuamplitude. Sie ist gegeben als die Summe aus dem atomaren Formfaktor $f_n^{(0)}$ und den in Real- und Imaginärteil unterteilten Korrekturtermen der anomalen Dispersion $f_n^{'}(\lambda)$ und $f_n^{''}(\lambda)$:

$$f_n(\boldsymbol{H}) = f_n^{(0)} + f_n^{'}(\lambda) + \mathrm{i} f_n^{''}(\lambda) \qquad . \tag{2.63}$$

Letztere sind notwendig zur Berücksichtigung von Resonanzen bei den wohldefinierten Bindungsenergien der Elektronen und sind i.a. unabhängig vom Einfallswinkel der Strahlung, hängen aber von der Wellenlänge bzw. der Energie der Strahlung ab. Die Werte der Korrekturen lassen sich mit Hilfe von relativistischen Hartree-Fock-Slater Wellenfunktionen berechnen und sind tabelliert in Kissel and Pratt (1990); Kissel et al. (1995). Aufgrund des komplexen Charakters von $f_n(\boldsymbol{H})$ sind auch die Fourier Komponenten der Suszeptibilität i.a. komplexe Grössen. Für den Debye-Waller-Faktor gilt

$$f_{\mathrm{DW}_n}(\boldsymbol{H}) = e^{-2W_n(\boldsymbol{H})} \qquad , \qquad W_n = \frac{B_n(\boldsymbol{H})}{4 d_H^2} \qquad , \qquad B_n(\boldsymbol{H}) = 8\pi^2 \langle u_H^2 \rangle_n \quad . \tag{2.64}$$

Dabei ist $d_H = 2\pi/|\boldsymbol{H}|$ der Abstand der Gitterebenen mit dem zugehörigen reziproken Gittervektor $\boldsymbol{H}$, der senkrecht auf diesen Ebenen steht. Die Grösse $\langle u_H^2 \rangle_n$ ist die Mittelung des Quadrates der Projektion der Auslenkung u des n-ten Atoms aus seiner Gleichgewichtslage auf die Richtung von $\boldsymbol{H}$. Die Glgn. 2.61 und 2.62 wurden sowohl klassisch (s. z.B. Batterman and Cole (1964)) als auch quantenmechanisch (Afanas'ev and Kagan, 1967) abgeleitet.

Da die Suszeptibilität $\chi(\boldsymbol{r})$ für Kristalle eine im Raum periodische Funktion ist, sind die Lösungen der Differentialgleichung 2.59 Bloch-Wellen:

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}) = e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\boldsymbol{r}} \sum_H \boldsymbol{D}_H \, e^{\mathrm{i}\boldsymbol{H}\boldsymbol{r}} = \sum_H \boldsymbol{D}_H \, e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_H\boldsymbol{r}} \qquad . \tag{2.65}$$

Dabei gilt

$$\boldsymbol{k_H} = \boldsymbol{k_0} + \boldsymbol{H} \qquad . \tag{2.66}$$

Das Wellenfeld innerhalb des Kristalls besteht somit aus ebenen Wellen mit gegenüber dem Vakuum veränderten Wellenvektoren $\boldsymbol{k_H}$. Mit dem Ausdruck für $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r})$ aus Glg. 2.65 ergibt sich nach dem Einsetzen in Glg. 2.59 ein System aus linearen algebraischen Gleichungen:

$$\frac{\boldsymbol{k_H}^2 - K^2}{K^2}\boldsymbol{D}_H = \sum_G \chi_{H-G}\boldsymbol{D}_H \qquad . \tag{2.67}$$

Die reziproken Gittervektoren $\boldsymbol{H}$ und $\boldsymbol{G}$ nehmen dabei alle erlaubten Werte an. Da die Koeffizienten χ_{H-G} sehr klein sind, ergeben sich signifikant grosse Vektoramplituden jedoch nur falls die Resonanzbedingung $|\boldsymbol{k_H}| \simeq |K|$ erfüllt ist.

Gilt die Resonanzbedingung nur für genau einen reziproken Gittervektor, so spricht man vom Ein-Strahl-Fall, d.h., dass nur eine (gebrochene) Welle mit dem Wellenvektor $\boldsymbol{k_0}$ innerhalb des Kristalls existiert. (Die an der Rückseite des Kristalls nach innen reflektierte Welle ist ebenfalls eine Lösung.) Der Betrag des Wellenvektors ergibt sich zu $k_0 = K(1 + \chi_0/2)$. Der Ausdruck in der Klammer ist eine komplexe Grösse und ist definiert als der Brechungsindex $n(\lambda) = 1 + \delta(\lambda) + \mathrm{i}\beta(\lambda)$ des Mediums. Da $\delta(\lambda)$ im Realteil des Brechungsindexes für Röntgenstrahlung klein und negativ ist, ist k_0 etwas kleiner als der Betrag des Wellenvektors im Vakuum K. Daraus folgt, dass die Wellenlänge des Feldes innerhalb des Kristalls λ_0 etwas grösser ist als λ, die Wellenlänge im Vakuum: $\lambda_0 = \lambda/(1 + \chi_0'/2)$. Dabei ist χ_0' der Realteil von χ_0.

2.2.2 Der Zwei-Strahl-Fall

Ist die Resonanzbedingung für zwei bestimmte reziproke Gittervektoren erfüllt, so liegt der Zwei-Strahl-Fall vor. Ausschliesslich dieser wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit diskutiert. Die im Kristall existierenden Wellen sind dabei die aus der einfallenden Welle (Wellenvektor $\boldsymbol{K_0}$) resultierenden Wellen mit dem Wellenvektor $\boldsymbol{k_0}$ und die gestreuten Wellen mit dem Wellenvektor $\boldsymbol{k}_H$. Es existieren jeweils zwei Lösungen pro Wellenvektor, was im weiteren noch gezeigt wird.

Abbildung 2.2 zeigt die Streugeometrie. Die reflektierte Welle im Vakuum hat den Wellenvektor $\boldsymbol{K}_H$. Aufgrund der kleinen aber relevanten Suszeptibilität sind die Wellenvektoren mit gleichem Index innerhalb und ausserhalb des Kristalls verschieden. Die Kontinuität der Tangentialkomponente des elektrischen Feldes (oder die Erhaltung der Frequenz) in der Kristalloberfläche bedingt, dass sich die Vektoren nur in der Komponente senkrecht zur Oberfläche, also hier in $\hat{\boldsymbol{z}}$-Richtung, unterscheiden. Mit den zwei noch zu bestimmen-

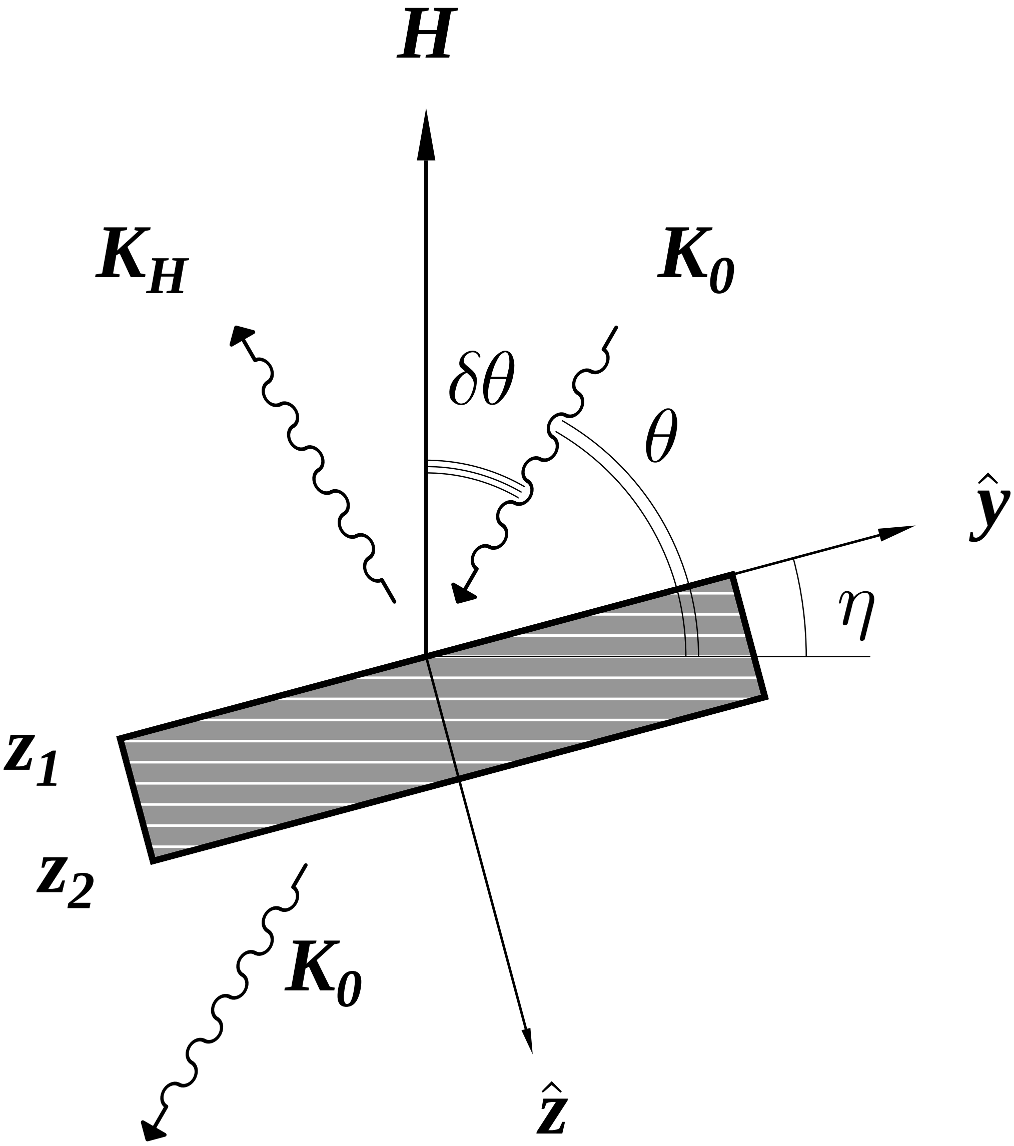

Abbildung 2.2: Geometrie der Bragg-Streuung

den Korrekturen ϵ_0 und ϵ_H ergeben sich die Beziehungen zwischen den Wellenvektoren im Kristall und im Vakuum zu

$$\boldsymbol{k_0} = \boldsymbol{K_0} + \frac{\epsilon_0 K}{\gamma_0}\,\hat{\boldsymbol{z}} \qquad , \tag{2.68}$$

$$\boldsymbol{k}_H = \boldsymbol{K}_H + \frac{\epsilon_H K}{\gamma_H}\,\hat{\boldsymbol{z}} \qquad . \tag{2.69}$$

γ_0 und γ_H sind gegeben durch den Kosinus des jeweiligen Wellenvektors mit der Normalen der Kristalloberfläche: $\gamma_0 = \boldsymbol{K_0}\hat{\boldsymbol{z}}/K = \sin(\theta - \eta)$ und $\gamma_H = (\boldsymbol{K_0} + \boldsymbol{H})\hat{\boldsymbol{z}}/K = -\sin(\theta + \eta)$.

Mit Hilfe von Glg. 2.66, die ein Ausdruck der Impulserhaltung ist, und unter der Bedingung elastischer Bragg-Streuung (die Beträge der Wellenvektoren im Vakuum sind dann gleich: $|\boldsymbol{K_0}| = |\boldsymbol{K}_H| = K$), erhält man eine Beziehung zwischen den Korrekturen ϵ_0 und ϵ_H:

$$\epsilon_H = \frac{\epsilon_0}{b} + \frac{\alpha}{2} \qquad , \tag{2.70}$$

mit

$$\alpha = \frac{2\boldsymbol{K_0}\boldsymbol{H} + \boldsymbol{H}^2}{K^2} \qquad , \tag{2.71}$$

und

$$b = \frac{\gamma_0}{\gamma_H} = -\frac{\sin(\theta - \eta)}{\sin(\theta + \eta)} \qquad . \tag{2.72}$$

Die Grösse b ist der sog. Asymmetrieparameter, der angibt wie symmetrisch die einfallende und reflektierte Welle bezüglich der Normalen der Kristalloberfläche stehen. Im Falle von Bragg-Streuung, wo, wie in Abb. 2.2 dargestellt, die einfallende und gestreute Welle auf der selben Seite des Kristalls liegen, ist b negativ und bei exakter Rückstreuung gilt wie allgemein im symmetrischen Bragg-Fall $b = -1$. Von besonderer Bedeutung ist α, der als Parameter der Abweichung von der Bragg-Bedingung bezeichnet wird. Seine Bedeutung wird weiter unten z.B. bei der Ableitung der Energieabhängigkeit der Reflektivität noch deutlich.

Für den Wellenvektor der reflektierten Welle im Vakuum $\boldsymbol{K}_H$ ergibt sich:

$$\boldsymbol{K}_H = \boldsymbol{K_0} + \boldsymbol{H} - K\frac{\alpha}{2\gamma_0}\hat{\boldsymbol{z}} = \boldsymbol{K_0} + \boldsymbol{H}' \qquad . \tag{2.73}$$

Somit ist der Impulsübertrag im Vakuum gleich $\boldsymbol{H}'$ und nicht gleich $\boldsymbol{H}$ wie innerhalb des Kristalls. Zudem sind $\boldsymbol{H}$ und $\boldsymbol{H}'$ nur dann parallel, wenn $\boldsymbol{H}$ parallel zu $\hat{\boldsymbol{z}}$ ist. In allen anderen Fällen erscheint die Reflexion so, als erfolge sie von virtuellen Gitterebenen senkrecht zu $\boldsymbol{H}'$ aus und nicht von den realen Gitterebenen, die senkrecht zu $\boldsymbol{H}$ stehen. Die Wellenvektoren $\boldsymbol{K_0}$ und $\boldsymbol{K}_H$ spannen die Streuebene auf. Die abgeleiteten Ausdrücke 2.69 bis 2.73 sind nun in das lineare Gleichungssystem im Zwei-Strahl-Fall mit den zwei Vektoramplituden D_0 und D_H einzusetzen. Letztere lauten (vgl. Glg. 2.67):

$$\frac{{\boldsymbol{k_0}}^2 - K^2}{K^2} \boldsymbol{D_0} = \chi_0 \boldsymbol{D_0} + \chi_{\bar{H}} \boldsymbol{D}_H \quad , \tag{2.74}$$

$$\frac{\boldsymbol{k}_H^2 - K^2}{K^2} \boldsymbol{D}_H = \chi_H \boldsymbol{D_0} + \chi_0 \boldsymbol{D}_H \quad . \tag{2.75}$$

Nach dem Einsetzen erhält man unter Vernachlässigung der in ϵ_0 oder ϵ_H quadratischen Terme:

$$2\epsilon_0 D^{s_0} = \chi_0 D^{s_0} + \chi_{\bar{H}} C^s D_H^s \quad , \tag{2.76}$$

$$(2\epsilon_0/b + \alpha) D_H^s = \chi_H C^s D^{s_0} + \chi_0 D_H^s \quad . \tag{2.77}$$

Dabei wurden die Komponenten der linearen Polarisation $D_{0,H}^s$ mit $s = \{\pi, \sigma\}$ eingeführt. Die π-Komponente stellt den Anteil parallel zur Streuebene dar, während die σ-Komponente den Anteil senkrecht zur Streuebene darstellt. Mit den Einheitsvektoren $\boldsymbol{e}_{0,H}^s$ gilt dann $\boldsymbol{D}_{0,H} = \boldsymbol{e}_{0,H}^\pi D_{0,H}^\pi + \boldsymbol{e}_{0,H}^\sigma D_{0,H}^\sigma$. Die Polarisationsfaktoren sind $C^\sigma = 1$ und $C^\pi = \cos 2\theta$. Im Falle von Rückstreuung gilt allerdings $|\cos 2\theta| \simeq 1$, so das eine Unterscheidung zwischen den Polarisationskomponenten nicht erforderlich ist. Auf die Indizierung s wird daher im Folgenden verzichtet. Der Index $\bar{H}$ in Glg. 2.76 steht für den reziproken Gittervektor $-\boldsymbol{H}$, der auftritt, da auch Mehrfachstreuprozesse berücksichtigt werden. Aus dem linearen Gleichungssystem 2.76 ergeben sich mit Hilfe der Kompatibilitätsbedingung zwei Lösungen für ϵ_0:

$$\epsilon_{0(1,2)} = \frac{1}{2}\chi_0 + \frac{1}{2}\sqrt{C^2|b|\chi_H\chi_{\bar{H}}}\left[-y \pm \sqrt{y^2-1}\right] \quad , \tag{2.78}$$

mit

$$y = \frac{\chi_0(1-b) + \alpha b}{2\sqrt{C^2|b|\chi_H\chi_{\bar{H}}}} \quad . \tag{2.79}$$

Im Zwei-Strahl-Fall hat das Wellenfeld innerhalb des Kristalls nach Glg. 2.65 die Form

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r}) = e^{\mathrm{i}\boldsymbol{K}_0\boldsymbol{r}}\left[D_0(z) + D_H(z)e^{\mathrm{i}\boldsymbol{H}\boldsymbol{r}}\right] \quad . \tag{2.80}$$

Für die beiden Komponenten $D_0(z)$ und $D_H(z)$ existieren nun jeweils zwei Lösungen mit den jeweiligen Lösungen $\epsilon_{0(\nu)}$:

$$D_0(z) = \sum_{\nu=1,2} e^{\mathrm{i}\delta_\nu z} D_{0(\nu)} \quad , \quad D_H(z) = \sum_{\nu=1,2} e^{\mathrm{i}\delta_\nu z} D_{H(\nu)} \quad , \quad \delta_\nu = \frac{K}{\gamma_0}\epsilon_{0(\nu)} \quad . \tag{2.81}$$

Damit existieren also 4 Wellenamplituden im Kristall. Zur Bestimmung der absoluten Grösse der Amplituden müssen die Randbedingungen (2.53-2.56) benutzt werden. Explizit gilt die Stetigkeit der Amplituden des elektrischen Feldes innerhalb des Kristalls ($\boldsymbol{D}$) und ausserhalb des Kristalls ($\boldsymbol{E}$) beim Übergang vom Vakuum in den Kristall ($z = z_1$). An der Kristallrückseite ($z = z_2$) muss zudem die Amplitude D_H der Bragg-gestreuten Welle verschwinden, da diese Welle hinter dem Kristall nicht existiert. Somit ergeben sich an den beiden Grenzflächen die Bedingungen

$$\begin{aligned} D_{0(1)}e^{\mathrm{i}\delta_1 z_1} + D_{0(2)}e^{\mathrm{i}\delta_2 z_1} &= E_0 \quad , \qquad (2.82)\\ D_{H(1)}e^{\mathrm{i}\delta_1 z_2} + D_{H(2)}e^{\mathrm{i}\delta_2 z_2} &= 0 \quad . \qquad (2.83)\end{aligned}$$

Die Komponenten des Wellenfeldes aus Glg. 2.80 in Abhängigkeit von z sind dann

$$\begin{aligned} D_0(z) &= E_0 \frac{R_1 e^{\mathrm{i}\delta_2(z-z_2)} - R_2 e^{\mathrm{i}\delta_1(z-z_2)}}{R_1 e^{\mathrm{i}\delta_2(z_1-z_2)} - R_2 e^{\mathrm{i}\delta_1(z_1-z_2)}} \quad , \qquad (2.84)\\ D_H(z) &= E_0 \frac{R_1 R_2 \left[e^{\mathrm{i}\delta_2(z-z_2)} - e^{\mathrm{i}\delta_1(z-z_2)}\right]}{R_1 e^{\mathrm{i}\delta_2(z_1-z_2)} - R_2 e^{\mathrm{i}\delta_1(z_1-z_2)}} \quad . \qquad (2.85)\end{aligned}$$

Dabei ist

$$R_\nu = \frac{D_{H(\nu)}}{D_{0(\nu)}} = \frac{2\epsilon_{0(\nu)} - \chi_0}{C\chi_H} \quad . \qquad (2.86)$$

Aus den Glgn. 2.80 und 2.85 lässt sich nun die Komponente des reflektierten Feldes an der Kristalloberfläche bestimmen:

$$D(\boldsymbol{r}_1)_{reflekt} = E_0\, r_{0H}\, e^{\mathrm{i}(\boldsymbol{K_0}+\boldsymbol{H})\boldsymbol{r}_1} \quad , \qquad (2.87)$$

mit der Reflexionsamplitude an der Oberfläche

$$r_{0H} = R_1 R_2 \frac{1 - e^{\mathrm{i}(\delta_1-\delta_2)d}}{R_2 - R_1 e^{\mathrm{i}(\delta_1-\delta_2)d}} \quad . \qquad (2.88)$$

Dabei ist $d = (z_2 - z_1)$ die Dicke des Kristalls.
Mit Hilfe von Glg. 2.73 ergibt sich letztlich das reflektierte Wellenfeld im Vakuum zu:

$$\boldsymbol{E}_H(\boldsymbol{r}) = E_0\, \rho_{0H}\, e^{\mathrm{i}\boldsymbol{K_H}\boldsymbol{r}} \quad , \qquad (2.89)$$

wobei

$$\rho_{0H} = r_{0H}\, e^{\mathrm{i}\frac{K z_1}{2\gamma_H}\alpha} \qquad (2.90)$$

die Reflexionsamplitude im Vakuum darstellt.

Nun lässt sich die Reflektivität R eines Kristalls berechnen. Sie ist definiert als der Quotient aus reflektiertem und einfallendem Fluss. Sie ergibt sich zu

$$R = \frac{|r_{0H}|^2}{|b|} \quad . \tag{2.91}$$

Nach Glg. 2.88 hängt die Reflektivität von der Dicke des Kristalls d ab. Die Grösse $(\delta_1 - \delta_2)$ ist komplex. Der Kehrwert ihres Imaginärteils ist die sogenannte Extinktionslänge $d_e = \mathrm{Im}(\delta_1 - \delta_2)^{-1}$. Sie ergibt sich aus den Glgn. 2.78,2.79,2.81,2.88 zu

$$d_e(y) = \mathrm{Im}\frac{\gamma_0}{K\sqrt{C^2|b|\chi_H\chi_{\bar{H}}}}\frac{1}{\sqrt{y^2-1}} \quad . \tag{2.92}$$

Ist die Dicke des Kristalls gross und $d \gg d_e$ gilt, so lässt sich in guter Näherung $r_{0H} = R_1$ schreiben. Damit ist r_{0H} für grosse Dicken unabhängig von d und die Reflektivität ist $R = \frac{|R_1|^2}{|b|}$. Mit Glg. 2.86 und Glg. 2.78 ergibt sich dann

$$R = \left|\frac{\chi_H}{\chi_{\bar{H}}}\right| \left|-y \pm \sqrt{y^2-1}\right| \quad . \tag{2.93}$$

Dieser Ausdruck ist als die Reflektivität eines Kristalls mit halbunendlicher Ausdehnung bekannt. Die Abhängigkeit von y bedeutet nach Glg. 2.79 eine Abhängigkeit von der Suszeptibilität, und von b, C und α. Wesentlich ist jedoch nur der Einfluss von α auf die Reflektivität, da schon sehr geringe Änderungen von α eine merkliche Änderung der Reflektivität bedeuten. Dieses wird deutlich, wenn man den Bereich von α berechnet, in dem Totalreflexion auftritt. Totalreflexion ist gleichbedeutend mit $R = 1$. Dieses gilt nach Glg. 2.93 für $-1 \leq y \leq 1$ und unter der Annahme verschwindender Photoabsorption (d.h., die Imaginärteile der Komponenten der Suszeptibilität χ_0 und χ_H sind Null, y ist reell). Zudem sei $\chi_{\bar{H}} = \chi_H$, was für zentralsymmetrische, also auch für kubische Kristalle gegeben ist. Nach Einsetzen von $y = \pm 1$ in Glg. 2.79 ist Totalreflexion gegeben für $\alpha_- \leq \alpha \leq \alpha_+$ mit

$$\alpha_\pm = \alpha_c \pm 2\frac{|C\chi_H|}{\sqrt{|b|}} \quad . \tag{2.94}$$

Dabei ist $\alpha_c = \chi_0\,(1 - 1/b)$ das Zentrum der Region der Totalreflexion. Die Breite der Region ist also

$$\Delta\alpha = 4\frac{|C\chi_H|}{\sqrt{|b|}} \quad . \tag{2.95}$$

Typischerweise gilt $\chi_H \leq 10^{-5}$ für Photonen einer Energie von ca. 15 keV, $\Delta\alpha$ ist also von der gleichen Grössenordnung.

Gesucht ist nun die Funktion $\alpha(E, \theta, T)$, also der Zusammenhang von α mit den (experimentellen) Grössen Photonenenergie, Einfallswinkel und Temperatur und letztlich deren

Zusammenhang mit dem Gitterparameter des Kristalls. Kleine Änderungen der drei genannten Parameter bewirken relativ grosse Änderungen von α, während χ_0, χ_H, C und b für solche Änderungen als konstant anzusehen sind. Zur Verdeutlichung der Bedeutung von α sei zunächst der Fall $\alpha = 0$ angenommen. Dann ist nach Glg. 2.71

$$2\boldsymbol{K_0 H} + \boldsymbol{H}^2 = 0 \qquad . \tag{2.96}$$

Mit $\boldsymbol{K_0 H} = -HK\sin\theta$ und $H = 2\pi/d_H$ (vgl. Abb.2.2) erhält man die bekannte Bragg-Bedingung:

$$\lambda = 2d_H \sin\theta_B \qquad . \tag{2.97}$$

Sie ist ein Ergebnis der kinematischen Theorie der Bragg-Streuung, eines vereinfachten Bildes der Streuung in Kristallen, in dem keine Mehrfachstreuung berücksichtigt wird. Im selben Bild ergibt sich für die Photonenenergie

$$E = \frac{hc}{2d_H \sin\theta_B} = \frac{E_H}{\sin\theta_B} \qquad . \tag{2.98}$$

Wobei

$$E_H = \frac{hc}{2d_H} = \frac{1}{2}H\hbar c \tag{2.99}$$

die Bragg-Energie bei exakter Rückstreuung ($\theta_B = \pi/2$) ist. Da in der Dynamischen Theorie jedoch $\alpha \neq 0$ gilt sind die Beziehungen zwischen Energie und Einfallswinkel bzw. Gitterparameter komplizierter. Deshalb wird α auch als der Parameter der Abweichung von der Bragg-Bedingung bezeichnet.

Die Beziehungen zwischen α und der Photonenenergie E, der Wellenlänge λ, dem Einfallswinkel θ und der Temperatur T wurden in Shvyd'ko et al. (1998) und Shvyd'ko and Gerdau (1999) hergeleitet. Sie lauten

$$\alpha = 4\frac{E_H(T)}{E}\left[\frac{E_H(T)}{E} - \sin\theta\right] \tag{2.100}$$

bzw.

$$\alpha = \frac{2\lambda}{d_H(T)}\left[\frac{\lambda}{2d_H(T)} - \sin\theta\right] \qquad . \tag{2.101}$$

Dabei wurden Glg. 2.71 unter Beachtung von $\boldsymbol{K_0 H} = -KH\sin\theta$ und Glg. 2.99 benutzt. Nun kann mit Hilfe der Bragg-Bedingung (Glg. 2.97) α als rein winkelabhängig dargestellt werden:

$$\alpha = 4\sin\theta_B\left[\sin\theta_B - \sin\theta\right] \qquad . \tag{2.102}$$

Die obigen Gleichungen für α sind exakt und gelten im gesamten Winkelbereich von θ, speziell auch für $\theta = \pi/2$. In früheren allgemeinen Abhandlungen der Dynamischen Theorie wie z.B. Batterman and Cole (1964) wird die Beziehung

$$\alpha = 2(\theta_B - \theta)\sin 2\theta_B \tag{2.103}$$

benutzt, die gerade im Fall der Rückstreuung mit $\theta_B = \pi/2$ versagt. Sie ergibt sich als eine Näherung für $|\theta_B - \theta| \ll 1$ aus Glg. 2.102. Für Rückstreuung wurde in Caticha and Caticha-Ellis (1982) ein Ausdruck gewonnen, der sich auch aus Glg. 2.100 als Näherung mit der zusätzlichen gerechtfertigten Annahme $|\xi| = |\delta E/E| \ll 1$ mit $\delta E = (E - E_H)$ ergibt:

$$\alpha = 2\left[\delta\theta^2 - 2\xi\right] \qquad . \tag{2.104}$$

Unter Annahme einer linearen Temperaturabängigkeit der Bragg-Energie E_H bei kleinen Temperaturänderungen δT:

$$E_H(T+\delta T) = E_H(T)(1-\beta_H(T)\delta T) \qquad , \tag{2.105}$$

wobei der lineare Ausdehnungskoeffizient gegeben ist durch

$$\beta_H(T) = \frac{1}{d_H(T)}\frac{\mathrm{d}d_H}{\mathrm{d}T} \qquad , \tag{2.106}$$

erhält man folgenden Ausdruck für α:

$$\alpha = 2\delta\theta^2 - 4\left[\frac{\delta E}{E_H(T)} + \beta_H(T)\delta T\right] \qquad . \tag{2.107}$$

Damit hängt α linear von δE bzw. δT und quadratisch von $\delta\theta$ ab. Aus Glg. 2.107 ergibt sich zudem eine Äquivalenzrelation zwischen der Temperatur und der Energie

$$\delta E = E_H(T)\beta_H(T)\delta T \qquad . \tag{2.108}$$

Aus der bekannten Beziehung zwischen der Wellenlänge und α (Glg. 2.101) und der Beziehung $\alpha_c = \chi_0\,(1 - 1/b)$ folgt für die Wellenlänge λ_c und den Winkel θ_c des Zentrums der Reflexion

$$2d_H \sin\theta_c = \lambda_c(1+\varpi_H) \tag{2.109}$$

mit

$$\varpi_H = \frac{d_H^2}{\lambda^2}\chi_0^{'}(1-\frac{1}{b}) = \frac{d_H^2}{\pi V}F_0^{'}(1-\frac{1}{b}) \qquad . \tag{2.110}$$

Im letzten Schritt wurde der Ausdruck 2.61 für χ_0 benutzt. Für die Energie des Zentrums der Reflexion E_C ergibt sich

$$E_c \sin\theta_c = E_H(1+\varpi_H) \qquad . \tag{2.111}$$

Gleichung 2.109 ist das sog. dynamische Bragg-Gesetz und stellt eine Modifikation der Bragg-Bedingung 2.97 dar. Die Korrektur ϖ_H ist positiv und daher ist sowohl das Zentrum Energie als auch das des Winkels zu höheren Werten gegenüber denen des Bragg-Falles verschoben. I.a. gilt $10^{-6} \leq \varpi_H \leq 10^{-4}$. Die Energie- bzw. Wellenlängenabhängigkeit von ϖ_H ist in $F_0^{'}$ verankert und somit letztlich auf die Korrektur der anomalen atomaren

Streuung f' aus Glg. 2.63 zurückzuführen. In einem gewissen Photonenenergiebereich kann ϖ_H in guter Näherung als konstant angenommen werden. Zum Beispiel in dem für Silizium zu betrachteten Bereich von $0.85\mathring{A} \leq \lambda_c \leq 0.87\mathring{A}$ gilt nach Deutsch and Hart (1988) $f' = 0.119 \pm 0.003$ und damit ändert sich ϖ_H nicht mehr als 10^{-8}.

Die Differenz des Bragg-Winkels und des zentralen Winkels der Reflexion ist gegeben durch

$$\sin\theta_c - \sin\theta_B = \varpi_H \frac{\lambda_c}{2d_H} \qquad . \tag{2.112}$$

Die Wellenlänge im Reflexionszentrum λ_c ist etwas kleiner als die Bragg-Wellenlänge λ_B und gegeben durch

$$\lambda_c = \frac{\lambda_B}{1+\varpi_H} \qquad . \tag{2.113}$$

Mit der Beziehung 2.101 und dem bzgl. α bekannten Bereich der Totalreflexion 2.95 lässt sich nun die relative spektrale Breite der dynamischen Bragg-Streuung angeben:

$$\varepsilon_H = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\alpha}{4\sin^2\theta} = \frac{|C\chi_H|}{\sin^2\theta\sqrt{|b|}} \equiv \frac{\Delta E}{E} \qquad . \tag{2.114}$$

Da nach Glg. 2.61 $\chi_H \propto \lambda^2$ und somit $\varepsilon_H \propto \lambda^2/\sin^2\theta = 4d_H^2$ gilt, ist ε_H für jeden Bragg-Reflex (also ein bestimmtes d_H) eine von θ unabhängige Konstante. Rückstreuung hebt sich also nicht in der relativen spektralen - oder relativen energetischen Reflexbreite von Streuung bei anderen Streuwinkeln ab ($\varepsilon_H = \Delta E/E$=konstant). Die kleinste absolute Reflexbreite ΔE ist aber bei der kleinsten absoluten Energie gegeben und letztere wird nach Glg. 2.98 in Rückstreuung ($\theta = \pi/2$) erreicht.

Mit Hilfe der Extinktionslänge d_e lässt sich eine quasi-geometrische Definition von ε_H geben. Mit der Annahme symmetrischer Reflexion ($b = -1$) ergibt sich aus den Glgn. 2.79, 2.81, 2.88 im Zentrum der Reflexion ($y = 0$)

$$d_e(0) = \frac{\gamma_0}{K|C\chi_H|\sqrt{|B|}} \qquad . \tag{2.115}$$

Mit Glg. 2.114 erhält man

$$\varepsilon_H = \frac{d_H}{\pi d_e(0)} = \frac{1}{\pi N_d} \qquad , \tag{2.116}$$

wobei N_d das Verhältnis aus Extinktionslänge und Netzebenenabstand und somit die Anzahl der Netzebenen innerhalb der Extinktionslänge angibt. Allgemein wird die relative Reflexbreite also klein für hochindizierte Reflexe mit kleinem d_H und grosser Extinktionslänge, also kleiner Wellenlänge bzw. hoher Energie. So liegt z.B. bei einer Energie von 14,5 keV die relative Reflexbreite des (12 4 0) Reflexes in Silizium bei ca. $0,4 \cdot 10^{-6}$ und in Germanium bei ca. $1,2 \cdot 10^{-6}$. Durch asymmetrische Reflexe lassen sich kleinere relative Reflexbreiten erzielen. Dieses Prinzip wird bei der Entwicklung hochauflösender Monochromatoren verfolgt (siehe Toellner (2000) und dort enthaltene Referenzen).

In Bezug auf die Winkelbreite $\Delta\alpha$ der Reflexion stellt die Rückstreugeometrie einen Spezialfall dar, wie im Folgenden dargelegt wird. Ist die Näherung 2.103 gültig ($\theta < \pi/2$) erhält man

$$\Delta\theta = \frac{\Delta\alpha}{2\sin 2\theta} = \frac{2|C\chi_H|}{\sqrt{|b|}\sin 2\theta} \quad . \tag{2.117}$$

Bei Rückstreuung ($\theta \simeq \pi/2$) mit der Energie $E = E_H(1 - \alpha_c/4)$ ergibt sich mit der Näherung 2.104 und $\varepsilon = (E - E_H)/E$

$$\Delta\theta = \sqrt{\Delta\alpha} = 2\sqrt{|C\chi_H|} \quad . \tag{2.118}$$

Die Winkelbreite ist also nicht mehr proportional zu $|\chi_H|$ wie bei kleinen Winkeln (Glg. 2.117) sondern proportional zu $\sqrt{|\chi_H|}$. Da $|\chi_H| \leq 10^{-6}$ gilt bedeutet dieses eine starke Verbreiterung der Reflexionskurve bei θ-Werten nahe $\pi/2$. Mit Glg. 2.114 erhält man aus Glg. 2.118 die Beziehung $\Delta\theta = 2\sqrt{\varepsilon}$. Bei einer relativen Energiebreite von $\varepsilon = 10^{-6}$ wird innerhalb einer Winkelbreite von 2 mrad reflektiert. Die Winkelakzeptanz ist bei Rückstreureflexion maximal und z.T. um einen Faktor 1000 höher als bei kleineren Winkeln des selben Reflexes.

Alle bisherigen Betrachtungen wurden unter der Annahme eines halbunendlich ausgedehnten Kristalls gemacht. Die gewonnenen Erkenntnisse sind auf Kristalle, deren Dicke d gross gegenüber der Extinktionslänge der Strahlung d_e ist, übertragbar. Im anderen Extremfall, wenn der Kristall dünn ist, so das $d \ll d_e$ oder nach Glg. 2.92 $K\sqrt{\chi_H\chi_{\bar{H}}}d \ll 1$ gilt, verhält sich die Reflektivität in der Winkel- und Energieabhängigkeit stark abweichend von den bisherigen Ergebnissen.

2.2.3 Dünne Kristalle

Zur Berechnung der Reflektivität wird wieder Glg. 2.91 benutzt. Die Phase der Exponentialfunktionen in der Glg. 2.88 wird sich nur merklich ändern, wenn nach Glg. 2.92 $|y| \gg 1$ gilt. Unter dieser Bedingung ergeben sich Näherungen für R_1, R_2 und die Phase $\delta_1 - \delta_2$:

$$R_1 \simeq -\frac{1}{2y}\sqrt{|b|\chi_H/\chi_{\bar{H}}} \simeq \frac{C\chi_H}{\tilde{\alpha}} \quad , \tag{2.119}$$

$$R_2 \simeq -2y\sqrt{|b|\chi_H/\chi_{\bar{H}}} \quad , \tag{2.120}$$

$$\delta_2 - \delta_1 \simeq -\frac{K}{2\gamma_0}\sqrt{C^2|b|\chi_H\chi_{\bar{H}}}2|y| \simeq -\frac{K}{2\gamma_H}|\tilde{\alpha}| \quad . \tag{2.121}$$

Dabei wurde $\tilde{\alpha} = \alpha - \chi_0(1 - 1/b)$ eingeführt. Für $|y| \gg 1$ gilt demnach $|R_2| \gg |R_1|$ und r_{0H} wird nach Glg. 2.88 genähert zu

$$r_{0H} \simeq R_1 \left(1 - e^{\mathrm{i}(\delta_1 - \delta_2)d}\right) \quad . \tag{2.122}$$

Mit diesem Ausdruck ergibt sich die Reflektivität zu

$$R \simeq \frac{4|R_1|^2}{|b|} \sin \frac{(\delta_1 - \delta_2)d^2}{2} = \frac{|\chi_H|^2 C^2 K^2 d^2}{4|\gamma_H|\gamma_0} \frac{\sin \eta^2}{\eta^2} \quad , \tag{2.123}$$

wobei

$$\eta = \frac{K|\tilde{\alpha}|d}{4|\gamma_H|} = \pi \tilde{N} \left| (1 + \varpi_H) \frac{\lambda}{2d_H} - \sin\theta \right| \tag{2.124}$$

gilt. Dabei wurden die obige Definition von $\tilde{\alpha}$ und die Beziehung 2.101 mit $\tilde{N} = d/(D_h|\gamma_H|)$ benutzt. Aus Glg. 2.124 erkennt man, dass $\eta = 0$ gilt, wenn der letzte Ausdruck in Betragszeichen verschwindet. Diese Bedingung ergibt nochmals das dynamische Bragg-Gesetz (Glg.2.109). Die Reflexion hat für $\eta = 0$ ein Maximum. Sie wächst quadratisch mit der Dicke des Kristalls d und quadratisch mit $|\chi_H|$. Zudem oszilliert sie mit der Periode $\Delta\eta = \pi$ und fällt proportional zu $1/\eta^2$ bzw. zu $1/\alpha^2$ ab. Die Periode $\delta\alpha$ ist quasi identisch mit der Reflexbreite $\Delta\alpha$ und es ergibt sich

$$\delta\alpha = |\gamma_H| \frac{2\lambda}{d} \simeq \Delta\alpha \quad . \tag{2.125}$$

Damit ergibt sich eine Energiebreite bzw. Periode der Reflektivität im Energieraum von

$$\Delta E = \frac{hc|\gamma_H|}{2d(1 + \varpi_H)\sin^2\theta} \quad . \tag{2.126}$$

In exakter Rückstreuumg wird dieser Ausdruck zu $\Delta E = hc/(2d(1 + \varpi_H))$. Die Breite der Reflexion und deren Periode im Energieraum ist proportional dem Kehrwert der Dicke des Kristalls und unabhängig von der Energie bzw. Wellenlänge der Reflexion. Zudem ist die Breite nicht wie beim dicken Kristall von χ_H und der Extinktionslänge d_e abhängig. Obwohl die Berechnung der Reflektivität aufgrund der gemachten Näherungen nicht exakt ist, zeigt sich, dass die berechneten Reflexbreiten fast perfekt mit den exakten (numerischen) Ergebnissen der dynamischen Theorie übereinstimmen (siehe z.B. Shvyd'ko (2001)). Die Oszillationen im Energieraum sind das Ergebnis der Interferenz von Wellen, die von den beiden Oberflächen des Kristalls ausgehen. Durch die direkte Verknüpfung der Periode der Intensitätsschwankungen mit der Dicke des Kristalls in Glg. 2.126 lässt sich durch die Aufnahme von Energiespektren der Reflektivität von dünnen Kristallen deren Dicke direkt bestimmen. Umgekehrt erlaubt diese Beziehung die Eichung von Monochromatoren bei gut bekannter Dicke eines Kristalls, beides natürlich nur unter der Vorausetzung, dass der Monochromator selbst eine Auflösung besitzt, die ausreicht, um die Periode aufzulösen.

Mit den gemachten Betrachtungen der Dynamischen Theorie existiert nun ein nicht exaktes, aber ausreichendes Bild der zu erwartenden experimentellen Reflexionsspektren. Sowohl für dicke (Glgn. 2.107, 2.93) als auch sehr dünne Kristalle (Glg. 2.123) ist die Energie- bzw. Winkelabhängigkeit der Reflektivität bekannt. Exakte Berechnungen sind nur numerisch möglich und beinhalten auch die hier nicht berücksichtigte Photoabsorption der Kristalle. Diese führt zu einer etwas verformten Reflexionskurve kaum veränderter Breite und etwas verminderter Intensität (siehe z.B. Shvyd'ko (2001)).

Aus Glg. 2.99 und Glg. 2.111 folgt die wichtige angestrebte Verknüpfung des Netzebenenabstandes d_H bzw. des Gitterparameters mit der Energie im Reflexionszentrum in Rückstreuung

$$E_c = \frac{hc}{2d}(1 + \varpi_H) \qquad . \tag{2.127}$$

Durch die Bestimmung der Energie des Reflexionszentrums ergibt sich dann der Ebenenabstand d_H und aus der Änderung der Energie mit der Temperatur erhält man die Änderung des Ebenenabstandes mit der Temperatur. Da ϖ_H bei Änderung der Energie im Prozentbereich noch als konstant betrachtet werden kann, gilt für die relative Änderung

$$\frac{\mathrm{d}d_H}{d_H} = -\frac{\mathrm{d}E_c}{E_c} \qquad . \tag{2.128}$$

Letztlich ist diese einfache Beziehung zwischen dem Abstand der Netzebenen eines Kristalls und dem zentralen Maximum der Energie der reflektierten Photonen die Grundlage der experimentellen Methode, die im folgenden Kapitel erläutert wird.

Kapitel 3

Aufbau und Durchführung der Experimente

In diesem Kapitel werden die Bragg-Rückstreu-Experimente in ihrem Aufbau und ihrer Durchführung erläutert. Vier Experimente an vier verschiedenen Synchrotron-Messplätzen werden behandelt. Die Untersuchungen am Silizium fanden an den Messplätzen F4, BW4 des Speicherrings DORIS III und am Messplatz PETRA I des Speicherrings PETRA des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) statt. Die Untersuchungen am Germanium fanden am Synchrotron Radiation Instrumentation Sector 3 Messplatz 3ID (SRI-CAT) der Advanced Photon Source (APS) in Argonne, Illinois, USA statt.

F4 ist ein Messplatz an einem Ablenkmagneten des Rings und BW4 ist ein Wiggler-Messplatz. An PETRA I und am SRI-CAT wird die Strahlung von Undulatoren geliefert[1]. Wesentliche Unterschiede bestehen in der erreichbaren Strahlintensität und der Divergenz der Strahlung an den verschiedenen Messplätzen. Undulatoren, die modernsten der genannten Geräte, liefern bei geringerer Strahldivergenz eine um einige Grössenordnungen grössere Brillanz als Ablenkmagnete. Diese Differenzen sind jedoch für die hier beschriebenen Experimente nicht wesentlich. Bei höherer Intensität sind Spektren ausreichender Statistik zwar in kürzerer Zeit aufzunehmen, die Brillanz ist aber an an allen Messplätzen für die Aufnahme von Spektren mit guter Statistik innerhalb akzeptabler Messzeiten ausreichend, und die Divergenz ist aufgrund der hohen Winkelakzeptanz der Rückstreureflexe an allen Messplätzen unproblematisch klein.

3.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist prinzipiell in allen Experimenten gleich, wobei sich einige Komponenten an den verschiedenen Messplätzen in Einzelheiten unterscheiden.

[1]Beschreibungen der Messplätze sind unter Leupold et al. (1994) (BW4), Alp et al. (1994) (3ID) und z.T. auf den Web Sites www-hasylab.desy.de und www.aps.gov zu finden.

Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau der Bragg-Rückstreuexperimente.

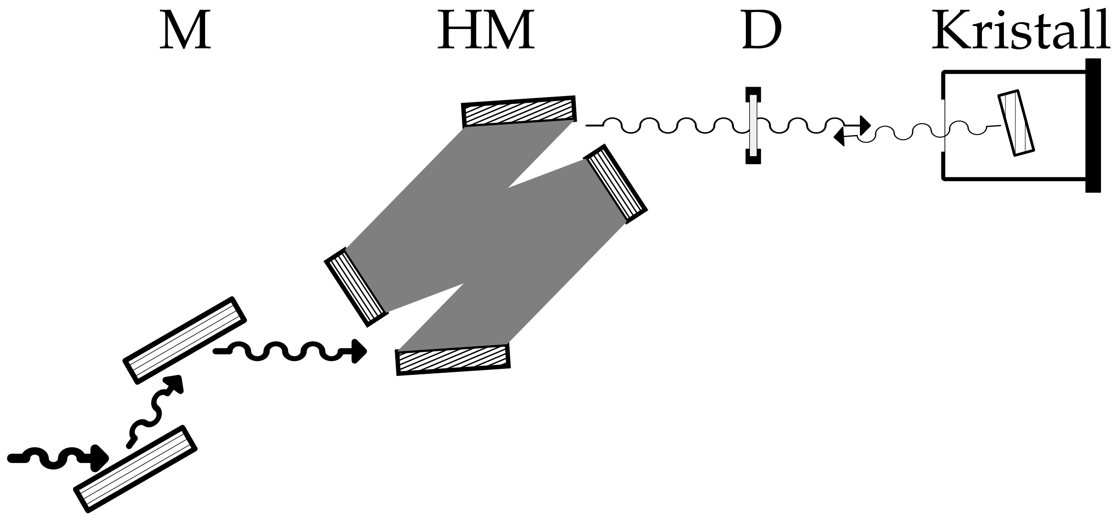

Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Bragg-Rückstreuexperimente.

Die gepulste Synchrotronstrahlung fällt nach dem Passieren eines Spaltsystems zunächst auf den ersten Monochromator (M). Dieser monochromatisiert die Strahlung auf einige eV Bandbreite, wobei die oft hohe Wärmelast des einfallenden 'weissen ' Spektrums abgeführt wird. Er wird daher im folgenden wie allgemein üblich auch als 'heat load monochromator' (HLM) oder Wärmelastmonochromator bezeichnet. Danach passiert die Strahlung den hochauflösenden Monochromator (HM). Dabei wird die Bandbreite auf Werte zwischen 1 meV und 7 meV reduziert. Die Energie der transmittierten Photonen lässt sich mit diesen Monochromatoren in einem relativ weiten Bereich (je nach Monochromator zwischen 160 eV und ca. 600 eV) mit einer sub-meV-Schrittweite durchstimmen. Nach dem hochauflösenden Monochromator trifft die Strahlung auf den Detektor. Der in der Abbildung gezeigte Detektor ist semitransparent, d.h. nur ein Teil der Strahlung wird absorbiert und nachgewiesen, der andere Teil durchquert den Detektor[2].

Die verbleibenden Photonen treffen den zu untersuchenden Kristall, der sich je nach Temperaturbereich in einem auf einer Euler-Wiege befestigtem temperaturstabilisierten Ofen

[2]Das erste Passieren des Detektors auf dem Hinweg ist bei Messungen in exakter Rückstreuung unvermeidbar und zudem als Intensitätsanzeige praktisch. Für Experimente nahe exakter Rückstreuung ist es bei ausreichend grossem Abstand zwischen Detektor und Rückstreuer nicht zwingend notwendig, weil man dann den Detektor leicht seitlich versetzt neben den einfallenden Strahl anordnen kann. Bei den Messungen am Germanium wurden so nur die reflektierten Photonen mittels eines undurchlässigen CdZnTe-Detektors nachgewiesen.

bzw. Kryostaten befindet. Die vom Kristall reflektierten Photonen treffen nun erneut auf den Detektor, der deren Intensität aufzeichnet. Da der Detektor eine Zeitauflösung kleiner einer Nanosekunde besitzt, können die Signalpulse der einfallenden und der vom Kristall reflektierten Photonen zeitlich getrennt werden[3].

3.1.1 Monochromatoren

Wärmelastmonochromatoren

Die Wärmelastmonochromatoren sind verschiedenen Typs, aber prinzipiell von gleicher Charakteristik. Ihre Aufgabe besteht darin, möglichst verlustfrei und stabil eine hohe Intensität in einem bestimmten Energieintervall zu liefern. Je nach Quelle der Synchrotronstrahlung erstreckt sich ihr weisses Spektrum bis zu einigen 10 keV, d.h. mehr als sieben Grössenordnungen über der gewünschten Bandbreite der zu selektierenden Strahlung. Um Verluste zu vermeiden und um trotz starker Wärmeentwicklung stabil Photonen aus einem bestimmten Wellenlängenbereich zu erhalten, werden möglichst niedrigindizierte Bragg-Reflexe benutzt, da diese eine hohe Winkelakzeptanz besitzen und so der Monochromator kaum abhängig von der Divergenz der Strahlung und wenig anfällig für Winkelschwankungen z.B. durch Vibrationen der Mechanik ist. Zudem wird zumindest der erste der Kristalle temperaturstabil gekühlt, um Schwankungen der Kristalltemperatur zu vermeiden, da solche aufgrund der thermischen Ausdehnung, also der Änderung des Gitterparameters des Kristalls, eine Schwankung der Energie der Strahlung mit sich bringt. Auch die Mechanik des Kristallhalters, meist aus Metall, könnte sich ohne aktive Kühlung erwärmen und verformen und damit zu Änderungen des Einfallswinkels und in Folge zur Änderung der übertragenen Energie führen. Die Unterdrückung oder Kontrolle dieser Effekte ist gerade an Messplätzen wichtig, an denen die Leistung z.B. aufgrund eines zeitlich abfallenden Positronenstroms zwischen zwei Füllmodi des Synchrotrons stetig fällt.

Die Wärmelastmonochromatoren bei F4 und BW4 bestehen, wie in Abb. 3.1 gezeigt, aus zwei aufeinander folgenden Si Kristallen in nichtdispersiver Anordnung. Die benutzten Reflexe sind jeweils Si (1 1 1). Beide Kristalle bei F4 sind auf der Vorderseite von temperaturgeregelten Peltier-Elementen befestigt, deren Rückseiten mit temperaturstabilisiertem Wasser angeströmt werden. So wird die Temperatur der Kristalle auf ca. 0,1 K stabil gehalten. Bei BW4 wird der erste Kristall ebenfalls mittels eines Wasserkreislaufs gekühlt.

Die Winkelakzeptanz des Si (1 1 1) Reflexes beträgt 19,6 μrad und die Energiebandbreite ist 2,0 eV bei der benötigten Energie um 14,4 keV. (Alle Angaben für die Monochromatoren beziehen sich auf Raumtemperatur.)

[3] Der Abstand der Positronenpakete (engl.: *bunches)* im Synchrotron (er liegt z.B. bei DORIS III im *5 bunch mode* bei 192 ns) ist weit grösser als der Flugzeitunterschied zwischen dem ersten und zweiten Passieren des Detektors.

Am Messplatz PETRA I wird als erster Kristall ein Diamant in Laue-Geometrie eingesetzt, da ausschliesslich Diamant der hohen Wärmelast der Undulatorstrahlung standhält. Der Kristall wird extern wassergekühlt. Als zweiter Kristall stehen wahlweise ein weiterer Diamant, ein Silizium- und ein Germanium-Kristall zur Verfügung. Im durchgeführten Experiment wurde der C $(1\ 1\ \bar{1})$ Reflex des ersten Kristalls mit dem Ge (2 2 0) Reflex kombiniert. Die Akzeptanz des Ge (2 2 0) beträgt $32\,\mu$rad und die Bandbreite beträgt 2,1 eV bei 14,4 keV.

Der am SRI-CAT eingesetzte HLM besteht aus zwei C(1 1 1) Kristallen, die bei einer Akzeptanz von $9\,\mu$rad eine Energiebreite von 1,4 eV bei der im Experiment benötigten Energie von ca. 21,6 keV liefern.

Hochauflösende Monochromatoren

Während die Wärmelastmonochromatoren nur eine vorbereitende Funktion in der Monochromatisierung und Wärmereduzierung haben, sind die hochauflösenden Monochromatoren von entscheidender Bedeutung für das Experiment. Ihre Energieauflösung bestimmt die Genauigkeit der Spektroskopie und damit direkt auch die maximal erreichbare Genauigkeit der zu bestimmenden Differenz in den Gitterparametern der Rückstreu-Kristalle[4]. Um eine hohe Energieauflösung zu erreichen, müssen hochindizierte Reflexe verwendet werden. Dieses wird bei Betrachtung von Glg. 2.114 deutlich, denn die Suszeptibilität nimmt mit grösserem Betrag des reziproken Gittervektors, d.h., kleinerem Debye-Waller-Faktor ab (Glg. 2.64) und im gleichen Zug wird der Streuwinkel grösser. Hochindizierte Reflexe haben aber i.a. eine sehr geringe Winkelakzeptanz, die z.T. weit unter der von der Strahlungsquelle gelieferten und von den Wärmelastmonochromatoren übertragenen Divergenz liegt. Eine Reduzierung der Strahldivergenz ist durch das Vorschalten asymmetrisch geschnittener Kristalle hoher Winkelakzeptanz mit $|b| \leq 1$ möglich (Ishikawa et al., 1992; Toellner et al., 1992; Mooney et al., 1994). Solche Kristalle wirken kollimierend und liefern eine Emittanz $\Delta\theta_2$, die nach $\Delta\theta_2 = \Delta\theta_1 \cdot |b|$ unter ihrer Winkelakzeptanz $\Delta\theta_1$ liegt. Im gleichen Zuge wird jedoch der Strahlquerschnitt l bei streifendem Einfall auf der Kristalloberfläche nach $l_2 = l_1/|b|$ (und auch die Energiebreite nach Glg. 2.114) vergrössert. Durch einen gleichen zweiten Kristall werden ursprünglicher Strahlquerschnitt und -richtung wieder hergestellt. Da die Atomebenen des zweiten Kristalls sehr genau parallel zu denen des ersten sein müssen, werden oft beide Kristallbacken durch das Schneiden eines parallelen Kanals aus einem Rohkristall hergestellt. Eine solche Anordnung nennt man im Englischen daher auch *channel cut monochromator*[5]. Zwei verschiedene Typen von hochauflösenden Monochromatoren, die jeweils aus zwei ineinander

[4]Die erreichbare Genauigkeit ist natürlich zusätzlich von der relativen Energiebreite der Rückstreureflexe der zu untersuchenden Kristalle abhängig und in der Praxis eher durch diese Grösse begrenzt.

[5]Eine zusätzliche Verringerung der Strahldivergenz ist durch das Vorschalten von (parabolischen) Linsen für Röntgenstrahlung in den letzten Jahren etabliert worden (Snigirev et al., 1996, 1998).

geschachtelten *nested channel cuts* bestehen, wurden an den vier Messplätzen eingesetzt[6].

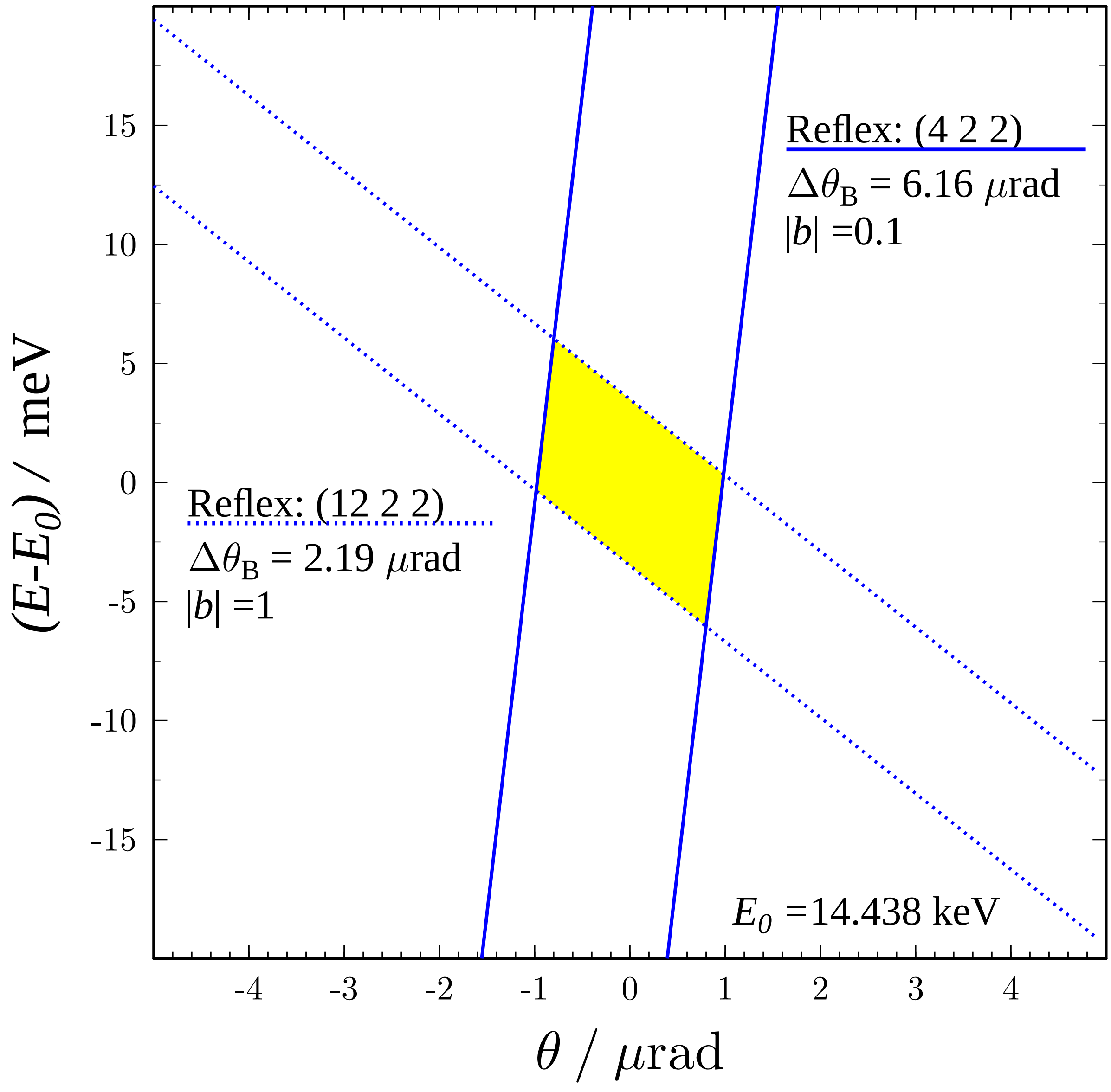

Abbildung 3.2: DuMond-Diagramm einer dispersiven Anordnung eines Si(4 2 2) mit einem Si(12 2 2) Reflex für die Photonenergie $E_0 = 14{,}438\,\text{keV}$.

Jeweils der äussere der beiden Kristalle sorgt mit einem niedrig indizierten asymmetrischen Reflex für eine hohe Winkelakzeptanz und reduziert die Divergenz. Der innere Kristall

[6]Der am SRI-CAT Messplatz benutzte Aufbau der inneren Kristalle wird im englischen als *artificial channel-cut* bezeichnet, wobei eine speziell entwickelte aufwendige Feinmechanik das hochgenaue Parallelisieren zweier einzelner Kristalle übernimmt.

ist dispersiv gegenüber dem äusseren angeordnet und sorgt mittels hochindizierten Reflexen für die hohe Energieauflösung. Abbildung 3.2 zeigt das DuMond-Diagramm einer Kombination der Reflexe Si(4 2 2) und Si(12 2 2). Der Energie- und Winkelbereich der übertragenen Photonen ist dort schattiert dargestellt. Die Kombination der zwei Reflexe liefert ein 7 meV schmales Energieband bei einer Photonenenergie von $E_0 = 14,438\,\text{keV}$.

Die verschiedenen kombinierten Bragg-Reflexe der in den vier Experimenten eingesetzten Monochromatoren sind mit ihren wichtigsten Eigenschaften in Tab. 3.1 zusammengestellt. Einen Überblick über die hochauflösenden Monochromatoren, die ursprünglich zur Untersuchung nuklear resonanter Vorwärtsstreuung entwickelt wurden, gibt Toellner (2000).

	F4	BW4	PETRA I	SRI-CAT
Miller Indizes äussere Kristalle	(4 2 2)	(4 2 2)	(4 4 0)	(4 4 0)
Miller Indizes innere Kristalle	(11 3 3)	(12 2 2)	(9 7 5)	(15 11 3)
Energiebandbreite ΔE [meV]	6,1	7,0	1,8	1,0
Energie E [keV]	13,8	14,4	14,4	21,5
rel. Bandbreite $\Delta E/E$	$4{,}4\times10^{-7}$	$4{,}9\times10^{-7}$	$1{,}2\times10^{-7}$	$0{,}5\times10^{-7}$

Tabelle 3.1: Eigenschaften der verschiedenen hochauflösenden Monochromatoren.

3.1.2 Detektoren und Auswerteelektronik

Zwei Typen Detektoren wurden in den Experimenten verwendet. Bei den Experimenten mit den Siliziumisotopen wurden ausschliesslich Avalanche-Photodioden (APD) der Firma EG&G eingesetzt[7]. Diese Detektoren wurden vorher zur zeitaufgelösten Untersuchung nuklear resonanter Vorwärtsstreuung von Synchrotronstrahlung benutzt (Kishimoto, 1991, 1992; Baron and Ruby, 1994; Baron, 2000). Sie bestehen aus einem 100μm dicken Silizium-Wafer mit einer aktiven Fläche von $10 \times 10\,\text{mm}^2$ und besitzen eine Zeitauflösung zwischen 0,7 ns und 1 ns. Sie können einzelne Photonen nachweisen und auch Zählraten $\geq 100\,\text{MHz}$ detektieren bzw. verkraften. Ihre Ansprechwahrscheinlichkeit beträgt etwa 35% bei 14,4 keV. Diese ist für die Experimente mehr als ausreichend, da nach dem hochauflösenden Monochromatoren zwischen 10^6 und 10^9 Photonen pro Sekunde den Detektor passieren und die Reflektivität der Rückstreukristalle i.a. hoch genug ist, um eine ausreichende Zahl rückgestreuter Photonen zu liefern. Um die Transparenz der Dioden zu gewährleisten, wurde eine spezielle Ausführung der Dioden ohne metallische Rückwand eingesetzt. Diese semitransparenten Dioden wurden erstmals im Experiment zur Einführung eines neuen Längenstandards für atomare Dimensionen (Shvyd'ko et al., 2000) verwendet. Die hohe Zeitauflösung gestattet es, problemlos zwischen Signalen

[7]EG&G ist jetzt Perkin-Elmer, 22001 Dumberry Rd., Vaudreuil J7V Quebec, Kanada.

der einfallenden und der rückgestreuten Intensität zu differenzieren. Die Flugzeitdifferenz $\tau = 2D/c$, mit D dem Abstand zwischen Detektor und Rückstreukristall und c der Lichtgeschwindigkeit, liegt schon bei einem Abstand von nur einem Meter mit 6,6 ns weit über der Zeitauflösung der Dioden. Der APD nachgeschaltet ist ein *Constant Fraction Discriminator* (CFD), der die Signale der Röntgenquanten vom Diodenrauschen mittels Vergleich der am Eingang anliegenden Signalhöhe mit einer gewählten internen Schwelle trennt. Dieses Gerät wird periodisch mit der bunch-Frequenz jeweils im Zeitfenster der einfallenden Strahlung blockiert. Dadurch wird nur die reflektierte Zählrate registriert[8]. Die Zählrate wird über mehrere Sekunden pro Messpunkt in einem Vielkanal-Zähler aufgezeichnet.

Die Untersuchungen am Germanium wurden mit einem CdZnTe-Detektor durchgeführt. Dieser ist vollkommen undurchlässig, muss deshalb ausserhalb des einfallenden Strahls positioniert werden und wurde daher nur zur Registrierung der reflektierten Intensität benutzt. Seine Ansprechwahrscheinlichkeit liegt aufgrund des hohen Photoabsorptionsquerschnitts nahe 100%. Der Detektor war 6 m vom Rückstreukristall entfernt und 3 mm seitlich vom einfallenden Strahl positioniert. Damit war die Abweichung von der exakten Rückstreuung nur 250 μrad.

3.1.3 Temperaturregelung und Temperaturmessung, Ofen und Kryostate

Die Anforderungen an die Temperaturregelung der Rückstreukristalle sind relativ hoch. Da die thermische Ausdehnung der Kristalle zu einer Änderung des Gitterparameters führt, ist eine hohe Temperaturstablilität gefordert. Soll z.B. die Ungenauigkeit aufgrund von Temperaturschwankungen bei Messungen bei Zimmertemperatur mit dem Si(12 4 0) Reflex nicht grösser als $\delta E/E = 10^{-7}$ sein, so ist bei einem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\beta = 2,56 \times 10^{-6}\,\mathrm{K}^{-1}$ und dem daraus folgenden Temperaturgradienten der Energie von $\delta E/\delta T = -37\,\mathrm{meV\ K}^{-1}$ eine Temperaturstabilität von 39 mK erforderlich. Um den Einfluss von Temperaturschwankungen vernachlässigbar klein zu halten, sollten diese innerhalb des Zeitraums der Datennahme 10 mK nicht überschreiten. Die zweite unumgängliche Anforderung ist die Variation der absoluten Temperatur über mehrere hundert Kelvin, um die Temperaturabhängigkeit der Differenz der Gitterparameter verschiedener Isotope in einem Bereich zu studieren, indem sich die Gitterparameter selber merklich ändern. Diese Anforderungen sind nur mit einer aufwändigen aktiven Temperaturregelung zu erfüllen.

[8]Durch Parallelschalten eines zweiten nicht blockierten CFDs kann gleichzeitig auch das gesamte Signal als Intensitätsnormal aufgezeichnet werden.

Temperaturregelung in den Siliziumexperimenten

Die Messungen am Silizium-Schichtsystem wurden im Temperaturbereich zwischen 4,7 K und 770 K durchgeführt. Temperaturen unterhalb 300 K wurden mit Hilfe eines Kryostaten der Firma CRYOVAC[9] erreicht. Für Temperaturen ≥300 K wurde ein im Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg entwickelter Ofen eingesetzt.

Die Abbildungen 3.3 und 3.4 zeigen Längsschnitte des Kryostaten und des Ofens. Funktionsweise und Charakteristika sind jeweils in der Legende kurz erklärt.

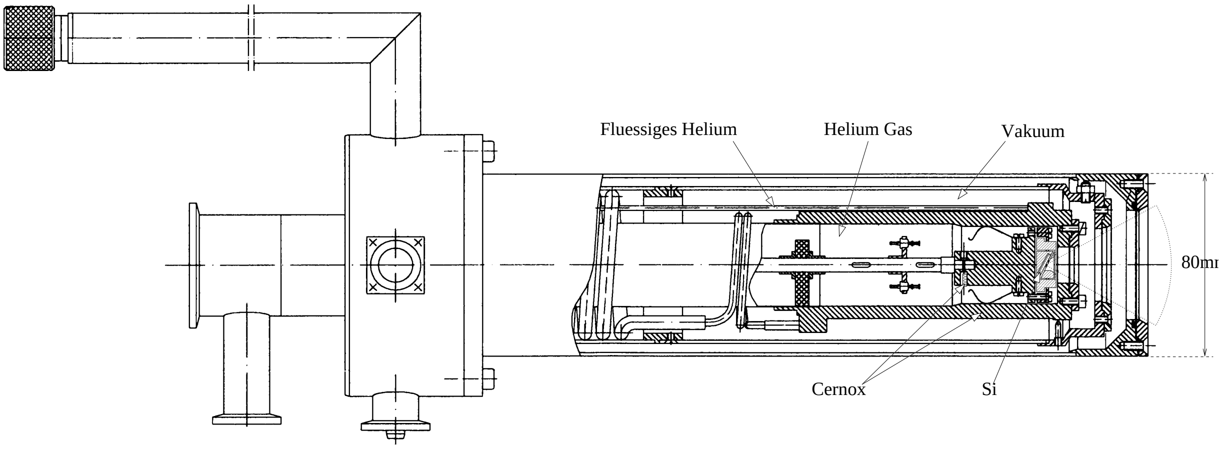

Abbildung 3.3: Längsschnitt des Flüssig-Helium-Durchfluss-Kryostaten. Der Kristallhalter und der Wärmetauscher des Gerätes sind mit Heizleitern ausgestattet. Eine Voreinstellung der Temperatur erfolgt durch die Regelung des Helium-Flusses am Einlassventil, dann übernimmt die computergestützte Temperaturregelung die Feineinstellung mittels der Regelung des Heizstromes. Zwei Thermowiderstände (Cernox) dienen der Messung der Probentemperatur und der Regelungstemperatur am Wärmetauscher.

Beide Geräte wurden in Kombination mit einer computergestützten Temperaturregelung betrieben (Lucht, 1998). Sie arbeitet nach dem Prinzip eines Proportional-Integral-Differential-Reglers (PID) und erlaubt eine Stabilisierung der Temperatur mit Schwankungen von nur 1 mK. Um neben einer möglichst hohen Konstanz der eingestellten Temperatur auch eine möglichst genaue Angabe der absoluten Temperatur zu gewährleisten, werden geeichte Temperatursensoren mit hoher Temperaturauflösung benötigt. Die Sensoren müssen ein elektronisches Ausgangssignal liefern, um von der Temperaturregelung mit Hilfe eines digitalen Multimeters (Keithley 2002) ausgelesen zu werden[10]. Zwei Typen von Sensoren mit den geforderten Eigenschaften wurden eingesetzt: im Kryostaten

[9] CRYOVAC, Troisdorf, Deutschland.

[10] Aus den gelieferten Temperaturdaten errechnet dann das Programm die Heizspannung, die mittels einer programmierbaren Spannungsquelle an die Heizdrähte des Ofens bzw. Kryostaten geliefert wird.

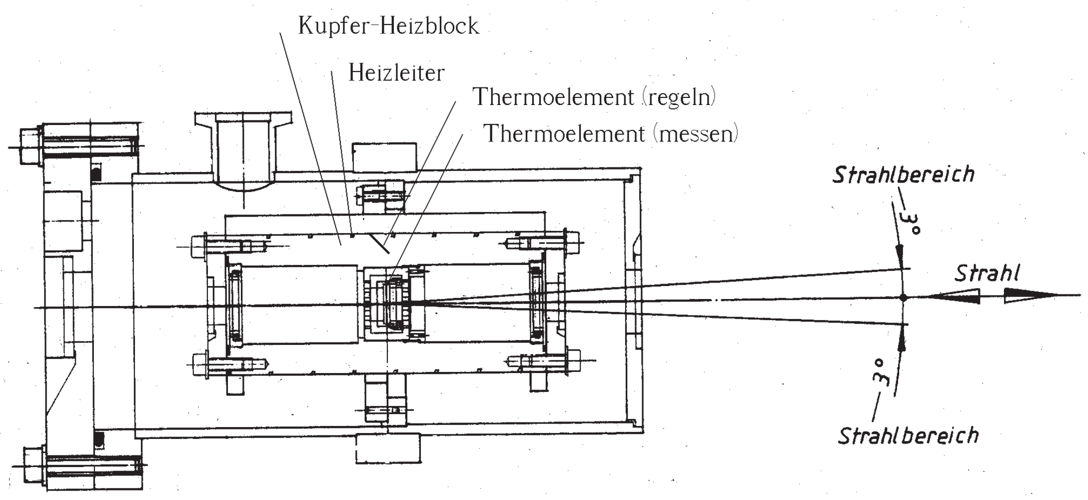

Abbildung 3.4: Querschnitt des Ofens für Rückstreuexperimente. Der Innenraum ist vakuumisoliert, um den Wärmeaustausch mit der Hülle zu reduzieren. Der Kupfer-Heizblock wird mittels der computergestützten Regelung des Stromes durch den Heizleiter auf eine bestimmte Temperatur geregelt. Das Thermoelement der Referenztemperatur zur Regelung befindet sich in einer Bohrung im Block. Die Messsung der Temperatur findet in unmittelbarer Nähe des Silizium Kristallsystems statt.

zwei Thermo-Widerstände der Firma Lakeshore vom Typ Cernox und im Ofen zwei Thermoelemente vom Typ K aus Nickel-Chrom und Nickel-Aluminium.

In Thermo-Widerständen wird die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes R von der Temperatur T genutzt. Zur Angabe der absoluten Temperatur muss die Beziehung $R(T)$ also im gewünschten Temperaturbereich geeicht sein. Die Thermo-Widerstände wurden vom Hersteller geeicht.

Thermoelemente können zur Temperaturbestimmung eingesetzt werden, weil die Kontaktspannung U_{th} zweier unterschiedlicher Metalle von der Temperatur abhängt. Es wird also eine eindeutige Beziehung $U_{\mathrm{th}}(T)$ verwendet. Dabei wird die Differenz der Spannungen zweier geschweisster Kontakte innerhalb eines Stromkreises gemessen. Der eine Kontakt wird auf einer konstanten Referenz-Temperatur gehalten und definiert den Referenzpunkt der Spannung (0 Volt). Im Experiment wurde der Referenz-Kontakt in flüssigem Stickstoff auf 77 K gehalten. Die Genauigkeit der Temperaturmessung ist natürlich von der Konstanz der Referenz-Temperatur abhängig. Diese sollte in der benutzten isolierten Thermokanne nicht mehr als 0,1 K schwanken. Die Thermospannungen der Thermoelemente sind tabelliert und die Werte wurden bei 0° C (Eiswasser) und 100° C (kochendes Wasser) überprüft und bestätigt. Die Abbildungen 3.5 und 3.6 zeigen die Kalibrierungen beider Sensor-Typen.

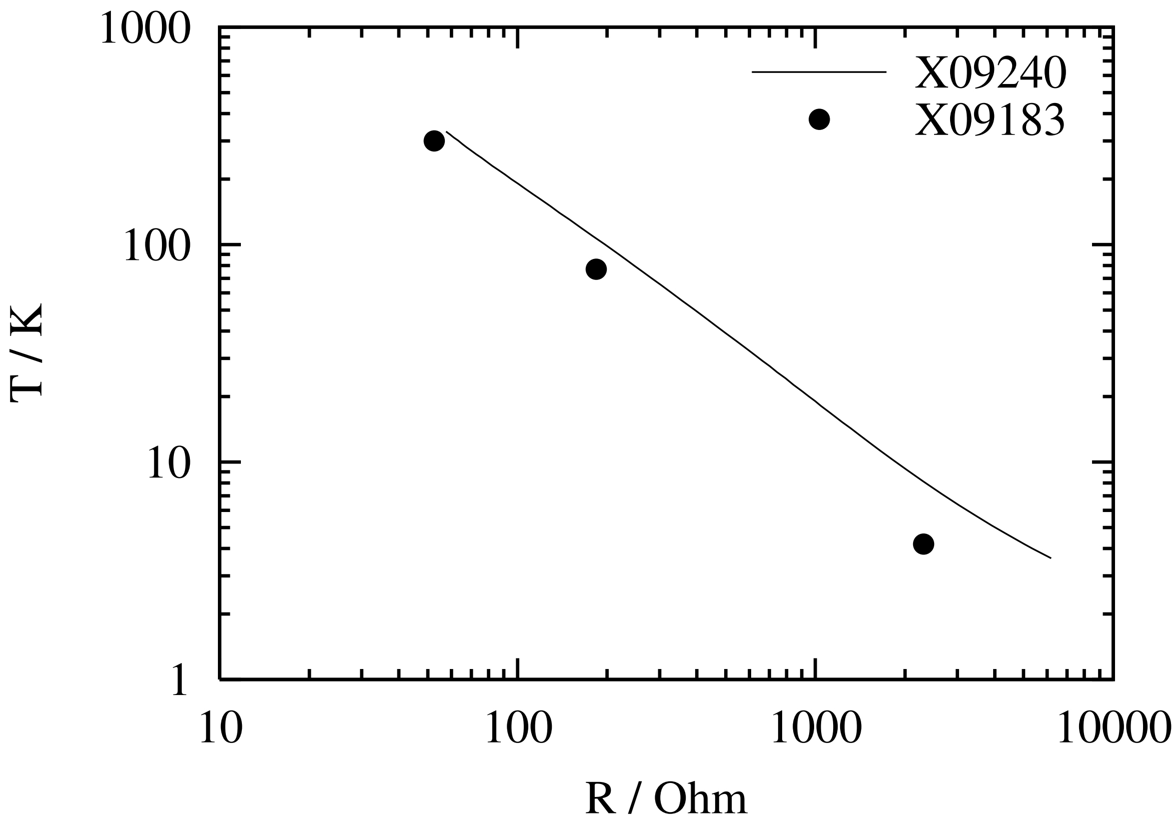

Abbildung 3.5: Kalibrierungsdaten der zwei Thermo-Widerstände X09240 und X09183. Die durchgezogene Kurve ist eine Interpolation durch 71 Datenpunkte (Lucht, 2002).

Die typischerweise alle 5 Sekunden gemessenen Widerstands- bzw. Spannungswerte der Temperatursensoren werden im Display des Temperaturregelungsprogramms ausgegeben und in einer Datei gespeichert. Daher sind die Temperturschwankungen gut beobachtbar und dokumentiert. Die Bestimmung der absoluten Temperatur der Kristalle wird durch die Tatsache erschwert, dass nicht direkt die Temperatur des Kristalls, sondern nur die Temperatur in unmittelbarer Nähe des Kristalls gemessen werden kann. Die Fehler in der Angabe der absoluten Temperatur ($\approx \pm 0,5\,\mathrm{K}$) sind daher wesentlich grösser als die Temperaturschwankungen während der Aufnahme eines Spektrums.

Temperaturregelung im Germaniumexperiment

Das Germanium wurde bei Temperaturen zwischen 10 K und 300 K untersucht. Dabei wurde ein Flüssig-Helium-Durchflusskryostat der Firma OXFORD eingesetzt. Dieser wurde mit einer eigenen Temperaturregelung betrieben.

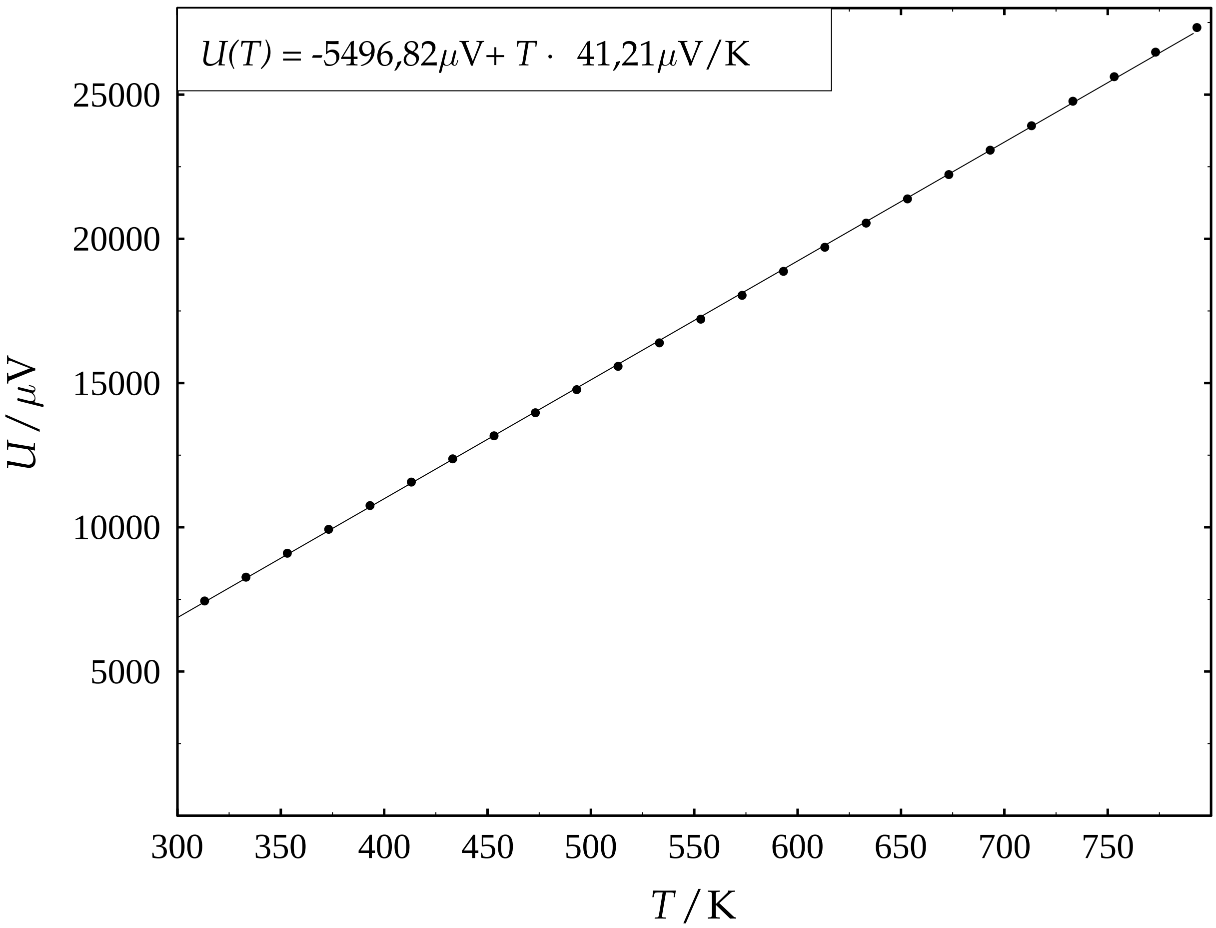

Abbildung 3.6: Kalibrierungsdaten eines Thermoelements vom Typ K im für die Messungen relevanten Temperaturbereich mit Interpolationsgrade.

Als Temperatursensoren sind in dem Kryostaten Silizium-Dioden der Firma LAKESHORE eingebaut. Die Genauigkeit der absoluten Temperatur liegt bei etwa 0,5 K. Die Temperaturschwankungen sind nicht gut dokumentiert, aber i.a. kleiner 0,1 K, da dieses die Schrittweite der Temperaturanzeige ist. Leider ist keine technische Zeichnung des Kryostaten verfügbar.

3.1.4 Die Proben aus Kristallen verschiedener Isotope

Das epitaxiale Schichtsystem aus natürlichem Silizium und ^{30}Si

Das Silizium Schichtsystem besteht aus einem ca. 500 μm dicken Substrat aus natürlichem Silizium ($^{\text{nat}}$Si), auf welches eine etwa 15 μm dünne Schicht ^{30}Si aufgebracht wurde.

	^{nat}Si	^{28}Si	^{29}Si	^{30}Si
$\overline{M}[amu]$ | M[amu]	28.0855(3)	27.9769271(7)	28.9764949(7)	29.9737707(7)
A_n [%]	(100,0)	92.2297(7)	4.6832(5)	3.0872(5)

Tabelle 3.2: Die Masse M der stabilen Siliziumisotope und die mittlere Masse $\overline{M}$ des natürlichen Siliziums nach Mills et al. (1988) und das natürliche Vorkommen A_n der Isotope nach IUPAC (1998).

Natürliches Silizium ist eine Gemisch aus den drei stabilen Si-Isotopen und besteht zu 92,2% aus ^{28}Si, zu 4,7% aus ^{29}Si und zu 3,1% aus ^{30}Si.
Die mittlere Masse ergibt sich zu $\overline{M}_{\mathrm{nat}}$=28,086 amu und liegt nahe der Isotopenmasse des ^{28}Si von M_{28}=27,977 amu. Der Massenunterschied ist jedoch für hochgenaue Anwendungen und auch bereits bei der in dieser Arbeit erreichten Messgenauigkeit nicht vernachlässigbar gering, was im Kapitel 4.1.4 diskutiert wird. Im Folgenden wird in der Nomenklatur falls relevant zwischen natürlichem Silizium (^{nat}Si) und ^{28}Si unterschieden.

Die Herstellung des Schichtsystems erfolgte am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durch Herrn Mitsuhara Konuma, den damaligen dortigen Leiter der Gruppe Flüssigphasenepitaxie. Vor der eigentlichen Epitaxie wurde das ^{30}Si in einem aufwendigen Verfahren durch mehrfache Auflösung und Rekristallisation von chemischen Verunreingungen befreit. In der Flüssigphasenepitaxie wird das jeweilige hochangereicherte Isotopengemisch bei relativ hohen Temperaturen in einem Trägermaterial gelöst. Im Fall des Siliziums wurde Blei gewählt, da letzteres den Vorteil hat, sich selbst nicht in Silizium zu lösen. Die Temperatur wird so geregelt, dass die Lösung an der Phasengrenze übersättigt ist. Dann wird die Lösung mit dem Substrat in Kontakt gebracht, auf dem dann ein isotopenreiner Kristall (hier in guter Näherung 100% ^{30}Si) wächst. Da sich die Konzentration des ^{30}Si in der Lösung während des Wachstums stetig verringert, muss auch die Temperatur von anfangs ca. 1170 K auf etwa 1030 K gegen Ende des Prozesses ständig mitoptimiert werden. Die Kontaktebene der Schichten ist paralell zur (1 1 1) Atomebene des Substrats. Die Fläche der Probe beträgt $8 \times 15\,\mathrm{mm}^2$.

Die Germanium-Kristalle

Die verschiedenen Germaniumkristalle sind alle ca. 500 μm dick, 3 mm breit und 5 mm lang. Sie wurden jeweils als Scheibe von einem Rohkristall geschnitten, der nach der Czochralsky Methode hergestellt wurde. Dabei wurde ein spezielles Verfahren verwendet, dass die Zahl der Verunreinigungen durch andere Elemente und Versetzungen innerhalb des Kristals minimiert(Hansen and Hall, 1983)[11]. Die isotopischen Anreicherungsgrade

[11] Das Verfahren wurde zur Herstellung von relativ grossflächigen γ-Detektoren entwickelt, da Verunreinigungen bzw. Versetzungen aktive elektrische Zentren darstellen, die bei den relativ hohen Spannungen

betragen ^{70}Ge : 96,3%, ^{73}Ge : 96,0%, ^{74}Ge : 96,8%, ^{76}Ge : 85,1%. Damit weicht die mittlere Masse der Kristalle teilweise wesentlich von der Masse isotopisch reiner Kristalle ab. Dieses wird im Verlauf der Auswertung bzw. der Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 4 weiter diskutiert.

3.2 Experimentelle Durchführung

Nachdem alle Komponenten des Aufbaus installiert sind, wird zunächst der Bragg-Rückstreureflex der Probe gesucht. Die Temperaturregelung wird mit einem bestimmten Sollwert aktiviert. Der Rückstreukristall ist seiner Halterung auf den Bragg-Winkel des gewünschten Rückstreureflexes vororientiert, so dass ein möglichst kleiner Raumwinkelbereich abgesucht werden muss. Der Ofen bzw. der Kryostat ist so auf einer Euler-Wiege befestigt, dass der Rückstreukristall bzw. das -kristallsystem möglichst genau im Drehpunkt der Apparatur liegt. Bei der Suche wird zunächst der direkte Strahl, d.h. ohne HM benutzt, wobei eine um etwa 1 eV höhere Energie als die für exakte Rückstreuung berechnete eingestellt wird. So wird auch bei nicht genauer Kenntnis der absoluten Energie E der vom HLM übertragenen Photonen sichergestellt, dass wegen $E = hc/(d \sin\theta)$ in jedem Fall ein Reflex unter einem bestimmten Winkel θ auftritt[12]. Um einen möglichst grossen Raumwinkel abzudecken wird der Detektor möglichst nah an den Rückstreu-Kristall gebracht. Da die Energiebandbreite einige eV beträgt werden meist sofort beim Variieren eines Winkels Andeutungen des Reflexes als Zählrate im Detektor registriert[13]. Dann werden die Winkel auf maximale Intensität optimiert. Danach wird sukzessive die Energie und die Winkel auf einen Winkel sehr nahe - aber nicht in exakter Rückstreung eingestellt. Die geringe Abweichung von der exakten Rückstreuung ist notwendig, um die gleichzeitige Anregung mehrerer Bragg-Reflexe, also den Mehrstrahlfall (vgl. Kapitel 2.2) zu vermeiden. Dieses ist wichtig, da die theoretische Behandlung des Mehrstrahlfalles wesentlich komplexer ist als des Zweistrahlfalles und die einfachen Beziehungen 2.128 und 2.127 nicht gelten. Ein weniger kritischer Nebeneffekt ist, dass die in andere Kanäle reflektierte Intensität dem Rückstreusignal verloren geht. Aufgrund der einzigartig hohen Winkelakzeptanz in Rückstreuung verbleibt nur dieser Reflex in Resonanz, während alle anderen bereits keine Reflektivität mehr liefern. Die Energieänderung der rückgestreuten Photonen

($\sim$ 1000 Volt) an den Detektoren zu vielen unechten Signalen bzw. zu hoher Untergrundzählrate führt.

[12]Ist die Energie zu klein, existiert kein Winkel θ, der die Bragg-Bedingung erfüllt. Die Energieeichung der HLM ist nicht immer sehr exakt. Oft werden Absorptionskanten zur Eichung herangezogen. Bessere Eichmöglichkeiten ergeben sich durch die kürzlich mit Hilfe des Längennormals für atomare Abstände (Shvyd'ko et al., 2000) hochgenau bestimmten Wellenlängen verschiedener Mössbauerübergange (Shvyd'ko et al., 2002c) .

[13]An den Undulator-Messplätzen ist die Intensität so hoch, dass der Reflex mittels eines Fluoreszenzschirms gesucht werden kann. Die APD-Detektoren könnten dort bei maximaler Rückstreuintensität leicht zerstört werden, da der maximale Sperrstrom der Dioden nur bei einigen μA liegt.

ist dabei vernachlässigbar klein[14]. Als nächstes wird dann der hochauflösende Monochromator (HM) in den Strahl gefahren. Der Reflex wird mittels Energie-Messfahrten des HM gesucht und die Winkel noch einmal bei maximaler Intensität fein eingestellt. Danach bleiben die Winkel endgültig konstant.

In diesem Zustand beginnt die eigentliche Datenaufnahme. Bei verschiedenen Temperaturen werden Energiespektren der Reflektivität aufgenommen. Dazu werden die Winkel der Kristalle des HM variiert. Die Schrittweite beträgt dabei z.T. nur Bruchteile von Bogensekunden, was typischerweise mit Energieschrittweiten von 0,2 meV einhergeht. Dabei wird nach dem Einstellen eines neuen Temperaturwertes solange gewartet, bis die Temperatur sich stabilisiert hat, was je nach Temperaturintervall zwischen einigen Minuten und einigen Stunden dauert. Bei der neuen Temperatur müssen zunächst der Rückstreureflex wiedergefunden und sämtliche Monochromatoren auf die richtige Energie optimiert werden, bevor das nächste Energiespektrum aufgenommen wird.

[14]Zudem bleibt der Winkel nach einmaliger Justage konstant und ausschlagebend für die Messungen ist letztlich die relative Energieänderung.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Rückstreuexperimente dargestellt und diskutiert. Den beiden untersuchten Elementen Silizium und Germanium ist dabei jeweils ein Unterkapitel gewidmet.

4.1 Ergebnisse der Messungen am Silizium

Das epitaxiale Schichtsystem aus $^{\mathrm{nat}}$Si und ^{30}Si wurde in drei Messreihen untersucht. Es wurden Energiespektren der Bragg-Rückstreuung des (12 4 0) Bragg-Reflexes bei Temperaturen zwischen 4,7 K und 250 K bzw. 300 K und 700 K während Messreihen an den Messplätzen PETRA I und BW4 im HASYLAB aufgenommen. Die Untersuchungen des (7 7 7) Bragg-Reflexes fanden zwischen 312 K und 770 K am Messplatz F4 statt. Im Anhang A.1 sind alle für diese Arbeit ausgewerteten Bragg-Rückstreuspektren des Siliziums zu sehen. Zur Erläuterung zeigt Abbildung 4.1 zwei typische Spektren des (12 4 0) Bragg Reflexes bei den Temperaturen T=320 K und T=678 K.

Die scharfen ausgeprägte Maxima bei $E = E_{0_{(nat)}}$ sind jeweils die rückgestreute Intensität des $^{\mathrm{nat}}$Si Substrats. Es sei betont, dass die Werte $E_{0_{(\mathrm{nat})}}(T_{\mathrm{a}})$=14437,35(4) eV und $E_{0_{(\mathrm{nat})}}(T_{\mathrm{b}})$=14419,26(4) eV der beiden Spektren sich um 18,09(8) eV unterscheiden. $E_{0_{(nat)}}(T)$ wird benutzt, um die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter des $^{\mathrm{nat}}$Si von der Temperatur zu bestimmen. Die zweiten breiteren Maxima bei den höheren Energien $E_{0_{(30)}}(T_{\mathrm{a}})$ bzw. $E_{0_{(30)}}(T_{\mathrm{a}})$ mit den ausgeprägten Intensitätsoszillationen auf den Flanken sind die Rückstreuspektren der epitaxialen Schicht aus ^{30}Si. Die Oszillationen resultieren aus der Interferenz von Wellen, die von den beiden Grenzflächen der ^{30}Si Schicht reflektiert werden. Die Periode P der Oszillationen wird nach Glg. 2.126 massgeblich von der Dicke der Schicht $L_{(30)}$ bestimmt. In guter Näherung gilt $P = hc/(2L_{(30)})$.

Die durchgezogenen Linien sind numerische Fits mit der Dynamischen Theorie der Bragg-Streuung (vgl. Kapitel 2.2). Die Dicke $L_{(30)}$ ist ein Parameter des gezeigten Fits. Der im

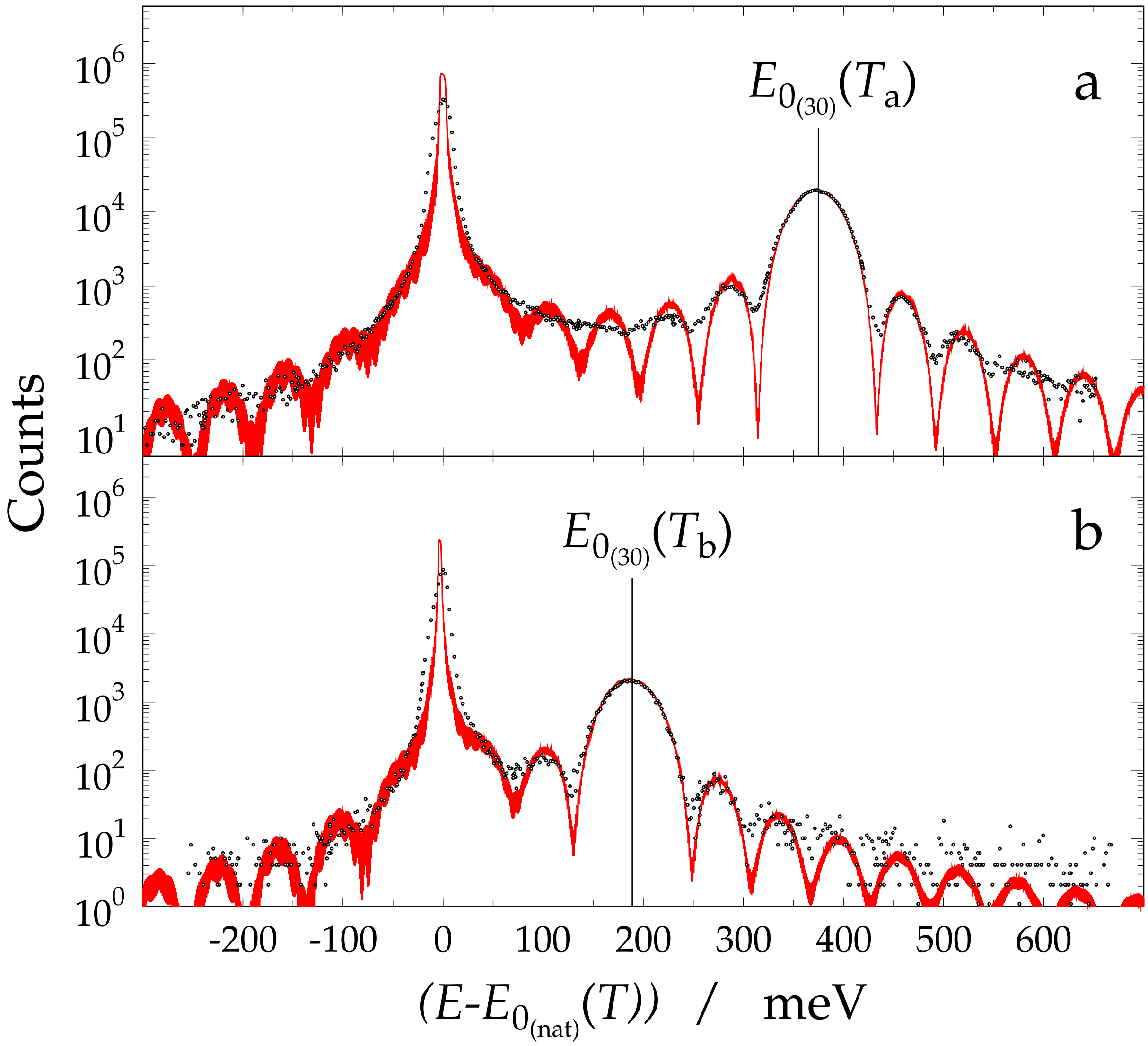

Abbildung 4.1: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung des epitaxialen Schichtsystems aus ^{nat}Si und ^{30}Si bei verschiedenen Temperaturen T, gemessen mit dem (12 4 0) Bragg-Reflex bei (a) $T_a = 320\,\mathrm{K}$, $E_{0_{(nat)}}(T_a) = 14437{,}35(4)\,\mathrm{eV}$ und (b) $T_b = 678\,\mathrm{K}$, $E_{0_{(nat)}}(T_b) = 14419{,}26(4)\,\mathrm{eV}$.

Vergleich zur Theorie geringere Kontrast der gemessenen Oszillationen ist durch Dickefluktuationen der Schicht zu erklären.

Nach $\delta d/d = -\delta E/E_0$ folgt aus $E_{0_{(30)}}(T) > E_{0_{(nat)}}(T)$ sofort, dass der Atomebenenabstand (d) des ^{30}Si kleiner ist als der des ^{nat}Si. Die Änderung des Abstands der beiden Maxima ist in der Abbildung deutlich zu erkennen. Aus dem Abstand $E_{0_{(nat)}}(T) - E_{0_{(30)}}(T)$ ergibt sich direkt die Differenz $\Delta d = d_{hkl_{30}} - d_{hkl_{nat}}$ der Atomebenenabstände der beiden Kristalle.

$\Delta d/d_{hkl_{\text{nat}}}$ wird im Verlauf des Fits mit einer Genauigkeit zwischen 0,2·10^{-6} und 0,8·10^{-6} bestimmt. Der Verlauf von $\Delta d/d_{hkl_{\text{nat}}} = \Delta d/d$ im untersuchten Temperaturbereich ist für beide Reflexe in Abb. 4.2 zu sehen.

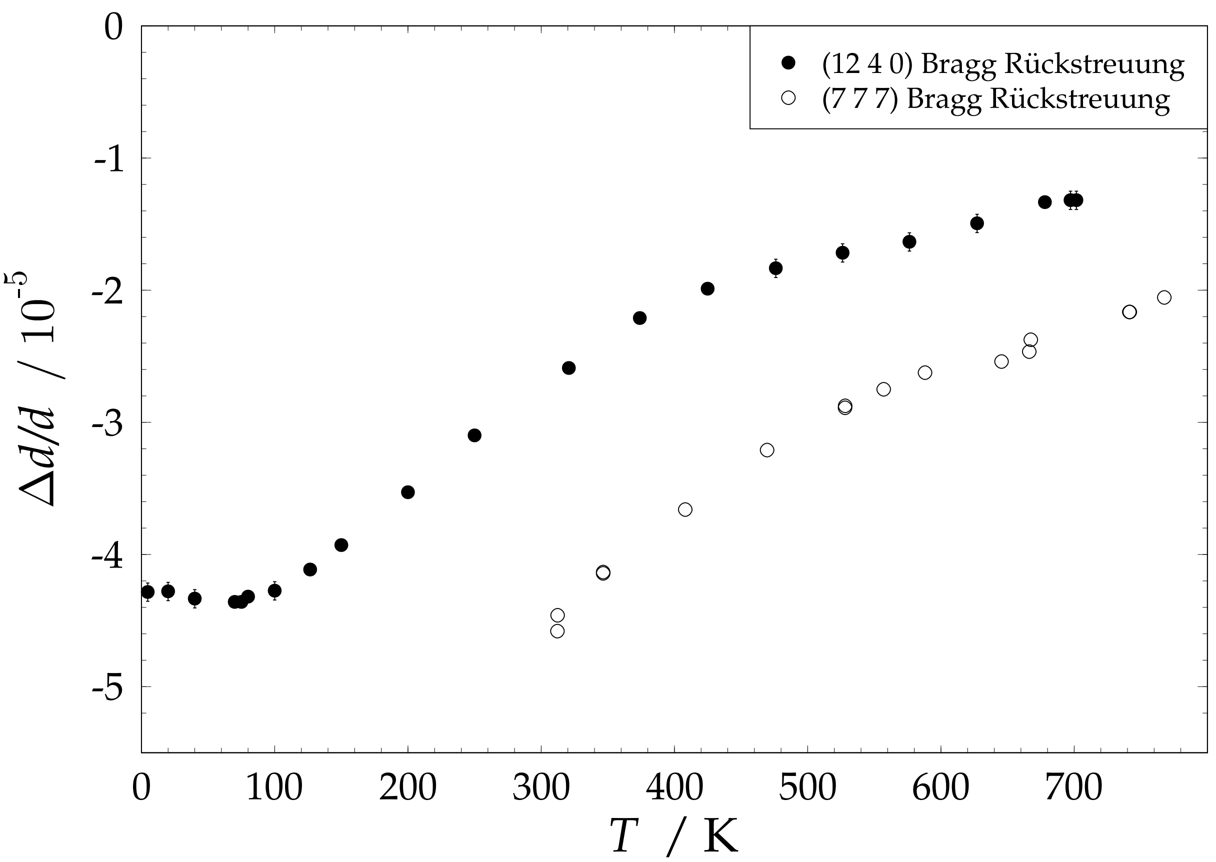

Abbildung 4.2: Relative Differenz $\frac{\Delta d}{d} = \frac{d_{hkl_{30}} - d_{hkl_{\text{nat}}}}{d_{hkl_{\text{nat}}}}$ der Atomebenenabstände im Schichtsystem aus $^{\text{nat}}$Si und ^{30}Si, ermittelt aus den Bragg-Rückstreuspektren des (12 4 0) und des (7 7 7) Reflexes.

Für diesen und alle folgenden Graphen gilt, dass die Fehler innerhalb der Grösse der Messpunkte liegen, falls keine Fehlerbalken an den Messpunkten eingezeichnet sind. Ohne den Verlauf der Kurve an dieser Stelle weiter zu diskutieren sei zunächst auf ein wichtiges in Abb. 4.2 gezeigte Ergebnis hingewiesen: die Werte der relativen Differenz der Atomebenen unterschiedlicher Miller Indizes sind stark unterschiedlich. Dieses Ergebnis scheint im ersten Moment verwunderlich, wenn man bedenkt, dass bei freien kubischen Kristallen die relative Differenz des Gitterparameters $\Delta a/a$ mit $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ gleich der relativen Differenz der Atomebenenabstände ist: $\Delta a/a = \Delta d/d$, d.h. die relativen Atomebenenabstände sind unabhängig vom Reflex identisch. Dieser einfache Zusammenhang gilt aufgrund von elastischen Spannungen in epitaxial gewachsenen Schichten offensichtlich nicht. Die nötigen Korrekturen zur Berechnung der Differenz der Gitterparameter freier Kristalle werden im Folgenden berechnet.

4.1.1 Elastische Spannungen in einer Epitaxialschicht

In einem kristallinen Schichtsystem, bei dem eine dünne Schicht epitaxial auf ein wesentlich dickeres Substrat mit abweichendem Gitterparametern aufgebracht ist, herrschen elastische Spannungen in der dünnen Schicht. Diese beruhen auf der Anpassung der zur Kontaktebene der Kristalle parallelen Komponente des Gitterparameters der aufgetragen Schicht an die des Substrats während der Herstellung. In der angewandten Flüssigphasenepitaxie wächst die aufgetragene Schicht bei Temperaturen von über 1000 K. Bei solchen Temperaturen sind die Gitterparameter isotopisch verschieden zusammengesetzter Siliziumkristalle fast identisch. Nach dem Abkühlen des Schichtsystems bleiben die atomaren Abstände des ^{30}Si-Kristalls parallel zur Kontaktebene denen des $^{\mathrm{nat}}$Si-Kristalls angepasst, was zu verstärkten Spannungen senkrecht zur Ebene im ^{30}Si-Kristall führt. Diese Spannungen lassen sich mit Hilfe der elastischen Konstanten des Materials berechnen. In einer Arbeit von Hornstra and Bartels (1978) wurden die Korrekturterme für kubische Kristalle berechnet. Dort wird gezeigt, dass ein Korrekturfaktor ϵ zwischen der gemessenen Differenz der Netzebenenabstände senkrecht zur Kontaktfläche d_s und der relativen Differenz der Gitterparameter angebracht werden muss:

$$\frac{\Delta a}{a} = \epsilon \frac{\Delta d_s}{d_s} \qquad . \tag{4.1}$$

Wenn wie im vorliegenden Fall die Kontaktfläche von Substrat und Schicht parallel zur (1 1 1) Atomebene ist, gilt

$$\epsilon = \frac{c_{11} + \frac{2}{3}C}{c_{11} + 2c_{12}} \qquad \text{mit} \qquad C = 2c_{44} - c_{11} + c_{12} \qquad . \tag{4.2}$$

Dabei sind c_{ij} die drei unabhängigen elastischen Konstanten des Siliziums[1]. Die Werte bei Zimmertemperatur sind mit dem errechneten Wert für ϵ in Tabelle 4.1 nach McSkimin and P. Andreatch (1964) aufgeführt.

Die elastischen Konstanten sind zwar temperaturabhängig (McSkimin and Andreatch, 1953; McSkimin and P. Andreatch, 1964; Hall, 1967), aber die daraus resultierenden Änderungen von ϵ ($\leq 1\%$) führen zu vernachlässigbar kleinen Veränderungen in $\Delta a/a$. Daher wurde ϵ konstant 0,695 gesetzt. Der im Schichtsystem gemessene relative Ebenenabstand des (7 7 7) Reflexes ist nach Glg. 4.1 wegen $\epsilon < 1$ grösser als die relative Differenz des Gitterparameters zweier freier kubischer Kristalle.

[1] C ist für isotrope Medien gleich Null. Kubische Kristalle sind elastisch stark anisotrop und z.B. in [1 1 1] Richtung wesentlich starrer als in [1 0 0] Richtung.

$c_{11}[10^{10}$ Pa]	$c_{12}[10^{10}$ Pa]	$c_{44}[10^{10}$ Pa]	$C[10^{10}$ Pa]	ϵ
16,58	6,39	7,96	5,73	0,695

Tabelle 4.1: Die elastischen Konstanten des Siliziums bei Zimmertemperatur nach McSkimin and P. Andreatch (1964) und der Korrekturfaktor ϵ zur Berücksichtigung der elastischen Spannung in der epitaxialen ^{30}Si-Schicht.

Für einen Reflex, dessen reziproker Gittervektor [h k l] unter einem Winkel ξ zur [1 1 1] Richtung steht, ergibt sich ein weiterer Faktor aus der Geometrie. Dessen Berechnung erfolgt mit Hilfe von Abbildung 4.3.

Dort ist die geometrische Situation eines Reflexes (h k l) mit dem Ebenenabstand d und einem Winkel ξ zwischen den zugehörigen reziproken Gittervektoren [h k l] und [1 1 1] dargestellt. Die Komponenten des Ebenenabstandes parallel zur Kontaktfläche d_p sind bei beiden verschieden isotopisch angereicherten Kristallen gleich[2]. Der Unterschied ist also durch die beiden Komponenten d_{s28} und d_s, die senkrecht zur Fläche stehen, bestimmt. Für die relative Differenz der Ebenenabstände ergibt sich

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{d - d_{28}}{d_{28}} = \frac{\sqrt{d_p^2 + d_s^2} - \sqrt{d_p^2 + d_{s28}^2}}{\sqrt{d_p^2 + d_{s28}^2}} \quad . \tag{4.3}$$

Nach Ersetzen von d_s mit Hilfe von $d_s = d_{s28}(1 + \Delta a/(\epsilon a))$ aus Glg. 4.1 und nach einigen Umformungen unter Eliminierung von d_{s28} mit Hilfe von $\tan\xi = d_p/d_{s28}$ ergibt sich

$$\frac{\Delta a}{a} = \left(\sqrt{\left(\left(\frac{\Delta d}{d} + 1 \right)^2 - \sin^2\xi \right) \frac{1}{\cos^2\xi}} - 1 \right) \epsilon \quad . \tag{4.4}$$

Unter Benutzung der Näherungen $(1+x)^2 \approx 1 + 2x$ und $(1+x)^{1/2} \approx 1 + x/2$ für $x \ll 1$ folgt

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} \frac{\epsilon}{\cos^2\xi} = \frac{\Delta d}{d} \epsilon' \quad . \tag{4.5}$$

Da $\Delta d/d \leq 10^{-4}$ gilt, ist der durch die Näherung gemachte Fehler kleiner als 10^{-7} und somit vernachlässigbar.

Der Winkel zwischen dem (12 4 0) und dem (1 1 1) Reflex beträgt 43,1° im Silizium. Damit ergibt sich $\epsilon' = 1,303$. Die relative Differenz der Gitterparameter ist also 1,3-fach grösser als die gemessene relative Differenz der (12 4 0) Ebenenabstände im Schichtsystem.

[2]Eine Unterscheidung zwischen ^{28}Si und $^{\mathrm{nat}}$Si ist im Zusammenhang mit der Berechnung der Spannungskorrektur nicht wesentlich. Der Index 28 steht hier also auch für natürliches Silizium.

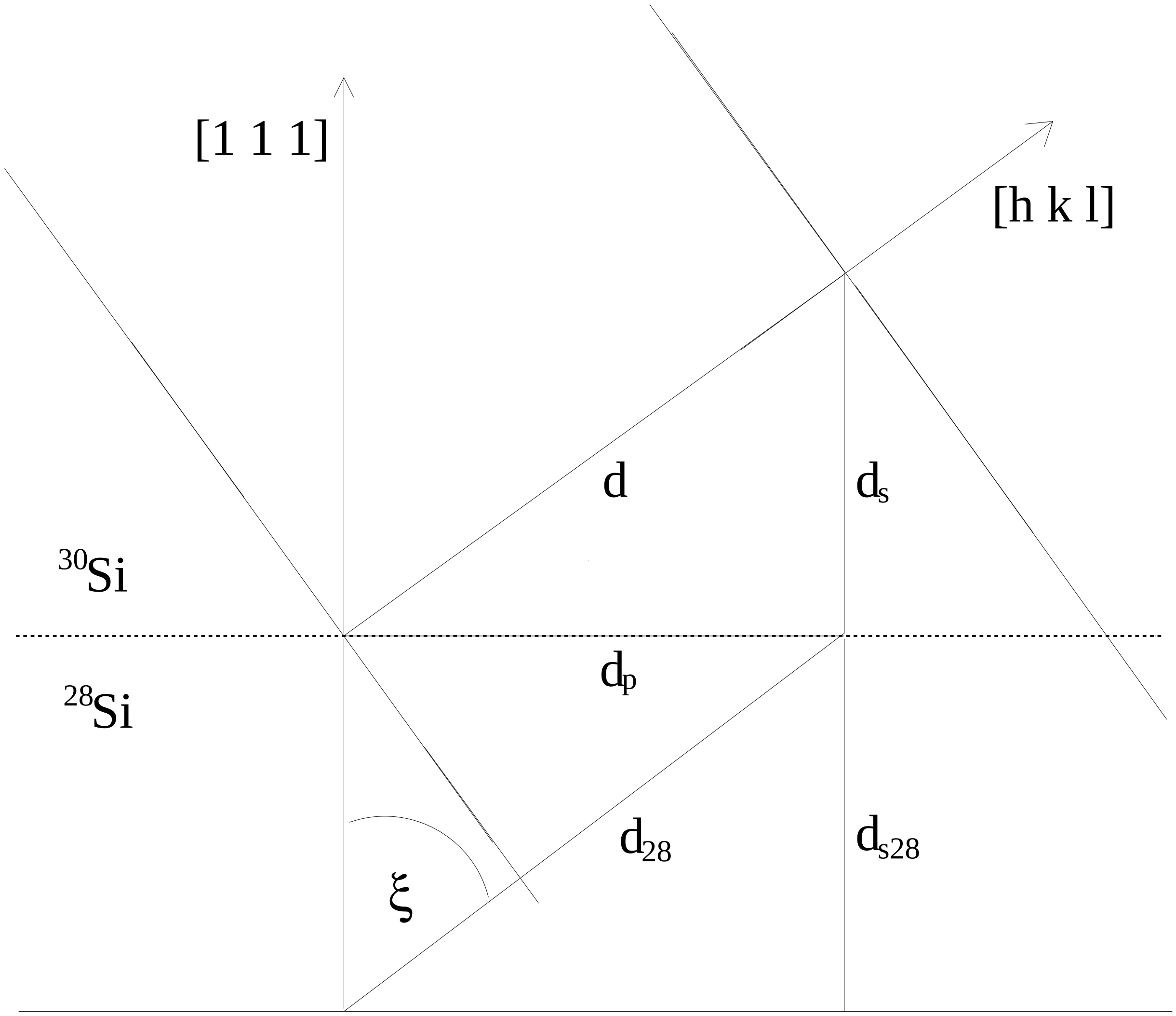

Abbildung 4.3: Geometrie der Atomebenenabstände an der Grenzfläche (gestrichelte Linie) eines Substrats aus ^{28}Si und einer epitaxial aufgetragenen Schicht aus ^{30}Si.

In Abb. 4.4 sind die berechneten Werte der relativen Differenz der Gitterparameter $\Delta a/a$ von ^{nat}Si und ^{30}Si in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Die Ergebnisse aus den Messungen der beiden Reflexe liegen nach der Berücksichtigung der elastischen Spannung in der ^{30}Si-Schicht nun beinahe übereinander. Jedoch ist noch ein positiver Versatz der (7 7 7) Daten gegenüber den (12 4 0) Daten erkennbar. Diese wird auf eine geringe Abweichung der Energieeichung des hochauflösenden Monochromators an F4 von der zur Auswertung der Daten benutzten Eichung zurückgeführt. Die Winkeleichung des HM an BW4 wurde an F4 übernommen. Es handelt sich zwar um baugleiche Geräte mit typgleichen Encodern, aber die Schrittweiteneichung ist anscheinend nicht übertragbar. Ein Fehler in den elastischen Konstanten hat keinen Einfluss auf

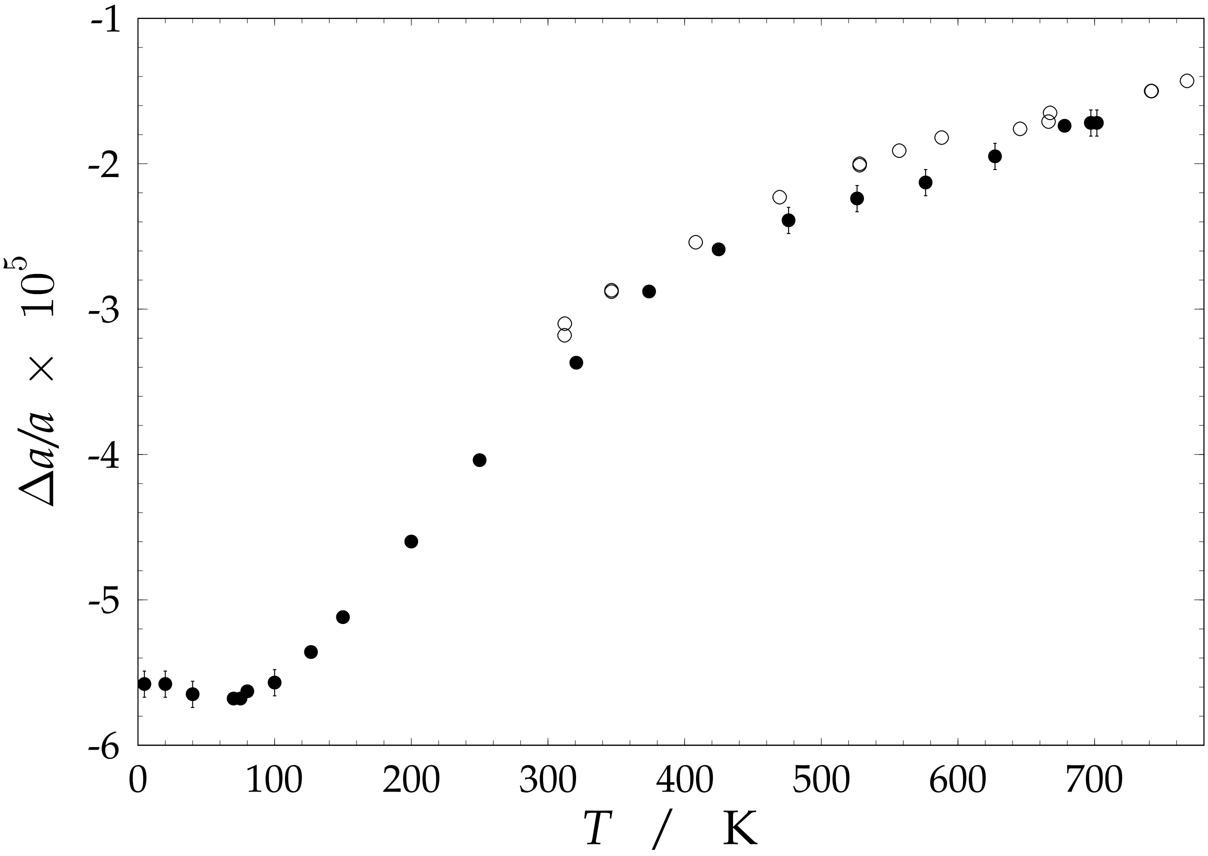

Abbildung 4.4: Relative Differenz $\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{30} - a_{\mathrm{nat}}}{a_{\mathrm{nat}}}$ der Gitterparameter von $^{\mathrm{nat}}$Si und ^{30}Si bestimmt aus den (12 4 0) (•) und (7 7 7) (◦) Bragg-Rückstreuspektren.

die Übereinstimmung der beiden Kurven, da ϵ beim Vergleich der Werte herausfällt. Der Winkel ξ zwischen den Atomebenen ist aus kristallographischen Daten sehr gut bekannt und kann daher ebenfalls nicht die Quelle der noch bestehenden sehr kleinen Abweichung sein. Somit ist das Modell der in der Kontakfläche angepassten Gitterparameter inklusive der Rechnungen von Hornstra and Bartels (1978) im wesentlichen als anwendbar verifiziert. Den Absolutwerten der Messungen am (7 7 7) Reflex soll aufgrund der fehlenden exakten Eichung keine weitere Bedeutung zukommen, weshalb sie im folgenden nicht weiter betrachtet werden.

Abbildung 4.5 zeigt die relative Differenz der Gitterparameter $\Delta a/a$ aus den Messungen des (12 4 0) Reflexes im Vergleich zu verschiedenen theoretischen Vorhersagen und zu früheren experimentellen Ergebnissen.

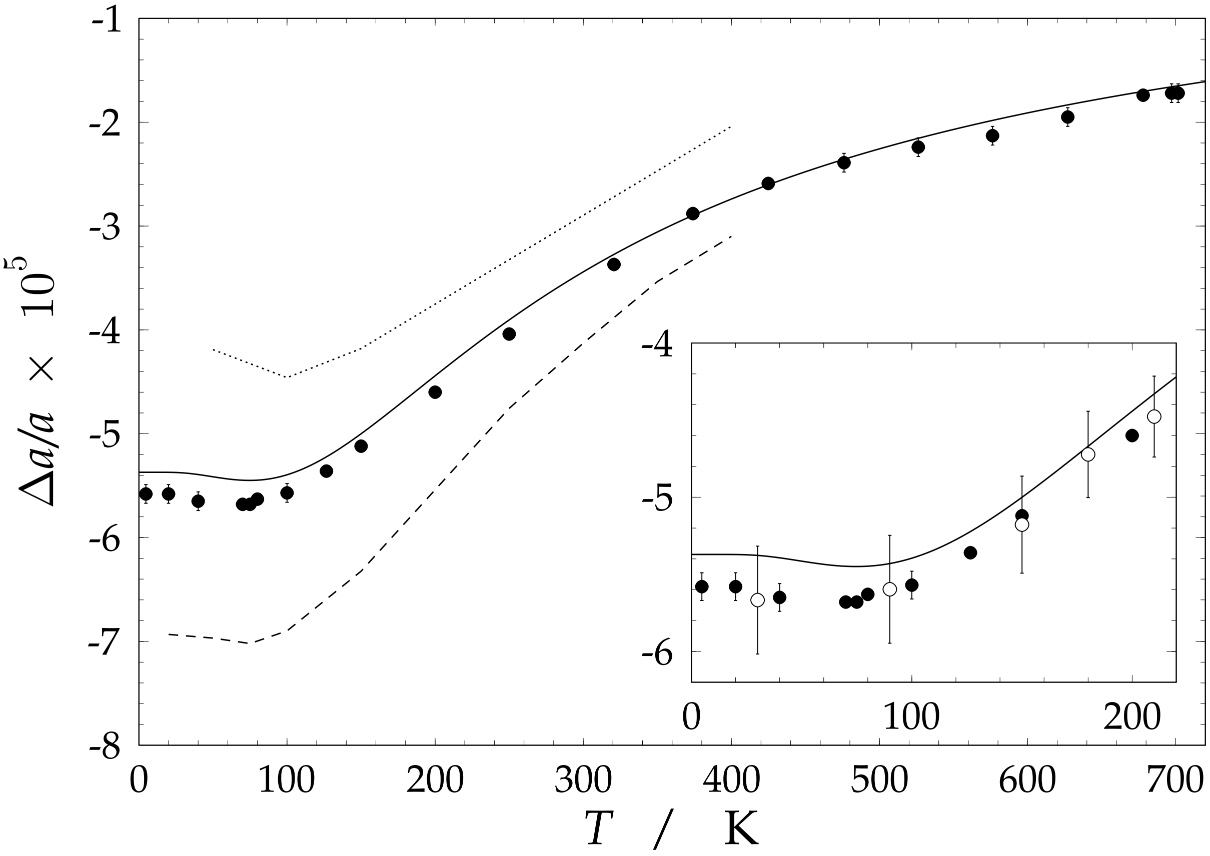

Abbildung 4.5: Relative Differenz $\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{30} - a_{\mathrm{nat}}}{a_{\mathrm{nat}}}$ der Gitterparameter von $^{\mathrm{nat}}$Si und ^{30}Si, bestimmt aus den Bragg-Rückstreuspektren des (12 4 0) Reflexes (•). Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis theoretischer Vorhersagen von Pavone and Baroni (1994). Die gestrichelte Linie zeigt Berechnungen von Biernacki and Scheffler (1994). Die gepunktete Linie gibt grob die Berechnungen von Herrero (1999) wider. Die offenen Kreise im vergrösserten Ausschnitt sind die Messergebnisse von Sozontov et al. (2001).

4.1.2 Die Anomalie des Effektes der Isotopenmasse auf den Gitterparameter

Im Temperaturbereich von 4,7 K bis 100 K ist der Effekt der Isotopenmasse auf den Gitterparameter am stärksten, aber die Variation mit der Temperatur ist nur schwach. Der Ausschnitt von Abb. 4.5 zeigt den Bereich bis 220 K. Dort wird eines der wichtigen Ergebnisse der Experimente deutlich: der Effekt der Isotopenmasse auf den Gitterparameter in Silizium hat ein anomales Verhalten, denn normales Verhalten hiesse, dass die Differenz der Gitterparameter bei der kleinsten erreichten Temperatur $T = 4,7$ K liegt und von da an mit steigender Temperatur stetig geringer wird. Hier aber steigt der Absolutbetrag

$|\Delta a/a|$ der Differenz der Gitterparameter zunächst mit steigender Temperatur an. Bei 75(10) K wird ein Maximum von $|\Delta a/a| = 5,68(5) \cdot 10^{-5}$ erreicht und erst dann wird die relative Differenz wieder kleiner. Diese Anomalie wurde in dieser Studie erstmals nachgewiesen. In den Messungen von Sozontov et al. (2001), deren Ergebnisse ebenfalls im Ausschnitt von Abb. 4.5 zu sehen sind, wird das anomale Verhalten des Effektes nicht nachgewiesen. Der relativ grosse experimentelle Fehler hätte dort auch ohne das Fehlen von Messwerten um 75 K keinen gesicherten Nachweis zugelassen, aber die Ergebnisse stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen der (12 4 0) Rückstreuung überein[3].

Wie im folgenden dargelegt wird, steht die Anomalie des Effektes in engem Zusammenhang mit der weithin bekannten und in Kapitel 2.1.3 bereits erwähnten anomalen Expansion in Silizium (Ibach, 1969; Lyon et al., 1977; Biernacki and Scheffler, 1989). Abbildung 4.6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter der beiden Siliziumkristalle aus $^{\mathrm{nat}}$Si bzw. ^{30}Si relativ zum Gitterparameter des $^{\mathrm{nat}}$Si bei $T = 0$. Diese wurden aus dem Verlauf der Energie der Rückstreureflexe $E_{0_{(28)}}(T)$ und $E_{0_{(30)}}(T)$ ermittelt. In der Literatur wird berichtet, dass die Ausdehnung in Silizium zwischen etwa 18 K und 125 K negativ ist. Dieses Verhalten, das auch die gezeigten Berechnungen von Pavone in Abb. 4.6 zeigen, wird durch die Messergebnisse bestätigt. Der Verlauf der Gitterparameter von $^{\mathrm{nat}}$Si und ^{30}Si sieht zunächst qualitativ gleich aus, quantitativ treten jedoch grade die Unterschiede auf, die für den anomalen Effekt auf die Gitterparameterdifferenz verantwortlich sind. Zudem erklären sie, warum das Minimum des isotopischen Effektes nicht mit dem Minimum der Gitterparameter bei ca. 125 K zusammenfällt, sondern bei ca. 75 K liegt, wo der thermische Ausdehnungskoeffizient sein Minimum besitzt, also den betragsmässig grössten negativen Wert annimmt.

Die Frequenzen bzw. Energien der Phononen des Kristalls, der überwiegend aus Atomen des ^{30}Si besteht, also die grössere mittlere Masse besitzt, sind aufgrund der $1/\sqrt{M}$ Abhängigkeit geringer als die äquivalenter Phononen im $^{\mathrm{nat}}$Si-Kristall. Bei $T = 0$ sorgt die höhere Frequenz der Nullpunktschwingung im Kristall mit dem kleineren mittleren Atomgewicht ($^{\mathrm{nat}}$Si) für eine grössere Schwingungsamplitude im anharmonischen Potential[4]. Das resultiert in dem grösseren Gitterparameter des $^{\mathrm{nat}}$Si-Kristalls gegenüber dem des ^{30}Si-Kristalls. Mit steigender Temperatur werden nun äquivalente Phononen im ^{30}Si-Kristall jeweils bei geringeren Temperaturen als im $^{\mathrm{nat}}$Si-Kristall angeregt, bzw. bei gleicher Temperatur können wegen der kleineren Phononfrequenzen mehr Phononen im ^{30}Si-Gitter angeregt werden. Dadurch ist die Änderung des Gitterparameters mit der Temperatur im ^{30}Si-Kristall stärker ausgeprägt als im $^{\mathrm{nat}}$Si-Kristall. Ausgehend von 0 K werden mit

[3] In der Arbeit von Sozontov et al. wird die relative Gitterparameterdifferenz für einen Massenunterschied von 1 amu angegeben. Zum Vergleich der Daten mit denen der Bragg-Rückstreuung wurden die Ergebnisse nach Glg. 2.46 auf die Massendifferenz M_{30}-$\overline{M}_{\mathrm{nat}}$=1,887 amu skaliert. Die Messungen erfolgten an einem Schichtsystem bestehend aus einem dünnen epitaxial aufgetragenen Film aus ^{28}Si (60%) und ^{30}Si (40%) auf einem Substrat aus natürlichem Silizium.

[4] Der Grüneisen-Parameter ist für Temperaturen kleiner 15 K positiv. Dort werden lediglich Moden nahe des Brillouinzonenursprungs (dem Γ-Punkt) angeregt (Wei et al., 1994).

steigender Temperatur zunächst die transversal-akustischen Moden angeregt. In diesem Zuge werden vermehrt Zustände mit negativen Grüneisen-Parametern besetzt (Xu et al., 1991). Dieses führt ab ca. 18 K, sobald der mittlere Grüneisen-Parametern $\gamma(T)$ kleiner Null ist, nach Glg. 2.25 in beiden verschieden isotopisch angereicherten Kristallen zu einer Abnahme des Gitterparameters, für ^{30}Si jedoch mit der grösseren Steigung. Dadurch nimmt die Differenz der Gitterparameter zunächst mit der Temperatur zu.

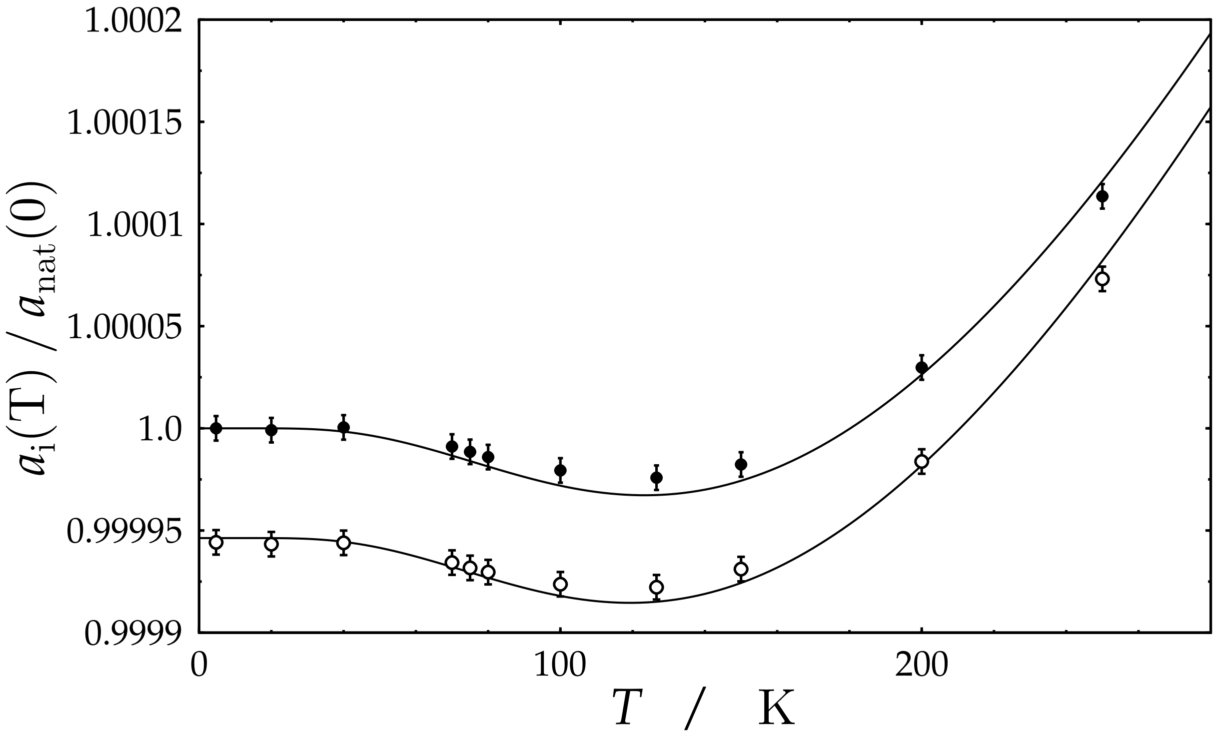

Abbildung 4.6: Die Gitterparameter $a_i(T)$ (i=nat,30) von ^{nat}Si (•) und ^{30}Si (○) vs Temperatur relativ zu $a_i(0)$, dem Gitterparameter des ^{nat}Si bei T=0. Die durchgezogenen Kurven sind theoretische Vorhersagen von Pavone (2002)

Ist der mittlere Grüneisen-Parameter positiv, führt die schnellere Besetzung der Frequenzen zu einer grösseren positiven Ausdehnung im ^{30}Si und die Gitterparameter nähern sich in ihren Beträgen an. Diese beiden gegensätzlichen Entwicklungen sind schematisch in Abb. 4.7 dargestellt.

Wenn die Änderung des Gitterparameters mit der Temperatur und damit der Betrag des Ausdehnungskoeffizienten im ^{30}Si grösser ist als im ^{nat}Si, wird die Differenz der Gitterparameter je nach Vorzeichen des Grüneisenparameters bzw. des Ausdehnungskoeffizienten ab- bzw. zunehmen. Diese Erklärung beschreibt den Verlauf im Temperaturbereich von 0 K bis 75 K und für Temperaturen grösser 125 K. Im dazwischen liegenden Temperaturbereich sind die Grüneisen-Parameter beider Kristalle negativ, aber der Einfluss von

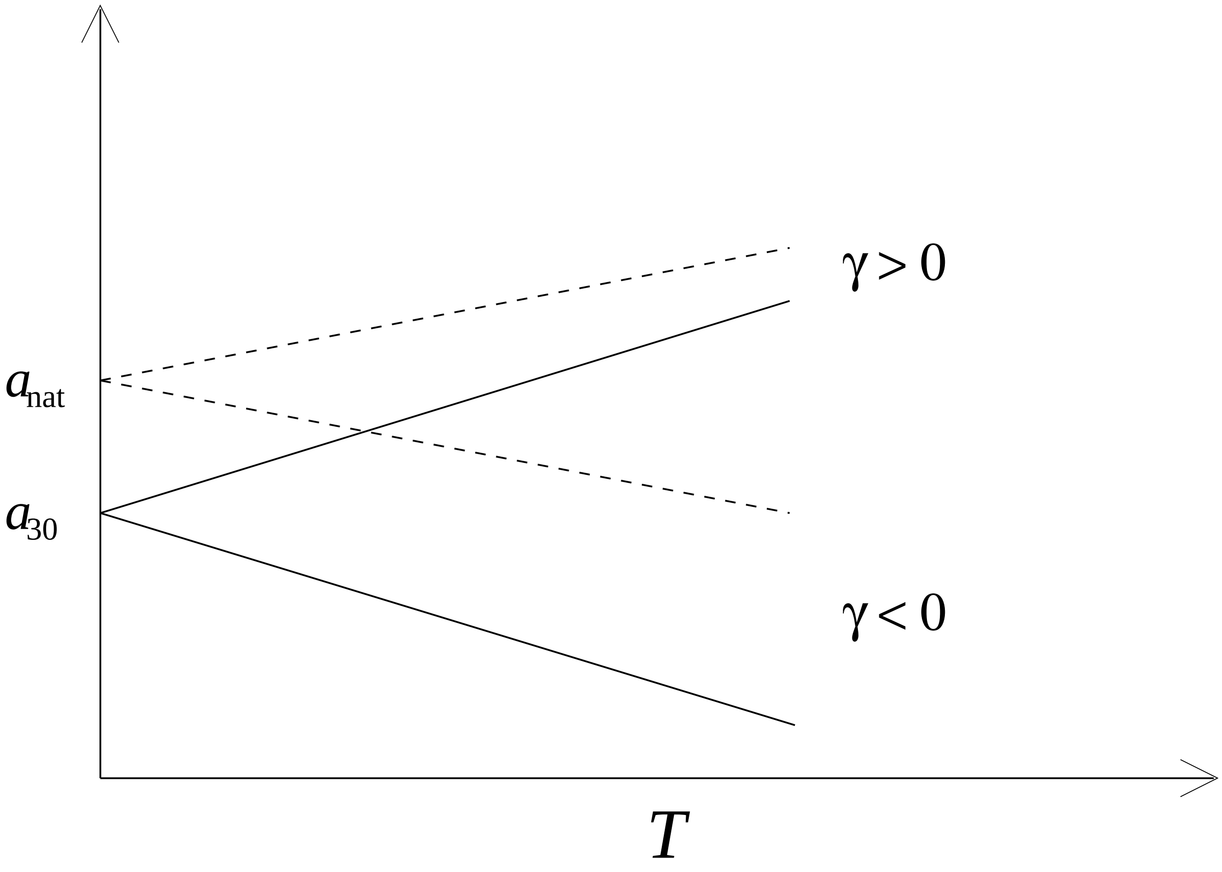

Abbildung 4.7: Schematisches Bild zum Einfluss des mittleren Grüneisen-Parameters auf die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter a_{nat} und a_{30} von ^{nat}Si und ^{30}Si Kristallen.

Moden mit positiven Grüneisen-Parametern ist im ^{30}Si aufgrund der stärkeren Besetzung bereits grösser als im ^{nat}Si. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von ^{nat}Si hat nach Lyon et al. (1977) ein Minimum von $47{,}6\times10^{-8}\,\mathrm{K}^{-1}$ bei 76 K. Das Minimum wird im ^{30}Si bei etwas kleineren Temperaturen erreicht (in den Rechnungen von Pavone bei 74 K). Im Übergangsbereich zwischen 75 K und 125 K ist daher der Betrag des Ausdehnungskoeffizienten im ^{30}Si kleiner, d.h., die Ausdehnungskoeffizienten sind beide noch negativ, der des ^{30}Si tendiert aber bereits stärker in positiver Richtung als der des ^{nat}Si. Somit nähern sich die Gitterparameter bereits ab dem Erreichen der minimalen Expansion wieder an, obwohl insgesamt beide Gitter noch kontrahieren. Damit erklärt sich auch die Lage des Minimums am Punkt minimaler Expansion bei ca. 75 K. Dort sind beide Ausdehnungskoeffizienten negativ und die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten ist maximal. Insgesamt ist die Entwicklung der Differenz der Gitterparameter geprägt durch das vorauseilende Verhalten der thermischen Ausdehnung des ^{30}Si. In Kombination mit dem anomalen Verhalten der Expansion in beiden Gittern führt dieses Verhalten zum Vorzeichenwechsel der Differenz der Gitterparameter und somit zur Anomalie in dem Effekt der Isotopenmasse auf den Gitterparameter. Ohne die anomale Expansion wäre das Verhalten ‚klassisch': die maximale Differenz läge bei $T = 0$, und mit zunehmender Temperatur und der damit verbundenen Anregung von Phononen würden beide Gitterparameter stetig ansteigen, und sich aufgrund des schnelleren Anstiegs im ^{30}Si in ihren Beträgen stetig nähern, bis sie schliesslich identisch sind.

Bei 700 K, also oberhalb der Debye-Temperatur (T_D ≈640 K), beträgt die Differenz der Gitterparameter noch $|\Delta a/a| = 1,72(18) \cdot 10^{-5}$ und damit 30% des Maximalwertes. Im Graphen 4.5 ist dabei eindeutig die Tendenz einer weiteren Annäherung der Gitterparameter zu erkennen. Dass die Annäherung oberhalb der Debye-Temperatur noch nicht abgeschlossen ist, ist ein anharmonischer Effekt. Im (harmonischen) Debye-Modell wird nämlich kein weiterer Anstieg der spezifischen Wärme oberhalb von T_D mehr erwartet. Dass dieses aber der Fall ist, ist bekannt (Ibach and Lüth, 1990).

Wie in einer Arbeit von Zhernov (1998) ausgeführt, liegt es nahe, unter Annahme einer harmonischen Skalierung der Phonon-Frequenzen nach Glg. 2.45 für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten β ein äquivalentes einfaches Skalierungsgesetz der Temperatur anzunehmen:

$$\beta_{30}(T) = \beta_{\text{nat}}(T') \qquad \text{mit} \qquad T' = T\sqrt{\frac{M_{30}}{M_{\text{nat}}}}. \tag{4.6}$$

Eine Bestätigung dieses Zusammenhangs würde bedeuten, dass sich beide Gitterparameter absolut äquivalent, jedoch auf verschiedenen Temperaturskalen, entwickeln, die sich in einfacher Weise aus der harmonischen Näherung ineinander umrechen lassen. Nach Umskalierung der Temperaturskala des Gitterparameters des $^{\text{nat}}$Si müsste dann der Verlauf der Gitterparameter beider Isotope exakt gleich sein. Skaliert man zusätzlich die Werte der Gitterparameter bei $T = 0$ auf den selben Absolutwert, so sollten die Kurven $a_{30}(T)$ und $a_{\text{nat}}(T')$ deckungsgleich sein, d.h., es sollte gelten $a_{30}(T) = a_{\text{nat}}(T') - \Delta a(0\,\text{K})$. Dieses wird in der Abb. 4.8 bestätigt. Dort sind noch einmal die beiden Gitterparameter und zudem der umskalierte Gitterparameter des $^{\text{nat}}$Si (dargestellt als $\times$) zu sehen. Die Werte $a_{\text{nat}}(T')$ stimmen sehr gut mit dem Verlauf von $a_{30}(T)$ überein. Die einfache Skalierungsbeziehung scheint somit zumindest im gezeigten Temperaturbereich gültig zu sein. Eine Verallgemeinerung des Skalierungsgesetzes hiesse, dass es bei Kenntnis der zugehörigen mittleren Massen der Kristalle möglich wäre, den Temperaturverlauf des Gitterparameters eines Kristalls beliebiger isotopischer Zusammensetzung aus dem bekannten Verlauf des Gitterparameters eines anderen Kristalls zu berechnen, sobald die Differenz der Gitterparameter der Kristalle bei nur einer Temperatur bestimmt wurde. Dieses Verhalten lässt sich als Folge aus der harmonischen Näherung sicher nicht ohne Weiteres auf andere Elemente übertragen.

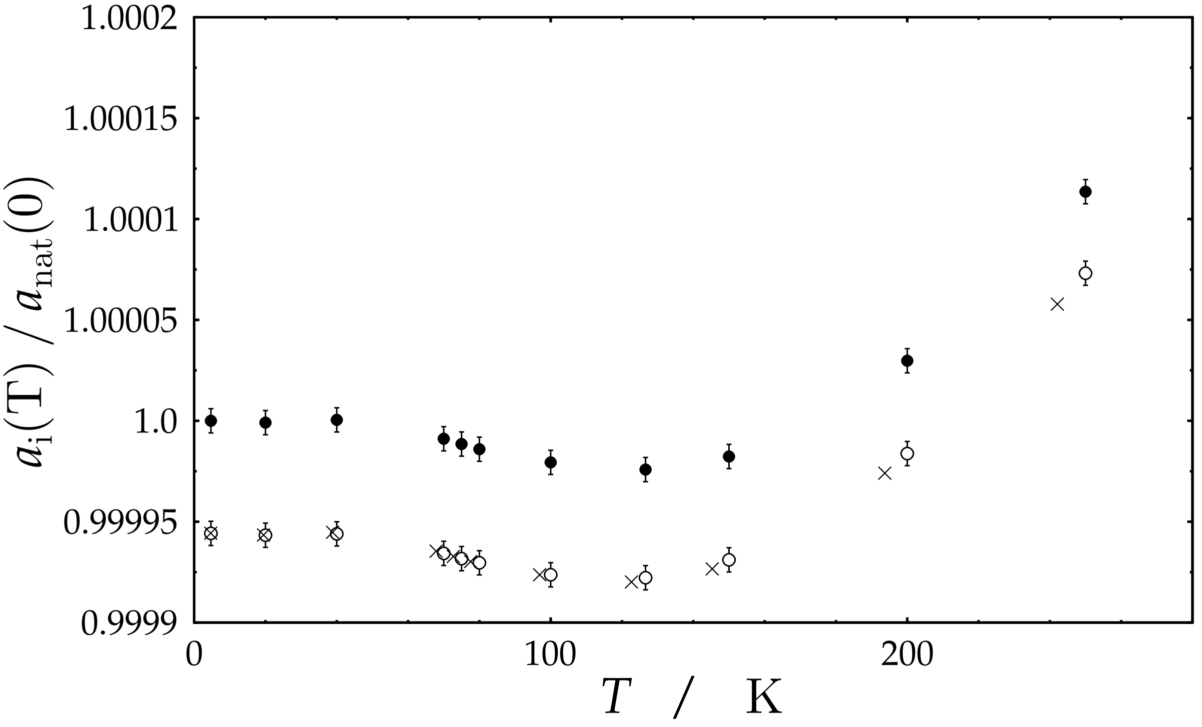

Abbildung 4.8: Die Gitterparameter $a_i(T)$ (i=nat, 30) von ^{nat}Si (•) und ^{30}Si (∘) und der umskalierte Gitterparameter $a_{nat}(T')$ (×) vs Temperatur relativ zu $a_i(0)$, dem Gitterparameter des ^{nat}Si bei T=0.

4.1.3 Vergleich der Ergebnisse mit der Theorie

Bei erneuter Betrachtung von Abb. 4.5 fällt die teilweise gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit den theoretischen Vorhersagen von Pavone and Baroni (1994) bei gleichzeitiger starker Diskrepanz zu den Vorhersagen von Biernacki and Scheffler (1994) bzw. von Herrero (1999) auf. Obwohl die unterschiedlichen theoretischen Arbeiten hier nicht quantitativ untersucht werden können, werden im Folgenden die Kalkulationen einzeln erläutert, um zu verdeutlichen, welche Unterschiede zu den abweichenden Ergebnissen führen bzw. wodurch die relativ grossen Abweichungen zu den experimentellen Daten begründet sein könnten.

Die Vorhersagen von Herrero (gepunktete Linie in Abb. 4.5) resultieren aus Simulationsrechnungen auf der Basis von Feynman-Pfadintegralen, wobei die Entwicklung der Integrale durch Monte Carlo Simulationen erfolgt (Pollock, 1984).
Die Rechnungen erfolgen über das Gebiet einer Superzelle, die in diesem Fall 64 Siliziumatome enthält. Das verwendete interatomare Potential ist vom Stillinger-Weber (SW) Typ, das speziell zur Beschreibung der tetraedischen Bindung entwickelt wurde (Stillinger

and Weber, 1985)[5]. Dieses Potential enthält empirisch zu bestimmende Parameter. Sie wurden so gewählt, dass die Schmelzpunkttemperatur von Silizium (1693 K) richtig vorhergesagt wird und eine möglichst grosse Übereinstimmung mit Daten der flüssigen und festen Phase in Silizium herrscht. Allerdings berichten Noya et al. (1996), dass dieses Modell die anomale Expansion in Silizium nicht beschreibt und zudem der im Rahmen des Modells berechnete Gitterparameter des ^{nat}Si im gesamten hier betrachteten Temperaturbereich etwa 0,01 Angstroem ($\approx 0,2\%$) von den experimentellen Werten abweichen. Für die berechneten Werte $\Delta a/a$ ist ein Fehler von etwa $\pm 0.3 \times 10^{-5}$ angegeben, die zu Gunsten der Übersichtlichkeit in Abb. 4.5 nicht eingezeichnet sind. Auch innerhalb dieses Fehlerrahmens gibt es keinerlei Übereinstimmung mit den aus der Bragg-Rückstreuung gewonnenen Ergebnissen.

Die Berechnungen der beiden anderen ebenfalls in Abb. 4.5 gezeigten theoretischen Arbeiten, sind beide parameterfreie *ab initio* Rechnungen und erfolgen in der quasiharmonischen Näherung. Wie in Kapitel 2.1.3 dargestellt, ist die Berechnung des Gitterparameters aufgrund der Gleichgewichtsbedingung 2.18 mit der Minimierung der freien Energie nach dem Volumen bei gegebener Temperatur verknüpft. Im Zuge dieser Minimierung müssen zunächst die statische klassische Ruheenergie U und dann verschiedene räumliche Ableitungen von U wie der Kompressionsmodul und die Dynamische Matrix berechnet werden. Während die Berechnung von U in beiden Arbeiten im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie unter Benutzung von Pseudopotentialen erfolgt (vgl. Kap.2.1.4), sind in der Berechnung der Ableitungen wesentliche Unterschiede festzustellen.

Biernacki und Scheffler berechnen die Ableitungen von U mit Hilfe einer analytischen Entwicklung von U nach der Auslenkung der Atome in zweiter Ordnung. Dabei wird ein Keating-Modellpotential angesetzt (Keating, 1966). Das Keating-Potential hängt von nur zwei Parametern ab, welche eine zentrale Wechselwirkung jedes Atoms mit seinen nächsten Nachbaratomen und eine nicht-zentrale Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn repräsentieren. Die Parameter werden in der Arbeit indirekt über die Berechnung des Kompressionsmoduls berechnet. Letzterer weicht jedoch nach Biernacki and Scheffler (1989) etwa 4.5% von experimentellen Ergebnissen ab. In der zuletzt zitierten Arbeit werden auch die Phononfrequenzen berechnet und deren Übereinstimmung mit experimentellen Daten ist für akustische Zweige bei kleinen Wellenvektoren nahe des Brillouinzonenursprungs nur mässig. Für grössere Wellenvektoren sind die Vorhersagen falsch. Die Phononfrequenzen werden mittels der Diagonalisierung der Dynamischen Matrix gewonnen, die aus der zweiten Ableitung von U nach der Auslenkung folgt. Zur Berechnung des Gleichgewichtsvolumens und der thermischen Ausdehnung wird über die Phononfrequenzen summiert (vgl. Glgn.2.22 und 4.6). Da der isotopische Effekt nur sehr gering ist wirken sich kleine Ungenauigkeiten in den Summanden bereits deutlich aus.

[5] Einfachere additive Paar-Potentiale wie das Lennard-Jones Potential für Edelgase beschreiben nicht die stabile Diamantstruktur mit ihrem stark gerichteten Charakter der interatomaren Kräfte und dem relativ grossen interatomaren Abstand, der sich beim Schmelzen sogar verringert.

Die starke Abweichung der Vorhersagen bzgl. der Gitterparameterdifferenz von Biernacki und Scheffler von den Messergebnissen (Abb. 4.5) ist ein Indiz dafür, dass das Keating-Modell keine ausreichende Näherung an die realen gitterdynamischen Verhältnisse darstellt.

Pavone and Baroni nutzen in ihren Rechnungen eine generalisierte Form der Dichtefunktionaltheorie, die Dichtefunktionalstörungstheorie (vgl. 2.1.4). Dabei werden neben der statischen Energie U auch die Kraftkonstanten der Dynamischen Matrix mit Hilfe von analytischen Pseudopotentialen berechnet. Unter Verwendung des Hellmann-Feynman Theorems wird der elektronische Beitrag der Kraftkonstanten als Funktion der Elektronendichte, ihrer ersten räumlichen Ableitung und der ersten und zweiten räumlichen Ableitungen des analytischen Pseudopotentials dargestellt. Die Elektronendichte wird aus der Dichtefunktionaltheorie gewonnen (vgl. 2.1.4). Die erste Ableitung ergibt sich im Rahmen einer Störungsrechnung erster Ordnung aus den Kohn-Sham-Gleichungen. Der gesamte Formalismus ist prinzipiell parameterfrei und als exakt anzusehen, soweit die Näherung Glg. 2.39 gültig ist. Dieses ist nach Kohn and Sham (1965) für langsam variierende Ladungsdichten der Fall und für Halbleiter mit schmaler Bandlücke gültig. Sind die Kraftkonstanten und somit die Dynamische Matrix bekannt, werden die Eigenfrequenzen der Phononen aus der Bestimmungsgleichung 2.11 berechnet. Dann wird das Gleichgewichtsvolumen aus Glg. 4.6 berechnet. Durch schrittweise Wiederholung der gesamten Rechnung für verschiedene Temperaturen ergeben sich so $V(T)$ bzw. $a(T)$. In der Berechnung der Phonondispersionsrelationen hat sich die Theorie als erfolgreich erwiesen. Sie gibt die Phononenspektren in Silizium, Germanium und einigen Verbundhalbleitern wie GaAs nahezu perfekt wider (Giannozzi et al., 1991; Pavone, 2001). Die Übereinstimmung der Vorhersagen der relativen Differenz der Gitterparameter in Silizium mit den aus den Bragg-Rückstreudaten bestimmten Werten in Abb. 4.5 ist zwar nicht perfekt aber dennoch recht gut. Insbesondere unter Berücksichtigung der mit $\approx 30\%$ relativ stark abweichenden Ergebnisse der anderen zwei ebenfalls aufwendig ausgearbeiteten Modelle, ist die Güte der Kalkulationen mit einer maximalen Abweichung von $\approx 7\%$ beeindruckend hoch. Die relativ gute Vorhersage der Ergebnisse bei tiefen Temperaturen spricht für eine besonders gute Berechnung der interatomaren Potentiale, da nur wenige Phononen angeregt sind und die Nullpunktschwingungen noch wesentlich den interatomaren Abstand mitbestimmen.

Insgesamt ist festzustellen, dass die experimentellen Ergebnisse im Falle des Siliziums evident die Kalkulationen im Rahmen der Dichtefunktionalstörungstheorie stützen, während die beiden anderen Ansätze als unzureichend verworfen werden müssen.

4.1.4 Vergleich der Gitterparameter von natürlichem Si und ^{28}Si; die benötigte Reinheit eines Avogadro-Referenzkristalls

Im Folgenden wird die praktische Frage diskutiert, welche Reinheit ein zur Bestimmung der Avogadro-Konstante eingesetzter Referenzkristall haben muss, damit der Einfluss der Abweichung der mittleren Masse des Kristalls von der Isotopenmasse vernachlässigbar klein bleibt. Aus theoretischen Daten für die Gitterparameter von Kristallen aus natürlichem Silizium und reinem ^{28}Si von PAVONE (2002) lässt sich auch deren Unterschied berechnen. Abbildung 4.9 zeigt die Gitterparameter $a_{\mathrm{nat}}(T)$ und $a_{28}(T)$ im direkten Vergleich in Einheiten des Gitterparameters des natürlichen Siliziums bei T=0 und in Abb. 4.10 ist die relative Differenz der Gitterparameter zu sehen.

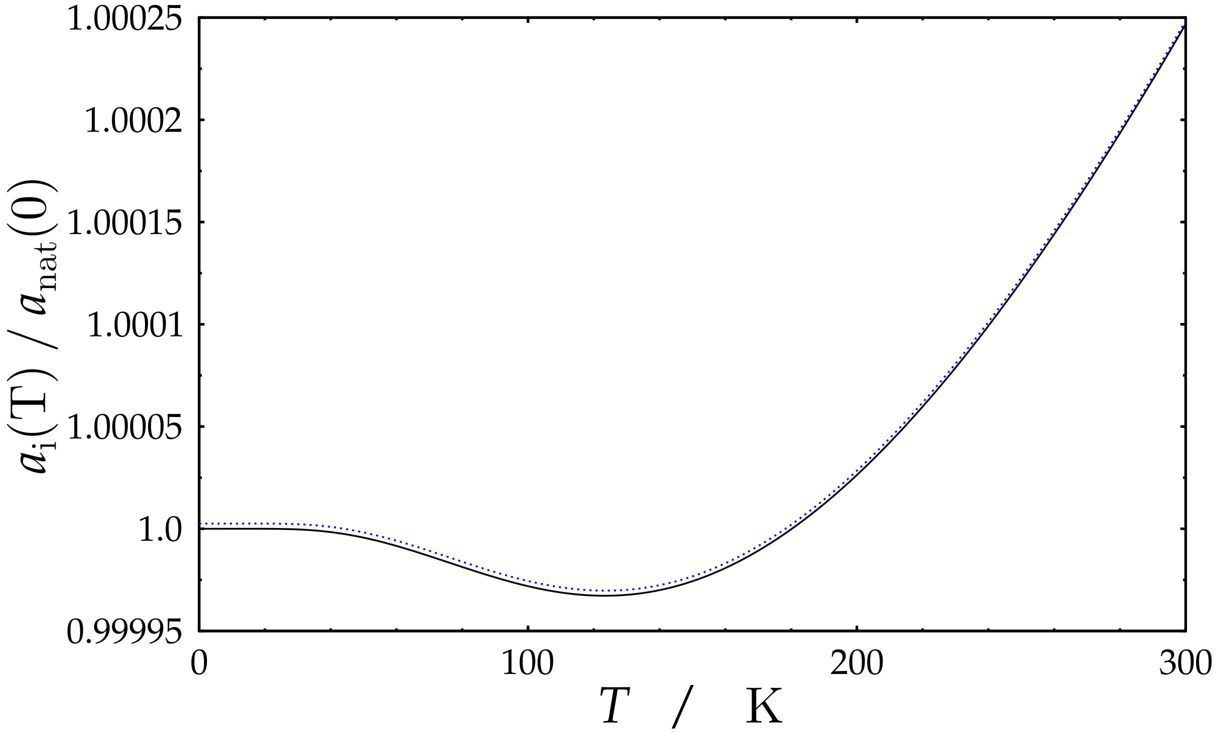

Abbildung 4.9: Die Gitterparameter $a_{\mathrm{i}}(T)$ (i=nat, 30) von natürlichem Si (durchgezogene Linie) und ^{28}Si (gestrichelte Linie) relativ zu $a_{\mathrm{nat}}(0)$, dem Gitterparameter des $^{\mathrm{nat}}$Si bei T=0 nach PAVONE (2002).

Die Massendifferenz von natürlichem Silizium und ^{28}Si beträgt $\Delta M = M_{\mathrm{nat}} - M_{28} = (28,086 - 27,977)\,\mathrm{amu} = 0,109\,\mathrm{amu}$. Der zugehörige relative Unterschied in den Gitterparametern bei 300 K ist nach Abb. 4.10 $\Delta a/a = -0,165 \times 10^{-5}$.[6] Aus diesen Daten ergibt sich nun die zulässige Abweichung der mittleren Masse eines ^{28}Si-Referenzkristalls, der im Experiment zur Bestimmung der Avogadro-Konstanten eingesetzt werden könnte, von der Masse des reinen Isotops ^{28}Si, vgl. Kapitel 1, SEYFRIED ET AL. (1992). Die relative Änderung des Gitterparameters aufgrund der Beimischung von Isotopen des ^{29}Si

[6]Aus Glg. 2.46 und der gemessenen Differenz der Gitterparameter von $^{\mathrm{nat}}$Si und ^{30}Si ergibt sich rechnerisch ein Wert von $-0,193 \times 10^{-5}$, was einer Abweichung zum Wert aus dem Graphen von 14,5% entspricht.

bzw. ^{30}Si sollte kleiner als die Messgenauigkeit des Gitterparameters nach BECKER AND GLÄSER (2001) von 10^{-8} sein. Wird die maximale Änderung auf 10^{-9} begrenzt, darf die mittlere Masse des Kristalls nicht mehr als $0,109 \cdot 10^{-9}$amu $/(0,165 \cdot 10^{-5}) = 6,6 \cdot 10^{-5}$ amu von der Isotopenmasse des ^{28}Si abweichen. Diese maximale Abweichung der Masse kann in einen maximalen Anteil der Isotope ^{29}Si und ^{30}Si umgerechnet werden[7]. Der Anteil der Isotope darf dann 0,0047% nicht übersteigen bzw. das ^{28}Si muss zu 99,9953% angereichert sein.

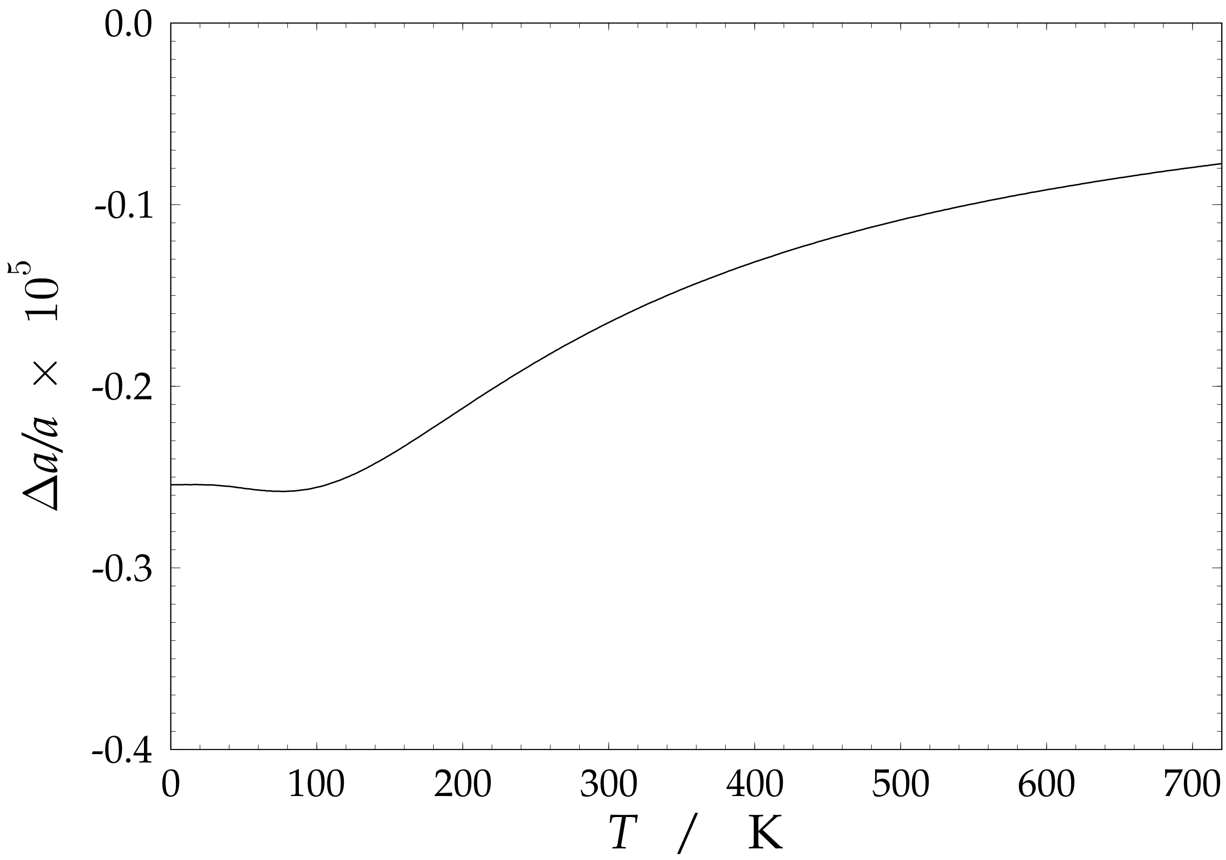

Abbildung 4.10: Die relative Differenz Gitterparameter von natürlichem Si und ^{28}Si, berechnet aus theoretischen Daten von PAVONE.

[7]In der Berechnung wurde das natürliche Verhältnis von ^{29}Si zu ^{30}Si von 4,683%/3,087% im Anteil dieser Isotope zugrunde gelegt.

4.2 Ergebnisse der Messungen am Germanium

Die Messungen am Germanium erfolgten zwischen 10 K und 300 K am Messplatz 3ID des APS. Es wurden vier jeweils mit einem der Isotope ^{70}Ge, ^{73}Ge, ^{74}Ge bzw. ^{76}Ge angereicherten Kristalle untersucht (Hu et al., 2003). Die Anreicherungsgrade sind verschieden und die mittleren Isotopenmassen der Kristalle weichen jeweils von der Isotopenmasse des angereicherten Isotops ab. Diese Daten sind Tabelle 4.2 zu entnehmen, wo die Masse (M) des angereicherten Isotops nach Mills et al. (1988), der Anreicherungsgrad des Isotops (A), das natürliche Vorkommen des Isotops (A_n) nach IUPAC (1998) und die daraus berechnete mittlere Masse ($\overline{M}$) angegeben sind. Dort sind auch die Differenzen der mittleren Massen ($\Delta\overline{M}$) der Kristalle und der sich daraus nach Glg. 2.46 ergebene Korrekturfaktor (K) zur Umrechnung der gemessenen Werte der Gitterparameterdifferenz auf die von isotopisch reinen Kristallen gegeben[8].

Isotop	A [%]	$\overline{M}$ [amu]	A_n [%]	M [amu]	$\Delta\overline{M}$	K
^{76}Ge	85,1	75,39	7,61	75,92	5,34	6,00/5,34
^{74}Ge	96,8	73,85	36,28	73,92	3,80	4,00/3,80
^{73}Ge	96,0	72,91	7,73	72,92	2,86	3,00/2,86
^{70}Ge	96,3	70,05	20,84	69,92	–	–

Tabelle 4.2: Der Anreicherungsgrad (A), die mittlere Masse ($\overline{M}$) und deren Differenz ($\Delta\overline{M}$) zur mittleren Masse des ^{70}Ge, die Isotopenmasse (M) und das natürliche Vorkommen (A_n) des angereicherten Isotops der untersuchten Germaniumkristalle und der Korrekturfaktor (K) zur Berechnung der relativen Gitterparameterdifferenzen von Kristallen der reinen Isotope nach Glg. 2.46.

Die Werte werden im Folgenden am Beispiel des ^{76}Ge verdeutlicht: Aus dem Anreicherungsgrad des Kristalls von 85, 1%, ergibt sich eine mittlere Masse von 75,39 amu. Die mittlere Masse des ^{70}Ge-Kristalls beträgt 70,05 amu. Damit beläuft sich die Differenz der mittleren Massen des untersuchten ^{76}Ge und ^{70}Ge Kristalls auf 5,34 amu. Die Differenz der Isotopenmasse des ^{76}Ge und ^{70}Ge ist 6,0 amu. Die gemessenen Werte $\Delta a/a$ werden somit mit einem Faktor 6,0/5,34 skaliert, um die Werte für die relative Differenz der Gitterparameter von Kristallen aus reinem ^{76}Ge bzw. ^{70}Ge zu erhalten.

Zur Bestimmung der Gitterparameterdifferenzen aus den Rückstreuspektren (diese sind im Anhang A.2 zu sehen), werden die Energien der Braggreflexe und deren Differenzen bestimmt. Da es sich um einzelne kubische Einkristalle handelt, ist die relative Differenz

[8] Bei der Berechnung der mittleren Masse $\overline{M}$ wurde jeweils das natürliche Verhältnis der nichtangereicherten Isotope zueinander angenommen. Dieses ist aufgrund der oft massenspektroskopischen Prozesse zur Isotopentrennung sicher nicht unbedingt realistisch, führt aber aufgrund des relativ geringen Anteils der nicht angereicherten Isotope zu keinem wesentlichen Fehler.

der Gitterparameter in diesem Fall direkt durch die relative Differenz der Energie der Braggreflexe gegeben:

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{\Delta E}{E} \tag{4.7}$$

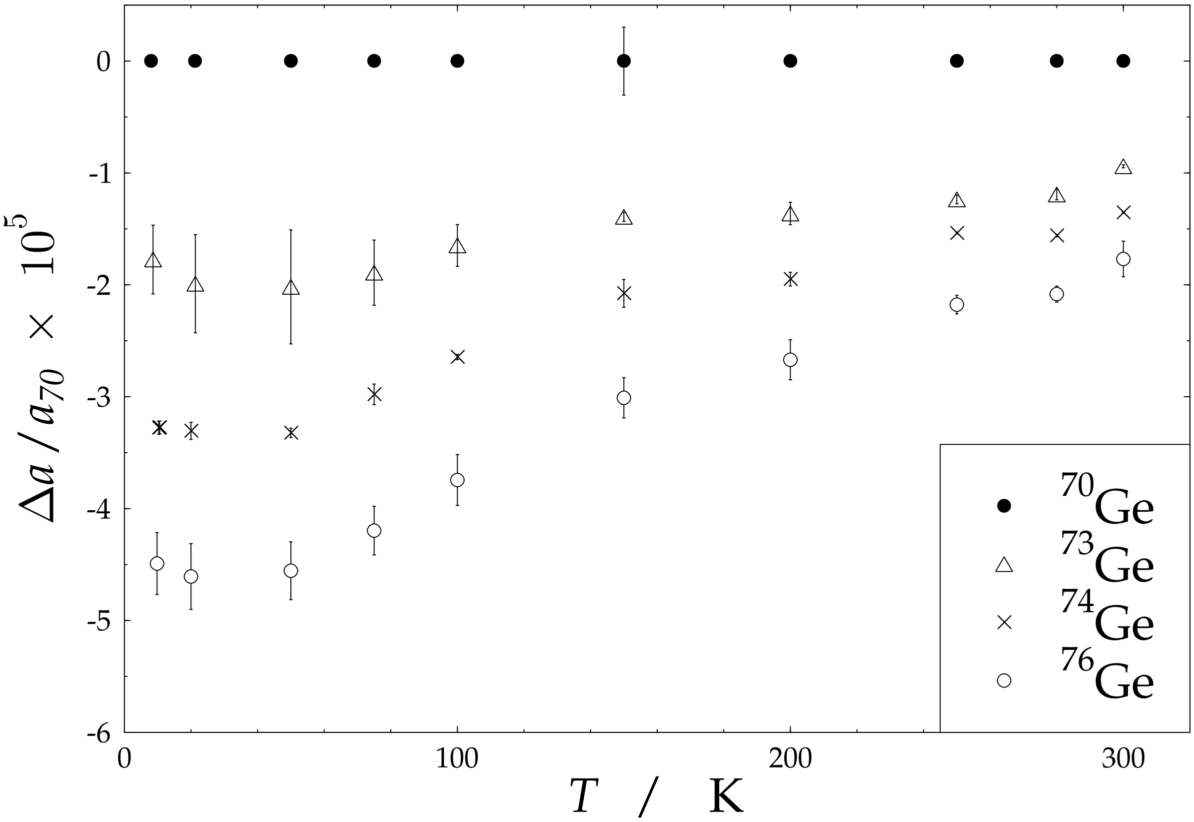

Abbildung 4.11: Die Differenz $\frac{\Delta a}{a_{70a}} = \frac{a_{ia}-a_{70a}}{a_{70a}}$ (i=73, 74, 76) der Gitterparameter verschiedener isotopisch angereicherter Ge Kristalle relativ zum mit ^{70}Ge angereicherten Kristall.

Abbildung 4.11 zeigt die ermittelten Differenzen der Gitterparamenter relativ zu dem Gitterparameter des mit ^{70}Ge angereicherten Kristalls[9]. Die Messergebnisse sind, was ihre Genauigkeit betrifft, stark unterschiedlich. Vor allem die Messwerte des ^{73}Ge und des ^{76}Ge zeigen erheblich grössere Fehler, als es eine Faltung der relativen Bandbreite des Monochromators (0,5×10^{-7}) und der theoretischen relativen Bandbreite der Braggreflexe ($\sim 2\times10^{-7}$) vorhersagen. Die Fehlerbalken entsprechen den gemessenen Halbwertsbreiten

[9]Der Index a steht hier für “angereichert”, zur Unterscheidung von den noch folgenden auf reinisotopische Kristalle skalierten Ergebnisse.

der Reflexe. Diese sind z.T. stark verbreitert und unsymmetrisch, was auf Probleme bei der spannungsfreien Befestigung der Kristalle und/oder auf sowohl räumliche als auch zeitliche Temperaturgradienten in den Kristallen während der Messung zurückgeführt wird[10].

Abbildung 4.12 zeigt die mit Hilfe der Korrekturfaktoren berechneten Gitterparameterdifferenzen isotopisch reiner Kristalle.

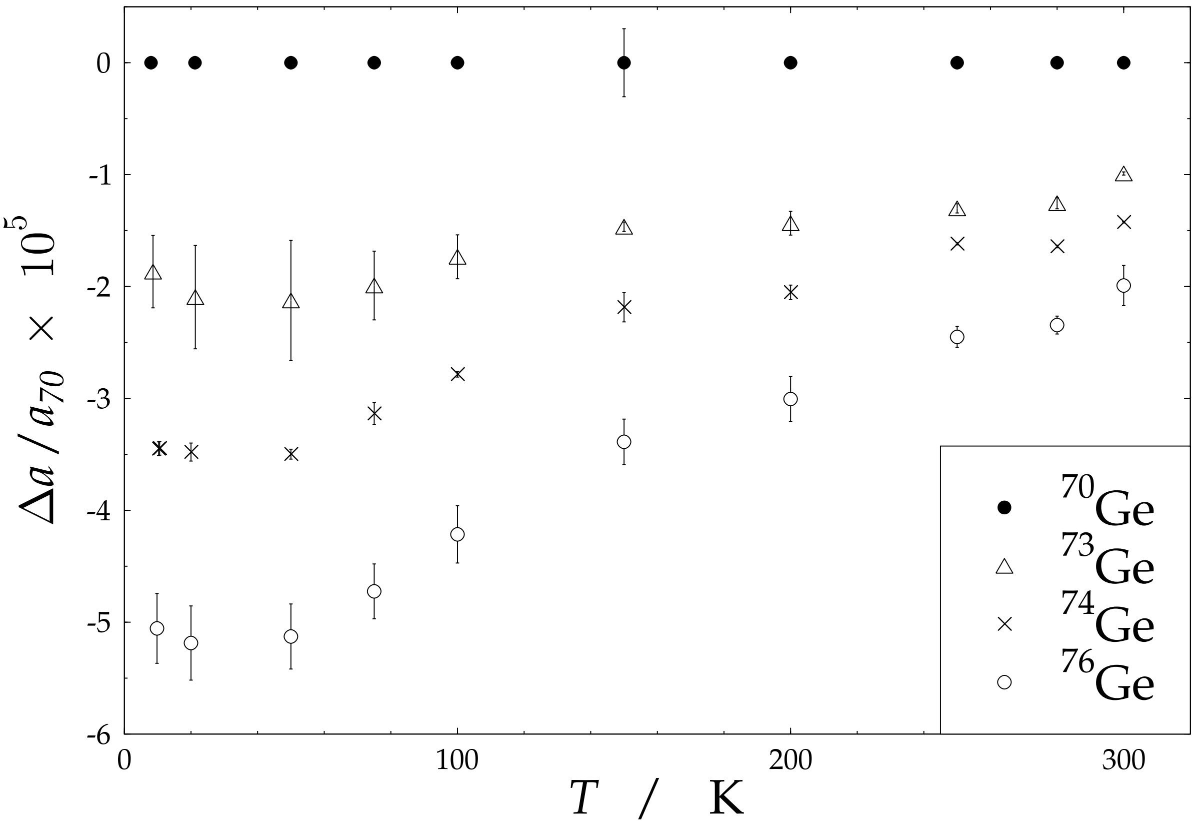

Abbildung 4.12: Die auf Basis der Korrekturfaktoren aus Tabelle 4.2 auf isotopisch reine Kristalle korrigierte relative Differenz $\frac{\Delta a}{a_{70}} = \frac{a_i - a_{70}}{a_{70}}$ der Gitterparameter des Germaniums.

In Abb.4.12 ist eindeutig zu erkennen, dass die Differenz der Gitterparameter mit der Massendifferenz zunimmt. Die in Glg. 2.46 konstatierte Proportionalität zwischen Massen- und Gitterparameterdifferenz ist jedoch nur im Vergleich von $(a_{76} - a_{70})/a_{70}$ und $(a_{74} - a_{70})/a_{70}$ im gesamten Temperaturbereich innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt: Die Werte $(a_{76} - a_{70})/a_{70}$ entsprechen etwa dem 1.5fachen von $(a_{74} - a_{70})/a_{70}$. Der erwartete Faktor 2 zwischen den Werten des ^{76}Ge und denen des ^{73}Ge ist nur für Temperaturen ab

[10]Bei einem ungestörten symmetrischen Reflex lässt sich die Lage des Maximums i.a. mit einer Genauigkeit wesentlich kleiner der Halbwertsbreite bestimmen.

150 K zu erkennen[11]. Interessanterweise sind die Fehler in diesem Bereich vergleichsweise gering. Möglicherweise ist diese Tatsache ein Indiz dafür, dass die Messungen am ^{73}Ge bei tieferen Temperaturen noch unzuverlässiger als durch die Reflexbreite gegeben sind.

Auf den ersten Blick ist auch im Falle des Germaniums eine Anomalie des isotopischen Effektes zu erkennen. Betrachtet man die Messpunkte bei 10 K und 20 K in Abb. 4.11, ist man geneigt zu behaupten, dass die relative Differenz der Gitterparameter in allen drei relevanten Messungen zunächst mit der Temperatur leicht zunimmt. Jedoch liegen die beobachteten Zunahmen allesamt deutlich im Bereich der Fehlergrenzen der Messpunkte. Die Variation des Effektes ist besonders an den genauesten Messwerten des ^{74}Ge im Bereich zwischen 0 K und 50 K sehr gering. Bei 75 K ist die Differenz bereits wieder kleiner geworden und nimmt von da an mit steigender Temperatur stetig weiter ab.
Die maximale Differenz ist wie im Falle des Siliziums dort zu vermuten, wo der lineare Ausdehnungskoeffizient minimal ist. Dieses Minimum liegt im Germanium bei 28 K (Dolling and Cowley, 1966; Smith and White, 1975). Leider geben die aus den Rückstreuexperimenten gewonnenen Daten keine genaue Auskunft über die genaue Lage der maximalen Differenz. Sie ist in jedem Fall auf den Bereich unterhalb 75 K einzuschränken. Der Verlauf deutet auf eine Lage zwischen 10 K und 50 K hin und steht in keinem Widerspruch zu einem Minimum bei 28 K. Oberhalb von 50 K ist die thermische Expansion im Germanium bereits wieder positiv, so dass dort bereits von einer Konvergenz der Gitterparameter ausgegangen werden muss. Die negative thermische Expansion ist im Germanium weniger stark ausgeprägt als im Silizium. So hat der minimale lineare thermische Expansionskoeffizient von Germanium einen Wert von -6,0×10^{-8} K^{-1} (Smith and White, 1975), während dieser Wert im Silizium bei -47,6×10^{-8} K^{-1} liegt (Lyon et al., 1977).

Abbildung 4.13 zeigt die Gitterparameter der verschiedenen isotopisch angereicherten Kristalle ermittelt in Abhängigkeit von der Temperatur aus den Daten der Bragg-Rückstreuung. Aufgrund der absoluten Energieeichung des Monochromators kann man auch die Gitterparameter absolut angegeben. In allen vier Isotopen ist der gemessene Wert des Gitterparameters bei 50 K kleiner als der bei 10 K. Die relativen Differenzen liegen zwischen -5,3×10^{-7} und -3,0×10^{-6}. Die mittleren Ausdehnungskoeffizienten liegen entsprechend zwischen -1,3×10^{-8}K^{-1} und -7,47×10^{-7}K^{-1} und damit z.T. sogar im Durchschnitt betragsmässig über denen von Smith and White (1975) gemessenen.

Zhernov berechnet die relative Differenz der Ausdehnungskoeffizienten von ^{70}Ge und ^{76}Ge $\Delta\beta = (\beta_{70} - \beta_{76})/\beta_{70}$ bei ca. 28 K zu etwa -6% (Zhernov, 1998). Legt man diese Zahl und den Absolutwert des Koeffizienten von Smith and White (1975) zugrunde so beträgt die absolute Differenz der Koeffizienten nur etwa -3,6×10^{-9} K^{-1}. Dieses ergibt in erster Näherung eine Veränderung der Differenz der Gitterparameter von 10 K zu 20 K von $10\,\mathrm{K} \times -3,6 \times 10^{-9}\,\mathrm{K}^{-1} = -3,6 \times 10^{-8}$. Zwischen ^{70}Ge und ^{74}Ge beträgt die Veränderung

[11] Die Werte bei 150 K sind nur unter Berücksichtigung des relativ grossen Fehlers in dem Messpunkt des ^{70}Ge noch vertretbar.

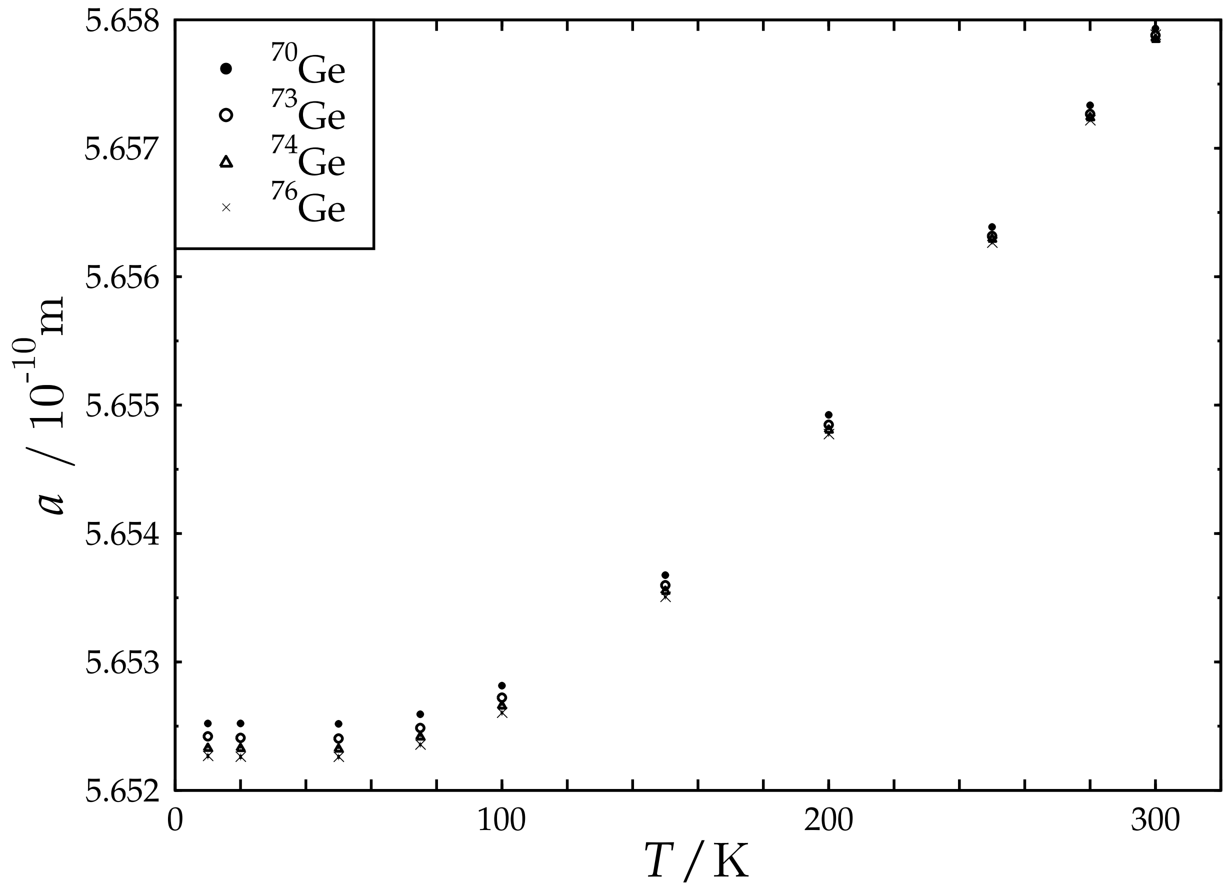

Abbildung 4.13: Die Gitterparameter verschiedener isotopisch angereicherter Ge Kristalle in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt aus den Rückstreuspektren.

nur $10\,\mathrm{K}\times\frac{4}{6}\times -3,6\times 10^{-9}\,\mathrm{K}^{-1} = -2,4\times 10^{-8}$. Ein einwandfrei evidenter Nachweis eines Effektes dieser Grösse ist mit der für ^{74}Ge im betrachteten Temperaturbereich erreichten Genauigkeit von etwa 1×10^{-6} kaum zu erwarten[12].

Ungenauigkeiten in der Temperaturmessung von ca. 1 K wirken sich aufgrund der geringen thermischen Ausdehnung bei tiefen Temperaturen im Vergleich vernachlässigbar klein aus.

In der Abb. 4.14 sind nocheinmal die Ergebnisse des relativen Differenz von ^{70}Ge zu ^{76}Ge im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen von Kazimirov et al. (1998) und zu theoretischen Vorhersagen von Noya et al. (1997) und Pavone and Baroni (1994) gezeigt. Kazimirov et al. benutzten die Technik stehender Wellen mit einem Schicht-

[12] An dieser Stelle ist zu beachten, das auch im Falle des ^{74}Ge die Fehler gleich der Halbwertsbreite der Reflexkurven angenommen wurden. Dieses ist bei symmetrischen Reflexen mit Breiten nahe denen der theoretischen Werte eine eher vorsichtige Definition, da die Lage des Maximums eines solchen Reflexes mit wesentlich kleinerer Unsicherheit möglich ist. Selbst bei einer fünfmal besseren Genauigkeit läge diese jedoch immernoch eine Grössenordnung unter dem erwarteten Effekt.

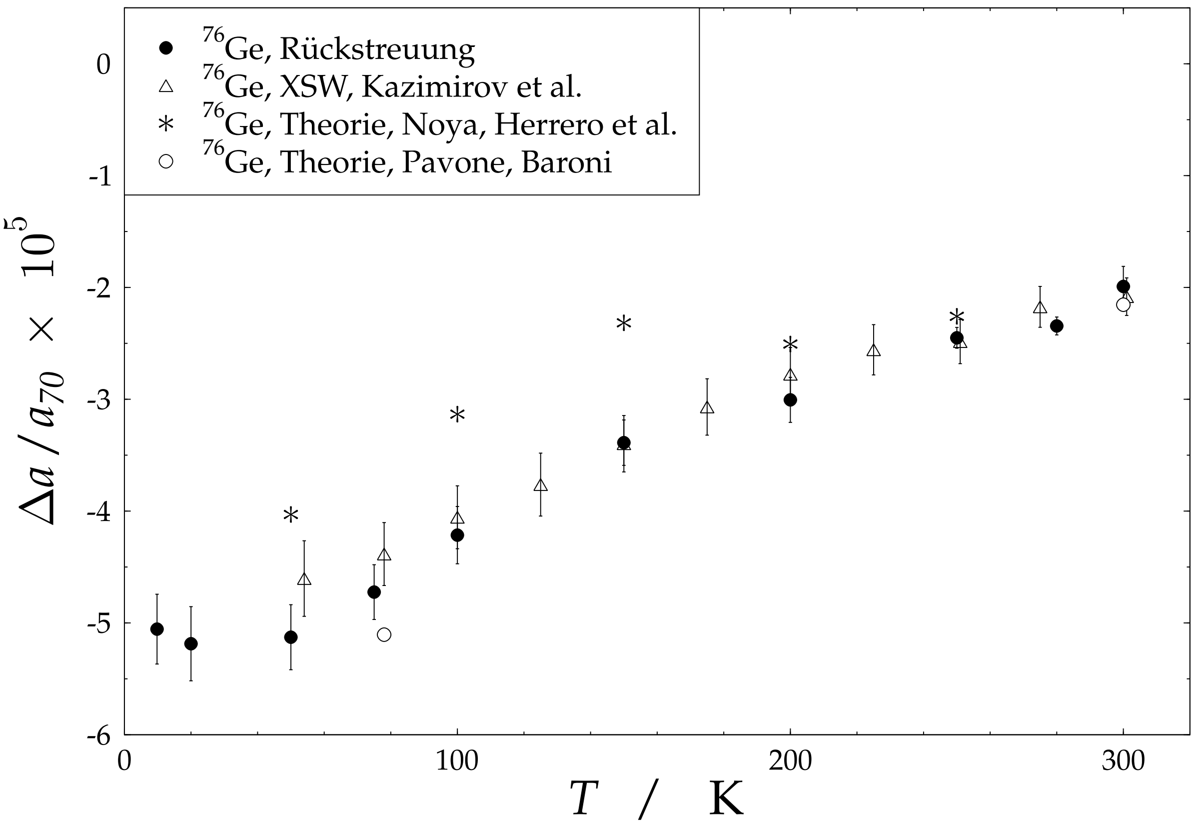

Abbildung 4.14: Relative Differenz $\frac{\Delta a}{a_{70}} = \frac{a_{76}-a_{70}}{a_{70}}$ der Gitterparameter von ^{76}Ge und ^{70}Ge aus den Bragg-Rückstreudaten im Vergleich zu theoretischen und experimentellen Daten.

system aus natürlichem Germanium und ^{76}Ge. Die mit dieser Technik gewonnenen experimentellen Daten stimmen wie schon im Falle des Siliziums gut innerhalb der Fehlergrenzen mit den aus der Bragg-Rückstreuung gewonnenen überein[13].
Die Rechnungen von Noya et al. basieren auf der von Herrero ebenfalls für Silizium benutzten Pfad-Integral Methode mit Hilfe eines Stillinger-Weber Potentials. Wie im Falle des Siliziums sind die gemachten Vorhersagen für das Germanium unterhalb von 200 K vom Betrag her zu gering.
Die Kalkulationen von Pavone und Baroni stimmen bei 300 K erneut sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, aber bei 75 K ist die Abweichung deutlich grösser als der experimentelle Fehler. Leider liegen z.Zt. noch keine theoretischen Daten für den gesamten Temperaturbereich vor.

In Abb. 4.15 ist noch einmal die normalisierte Differenz der Gitterparameter von ^{70}Ge

[13] Die Originaldaten von Kazimirov et al. wurden ebenfalls auf die Massendifferenz 6,0 amu skaliert.

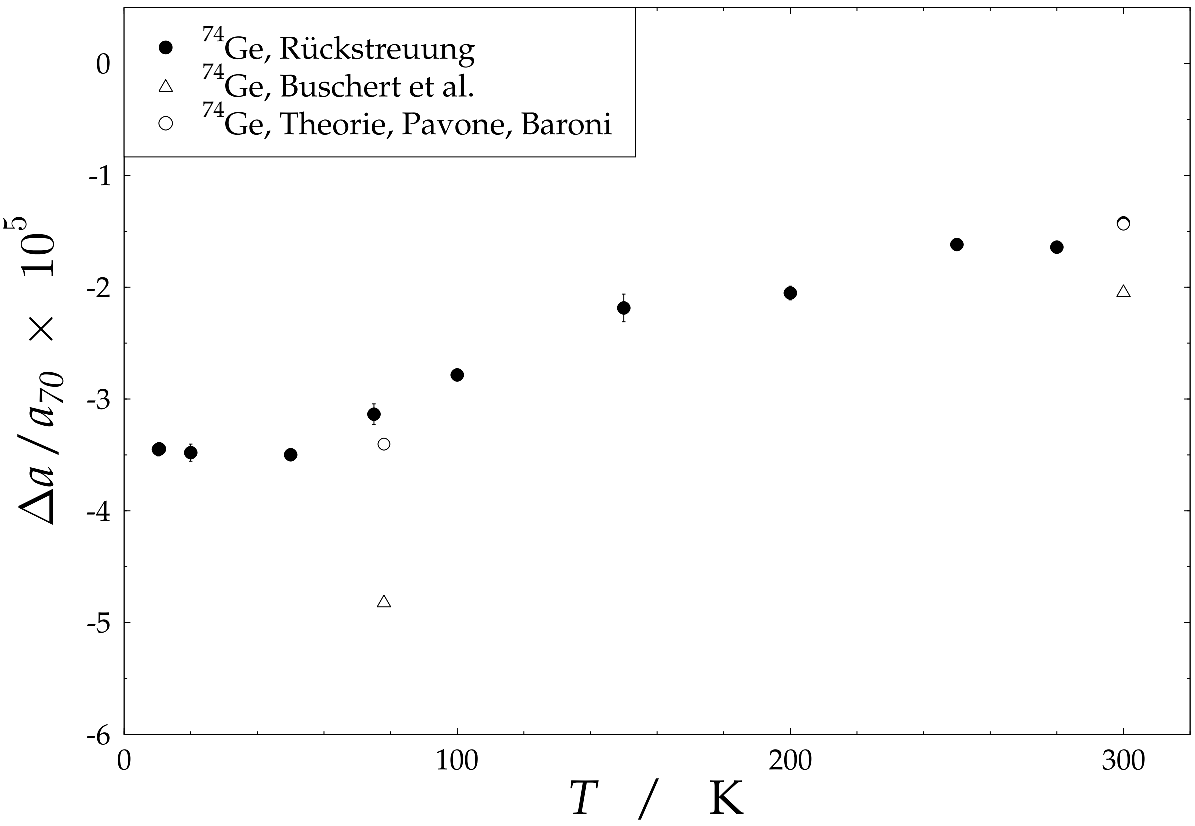

Abbildung 4.15: Relative Differenz $\frac{\Delta a}{a_{70}} = \frac{a_{74}-a_{70}}{a_{70}}$ der Gitterparameter von ^{74}Ge und ^{70}Ge aus den Bragg-Rückstreudaten im Vergleich zu theoretischen und experimentellen Daten.

und ^{74}Ge aus den Rückstreumessungen in Abhängigkeit von der Temperatur zu sehen. Dort sind ebenfalls die experimentellen Ergebnisse von Buschert et al. (1988) und erneut die theoretischen Vorhersagen von Pavone and Baroni (1994) (auf $\Delta M = 4\,\mathrm{amu}$ skaliert) gezeigt. Die Werte von Buschert et al. weichen erheblich von den Daten der Rückstreumessungen ab. Wie bereits bei Kazimirov et al. (1998) erwähnt, ist anzunehmen, dass die von Buschert et al. angegebenen Fehler, die mit der Erreichbaren Empfindlichkeit von $\pm 3\times 10^{-7}$ gleichgesetzt wurden, stark unterschätzt sind oder dass ein systematischer Fehler vorliegt[14].

[14] Eine nachträgliche quantitative Diskussion der Fehler ist sicherlich schwierig, trotzdem einige Anmerkungen: das Experiment wurde mittels eines Zwei-Strahl-Drei-Achsen-Spektrometers durchgeführt (Buschert et al., 1979). Der in dem Experiment (auf der dritten Achse) benutzte Analysatorreflex Si(3 3 3) besitzt bei der Energie der eingesetzten Cu$K\alpha$-Strahlung von 8.05 keV eine relative Energiebreite von $8{,}7\times 10^{-6}$. Wesentlich für die Bestimmung der Gitterparameterdifferenz ist die Bestimmung der Differenz der Reflektionsmaxima zweier Reflexe dieser Breite. Dieses auf 1/30 der Breite genau zu

Die theoretischen Daten zeigen ein äquivalentes Verhalten zum Fall des ^{76}Ge.

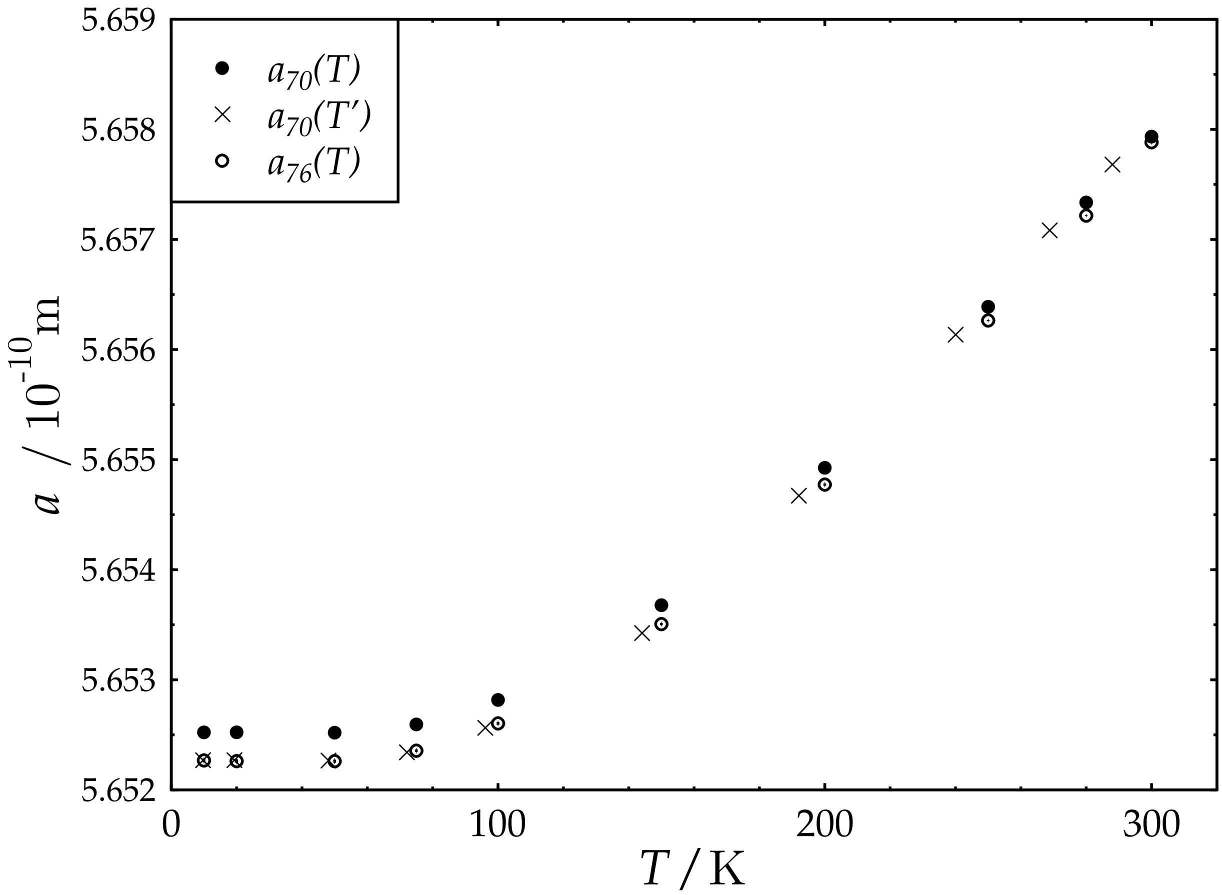

Abbildung 4.16: Die gemessenen Gitterparameter $a_{76}(T)$ und $a_{70}(T)$ von ^{76}Ge und ^{70}Ge und der Gitterparameter $a_{70}(T')$ nach Umskalierung der Temperatur auf Basis der harmonischen Näherung nach Glg. 4.8.

In der Abb. 4.16 ist zu sehen, dass sich die unterschiedliche Entwicklung der Gitterparameter von ^{70}Ge und ^{76}Ge mit einer einfachen Umskalierung der Temperatur auf Basis der harmonischen Näherung, wie im Falle des Silizium gesehen, nicht beschreiben lässt. Die Umskalierung der Temperaturskala des ^{70}Ge nach

---

machen, erscheint machbar, was die angegebene Empfindlichkeit nachvollziehbar macht. Die Winkeljustage, also das Parallelisieren der Reflexe des Referenzkristalls und des zu untersuchenden Kristalls, ist der Methode nach ebenfalls unkritisch. Als systematischer Fehler blieben mögliche Temperturunterschiede des Ge-Normals und der Probe bzw. Temperaturschwankungen innerhalb des Kryostaten, die nicht quantitativ diskutiert wurden. Bei einem Ausdehnungskoeffizienten von ca. $1{,}2\times10^{-6}$ bei 77 K müssten sich die Temperaturen der Kristalle aber um etwa 12 K unterscheiden, um die Differenz von fast 15×10^{-6} zu den Ergebnissen der Rückstreuung zu erklären, was sicher ausgeschlossen werden kann. Die Ursache der Diskrepanz der Ergebnisse muss also ein anderer unbekannter systematischer Fehler sein.

$$T^{'} = T\sqrt{\frac{M_{76}}{M_{70}}} \tag{4.8}$$

führt zu einem Verlauf von $a_{70}(T^{'})$ der erheblich von $a_{76}(T)$ abweicht und bereits ab 100 K zu grösseren Gitterparametern führt. Somit unterscheiden sich die Entwicklungen der Gitterparameter in den beiden Isotopen weniger stark als durch ein einfaches harmonisches Skalierungsgesetz der Phononfrequenzen vorhergesagt.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Als Resümee dieser Arbeit ist an erster Stelle die erfolgreiche Anwendung der Bragg-Rückstreuung von hochmonochromatisierter Synchrotronstrahlung zur Untersuchung des Effektes der Isotopenmasse auf den Gitterparameter in Silizium und Germanium zu nennen. Es wurde gezeigt, dass mit dieser Methode die temperaturabhängige Differenz der Gitterparameter hochgenau und direkt bestimmbar ist.

Die erreichte Genauigkeit von $0,2 \times 10^{-6}$ in der Bestimmung der relativen Differenz der Gitterparameter zusammen mit der hochstabilen Temperaturregelung ermöglichte im Falle des Siliziums ($^{\mathrm{nat}}$Si und ^{30}Si) die erstmalige Beobachtung der Anomalie in der Temperaturabhängigkeit des Effektes: die Differenz der Gitterparameter nimmt zunächst mit der Temperatur leicht zu und erreicht ein Maximum von $|\Delta a/a| = 56,8(5)$ ppm bei T= 75(10) K, bevor die Gitterparameter aufgrund der geringer werdenden Unterschiede im Schwingungsverhalten der Kristalle bei hohen Temperaturen konvergieren.

Demgegenüber konnte ein anomales Verhalten der Gitterparameterdifferenz im Germanium für keinen der untersuchten verschieden isotopisch angereicherten Ge-Kristalle einwandfrei nachgewiesen werden. Aus den Messdaten lässt die Lage des Maximums des Betrages der relativen Gitterparameterdifferenz der Kristalle auf den Temperaturbereich unter 75 K, begrenzen, was im Einklang mit der vermuteten Lage am Minimum des thermischen Expansionskoeffizienten von natürlichem Germanium bei 28 K steht.

Der anomale Effekt wird im Rahmen dieser Arbeit qualitativ erklärt, indem der Einfluss negativer Grüneisenparameter auf die thermische Expansion in Silizium und Germanium gekoppelt mit dem unterschiedlichen Verlauf der Besetzung äquivalenter Phononen bei verschiedener mittlerer Masse der Kristalle zugrunde gelegt werden. Auch die Lage des betragmässigen Maximums der Differenz nahe der Temperatur des minimalen Ausdehnungskoeffizienten der Kristalle wird im Rahmen der Betrachtungen erklärt.

Die unterschiedliche Entwicklung der Gitterparameter von Kristallen verschiedener isotopischer Zusammensetzung folgt unter Einführung der mittleren Isotopenmasse im Falle des Siliziums einem einfachen harmonischen Temperatur-Skalierungsgesetz. Dieses ist für

Germanium nicht anwendbar. Offenbar ist die Voraussetzung, die Annahme der harmonischen Proportionalität der Phononfrequenzen zum Inversen der Massenwurzel, im Silizium gültig, während eine solche Beziehung für das Germanium eine unzureichende Näherung darstellt.

Der Vergleich der Messergebnisse mit theoretischen Vorhersagen verschiedener Autoren erbrachte im Falle des Siliziums eindeutige Ergebnisse. Von drei verschiedenen Ansätzen zeigen die zwei mit Modellpotentialen operierenden eine deutlich ausserhalb der experimentellen Fehler liegende Abweichung von den Messergebnissen und müssen als unzureichend verworfen werden. Parameterfreie Kalkulationen im Rahmen der Dichtefunktionalstörungstheorie mit quasiharmonischer Näherung zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Differenzen der Gitterparameter von natürlichen Siliziumkristallen und ^{30}Si-Kristallen. Im Falle des Germaniums ist eine gute Übereinstimmung nur bei der Temperatur von 300 K festzustellen.

Auf der Basis der gezeigten Anwendbarkeit der Dichtefunktionalstörungstheorie wurde die benötigte Reinheit eines ^{28}Si-Referenzkristalls zur Bestimmung der Avogadrokonstanten im Zuge der Neudefinition der Masseneinheit auf 99,9953% bestimmt.

Die Gültigkeit der im Rahmen der *virtual crystal approximation* angenommenen Proportionalität zwischen der Differenz der Gitterparameter und der Massendifferenz konnte für Germanium im Vergleich der Differenz von ^{74}Ge und ^{76}Ge zu ^{70}Ge im Rahmen der Fehlergrenzen bestätigt werden.

Beim Blick auf zukünftige Anwendungen der Bragg-Rückstreuung von Synchrotronstrahlung öffnet sich ein weites Feld. Denkbar sind im Besonderen die Entwicklung von hochauflösenden Monochromatoren, die hochgenaue Bestimmung von Gitterparametern und Ausdehnungskoeffizienten und der Aufbau von Röntgeninterferometern, deren Realisierung in Rückstreugeometrie kürzlich erstmals demonstriert wurde (Shvyd'ko et al., 2002b).

Auch speziell im Hinblick auf den Effekt der Isotopenmasse auf den Gitterparameter sind die Anwendungen vielfältig. Sowohl verschiedene elementare Kristalle als auch Mischkristalle wie die III-V Verbundhalbleiter GaAs etc. sind interessante Kandidaten. Hochgenaue Messdaten sollten auch hier für Fortschritte im Verständnis solcher Systeme liefern.

Ein Herausforderung ist die weitere Erhöhung der Genauigkeit der Methode. Dieses ist wie in der Arbeit erläutert nur mittels hochindizierter Reflexe bei höheren Energien möglich. Dabei treten dann vermehrt technische Probleme auf: um hohe Reflektivitäten bei geringen relativen energetischen Bandbreiten zu erreichen, müssen dickere Kristalle eingesetzt werden, da die Extinktionslänge bei höheren Energien grösser ist. Damit muss neben einer hohen Qualität der Kristalle auch eine hohe Temperaturstabilität über ein grösseres Kristallvolumen erreicht werden. Im Besonderen müssen auch Monochromatoren für höhere Photonenergien mit geeigneter höherer Auflösung entwickelt werden. Dieses ist ebenfalls durch aufwändige Anordnungen in Rückstreugeometrie denkbar. Solche Monochromatoren wären auch für Untersuchungen mittels kernresonanter Streuung von Synchrotronstrahlung bei Photonenergien grösser 25 keV, ein z. Zt. noch schwerzugänglicher Energiebereich, von grosser Nützlichkeit. So könnte mit deren Hilfe, neben vielen anderen interessanten dann möglichen Anwendungen der kernresonanten Streuung, auch die Dynamik verschiedener Festkörper mittels inelastischer kernresonanter Streuung untersucht werden.

Mit Messungen höherer Genauigkeit sollte sich auch im Germanium die Anomalie des isotopischen Effektes einwandfrei nachweisen lassen. Zudem liessen sich im Hinblick auf die Neudefintion der Masse die Gitterparameterdifferenzen von hochreinen Kristallen aus natürlichem Silizium, ^{28}Si oder solche mit anderer hochgenau bekannten Isotopenzusammensetzung vermessen.

Anhang

A.1 Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am Silizium

Auf den folgenden Seiten sind alle relevanten, mit Hilfe der Bragg-Rückstreuung gemessenen, Energiespektren des Silizium-Schichtsystems zu sehen. Zunächst werden die Spektren des (12 4 0) Reflexes gezeigt, darauf folgen die Spektren des (7 7 7) Reflexes. Die durchgezogene Linie ist jeweils der Fit mit der Dynamischen Theorie der Bragg-Streuung.

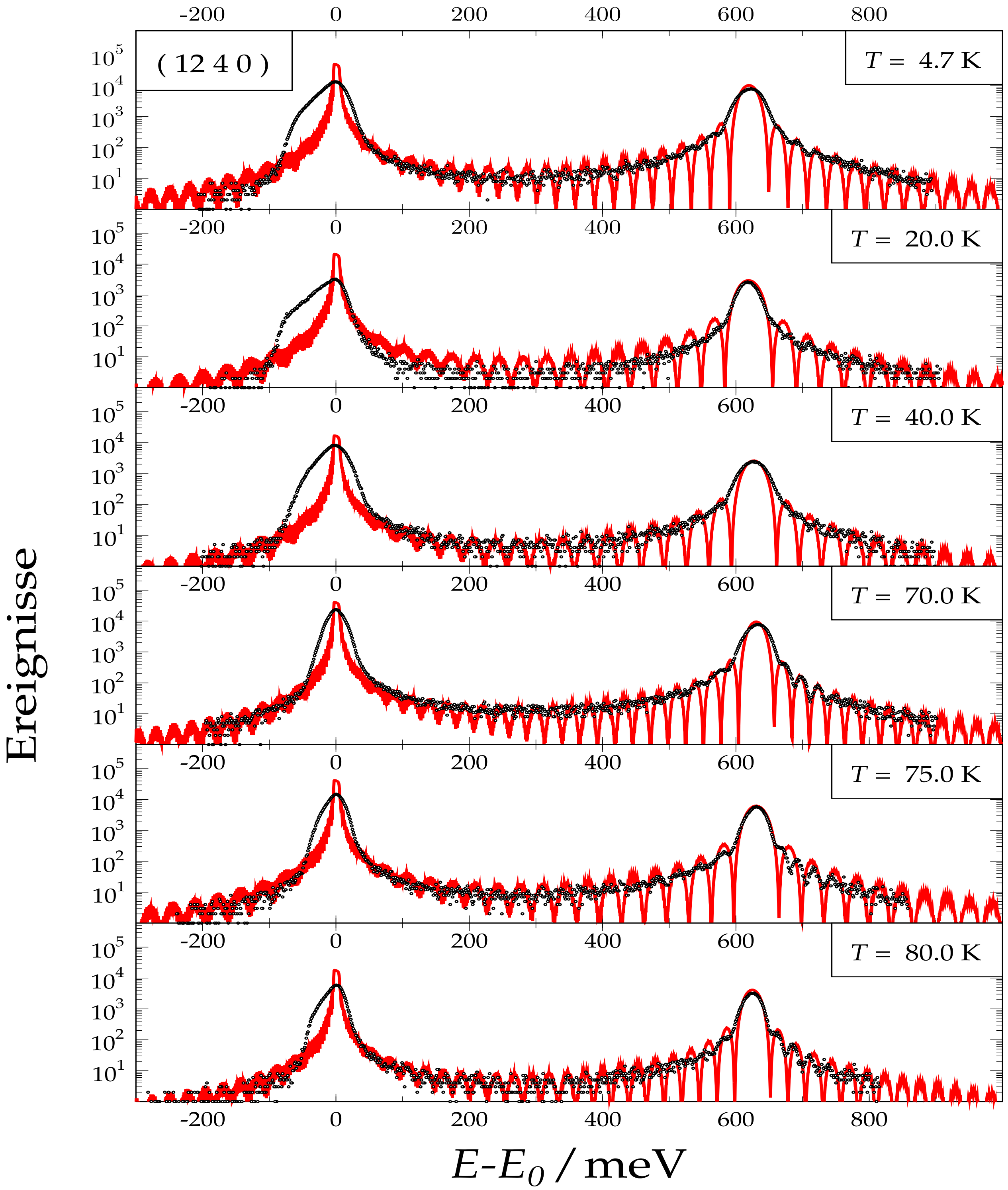

Abbildung A.1: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (12 4 0) Reflex des Silizium-Schichtsystems zwischen 4,7 K und 80 K.

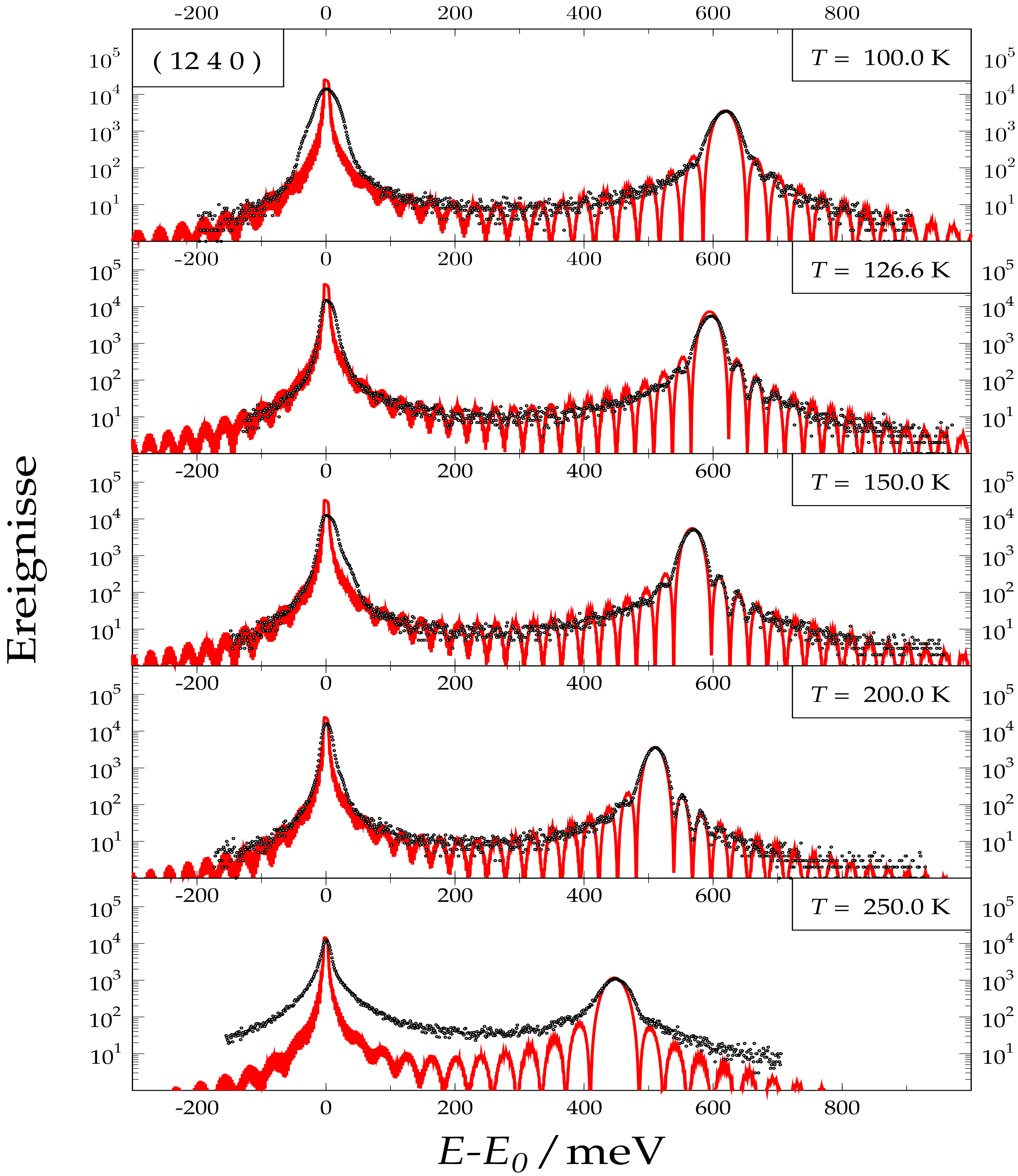

Abbildung A.2: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (12 4 0) Reflex des Silizium-Schichtsystems zwischen 100 K und 250 K.

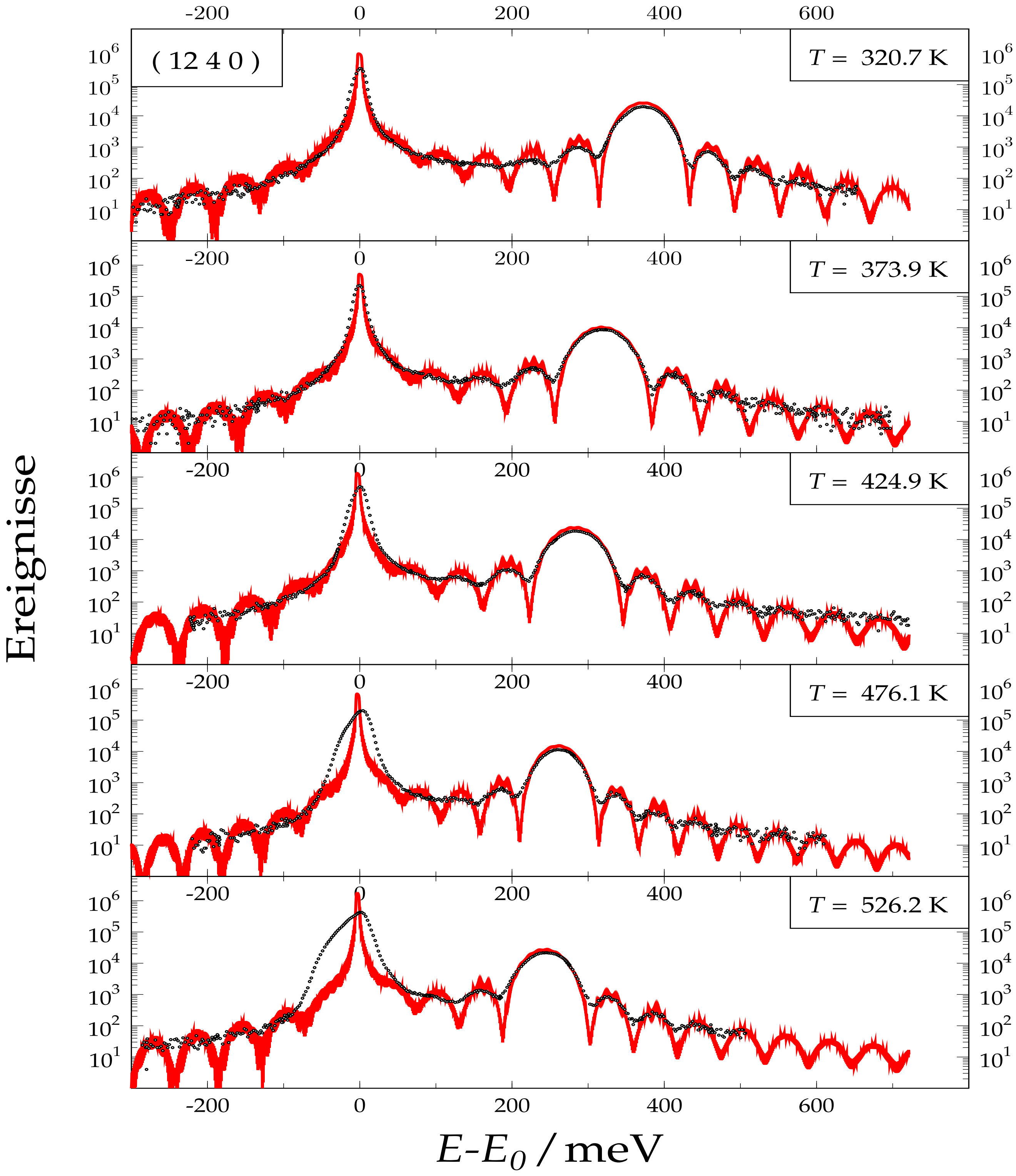

Abbildung A.3: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (12 4 0) Reflex des Silizium-Schichtsystems zwischen 320 K und 526 K.

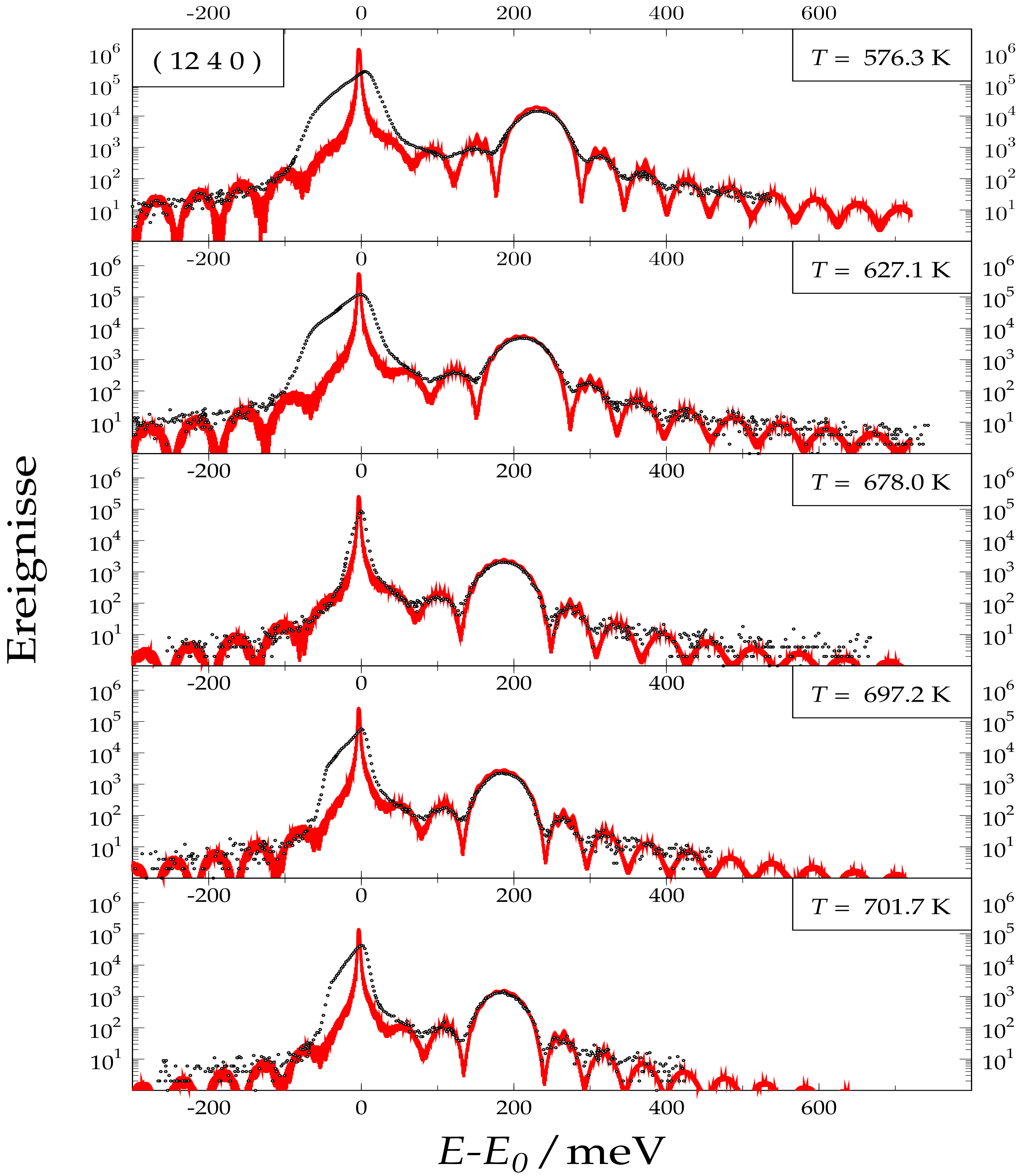

Abbildung A.4: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (12 4 0) Reflex des Silizium-Schichtsystems zwischen 576 K und 701 K.

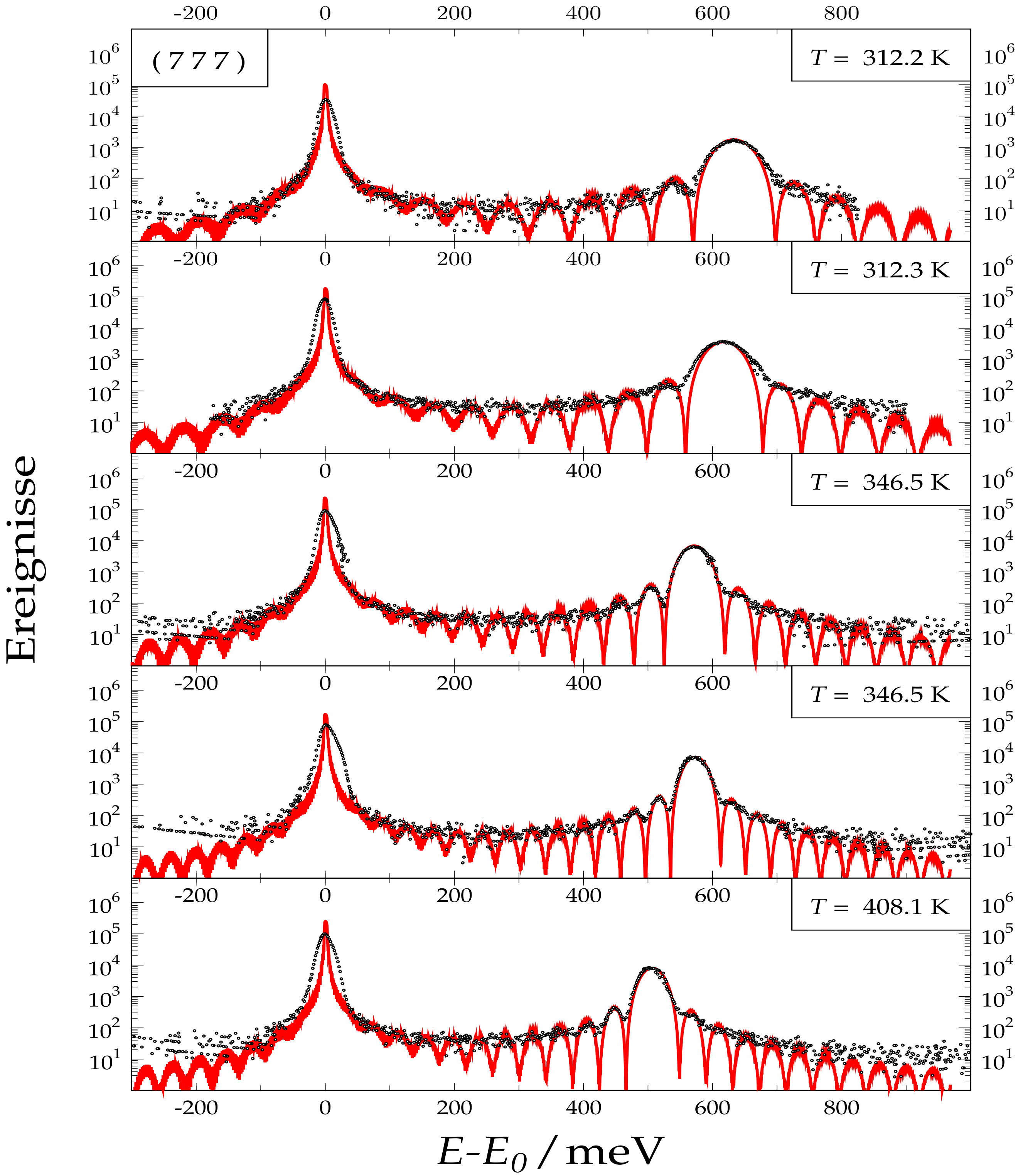

Abbildung A.5: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (7 7 7) Reflex des Silizium-Schichtsystems zwischen 312 K und 408 K.

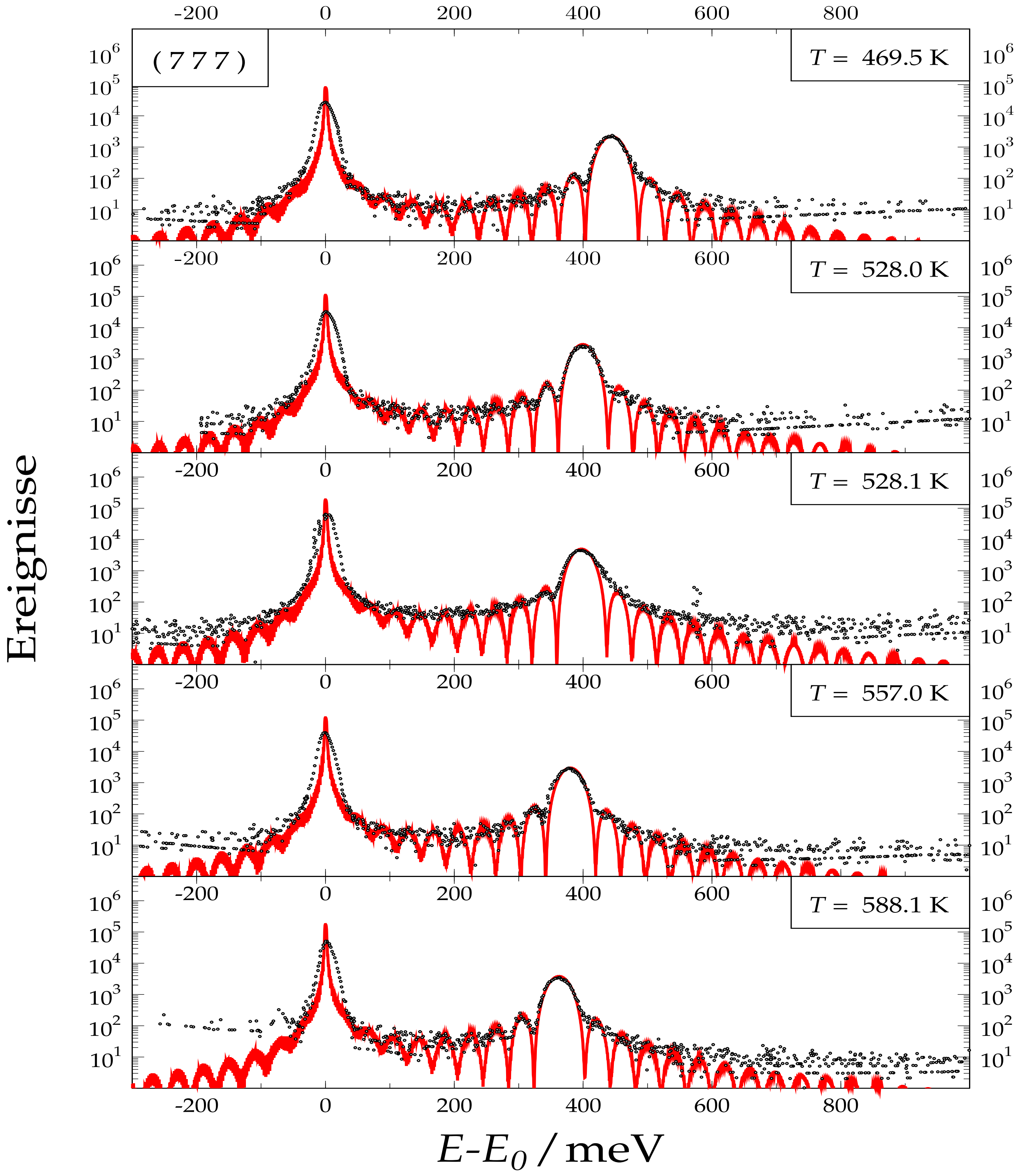

Abbildung A.6: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (7 7 7) Reflex des Silizium-Schichtsystems zwischen 469 K und 588 K.

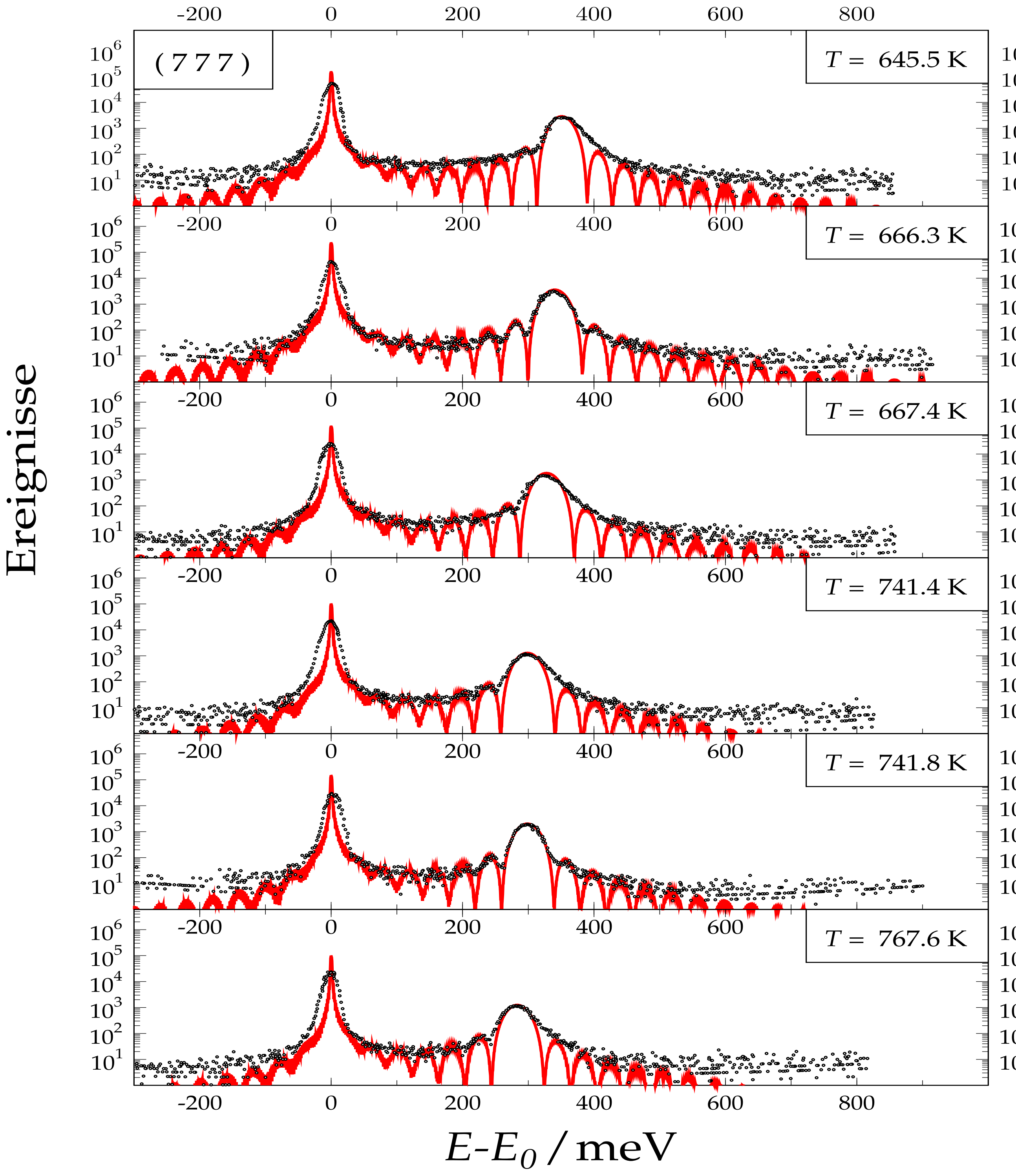

Abbildung A.7: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (7 7 7) Reflex des Silizium-Schichtsystems zwischen 645 K und 768 K.

A.2 Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am Germanium

Auf den folgenden Seiten sind die relevanten gemessenen Energiespektren der Bragg-Rückstreuung der verschiedenen angereicherten Germaniumkristalle zu sehen. Es wurden die äquivalenten Reflexe (5 1 19) und (7 7 17) untersucht.

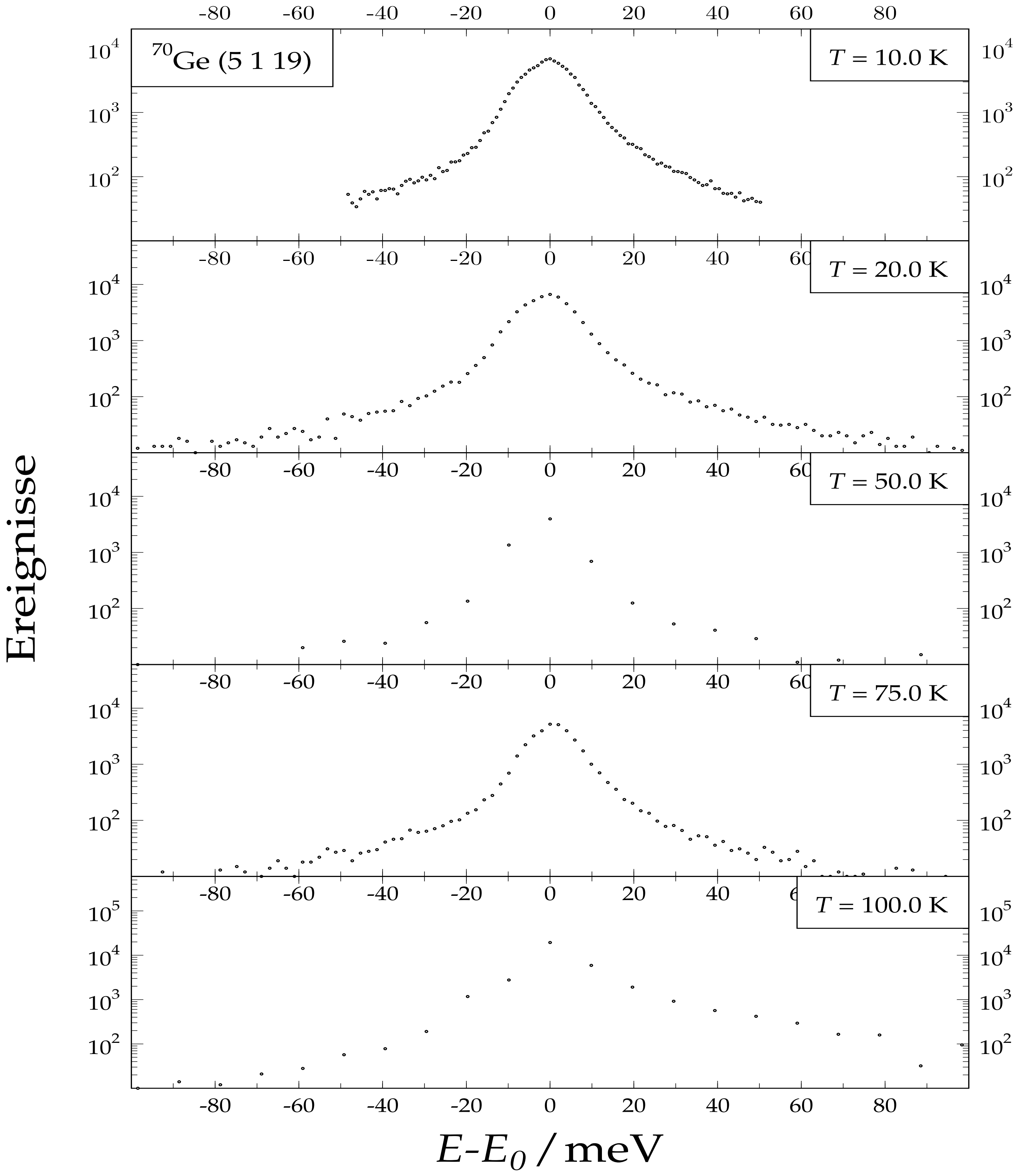

Abbildung A.8: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (5 1 19) Reflex des mit ^{70}Ge angereicherten Germaniumkristalls zwischen 10 K und 100 K.

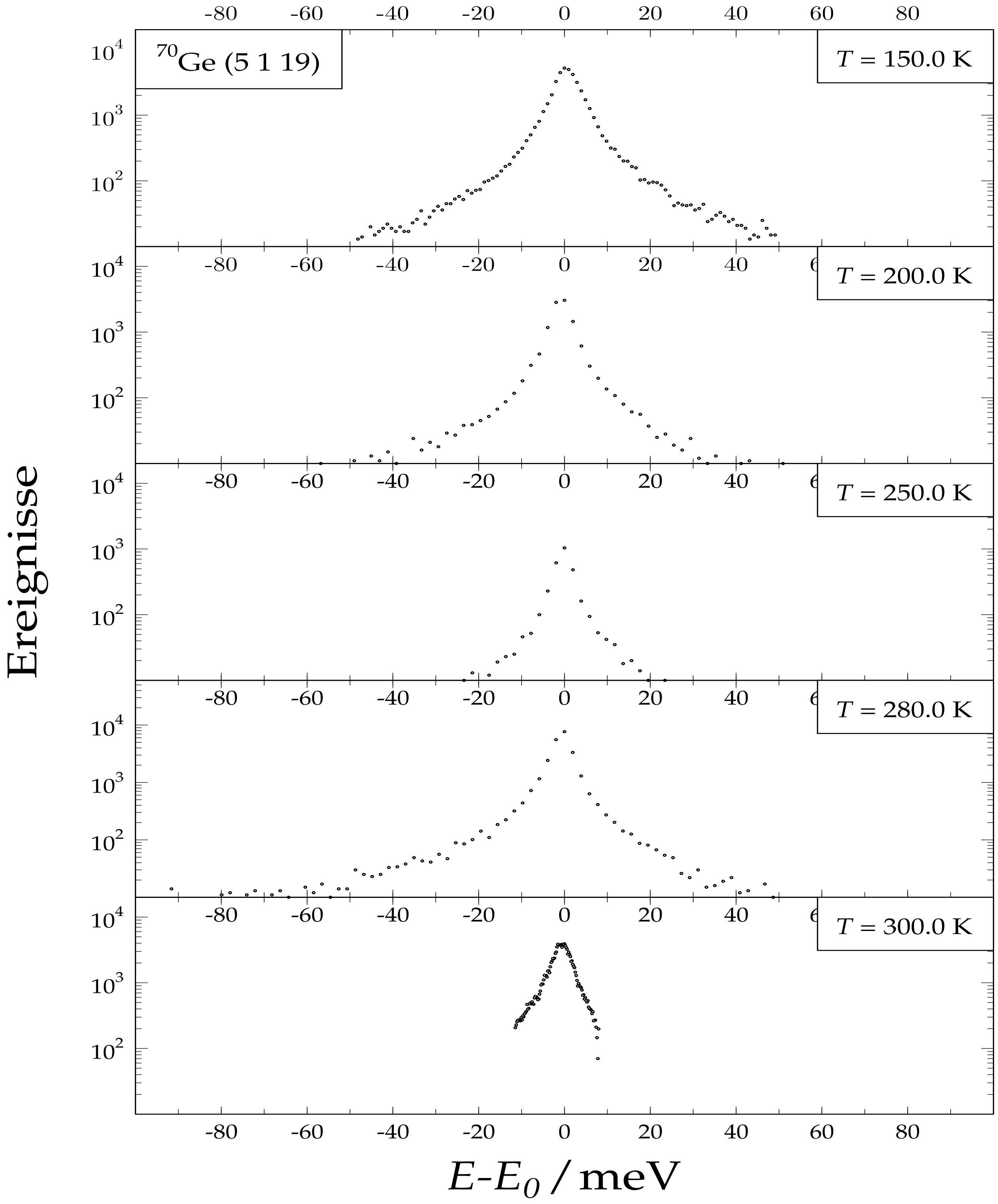

Abbildung A.9: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (5 1 19) Reflex des mit ^{70}Ge angereicherten Germaniumkristalls zwischen 150 K und 300 K.

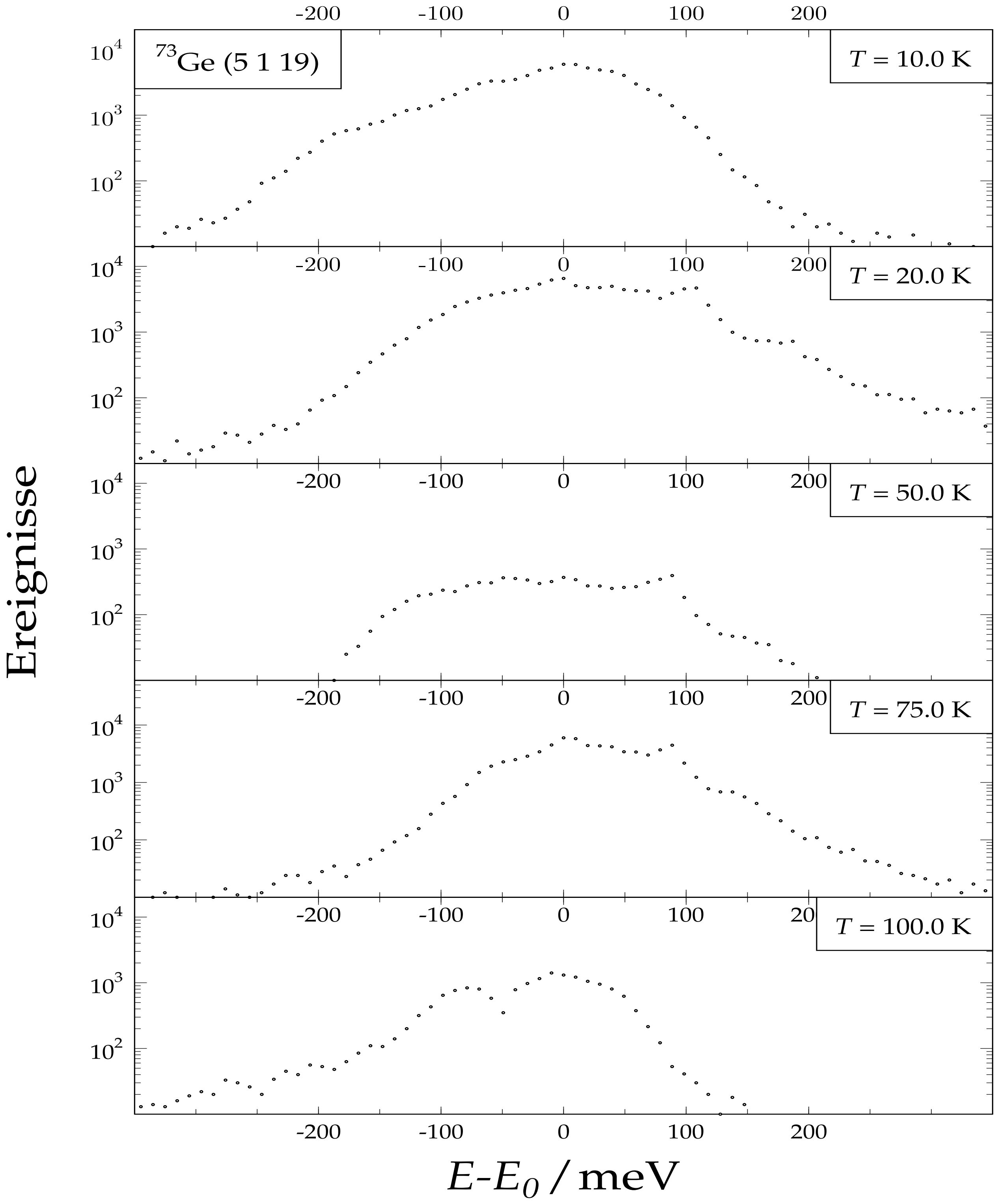

Abbildung A.10: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (5 1 19) Reflex des mit ^{73}Ge angereicherten Germaniumkristalls zwischen 10 K und 100 K.

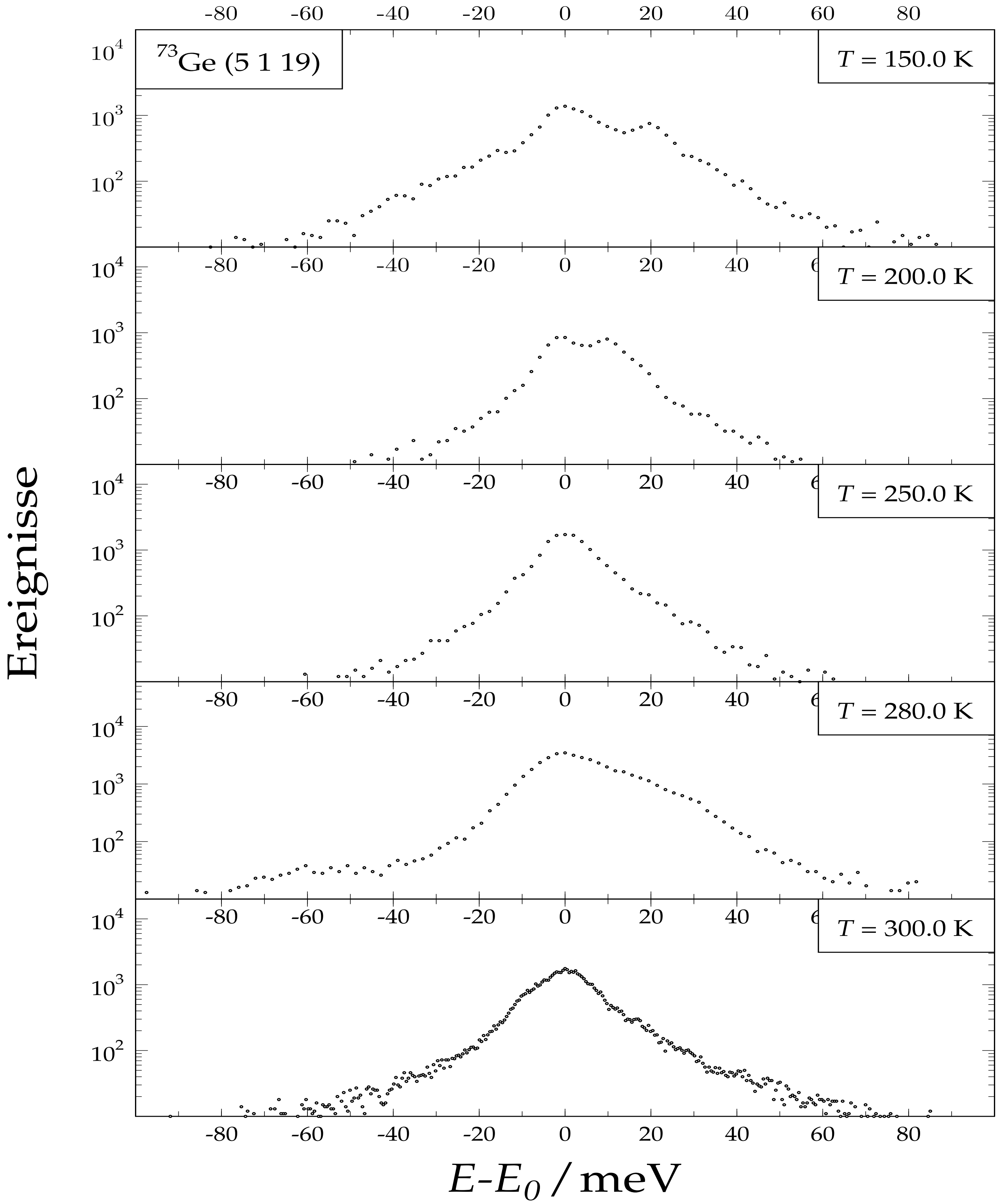

Abbildung A.11: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (5 1 19) Reflex des mit ^{73}Ge angereicherten Germaniumkristalls zwischen 150 K und 300 K.

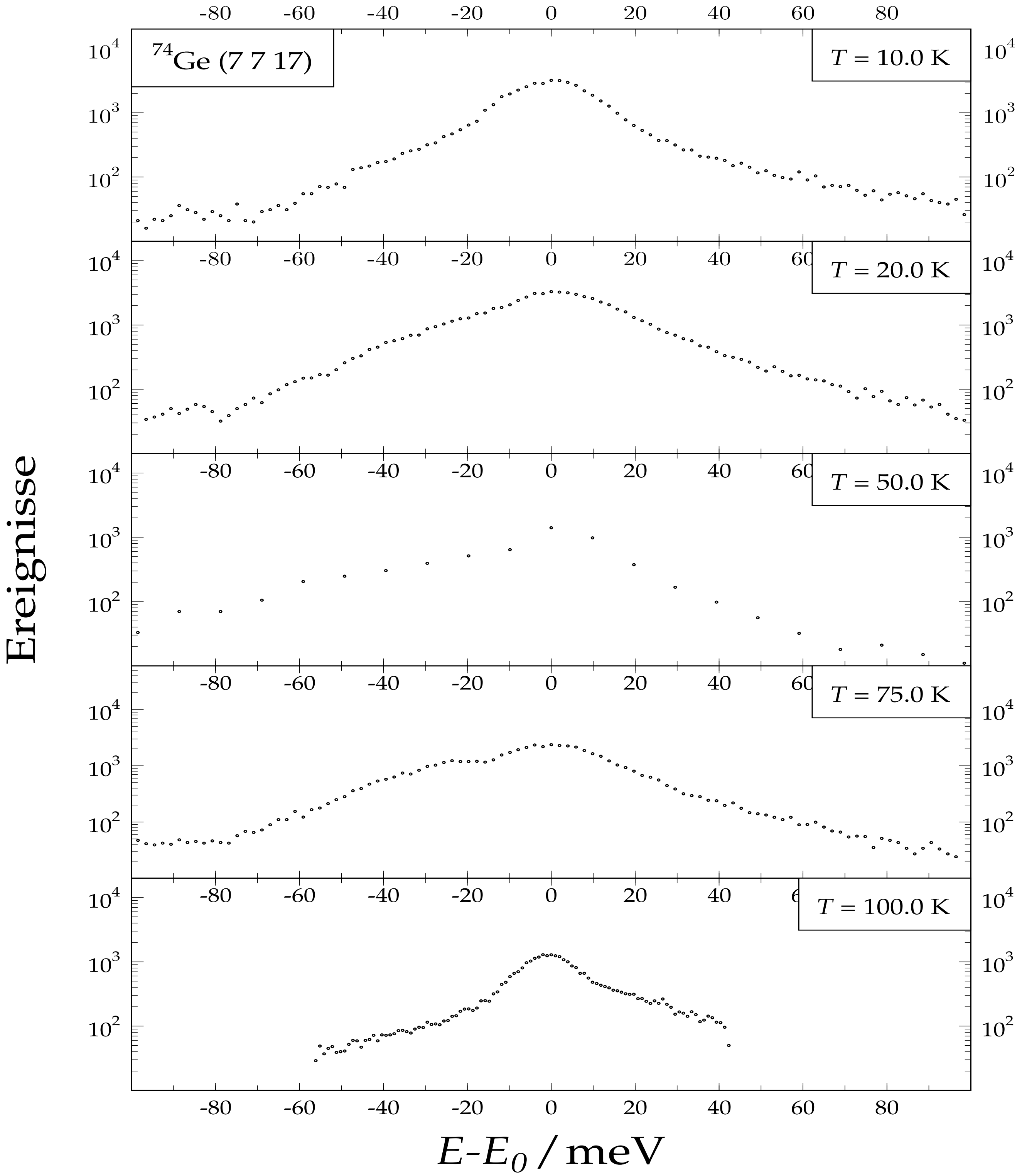

Abbildung A.12: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (7 7 17) Reflex des mit ^{74}Ge angereicherten Germaniumkristalls zwischen 10 K und 100 K.

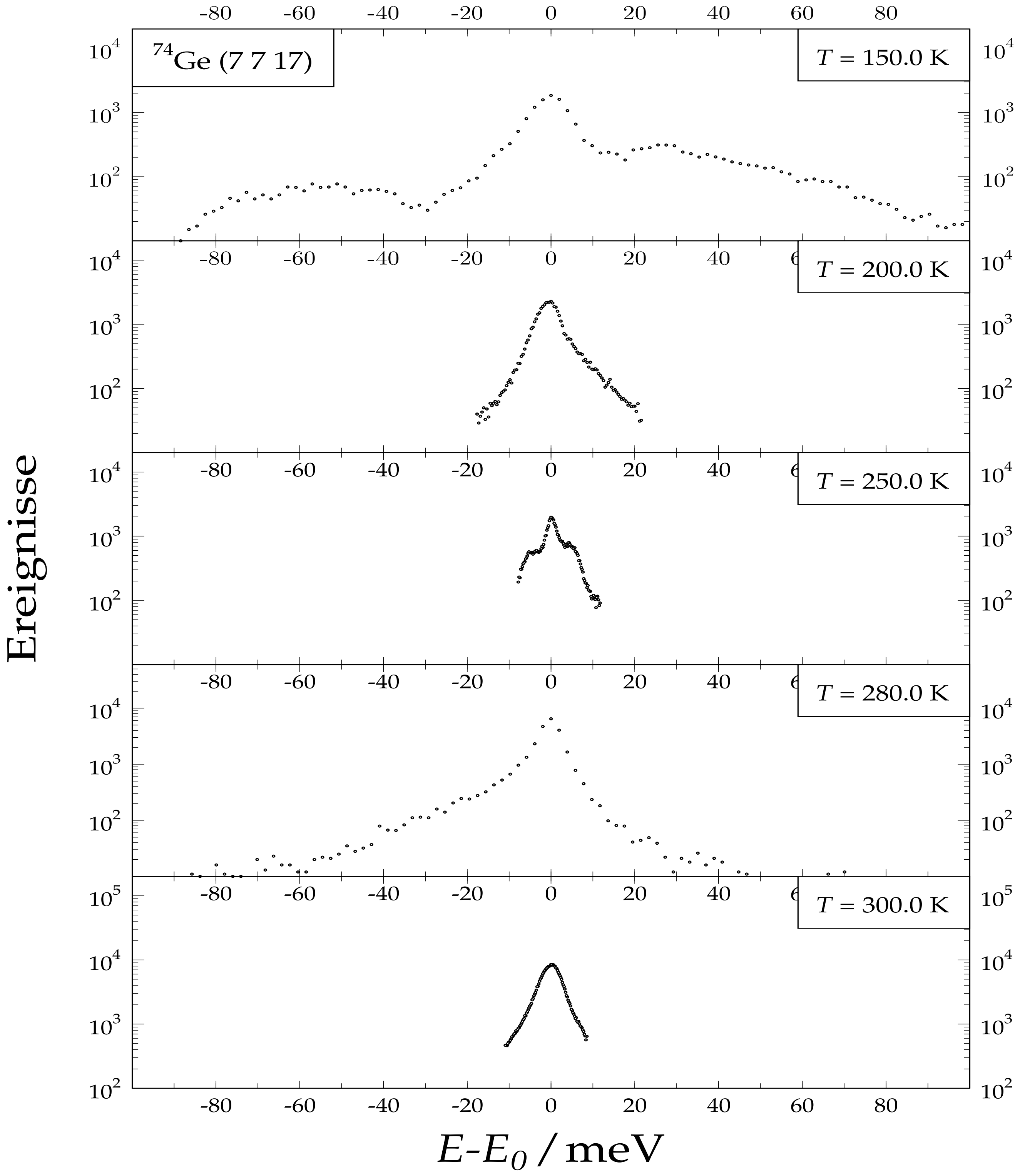

Abbildung A.13: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (7 7 17) Reflex des mit ^{74}Ge angereicherten Germaniumkristalls zwischen 150 K und 300 K.

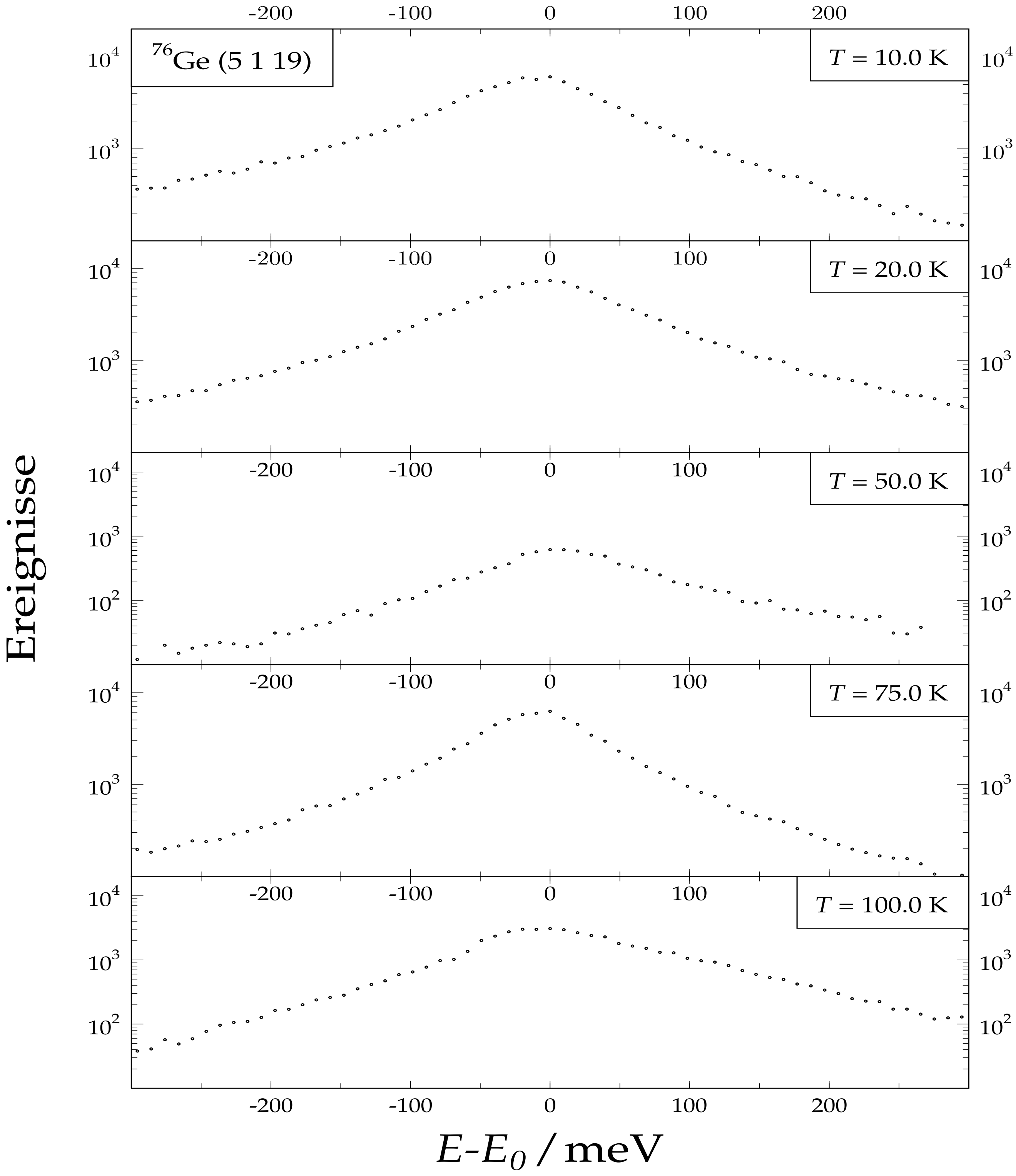

Abbildung A.14: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (5 1 19) Reflex des mit ^{76}Ge angereicherten Germaniumkristalls zwischen 10 K und 100 K.

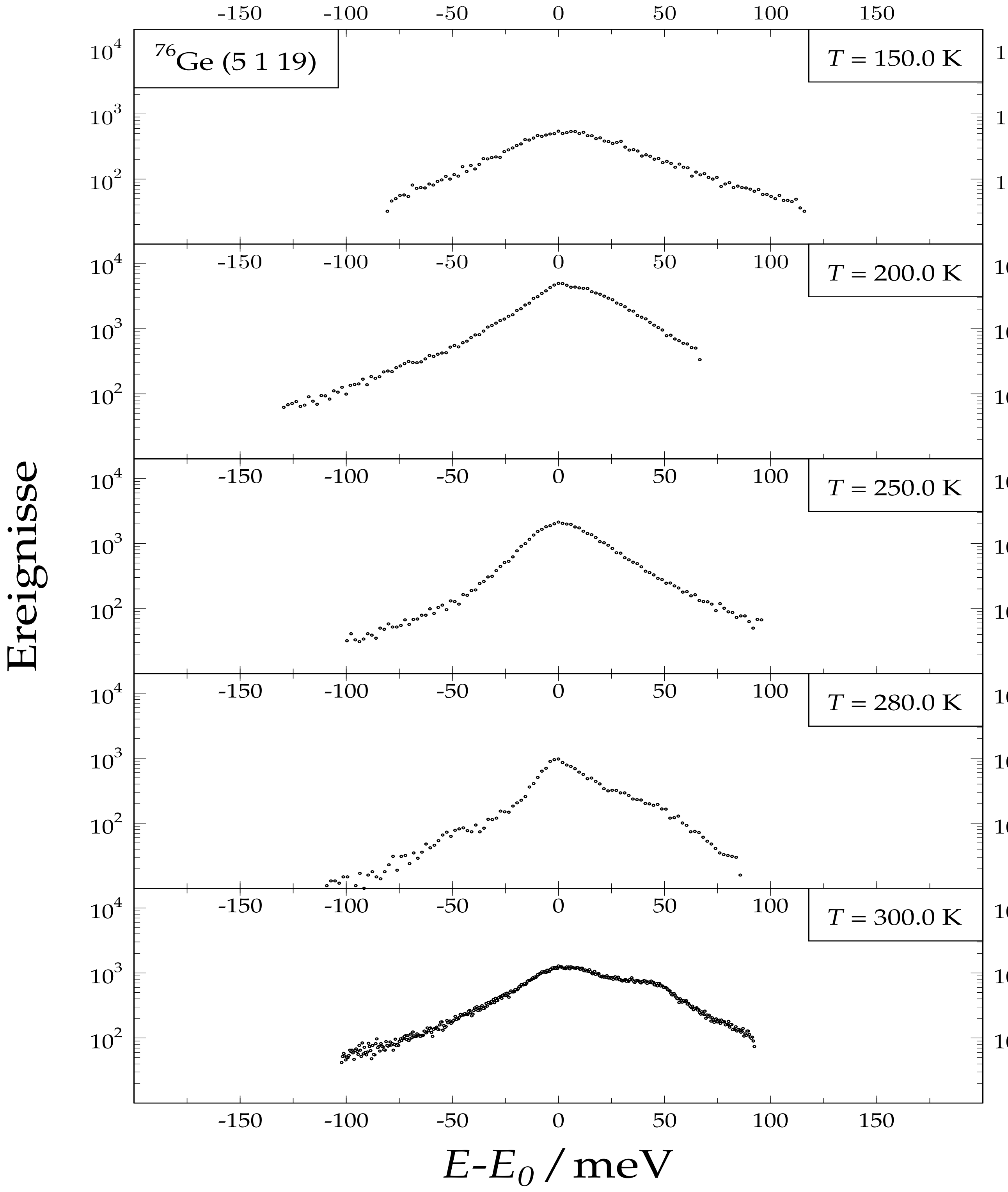

Abbildung A.15: Energiespektren der Bragg-Rückstreuung am (5 1 19) Reflex des mit ^{76}Ge angereicherten Germaniumkristalls zwischen 150 K und 300 K.

Literaturverzeichnis

Afanas'ev, A. M. and Kagan, Y.: 1967, The role of lattice vibrations in dynamical theory of x-rays, *Acta Cryst.* **A24**, 163.

Alp, E. E., Mooney, T. M., Toellner, T. and Sturhahn, W.: 1994, Nuclear resonant scattering beamline at the Advanced Photon Source, *Hyperfine Interactions* **90**, 323.

Asen-Palmer, M., Bartkowski, K., Gmelin, E., Cardona, M., Zhernov, A. P., Inyushkin, A. V., Taldenkov, A., Ozhogin, V. I., Itoh, K. and Haller, E. E.: 1997, Thermal conductivity of germanium crystals with different isotopic composition, *Phys. Rev. B* **56**, 9431.

Baron, A. Q. R.: 2000, Detectors for nuclear resonant scattering experiments, *Hyp. Interact.* **125**, 29.

Baron, A. Q. R. and Ruby, S. L.: 1994, Time resolved detection of x-rays using large area avalanche photodiodes, *Nucl. Instr. and Meth.* **A343**, 517.

Batterman, B. W. and Cole, H.: 1964, Dynamical diffraction of X rays by perfect crystals, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 681–717.

Becker, P. and Gläser, M.: 2001, Kilogramm und Mol, *Physik in unserer Zeit* **Nr. 6**, 254.

Biernacki, S. and Clerjaud, B.: 2001, Force constant change upon isotopic substitution of hydrogen for deuterium, *Phys. Rev. B* **63**, 075201–1.

Biernacki, S. and Scheffler, M.: 1989, Negative Thermal Expansion of Diamond and Zinc-Blende Semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 290.

Biernacki, S. and Scheffler, M.: 1994, The influence of the isotopic composition on the thermal expansion of crystalline Si, *J. Phys. : Condens. Matter* **6**, 4879–4884.

Buda, F., Car, R. and Parinello, M.: 1990, Thermal expansion of c-Si via ab initio molecular dynamics, *Phys. Rev. B* **41 no. 3**, 1680.

Buschert, R. C., Merlini, A. E., Pace, S., Rodriguez, S. and Grimsditch, M. H.: 1988, Effect of isotop concentration on the lattice parameter of germanium perfect crystals, *Phys. Rev. B* **38**, 5219–5221.

Buschert, R. C., Pace, S., Inzaghi, D. and Merlini, A. E.: 1979, A High-Sensitivity Double-Beam Triple-Crystal X-ray Spectrometer for Lattice Parameter and Topographic Measurements, *J. Appl. Cryst.* **12**, 207.

Capinski, W. S., Maris, H. J., Bauser, E., Silier, I., Asen-Palmer, M., Ruf, T., Cardona, M. and Gmelin, E.: 1997, Thermal conductivity of isotopically enriched Si, *Appl. Phys. Lett.* **71**(2), 2109.

Caticha, A. and Caticha-Ellis, S.: 1982, Dynamical theory of x-ray diffraction at Bragg angles near $\pi/2$, *Phys. Rev. B* **25 no. 2**(2), 971.

Deutsch, M. and Hart, M.: 1988, High-energy x-ray anomalous dispersion correction for silicon, *Phys. Rev. B* **37**, 2701.

Dolling, G. and Cowley, R. A.: 1966, The thermodynamic and optical properties of germanium, silicon, diamond and gallium arsenide, *Proc. Phys. Soc.* **88**, 463.

Feynman, R. P.: 1939, Forces in Molecules, *Phys. Rev.* **56**, 340.

Fuchs, H. D., Grein, C. H., Devlen, R. I., Kuhl, J. and Cardona, M.: 1991a, Anharmonic decay time, isotopic scattering time, and inhomogenous line broadening of optical phonons in ^{70}Ge, ^{76}Ge and natural Ge crystals, *Phys. Rev. B* **44**, 8633.

Fuchs, H. D., Grein, C. H., Thomson, C., Cardona, M., Hansen, W. L., Haller, E. E. and Itoh, K.: 1991b, Comparison of the phonon spectra of ^{70}Ge and natural Ge crystals: effects of isotopic disorder, *Phys. Rev. B* **43**, 4835.

Garro, N., Cantarero, A., Cardona, M., Göbel, A., Ruf, T. and Eberl, K.: 1996, Dependence of the lattice parameters and the energy gap of zinc-blende-type semiconductors on isotopic mass, *Phys. Rev. B* **54**(7), 4732.

Geballe, T. H. and Hull, G. W.: 1958, Isotopic and Other Types of Thermal Resistance in Germanium, *Phys. Rev.* **110**, 773.

Gerdau, E., Rüffer, R., Winkler, H., Tolksdorf, W., Klages, C. P. and Hannon, J. P.: 1985, Nuclear Bragg Diffraction of Synchrotron Radiation in Yttrium Iron Garnet, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 835.

Giannozzi, P., Gironcoli, S., Pavone, P. and Baroni, S.: 1991, Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Phys. Rev. B* **43**, 7231.

Göbel, A., Ruf, T., Zhang, M., Lauck, R. and Cardona, M.: 1999, Phonons and fundamental gap in ZnSe: Effects of the isotopic composition, *Phys. Rev. B* **59**, 2749.

Haken, H.: 1973, *Quantenfeldtheorie des Festkörpers*, B. G. Teubner, Stuttgart.

Hall, J. J.: 1967, Electronic Effects in the Elastic Constants of n-type Silicon, *Phys. Rev.* **161, no. 3**, 756.

Hansen, W. L. and Hall, J. J.: 1983, High-purity germanium crystal growing, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **16**, 1.

Hass, K. C., Tamor, M. A., Anthony, T. R. and Banholzer, W. F.: 1991, Effects of isotopic disorder on the phonon spectrum of diamond, *Phys. Rev. B* **44**, 12046.

Hass, K. C., Tamor, M. A., Anthony, T. R. and Banholzer, W. F.: 1992, Lattice dynamics and Raman spectra of isotopically mixed diamond, *Phys. Rev. B* **45**, 7171.

Hellmann, H.: 1937, *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Leipzig.

Herrero, C. P.: 1999, Dependence of the silicon lattice constant on isotopic mass, *Solid State Comm.* **110**, 243–246.

Herrero, C. P.: 2001, Isotope effects in structural and thermodynamic properties of solid neon, *Phys. Rev. B* **65**, 014112–1.

Hohenberg, P. and Kohn, W.: 1964, Inhomogenous electron gas, *Phys. Rev.* **136**, B864.

Hornstra, J. and Bartels, W. J.: 1978, Determination of the lattice constant of epitaxial layers of III-V compounds, *J. Crystal Growth* **44**, 513–517.

Hu, M. Y., Sinn, H., Alatas, A., Sturhahn, W., Alp, E. E., Wille, H.-C., Shvyd'ko, Y. V., Sutter, J. P., Bandaru, J., Haller, E. E., Ozhogin, V. I., Rodriguez, S., Collela, R., Kartheuser, E. and Villeret, M. A.: 2003, Effect of isotopic composition on the lattice parameter of germanium measured by x-ray backscattering, *Phys. Rev. B* **67**, EID113306.

Ibach, H.: 1969, X-ray resonance exchange scattering in UAs, *Phys. Stat. Sol.* **31**, 625.

Ibach, H. and Lüth, H.: 1990, *Festkörperphysik*, Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg.

Ishikawa, T., Yoda, Y., Izumi, K., Suzuki, C. K., Zhang, X. W., Ando, M. and Kikuta, S.: 1992, Construction of a precision diffractometer for nuclear Bragg scattering at the Photon Factory, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 1015–1018.

IUPAC: 1998, Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances report for the International Union of Pure and Applied Chemistry, *in Isotopic Composition of the Elements 1989*, Vol. 70, p. 217.

Jackson, J. D.: 1975, *Classical electrodynamics*, 2 edn, John Wiley and Sons, New York.

Kagaya, H. M. and Soma, T.: 1993, Compression effect on specific heat and thermal expansion of Si and Ge, *Sol. State Com.* **85**, 617.

Karaiskaj, D., Thewalt, M. L. W., Ruf, T., Cardona, M. and Konuma, M.: 2002, Intrinsic Acceptor Ground State Splitting in Silicon: An Isotopic Effect, *Phys. Rev. Lett.* **89**(1), 016401–1.

Karaiskaj, D., Thewalt, M. L. W., Ruf, T., Cardona, M., Pohl, H. J., Deviatych, G. G., Sennikov, P. G. and Riemann, H.: 2001, Photoluminescence of Isotopically Purified Silicon: How Sharp are Bound Exciton Transitions?, *Phys. Rev. Lett.* **86**(26), 6010.

Kazimirov, A., Zegenhagen, J. and Cardona, M.: 1998, Isotopic mass and Lattice Constant: X-ray Standing Wave Measurements, *Science* **282**, 930.

Keating, P. N.: 1966, Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure, *Phys. Rev.* **145 no. 2**, 637.

Kishimoto, S.: 1991, An Avalanche Photodiode Detector for X-Ray Timing Measurements, *Nucl. Instr. and Meth.* **309**, 603–605.

Kishimoto, S.: 1992, High Time Resolution X-Ray Measurements with an Avalanche Photodiode Detector, *Rev. Sci. Instrum.* **63**(1), 824.

Kissel, L. and Pratt, R.: 1990, Corrections to tabulated anomalous scattering factors, *Acta Cryst.* **A46**, 170–175.

Kissel, L., Zhou, B., Roy, S., Gubta, S. K. S. and Pratt, R. H.: 1995, Validity of form-factor, modified-form-factor and anomalous-scattering-factor approximations in inelasic scattering calculations, *Acta Cryst.* **A51**, 271–288.

Kittel, C.: 1993, *Einführung in die Festkörperphysik*, 10 edn, Oldenbourg, München.

Kohn, V. G., Shvyd'ko, Y. V. and Gerdau, E.: 2000, On the Theory of an X-Ray Fabry-Perot Interferometer, *Phys. Stat. Sol. b* **221**, 597.

Kohn, W. and Sham, L. J.: 1965, Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* **140**, A1133.

Kudeyarov, Y. A., Novikova, S. I. and Shustov, A. V.: 1983, Anomalous thermal properties of crystalline silicon, *Sov. Phys. Solid State* **25**, 1462.

Lastras-Martinez, L. F., Ruf, T., Konuma, M. and Cardona, M.: 2000, Isotopic effects on the dielectric response of Si around the E_1 gap, *Phys. Rev. B* **61**, 12946.

Leupold, O., Gerdau, E., Giesenberg, D., Metge, J., Quast, K., Rüter, H. D., Schwendy, S., Grünsteudel, H., Meyer, W., Trautwein, A. X. and Winkler, H.: 1994, Nuclear Resonant Diffraction at BW 4 - Experimental Setup and Status of Performance, *HASYLAB Jahresbericht* pp. 975–976.

London, H.: 1958, The Difference in the Molecular Volume of Isotopes, *Z. physik. Chem. Neue Folge* **16**, 302–309.

Lucht, L.: 2002, Private Mitteilung.

Lucht, M.: 1998, Eine hochstabile Temperaturregelung, Diplomarbeit, Universität Hamburg.

Lyon, K., Salinger, G. L. and Swenson, C. A.: 1977, Linear thermal expansion measurements on silicon from 6 to 340K, *J. of Appl. Phys.* **48**, 865.

Madelung, O.: 1972a, *Festkörpertheorie I*, Springer-Verlag, Berlin und New York.

Madelung, O.: 1972b, *Festkörpertheorie II*, Springer-Verlag, Berlin und New York.

Martin, R. M.: 1968, Lattice Vibrations in Silicon: Microscopic Dielectric Model, *Phys. Rev. Lett.* **21, no. 8**, 536.

Martin, R. M.: 1969, Dielectric Screening Model for Lattice Vibrations of Diamond-Structure Crystals, *Phys. Rev.* **186, no. 3**, 871.

McSkimin, H. J. and Andreatch, P.: 1953, Measurements of Elastic Constants at Low Temperatures by Means of Ultrasonic Waves Data for Silicon and Germanium Single Crystals, and Fused Silicia, *J. Appl. Phys.* **24**, 988.

McSkimin, H. J. and P. Andreatch, J.: 1964, Elastic Moduli of Silicon vs Hydrostatic Pressure at 25. 0°C and -195. 8°C, *J. Appl. Phys.* **35**, 2161.

Mills, T., Cvitas, T., Homann, K., Kallay, N. and Kuchitsu, K.: 1988, *in Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford.

Mooney, T. M., Toellner, T., Sturhahn, W., Alp, E. E. and Shastri, S. D.: 1994, High-resolution, large-angle-acceptance monochromator for hard x rays, *Nucl. Instr. and Meth.* **A347**, 348.

Noya, J. C., Herrero, C. P. and Ramirez, R.: 1996, Thermodynamic properties of c-Si derived by quantum path-integral Monte Carlo simulation, *Phys. Rev. B* **53**, 9869.

Noya, J. C., Herrero, C. P. and Ramirez, R.: 1997, Isotope dependence of the lattice parameter of germanium from path-integral Monte Carlo simulations, *Phys. Rev. B* **56, no. 1**, 237.

Pavone, P.: 2001, Old and new aspects in lattice-dynamics theory, *J. Phys. Cond. Matter* **13**, 7593.

Pavone, P.: 2002, *private communication.*

Pavone, P. and Baroni, S.: 1994, Dependence of the crystal lattice constant on isotopic composition: Theory and ab initio calculations for C, Si, and Ge, *Solid State Comm.* **90,No. 5**, 295.

Phillips, J. C.: 1968a, Covalent Bond in Crystals. Elements of a Structural Theory, *Phys. Rev.* **166**, 832.

Phillips, J. C.: 1968b, Covalent Bond in Crystals. ii. Partially Ionic Binding, *Phys. Rev.* **168**, 905.

Phillips, J. C.: 1968c, Covalent Bond in Crystals. iv. Lattice Deformation Energies, *Phys. Rev.* **168**, 917.

Pollock, E. L.: 1984, Simulation of quantum many-body systems by path-integral methods, *Phys. Rev. B* **30**, 2555.

Ramdas, A. K., Rodriguez, S., Grimsditch, M., Anthony, T. R. and Banholzer, W. F.: 1993, Effect of Isotopic Constitution of Diamond on Its Elastic Constants: ^{13}C Diamond the Hardest Known Material, *Physical Review Letters* **71**, 189.

Rohmfeld, S., Hundhausen, M., Ley, L., Schulze, N. and Pensl, G.: 2001, Isotope-disorder-induced Line Broadening of Phonons in the Raman Spectra of SiC, *Phys. Rev. Lett.* **86, no. 5**, 826.

Seyfried, P., Becker, P., Kozdon, A., Lüdecke, F., Spieweck, F., Stümpel, J., Wagenbreth, H., Windisch, D., Bievre, P. D., Ku, H. H., Leaners, G., Murphy, T. J., Peiser, H. S. and Valkiers, S.: 1992, A Determination of the Avogadro Constant, *Z. Phys. B - Condensed Matter* **87**, 289–298.

Shvyd'ko, Y. V.: 2001, X-Ray Resonators and other Applications of Bragg backscattering, *Habilitationsschrift, Universität Hamburg.*

Shvyd'ko, Y. V. and Gerdau, E.: 1999, Backscattering mirrors for X-rays and Mössbauer radiation, *Hyp. Int.* **123/124**, 741–776.

Shvyd'ko, Y. V., Gerdau, E., Jäschke, J., Leupold, O., Lucht, M. and Rüter, H. D.: 1998, Exact bragg backscattering of x-rays, *Phys. Rev.* **B57**, 4968–4971.

Shvyd'ko, Y. V., Gerdau, E., Lerche, M., Lucht, M., Wille, H.-C., Alp, E. E. and Becker, P.: 2002a, Sapphire x-ray resonator. First experience and results., *Hyperfine Interactions (C)* **5**, 25–28.

Shvyd'ko, Y. V., Lerche, M., Jäschke, J., Lucht, M., Gerdau, E., Gerken, M., Rüter, H. D. and Wille, H.-C.: 2000, γ -Ray Wavelength Standard for Atomic Scales, *Phys. Rev. Lett.* **85**(3), 495–498.

Shvyd'ko, Y. V., Lerche, M., Wille, H.-C., Gerdau, E., Lucht, M., Rüter, H. D., Alp, E. E. and Khachatryan, R.: 2002b, X-ray interferometry with micro-electronvolt resolution, *Phys. Rev. Lett.* **90**(1), EID013904.

Shvyd'ko, Y. V., Lucht, M., Gerdau, E., Lerche, M., Alp, E. E., Sturhahn, W., Sutter, J. P. and Toellner, T. S.: 2002c, Measuring wavelengths and lattice constants with the Mössbauer wavelength standard., *J. of Synchrotron Radiation* **9**, 17.

Smith, T. F. and White, G. K.: 1975, The low-temperature thermal expansion and Grüneisen parameters of some tetrahedrally bonded solids, *J. Phys. C: Sol. State Phys.* **8**, 2031.

Snigirev, A. A., Kohn, V. G., Snigireva, I. I., Souvorov, A., and Lengeler, B.: 1998, Focusing high-energy x-rays by compound refractive lenses, *Aplied Optics* **37**, 653.

Snigirev, A., Kohn, V., Snigireva, I. and Lengeler, B.: 1996, *Nature* **384**, 49.

Sozontov, E., Cao, L. X., Kazimirov, A., Kohn, V., Konuma, M., Cardona, M. and Zegenhagen, J.: 2001, X-ray Standing Wave Analysis of the Effect of Isotopic Composition on the Lattice Constant of Si and Ge, *Phys. Rev. Lett.* **86, No. 23**, 5329–5332.

Stillinger, F. H. and Weber, T. A.: 1985, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon., *Phys. Rev. B* **31**, 5262.

Sutter, J. P.: 2000, Applications of special x-ray diffraction cases in silicon crystals, *PhD Thesis, Purdue University.*

Toellner, T.: 2000, Monochromatization of synchrotron radiation for nuclear resonant scattering experiments, *Hyperfine Interactions* **125**, 3.

Toellner, T., Mooney, T., Shastri, S. and Alp, E. E.: 1992, High energy resolution, high angular acceptance crystal monochromator, *SPIE Proceedings*, Vol. 1740, p. 218.

Wang, D. T., Göbel, A., Zegenhagen, J. and Cardona, M.: 1997, Raman scattering on α-Sn: Dependence on isotopic composition, *Phys. Rev. B* **56**, 13167.

Wanser, K. H. and Wallis, R. F.: 1981, Anomalous thermoelastic effect in silicon, *Sol. State Com.* **39**, 607.

Wei, S., Li, C. and Chou, M. Y.: 1994, *ab initio* calculation of thermodynamic properties of silicon, *Phys. Rev. B* **50**, 14589.

Widulle, F., Serano, J. and Cardona, M.: 2002, Disorder-induced phonon self-energy of semiconductors with binary isotopic composition, *Phys. Rev. B* **65**, EID075206.

Wille, H.-C., Shvyd'ko, Y. V., Gerdau, E., Lerche, M., Lucht, M., Rüter, H. D. and Zegenhagen, J.: 2002, Anomalous Isotopic Effect on the Lattice Parameter of Silicon, *Phys. Rev. Lett.* **89**(28), EID285901.

Xu, C. H., Wang, C. Z., Chan, C. T. and Ho, K. M.: 1991, Theory of the thermal expansion of Si and diamond, *Phys. Rev. B* **43**, 5024.

Zhang, J. M., Ruf, T., Lauck, R. and Cardona, M.: 1998, Isotope effects on exciton energies in CdS, *Phys. Rev. B* **57**(16), 9716.

Zhao, G., Kirtikar, V. and Morris, D. E.: 2001, Isotope effects and possible pairing mechanism in optimally doped cuprate superconductors, *Phys. Rev. B, Rap. Comm.* **63**, EID220506.

Zhernov, A. P.: 1998, Thermal expansion of crystal lattices of germanium with different isotopic compositions, *Phys. of the sol. state* **40**, 1658.

Ziman, J. M.: 1969, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press.

Zimmerman, W. B.: 1972, Lattice-Constant Dependence on Isotopic Composition in the ^{7}Li(H,D) System, *Phys. Rev. B* **5**, 4704.

Zollner, S., Cardona, M. and Gopalan, S.: 1992, Isotope and temperature shifts of direct and indirect band gaps in a diamond-type semiconductor, *Phys. Rev. B* **45**, 3376.

Danksagung

Am Ende eines erfolgreich beschrittenen Weges tut man gut daran, sich derer zu erinnern, die diesen Weg ermöglichten, ihn in verschiedenster Weise geprägt oder begleitend und unterstützend mitbeschritten haben. Ich tue dies in tiefer Dankbarkeit und auch mit grosser Freude über das Erreichte. Ich bin sehr dankbar für das Erlernte, die gemachten Erfahrungen besonders während der verschiedenen Auslandsaufenthalte, die gemachten Bekanntschaften und geschlossenen Freundschaften und so manches gemütliche Beisammensein. So mancher Stolperstein wurde gemeinsam beiseite geräumt und ohne die Hilfe einiger der im Folgenden genannten, wären einige Hürden für mich wahrscheinlich unbezwingbar geblieben.

Diese Arbeit enstand in der Forschungsgruppe Hyperfeinwechselwirkung des Instituts für Experimentalphysik der Universität Hamburg. Mein grosser Dank gilt Herrn Prof. E. Gerdau, dem Leiter der Gruppe, für die überlassenen Freiräume in der Themenwahl und Ausrichtung dieser Arbeit und sein stetes begeistertes Interesse am Fortgang der Arbeit. Sehr dankbar bin ich ihm auch für die stets offene Tür und seine Hilfsbereitschaft bei wissenschaftlichen Problemen, aber auch besonders für die uneingeschränkte Unterstützung und Förderung auch und gerade in der zuweilen nicht einfachen Situation der Gruppe in den letzten Jahren. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch Herrn Prof. J.R. Schneider, dem Forschungsdirektor des HASYLAB, der mir durch eine sechsmonatige Anstellung die nötige Ruhe zum Abschluss der Datenauswertung und der Ausformulierung der Arbeit gab.

Sehr dankbar bin ich Yura Shvyd'ko ohne dessen schier unerschöplichen Forscherdrang und seine grosse Erfahrung diese Arbeit in der vorliegenden Form nicht zustande gekommen wäre. Im Zuge seines erfolgreichen Engagements auf dem Gebiet der Bragg-Rückstreuung gab er nicht nur den entscheidenen Anstoss zur Untersuchung des isotopischen Effektes mittels dieser Technik sondern mir zudem auch die Möglichkeit an interessanten u. erfolgreichen Experimenten in Japan und den USA teilzunehmen. Besonders dankbar bin ich ihm auch für die Entwicklung des Programms 'fpe' zur Berechnung von Fabry-Perot-Interferometerspektren, welches ich zum Fit der Siliziumspektren mit der Dynamischen Theorie benutzt habe. Für die richtungsweisende und immer freundschaftlich kollegiale tägliche Betreuung und für viele geduldige Erläuterungen und Diskussionen sowie die vielen anderen kleinen und grossen Hilfen danke ich ihm von Herzen.

Michael Lerche danke ich für die engagierte aktive Mitarbeit bei den Messungen an PETRA I und F4 und aber vielmehr noch in guter Freundschaft für die angenehme unkomplizierte alltägliche Zusammenarbeit und die in ihrem Wert für das innere Gleichgewicht kaum zu überschätzende Möglichkeit des, nicht notwendiger Weise wortreichen, mitunter selbstironischen Gedankenaustausches besonders auf den Fahrten der tadellos funktionierenden Fahrgemeinschaft. So gelang es, dem manchmal allzu ernsten wissenschaftlichen Geschäft auch die eine oder andere humoreske Seite abzugewinnen oder auch gegenseitig moralische Aufbauarbeit zu leisten. Diese und andere angenehme gemeinsame Arten des Ausgleichs werden mir in Zukunft sehr fehlen.

Martin Lucht danke ich für die gute kollegiale Zusammenarbeit seit der Diplomandenzeit, für sein grosses Engagement bei den Messungen an PETRA I, für diverse prompte und immer kompetente Hilfestellungen in allen Rechnerfragen und nicht zuletzt für die Entwicklung und Pflege seines Programms zur hochgenauen Temperaturregelung, welches für die Messungen am Silizium und auch in vielen anderen Projekten ausgezeichnete Dienste geleistet hat.

H. Dierk Rüter war mir ein angenehmer immer interessierter und hilfsbereiter Ansprechpartner in vielen Fragen. Ich danke ihm besonders für sein konstruktives und unermüdliches Korrekturlesen diverser Manuskripte dieser Arbeit, das mir in solcher Scharfsichtigkeit bisher unbekannt war und wohl auch seinesgleichen sucht.

Joachim Jäschke danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft, so manches aufmunternde Wort und so manchen der pragmatischen Lösung eines Problems dienlichen Hinweis. Unvergessen auch das geopferte Osterwochenende zu Beginn der Untersuchungen des isotopischen Effektes und so mancher 'High-End'-Musikgenuss bei einem Glas Bordeaux.

Martin Gerken und Herrmann Franz danke ich für die Unterstützung bei den Messungen an BW4 bzw. PETRA I und die gute Zusammenarbeit bei diversen Messzeiten im Rahmen der Erschliessung hochenergetischer Mössbauerübergänge für die Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung am Messplatz PETRA II.

Frau B. Lohl sorgt als guter Geist für den Zusammenhalt der Gruppe und war mir nicht nur die unentbehrliche immer gut informierte Anlaufstation in allen bürokratischen Fragen sondern auch eine interessierte Ratgeberin für viele Lebenslagen fernab der Physik. Unvergessen natürlich der vorzügliche tägliche Fünf-Uhr-Tee und so mancher exquisite Happen zwischendurch ("Probieren Sie mal!"...). Vielen Dank dafür.

Olaf Leupold unterstützte mich nicht nur lehrreich bei meinen ersten Experimenten mit Synchrotronstrahlung sondern auch bei meinen ersten Gehversuchen auf Skiern. Dafür und für das vorübergehende Asyl während meiner ersten Zeit in Grenoble danke ich ihm sehr.

Dem gesamten Team des Technischen Entwicklungsbereichs (TEB) des Instituts danke ich für die gute Zusammenarbeit. Besonders den Leitern der Konstruktionsabteilung D. Giesenberg bzw. zuletzt B. Frensche und ihren Mitarbeiterinnen J. Pelz und Margit

Draht, dem Leiter der Elektronikwerkstatt A. Spikofsky, den ehemaligen Leitern der mechanischen Werkstatt J. Weber und Jürgen Römmert und allen ihren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern sei hiermit herzlich gedankt für die Konstruktion bzw. Anfertigung unzähliger Bauteile, die, auch wenn es mal wieder schnell gehen musste, immer freundlich und mit an Begeisterung grenzendem Verständnis für die jeweilige "Notlage" vonstatten ging. Karl Geske gebührt besonderer Dank für seine Verdienste um die APD-Detektor- und Auswerteelektronik.

Jörg Zegenhagen danke ich für die Bereitstellung des Silizium-Schichtsystems und die Hilfe bei der Datenauswertung im Hinblick auf die besonderen Eigenschaften epitaxial gewachsener Schichten.

Ich danke M. Komuna, dem einstigen Leiter der Gruppe Flüssigphasenepitaxie des Max-Planck Instituts für Festkörperforschung in Stuttgart, für die Herstellung des epitaxialen Silizium-Schichtsystems.

Das Germanium-Experiment ist im Wesentlichen der Initiative von E. Ercan Alp, dem Leiter der Gruppe "High-Resolution X-ray Scattering" am APS in Argonne, zu verdanken. Ihm und seinen Mitarbeitern Ahmet Alatas, Michael Hu, Harald Sinn, Wolfgang Sturhahn und Thomas Toellner danke ich für die Einladung zu diversen interessanten Experimenten, die gute Zusammenarbeit und die Hilfe bei der Auswertung der Germaniumdaten.

Prof. Roberto Colella, Purdue University, West Lafayette, USA, danke ich dafür, dass er zugestimmt hat, die Germaniumkristalle mit der Bragg-Rückstreumethode zu untersuchen, für die gute Zusammenarbeit und besonders für sein Engagement zur Veröffentlichung der Ergebnisse.

Ich danke Herrn Prof. E.E. Haller, University of California, Berkley, USA, für die Informationen über die Herstellung und Eigenschaften der Germaniumkristalle.

Pasquale Pavone, Universität Regensburg, danke ich sehr für viele geduldige Erläuterungen zur Festkörpertheorie und besonders für die Übermittlung der Ergebnisse seiner Rechnungen für Siliziumkristalle.

Meinen Eltern, danke ich für alles, was sie für mich getan haben und besonders für ihre fortdauernde uneingeschränkte liebevolle Unterstützung, für so manches aufmunternde Wort und ihr Vertrauen in all den Jahren.

All das, was ich meiner lieben Cécile auf diesem langen Weg zu verdanken und an geduldiger Rücksichtnahme abverlangt habe, würde bei dem Versuch, es in Worte zu fassen, nur verblassen und seiner Bedeutung nicht gerecht werden. Merci !

Natürlich ist es unmöglich, alle mir zugekommene Hilfe und Unterstützung in allen Einzelheiten zu benennen und so möchte ich hiermit besonders denen danken, die bewusst oder unbewusst ihren Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatten und bisher nicht namentlich genannt wurden, speziell meiner Familie und allen meinen Freunden.