

**Untersuchung von phononischen
Vorläufereffekten displaziver
Phasenumwandlungen an einer freien
Ni₂MnGa-Oberfläche mittels
Röntgenstreuung unter streifenden Winkeln**

Dissertation der Fakultät für Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von Georg Landmesser
aus Erkelenz

München, den 16.12.1999

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Peisl
 2. Gutachter: Prof. Dr. K. Stierstadt
- Tag der mündlichen Prüfung: 23.02.2000

Zusammenfassung

Die Nukleation in martensitischen Phasenübergängen, die als Prototypen displaziver Umwandlungen die Grundlagen für vielfältige technologische Anwendungen dieser Materialien bilden, ist bis heute im wesentlichen unverstanden. In einer Vielzahl von Modellen zur heterogenen Nukleation wird die Oberfläche aufgrund der modifizierten elastischen Eigenschaften als bevorzugtes Nukleationszentrum favorisiert, insbesondere in Materialien mit phononischen Vorläufereffekten. Der Nukleationsvorgang selbst ist experimentell nur schwer zugänglich. In Systemen mit Übergängen von schwach erster Ordnung kann die Analyse von Vorläufereffekten jedoch Rückschlüsse auf den Nukleationsmechanismus geben.

In der vorliegenden Arbeit wird daher erstmals das temperaturabhängige Verhalten dynamischer und statischer Vorläufereffekte an einer freien Oberfläche mit modernen Röntgenstreuungsmethoden unter streifenden Winkeln im Hinblick auf bestehende Nukleationsmodelle untersucht. Der Einfluß der freien Oberfläche auf Phononenanomalien wird zum ersten Mal mit der Methode der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Ein- und Ausfallswinkeln charakterisiert. Diese Methode bietet aufgrund der variablen Informationstiefe als bisher einzige die Möglichkeit, das Umwandlungsverhalten zwischen zwei (Oberfläche) und drei (Volumen) Dimensionen mit der gleichen Sonde zu verfolgen. Um statische strukturelle Vorläufereffekte erstmals auch an einer freien Oberfläche zu detektieren, erfolgten darüber hinaus Messungen der spekulären und nicht-spekulären Reflektivität.

Da eine Probenumgebung für Röntgenmessungen bei streifenden Ein- und Ausfallswinkeln unter Ultrahochvakuumbedingungen im benötigten Temperaturbereich zwischen 60 K und 320 K zu Beginn dieser Arbeit nicht existierte, lag ein Schwerpunkt auf der Konstruktion und dem Bau einer Miniatur-Ultrahochvakuumkammer. Das Design dieser Kammer wird dabei den gestellten Temperaturstabilitäts- und Ultrahochvakuum-Anforderungen sowie den jeweiligen Anforderungen der Meßplätze an internationalen Synchrotronstrahlungslaboratorien gerecht. Die untersuchte einkristalline $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche wurde in einer Standard-Ultrahochvakuumkammer präpariert und anschließend für die Röntgenmessungen in die Miniaturkammer transferiert.

Die ferromagnetische Heuslerlegierung Ni_2MnGa ist ein Modellsystem für displazive Umwandlungen. Sie zeichnet sich durch eine unvollständig weiche transversal akustische Phononenmode mit Wellenvektor $\vec{q}_s = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{3}\frac{1}{3}0)$ und Polarisation entlang $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ als dynamischem Vorläufereffekt im Volumen aus. Die weiche Mode manifestiert sich als Intensitätsüberhöhung der thermisch-diffusen Streuung bei \vec{q}_s in der Brillouinzone und kündigt einen displaziven Phasenübergang in eine intermediäre Phase an. Die Umwandlung in den Martensit setzt im Volumen bei 182 K ein.

In dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, daß mit der Methode der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln trotz fehlender Energieauflösung der Röntgenmessungen unter Ausnutzung der Temperaturabhängigkeit der weichen Mode zwischen inelastischen Beiträgen des Phonons und elastischen Beiträgen unterschieden werden kann. Dies gilt allerdings nur so lange die Beiträge nicht in der gleichen Größenordnung liegen, d.h. nicht in

unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs. Die Methode stellt daher aufgrund ihrer Tiefenauflösung eine Ergänzung der bestehenden Oberflächenmethoden zur Charakterisierung von Phononanomalien dar.

Die Analyse des tiefenaufgelösten, temperaturabhängigen Frequenzverlaufes der weichen Mode an einer freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche zeigt eine niedrigere Frequenz als im Volumen. Die zugehörige, aus der Auftragung des Frequenzquadrates gegen die Temperatur extrapolierte, Umwandlungstemperatur T_0 ist in den ersten 210 \AA der Oberfläche mit $246.0 \pm 4.0 \text{ K}$ deutlich gegenüber dem Volumenwert von $230.8 \pm 5.3 \text{ K}$ erhöht. Darüber hinaus zeigt sich, daß der Übergang in die intermediäre Phase ebenfalls an der Oberfläche eher einsetzt. Diese Beobachtungen stimmen mit den konzeptionellen Vorhersagen der Nukleationsmodelle von Clapp, Antonyuk oder Kokorin überein. Die experimentellen Details lassen sich jedoch am besten im Rahmen der Theorie weicher Moden in lokal verzerrten Kristallbereichen von Clapp erklären. Die spekuläre Reflektivität und die Messungen der integrierten Intensitäten der Oberflächenbraggreflexe deuten darauf hin, daß neben dem Übergang in die intermediäre Phase auch die Martensitumwandlung an einer freien Oberfläche bei höheren Temperaturen einsetzt als im Volumen.

Die Analyse des thermischen Debye-Waller-Faktors zeigt in Oberflächennähe trotz der niedrigeren Frequenz der Mode keine Abweichung vom temperaturunabhängigen Verlauf im Volumen und somit keinen signifikanten Einfluß der weichen Mode auf das kollektive Schwingungsverhalten.

Die Messungen der spekulären Reflektivität an einer freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche liefern ebenso wie die an einer oxidierten in der Hochtemperatur - und der intermediären Phase keinen Hinweis auf strukturelle Vorläufereffekte mit einer Signatur senkrecht zur Probenoberfläche. In der nicht-spekulären Reflektivität zeigen sich deutlich oberhalb der Umwandlung in den Martensit strukturelle Vorläufereffekte in Form einer abnehmenden lateralen Korrelationslänge. Diese Abnahme deutet auf die Existenz von embryonischen Strukturen an der Oberfläche hin.

Die erstmals in der Martensitphase an einer freien Oberfläche durchgeführten spekulären Reflektivitätsmessungen zeigen eine starke Anisotropie des Martensitreliefs, die sich im bisherigen Reliefmodell einer homogenen Schicht mit linearem Dichtegradienten nicht beschreiben läßt. Der Verlauf der spekulären Reflektivität in Abhängigkeit vom Rotationswinkel um die Probennormale läßt sich durch das in dieser Arbeit entwickelte geometrische Modell der inkohärenten Überlagerung der Reflektivitäten der mittleren Oberfläche und verkippten, großflächigen Facetten erklären.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung	4
2.1	Martensitische Phasenübergänge	4
2.2	Keimbildung und Wachstum	6
2.3	Materialsystem Ni-Mn-Ga	12
3	Röntgenstreuungsmethoden	17
3.1	Volumenstreuung	17
3.1.1	Braggbeugung	17
3.1.2	Thermisch-diffuse Streuung	18
3.2	Oberflächensensitive Streuung	24
3.2.1	Braggbeugung und Realstruktureffekte	29
3.2.2	Thermisch-diffuse Streuung unter streifenden Winkeln	34
3.2.3	Spekuläre und nicht-spekuläre Reflektivität	38
4	Experimentelle Aspekte	41
4.1	Ultrahochvakuumapparatur	41
4.1.1	Transportable Miniatur-UHV-Kammer	43
4.1.2	Probenhalter- und Probenhalteraufnahmesystem	46
4.1.3	Temperaturmessung	48
4.2	Meßplätze	49
4.2.1	Wigglermeßplätze W1 / BW2	49
4.2.2	Ablenkmagnet D4	51
4.2.3	12 kW-Drehanode	52
4.3	Probe	53
4.3.1	Präparation	53
4.3.2	Charakterisierung nach chemomechanischer Politur	54
4.3.3	Charakterisierung nach der UHV-Präparation	57
5	Ergebnisse und Datenanalyse	65
5.1	Volumenstreuung	65

5.1.1	Thermisch-diffuse Streuung	65
5.1.2	Debye-Waller-Faktor	82
5.2	Streuung unter streifenden Winkeln an einer freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche	87
5.2.1	Diffuse Streuung	87
5.2.2	Debye-Waller-Faktor	112
5.2.3	Spekuläre Reflektivität	116
5.2.4	Nicht-spekuläre Reflektivität	125
6	Diskussion	130
6.1	Leistungsfähigkeit und Grenzen der Methode	130
6.2	Das Modellsystem Ni_2MnGa	133
6.2.1	Weiche Mode: Vergleich Oberfläche - Volumen	133
6.2.2	Strukturelle Vorläufereffekte und Martensitrelief	141
6.3	Ausblick	144
	Literaturverzeichnis	147
	Abbildungsverzeichnis	157

Kapitel 1

Einleitung

Martensitische Phasenübergänge als Prototypen displaziver Umwandlungen gehören wegen ihrer außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften und den damit verbundenen vielfältigen technologischen Anwendungen zu einem der modernen Gebiete der Materialforschung. Seit ihrer Entdeckung in Stählen im Jahre 1895 durch Adolf Martens dienen sie als Basis der Stahlhärtung. In jüngerer Zeit gewinnt die Klasse der Formgedächtnislegierungen (shape memory alloys (SMAs)) immer mehr an Bedeutung. Wird eine solche Legierung in der Tieftemperaturphase deformiert, so nimmt sie bei Erwärmung in die Hochtemperaturphase ihre ursprüngliche Gestalt wieder an. Dieser sogenannte Ein-Weg-Formgedächtniseffekt beruht auf der thermoelastischen Martensitumwandlung und wird bei Rohrverbindungen und medizinischen Implantaten sowie zum Sprengen von Gestein ausgenutzt. Eine weitere technologisch interessante Eigenschaft ist die Superelastizität der Formgedächtnislegierungen, die sich als Folge der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlungen und der Domänenstruktur des Martensites ergibt. Diese Legierungen lassen sich über den elastischen Bereich hinaus bis zu 8 % vollständig makroskopisch reversibel dehnen. Die Spannung oberhalb des elastischen Bereiches ist nahezu unabhängig von der Dehnung; dies hat zu einem stark zunehmenden Einsatz von Formgedächtnislegierungen im medizinischen Bereich geführt.

Die herausragende Eigenschaft der Formgedächtnislegierungen ist jedoch die intrinsische Kombination von Sensor- und Aktuatoreigenschaften. Werden diese Materialien zusätzlich mechanisch konditioniert, läßt sich der beim Erwärmen eintretende Formgedächtniseffekt auch beim Abkühlen erreichen. Dieser Zwei-Weg-Formgedächtniseffekt ermöglicht es, das Metall zwischen zwei Formen temperaturabhängig zu schalten. Das zugehörige Umwandlungsverhalten wird als **SMART** (**S**timulated **M**artensite-**A**ustenite-**R**everse-**T**ransformation) bezeichnet. Im Zuge der Miniaturisierung werden Formgedächtnislegierungen daher als Alternativen für Motoren, Bimetallaktuatoren und flexible Roboterstrukturen betrachtet. Eine für solche Anwendungen erforderliche Optimierung der Materialeigenschaften ist jedoch ohne ein detailliertes Verständnis des zugrundeliegenden martensitischen Phasenübergangs nicht möglich.

Der martensitische Phasenübergang ist diskontinuierlich und verläuft mittels Keimbildung und Wachstum. Der Prozeß der Keimbildung, der die technischen Merkmale des Formgedächtniseffektes bestimmt, ist dabei bis heute im wesentlichen unverstanden. Das Ver-

sagen der klassischen Keimbildungstheorie hat zu einer Vielzahl von Modellen für die heterogene Keimbildung geführt, von denen ein großer Teil die freie Oberfläche als mögliches Keimbildungszentrum favorisiert. Die Sonderrolle der freien Oberfläche basiert dabei auf den geänderten elastischen Eigenschaften, insbesondere in Modellen, in denen dynamische Vorläufereffekte den Phasenübergang initiieren.

Es gibt bisher allerdings nur wenige Experimenten, in denen der Keimbildungsprozeß untersucht wurde, was darauf zurückzuführen ist, daß es sich bei der Keimbildung um einen isolierten Vorgang handelt. Neuere Experimente, in denen die für Formgedächtnislegierungen typischen Vorläufereffekte untersucht wurden, liefern jedoch neue Einblicke in den Mechanismus der Keimbildung. Bei den Vorläufereffekten kommt den phononischen Anomalien in den Keimbildungsmodellen eine besondere Bedeutung zu, da sie stark an kontinuierliche Übergänge mit dynamischen Gitterinstabilitäten erinnern.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses einer *freien* Oberfläche auf dynamische Vorläufereffekte und das Umwandlungsverhalten bei displaziven Übergängen zwischen zwei und drei Dimensionen im Hinblick auf die Keimbildungsmodelle, die auf Phononanomalien basieren. In der Literatur gibt es bis heute im wesentlichen nur zwei Gruppen, die das Umwandlungsverhalten martensitischer Phasenübergänge an oxidierten Oberflächen mit Röntgenbeugung charakterisiert haben. Comstock et al. haben 1985 das kollektive Schwingungsverhalten an einer Fe-Ni-Oberfläche analysiert und Klemradt et al. haben seit 1998 strukturelle Vorläufereffekte in den Modellsystemen Ni-Al und Ni-Mn-Ga mittels spekulärer und nicht-spekulärer Reflektivität studiert. Diese Experimente wurden alle an oxidierten Probenoberflächen durchgeführt.

In dieser Arbeit erfolgen somit erstmals Untersuchungen an einer freien, einkristallinen Oberfläche mit Synchrotronstrahlung. Dabei wird zum ersten Mal die Methode der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Ein- und Ausfallwinkeln eingesetzt, um das temperaturabhängige und tiefenaufgelöste Verhalten einer einzelnen ausgezeichneten weichen Mode in Oberflächennähe zu untersuchen. Daher dienen die Messungen gleichzeitig dazu, das Potential dieser Methode zu bewerten. Erste Analysen des Einflusses einer einzelnen weichen Mode auf das kollektive Schwingungsverhalten in Oberflächennähe werden ebenfalls durchgeführt. Neben den dynamischen Vorläufereffekten wird die spekuläre und nicht-spekuläre Reflektivität eingesetzt, um erstmals an einer freien Oberfläche strukturelle Vorläufereffekte zu detektieren.

Die in dieser Arbeit untersuchte Heuslerlegierung Ni_2MnGa ist ein Modellsystem für martensitische Phasenübergänge von schwach erster Ordnung, die ausgeprägte Vorläufereffekte zeigen. Eine unvollständig weiche, transversal akustische Phononenmode (TA_2) mit Wellenvektor $\vec{q}_s = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{3}\frac{1}{3}0)$ und Polarisation entlang $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ kündigt den displaziven Übergang in Ni_2MnGa an. Das Modellsystem Ni_2MnGa bietet den Vorteil, daß eine freie Oberfläche durch Sputtern und Ausheilen unter Ultrahochvakuumbedingungen präpariert werden kann.

Die inhaltliche Gliederung der Arbeit gestaltet sich wie folgt: Im zweiten Kapitel werden die wesentlichen Aspekte der martensitischen Umwandlungen, die für diese Arbeit relevanten Keimbildungsmodelle sowie die Eigenschaften des Materialsystems Ni_2MnGa vorgestellt. Das dritte Kapitel beinhaltet die Theorie der Röntgenmethoden (Braggbeugung, thermisch-diffuse Streuung) in konventioneller Streugeometrie und unter streifenden Winkeln sowie

die Grundlagen der spekulären und nicht-spekulären Reflektivität. Das vierte Kapitel ist der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Miniatur-Ultrahochvakuumkammer sowie der Beschreibung der Meßplätze und der Probenvorcharakterisierung gewidmet. In Kapitel fünf wird zunächst auf die Volumenmessungen der thermisch-diffusen Streuung und des Debye-Waller-Faktors und ihre Ergebnisse eingegangen. Der Schwerpunkt liegt auf den Messungen und Ergebnissen der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln und der spekulären und nicht-spekulären Reflektivität an einer freien Oberfläche. In Kapitel sechs folgt die Diskussion des Potentials der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln zur Charakterisierung phononischer Vorläufereffekte. Die Ergebnisse der Volumen- und oberflächensensitiven Messungen werden verglichen und im Rahmen bestehender Modelle kritisch diskutiert. Den Abschluß bildet ein kurzer Ausblick.

Kapitel 2

Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die wesentlichen Eigenschaften displaziver, diffusionsloser Umwandlungen anhand von martensitischen Phasenübergängen gegeben, die als Prototypen solcher Umwandlungen gelten können. Der Stand der Forschung auf dem Gebiet der Nukleation martensitischer Übergänge wird kurz umrissen, wobei das Hauptaugenmerk auf Systemen mit Phononenanomalien liegt. Abschließend wird das in dieser Arbeit untersuchte Materialsystem Ni-Mn-Ga vorgestellt.

2.1 Martensitische Phasenübergänge

Dieser Abschnitt enthält die für diese Arbeit wesentlichen Aspekte martensitischer Umwandlungen. Für weitergehende Informationen sei hier auf den Übersichtsartikel von Delay [Del91] verwiesen, der die allgemeinen Eigenschaften der Kristallographie, Thermodynamik und Kinetik der verschiedenen displaziven Phasenübergänge behandelt. Wayman [Way83] konzentriert sich in seinem Artikel hauptsächlich auf martensitische Übergänge. Eine ausführliche Beschreibung martensitischer Umwandlungen im Rahmen der Gleichgewichtsthermodynamik findet sich bei Wollant et al. [Wol93]. Guenin [Gue95] gibt einen Überblick über die thermomechanischen Eigenschaften martensitischer Materialien.

Martensitische Phasenübergänge sind nicht nur Prototypen displaziver Umwandlungen, sondern die fundamentale Ursache des technisch eingesetzten Formgedächtniseffektes. Die martensitische Phase wurde erstmals 1895 von Adolf Martens am Schlibbild von Stählen entdeckt. Neben den Stählen wurden martensitische Phasenübergänge auch in anderen Legierungen, Metallen sowie nicht-metallischen Systemen wie z.B. Keramiken und Polymeren beobachtet. Die große Bandbreite martensitischer Systeme hat dazu geführt, daß es bisher noch nicht gelungen ist, eine umfassende und einheitliche Definition für martensitische Umwandlungen zu finden [Coh79, Chr95, Cla95]. Nach dem von Cohen, Olson und Clapp vorgeschlagenen Klassifikationsschema [Coh79] ist ein martensitischer Phasenübergang eine displazive, diffusionslose, gitterverzerrende, strukturelle Umwandlung im festen Aggregatzustand, die von Scherkräften dominiert wird. Dabei scheren Bereiche des Kristallgitters der Hochtemperaturphase in einer kollektiven Bewegung der Atome mit nahezu Schallgeschwin-

digkeit in die Struktur der Tieftemperaturphase ab, wobei Nachbaratome in der Regel nicht getrennt werden. Diese koordinierte Bewegung führt aber auch zu einer Volumenänderung und einer damit verbundenen Gestaltänderung der Probe. Martensitische Phasenübergänge sind Übergänge erster Ordnung, die daher durch Nukleation und Wachstum bestimmt sind. Volumenänderungen und elastische Verzerrungsenergien spielen dabei eine wichtige Rolle, so daß anschaulich leicht zu verstehen ist, daß martensitische Phasenübergänge sowohl thermisch als auch durch äußere mechanische Spannungen induziert werden können. Die Koexistenz der Hoch- und Tieftemperaturphase bei der Umwandlung führt zur Ausbildung einer kohärenten bzw. semi-kohärenten Grenzfläche zwischen den Phasen, die als Habitusebene bezeichnet wird. Die Existenz dieser unverspannten Ebene und die Volumenänderung machen sich beim Übergang durch das Auffalten eines Oberflächenreliefs an vorab polierten Oberflächen bemerkbar. Dabei werden gerade Linien, z.B. Kratzer auf der Oberfläche, wieder in gerade Linien transformiert.

Die Orientierungsrelationen zwischen den Strukturen der Hoch- und Tieftemperaturphasen und somit die Kristallographie martensitischer Phasenübergänge kann im Rahmen der phänomenologischen Theorie der Martensitumwandlung (PTMC) erklärt werden [Wec53, Bow54]. Die Gitterkorrespondenz der beiden Phasen, die der Existenz der Habitusebene Rechnung trägt, wird in der PTMC mathematisch durch die sogenannte Bainverzerrung, eine Rotation und eine inhomogene aber gittererhaltende Deformation beschrieben.

Bei martensitischen Umwandlungen wird zwischen thermoelastischen und nicht-thermoelastischen Übergängen unterschieden. Die thermoelastischen Martensite zeichnen sich durch eine kristallographisch reversible Umwandlung aus, in der die während des Übergangs gespeicherte Energie zur Rücktransformation eingesetzt wird. Dies ist nur möglich, wenn die Grenzflächen zwischen den Phasen eine hohe Mobilität besitzen, wie z.B. in Au-Cd, Ni-Al. In nicht-thermoelastischen Systemen wie z.B. den meisten Eisen-Legierungen unterdrücken Defekte die Rückumwandlung, so daß diese ebenfalls nukleiert werden muß [Way83].

Da in dieser Arbeit mit Ni_2MnGa ebenfalls ein System mit einem thermoelastischen Martensitübergang untersucht wird, erfolgt nun eine kurze Darstellung des temperaturabhängigen thermoelastischen Umwandlungsverhaltens. Die Austenit- und Martensitphase befinden sich bei der charakteristischen Temperatur T_g , die durch den Schnittpunkt der Gibbsschen freien Energien der beiden Phasen festgelegt wird, im thermodynamischen Gleichgewicht. Da der Phasenübergang Grenzflächenenergien und elastische Energien erzeugt, muß die Änderung der Gibbsschen freien Energie bei der Umwandlung hinreichend groß sein, um als treibende Kraft diese Energien zu kompensieren. Die Umwandlung in den Martensit setzt daher nicht bei T_g , sondern bei einer niedrigeren, sogenannten Martensit-Starttemperatur $M_s < T_g$ ein. Mit wachsendem Volumenanteil der Martensitphase nimmt auch die elastische Energie zu. Ist die zusätzliche elastische Energie und Grenzflächenenergie genauso groß wie die treibende Kraft, wird die Umwandlung gestoppt. Erst weiteres Anwachsen der treibenden Kraft, z.B. durch weiteres Unterkühlen, erhöht den Anteil der Martensitphase. Der Kristall ist daher erst bei der sogenannten Martensit-Endtemperatur $M_f < M_s$ vollständig umgewandelt. Analog muß die Probe bei der Rückumwandlung bis zur Austenit-Starttemperatur $A_s > T_g$ überhitzt werden. Abgeschlossen ist der Übergang bei der Austenit-Endtemperatur $A_f > A_s$. Der thermisch induzierte martensitische Phasenübergang wird durch die vier Temperaturen

M_s , M_f , A_s und A_f festgelegt, wobei die Breite der Transformationshysterese typischerweise als Differenz zwischen Martensit- und Austenit-Starttemperatur definiert wird.

Abhängig von der Kinetik werden martensitische Übergänge üblicherweise in die Klasse der athermischen oder der isothermen Umwandlungen eingeordnet. Bei athermischen Übergängen schreitet die Umwandlung mit abnehmender Temperatur ohne nennenswerte¹ Zeitverzögerung voran. Im isothermen Fall ist der umgewandelte Anteil eine Funktion der Zeit. Werden isotherme Systeme bei einer Temperatur unmittelbar oberhalb des martensitischen Phasenübergangs gehalten, setzt die Umwandlung erst nach dem Verstreichen einer sogenannten Inkubationszeit ein. Kakeshita et al. [Kak93] haben ein Modell entwickelt, das beide Umwandlungskinetiken auf gleicher Basis behandelt. Korrekt vorhergesagte Beobachtungen von Inkubationszeiten in bisher als athermisch eingestuften Systemen (z.B. Ni-Al [Asp99b]), aber auch (bislang unveröffentlichte) Berichte über mangelnde Reproduzierbarkeit von Inkubationszeit-Beobachtungen haben eine kontroverse Diskussion über die physikalische Bedeutung dieses Modells entfacht [Fin]. Die Kinetik in beiden Klassen wird jedoch ausschließlich von der Keimbildungsrate und nicht von der Wachstumsrate bestimmt, da letztere extrem groß ist.

Martensitische Systeme lassen sich typischerweise in Abhängigkeit von der Größe der Transformationshysterese und der auftretenden elastischen Energien in Übergänge von stark bis schwach erster Ordnung einteilen. Übergänge in Stählen sind von stark erster Ordnung. Die Übergänge von schwach erster Ordnung sind typisch für thermoelastische Umwandlungen in Formgedächtnislegierungen wie Ni-Al, Ni-Ti, Cu-Al-Zn, Au-Cd und das in dieser Arbeit untersuchte Ni-Mn-Ga. Sie zeichnen sich durch ausgeprägte Vorläufereffekte der Umwandlung aus. Obwohl die martensitische Umwandlung im Prinzip seit über 100 Jahren bekannt ist, handelt es sich nach wie vor um ein aktuelles Forschungsgebiet, da zum einen die Keimbildung bisher im wesentlichen immer noch unverstanden ist und zum anderen solche diffusionslosen Umwandlungen in zunehmendem Maße neue Anwendungen in der Mikromechanik oder als dünne Filme finden. Bei der Frage der Keimbildung und des Wachstums haben insbesondere die Systeme von schwach erster Ordnung an Bedeutung gewonnen, da Vorläufereffekte Einblicke in die Keimbildung ermöglichen können [Tan90].

2.2 Keimbildung und Wachstum

Martensitische System werden schon seit geraumer Zeit technologisch eingesetzt. Dennoch bleibt die Ursache des Umwandlungsprozesses die wichtigste, bisher im wesentlichen unbeantwortete Frage. In diesem Abschnitt werden einige der Modellansätze zur theoretischen Erklärung der Keimbildung vorgestellt. Eine detailliertere Darstellung findet sich in den Übersichtsartikeln von Magee [Mag70] und Clapp [Cla90, Cla93].

Der Versuch, die martensitische Umwandlung im Fe-Ni-System als typischem Vertreter der Eisenlegierungen im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie zu erklären, schlug fehl. Unter der Annahme eines diskusförmigen kritischen Keims ergab sich eine Keimgröße von

¹Die Zeitskala liegt im Bereich einiger Mikrosekunden und ist mit akustischen Methoden zugänglich.

10^6 Atomen mit einer Aktivierungsenergie von 6000 eV [Coh58]. Da die bei der Martensit-Starttemperatur M_s zur Verfügung stehende thermische Energie nur einige 10 meV beträgt, ist keine homogene Nukleation möglich. Das Versagen der klassischen Theorie führte zur Entwicklung einer Vielzahl von Modellen der heterogenen Keimbildung. Der heterogene Charakter des martensitischen Phasenübergangs wurde von Cech und Turnbull [Cec56] experimentell durch Untersuchung des Umwandlungsverhaltens einer Verteilung von kleinen Fe-Ni-Partikeln belegt. Sie waren die ersten, die versuchten, den Einfluß der Oberfläche auf das Umwandlungsverhalten zu bestimmen. Sie fanden heraus, daß die Wahrscheinlichkeit, einen martensitischen Übergang zu beobachten mit wachsendem Durchmesser D der Partikel zunimmt. Für Nukleation an der Oberfläche wäre ein Anwachsen proportional zu D^2 und für Nukleation im Volumen proportional zu D^3 zu erwarten. Aufgrund der Streuung der Meßdaten konnte in jenem Experiment jedoch nicht zwischen den Exponenten $n = 2$ und $n = 3$ unterschieden werden, so daß Keimbildung in Oberflächennähe weder bestätigt noch ausgeschlossen werden konnte.

Ein anderer Erklärungsansatz der heterogenen Keimbildung war die von Fisher [Fis49] vorgeschlagene und von Kaufmann [Kau68] aufgegriffene Hypothese martensitischer Embryonen. Dabei handelt es sich um Kristallbereiche, die bereits deutlich oberhalb von M_s die Struktur des Martensites aufweisen und so als Keime für die Umwandlung dienen können. Allerdings konnten solche prä-martensitischen Bereiche experimentell nie beobachtet werden.

Anstelle der Hypothese martensitischer Embryonen setzte sich daher die Hypothese der sogenannte Verzerrungsembryonen durch [Chr51, Mac52]. Existieren lokal begrenzte, verzerrte Kristallbereiche, können sie die erforderliche elastische Energie um den Betrag minimieren, der mit dem Verzerrungszustand entlang des Transformationspfades verknüpft ist [Mac52]. Dadurch kann die Keimbildung in Anwesenheit einer verringerten oder sogar nicht mehr vorhandenen Energiebarriere stattfinden. Solche Verzerrungen können durch Defekte, Defektstrukturen, die Oberfläche selbst als größtem *Defekt* des Kristalls sowie durch dynamische Gittereigenschaften induziert werden. Da in dieser Arbeit hauptsächlich die Phononenanomalien als dynamische Vorläufereffekte untersucht werden, soll hier nur kurz auf die Aspekte der defekt-unterstützten Umwandlung eingegangen werden. Anschließend wird die Bedeutung dynamischer Gitteranomalien für displazive Phasenumwandlungen näher erläutert.

Suezawa und Cook [Sue80] betrachteten die heterogene Nukleation in der Umgebung eines Versetzungsnetzwerkes. Nach ihren Berechnungen ist ein Netzwerk von zehn Versetzungen erforderlich, um einen Keim der Martensitphase in Fe-Ni zu bilden. Erste experimentelle Hinweise für die Gültigkeit dieser Theorie lieferte die Beobachtung von Versetzungsnetzwerken in Stählen [Suz77]. Versetzungsnetzwerke können zu Stapelfehlern der dichtgepacktesten Netzebenen führen. Diese können nach Olson [Ols76a, Ols76b, Ols76c] die Keimbildung in Anlehnung an das Modell eines Verzerrungsübergangs [Bog64] von einem kubisch-flächenzentrierten in ein kubisch-raumzentriertes Gitter mit Habitusebene einleiten.

Der Ansatz, martensitische Übergänge mit Gitterinstabilitäten in Zusammenhang zu bringen, geht auf Zener zurück [Zen48]. Er beobachtete in einer Vielzahl von kubisch-raumzentrierten Gittern einen geringen Widerstand gegen das Abscheren von $\{110\}$ -Ebenen entlang $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Dies zeigte sich in der niedrigeren elastischen Konstanten $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ dieser Richtung im Vergleich zu anderen Hauptsymmetrierichtungen, die zu einer großen elastischen

schen Anisotropie $\frac{C_{44}}{C'}$ führt. Falls solche Scherkräfte der $\{110\}$ -Ebenen hinreichend groß sind, können sie ein kubisch-raumzentriertes in ein kubisch-flächenzentriertes Gitter überführen. In vielen kubisch-raumzentrierten Systemen mit martensitischen Phasenübergängen ebenso wie in martensitischen Systemen mit anderen Strukturen wurde experimentell eine Abnahme der elastischen Konstanten C' bei Annäherung an einen displaziven Übergang beobachtet. Die entsprechenden langwelligen akustischen Moden entlang $\langle 110 \rangle$ mit Polarisation entlang $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ werden daher auch oft als Zener-Moden bezeichnet.

Allgemein zeigt ein Gitter eine dynamische Instabilität, wenn die Eigenfrequenz einer beliebigen Mode des Kristalls Null wird [Bor54]. Die zur verschwindenden Frequenz gehörige Phononmode wird als weich bezeichnet. In Analogie zu einer Feder läßt sich leicht verstehen, daß mit abnehmender Frequenz die Rückstellkräfte verschwinden, so daß die Auslenkungen der zugehörigen weichen Mode einfrieren und so die Kristallstruktur der Tieftemperaturphase festlegen. Das Materialsystem SrTiO_3 ist ein Modellsystem für einen solchen displaziven Phasenübergang, der durch eine dynamische Gitterinstabilität induziert wird. Eine akustische Mode am Zonenrand mit Wellenvektor $\vec{q} = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ und Polarisation entlang $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ wird beim Abkühlen vollständig weich [Shi69]. Sie beschreibt die Rotation der Titan-Sauerstoff-Oktaeder um eine (100) -Achse. Beim Verschwinden der Frequenz frieren diese Schwingungen in benachbarten Elementarzellen gegeneinander rotiert ein und führen so zu einer Verdopplung der Elementarzellenabmessungen. Entsprechend dieser Verdopplung bilden sich halbzahlige Reflexe im reziproken Raum. Diese liegen an den gleichen Positionen wie die weiche Mode in der Hochtemperaturphase. Die Struktur der Tieftemperaturphase wird somit durch die Auslenkungen der weichen Mode festgelegt. Der displazive Phasenübergang in SrTiO_3 konnte im Rahmen der von Cochran [Coc60] und Anderson [And60] gleichzeitig entwickelten Soft-Mode-Theorie verstanden werden. Danach ist das Frequenzquadrat der weichen Mode eine lineare Funktion der Temperatur $\omega_s^2 \propto (T - T_0)$. Die weiche Mode würde zu einer harmonischen Instabilität der Hochtemperaturphase führen, wird aber oberhalb von T_0 durch anharmonische Effekte stabilisiert, die zu obigem Temperaturngesetz führen [Kru89]. Die Temperatur T_0 ist näherungsweise die Übergangstemperatur, bei der das Gitter dann dynamisch instabil wird.

Der Phasenübergang läßt sich am einfachsten in einer Landau-Entwicklung [Lan69] beschreiben, bei der die statische Auslenkung $\langle \eta_s \rangle$ der weichen Mode als Ordnungsparameter dient. Oberhalb von T_0 ist $\langle \eta_s \rangle = 0$, unterhalb ist $\langle \eta_s \rangle \propto \sqrt{T - T_0}$. Da der Ordnungsparameter beim Übergang kontinuierlich von Null aus ansteigt, handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung (siehe Abb. 2.1 a)). In der Landau-Theorie werden kritische Fluktuationen nicht mitberücksichtigt, so daß sich eine korrekte Beschreibung des Umwandlungsverhaltens in der Nähe von T_0 erst aus der Renormierungsgruppentheorie ergibt, die das Verhalten am Phasenübergang leicht modifiziert [Cow96]. In SrTiO_3 wie in anderen Soft-Mode Systemen taucht in energieaufgelösten Neutronenmessungen neben den inelastischen Beiträgen ein elastischer Beitrag auf, der am Phasenübergang dominiert und als *Central Peak* bezeichnet wird [Shi69, Cow96]. Sein Ursprung ist bis heute nicht geklärt. Halperin und Varma entwickelten ein Modell, wonach der Central Peak eine Folge der Sprünge einer Versetzung zwischen zwei symmetrie-äquivalenten Positionen in einer Elementarzelle ist [Hal76]. Die endliche Frequenzbreite des Central Peak wird durch die Sprungrate festgelegt. Experimentell konnte jedoch

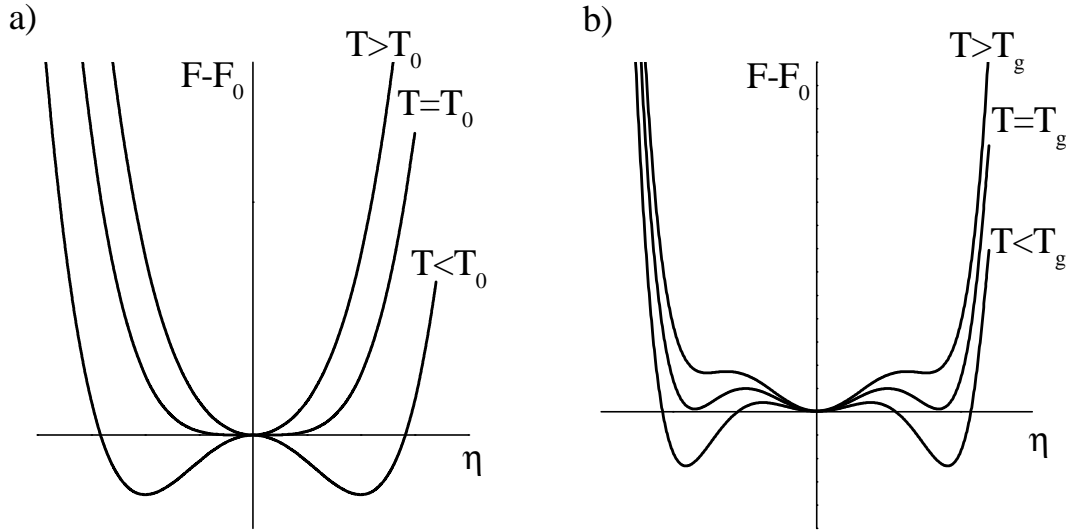


Abb. 2.1: Verlauf der Freien Energie F als Funktion des Ordnungsparameters η für einen a) kontinuierlichen und b) diskontinuierlichen Phasenübergang für Temperaturen oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs sowie direkt am Übergang.

ein solcher Defekt bisher nicht beobachtet werden.

Auch in martensitischen Systemen wie z.B. Ni-Ti [San71], Au-Cu-Zn [Mor75] Ni-Al [Sha86], Fe-Pt [Nod88] und Ni-Mn-Ga [Zhe95] wurden in Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugungsexperimenten Hinweise auf weichwerdende Phononenmoden gefunden. In unmittelbarer Umgebung des displaziven Phasenübergangs ist in diesen Systemen ebenfalls eine stark anwachsende elastische Streukomponente beobachtet worden. Die scheinbar naheliegende Erklärung des martensitischen Phasenübergangs in diesen Materialien im Rahmen der Soft-Mode-Theorie ist jedoch nicht möglich, da es sich bei der martensitischen Umwandlung um einen diskontinuierlichen Phasenübergang handelt. Darüber hinaus werden die Moden in den martensitischen Systemen auch nicht vollständig weich, was ebenfalls im Widerspruch zur Theorie der dynamischen Gitterinstabilität steht. Aus der linearen Extrapolation der Meßpunkte des Frequenzquadrates gegen die Temperatur ergeben sich in einigen Systemen unphysikalische (negative) Übergangstemperaturen T_0 . Die Tatsache, daß die unvollständig weiche Mode jedoch nur in einem begrenzten Temperaturbereich oberhalb der martensitischen Umwandlung auftritt und die Struktur der Martensitphase eng an die Auslenkungen der weichen Mode angelehnt ist, läßt sie jedoch als Wegweiser der Martensitumwandlung erscheinen [Zha92]. Daher hat sich eine Vielzahl von Keimbildungsmodellen entwickelt von denen die für diese Arbeit relevanten im folgenden kurz vorgestellt werden. Ausführlichere Betrachtungen der Gitterinstabilitäten und ihres Einflusses auf martensitische Phasenübergänge finden sich in [Com83, Fro99a].

Krumhansl und Gooding [Kru89] haben die phänomenologischen Unterschiede zwischen dem Soft-Mode-Modell und den martensitischen Übergängen im Rahmen eines anharmonischen Landau-Modells der freien Energie

$$F - F_0 = A\eta^2 + B\eta^4 + C\eta^6 \quad (2.1)$$

für Umwandlungen erster Ordnung diskutiert. A ist größer Null und proportional zu $T - T_0$. Für $B < 0$ beschreibt Gleichung 2.1 einen diskontinuierlichen Phasenübergang (siehe Abb. 2.1 b)), der bei der Gleichgewichtstemperatur T_g auftritt. Die beiden Phasen entsprechen den Minima bei $\eta = 0$ und dem endlichen Wert des Ordnungsparameters. Der Ordnungsparameter in strukturellen Phasenübergängen ist nach Cook [Coo75a] dabei proportional zur Amplitude der atomaren Verschiebung. Anharmonische Vielteilchen-Theorie liefert als Temperaturabhängigkeit des Frequenzquadrates bei solchen diskontinuierlichen Übergängen $\omega_s^2 \propto (T + T_0)$ im Gegensatz zur Soft-Mode-Theorie. Dies stimmt mit den Beobachtungen in $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$ überein, wo der martensitische Übergang bei $M_s \approx 80$ K einsetzt, die extrapolierte Temperatur für das vollständige Weichwerden der Mode aber erst bei -30 K liegt [Sha86]. Da die Hochtemperaturphase in martensitischen Systemen somit für alle Temperaturen dynamisch stabil ist, liegt die Ursache der beobachteten thermisch induzierten Gitterinstabilität in anharmonischen Effekten. Dies steht im Widerspruch zur Soft-Mode-Theorie, in der anharmonische Effekte gerade die Hochtemperaturphase stabilisieren. Die unvollständig weiche Mode könnte zusammen mit den anharmonischen Effekten und der großen elastischen Anisotropie in diesem Modell ausreichen, um lokale, modulierte, embryoartige Bereiche zu erzeugen, die dann als Keim fungieren [Kru90, Kru92]. Die Modulation wird dabei durch den Wellenvektor der weichen Mode bestimmt. Der in displaziven Phasenübergängen als Vorläufereffekt auftretende elastische Central Peak beruht nach Krumhansl und Gooding [Kru89] in kontinuierlichen Phasenübergängen auf einem anderen Mechanismus als in diskontinuierlichen. Aufgrund des metastabilen Minimums bei einem endlichen Wert des Ordnungsparameters oberhalb der Gleichgewichtstemperatur T_g treten in diskontinuierlichen Übergängen Heterophasenfluktuationen auf, die sich nach Cook in Form des Central Peak manifestieren können [Coo75b, Coo77]. Der tatsächliche Mechanismus des Central Peak bleibt jedoch auch in Systemen mit diskontinuierlichen Übergängen unverstanden.

Clapp schlug in seinem *Keimbildungsmodell lokalisierter Moden* vor [Cla73, Cla79], daß die martensitische Transformation durch eine verzerrungsinduzierte dynamische Instabilität in einem ausgezeichneten, lokal begrenzten Bereich des Kristalls initiiert wird. Anharmonische Beiträge in der freien elastischen Energie reduzieren dabei die Energiebarriere für die Keimbildung deutlich. Solche lokal begrenzten, verzerrten Kristallbereiche existieren in der Umgebung von Gitterdiskontinuitäten, wie z.B. Versetzungen, Punktdefekten, aber auch Korngrenzen und natürlich der freien Oberfläche. Falls die Verzerrungen in diesen Kristallbereichen so geartet sind, daß sie das Gitter näher an eine dynamische Instabilität bringen, können einige der Phononenmoden in den lokal begrenzten Bereichen weicher werden als in unverzerrten Kristallbereichen. Die mit abnehmender Frequenz anwachsende Amplitude einer weichen Mode kann dann über ihr dynamisches Verzerrungsfeld, die vorab verzerrten Bereiche und schließlich auch ihre Umgebung über die sogenannte *Verzerrungsspinodale* hinwegführen. Diese ist definiert als Menge aller Punkte in einem sechsdimensionalen Phasenraum, an denen ein oder mehrere Eigenwerte der Matrix der zweiten Ableitung der freien Energie nach dem Verzerrungsparameter verschwinden und somit der Kristall dynamisch instabil wird. Die Verzerrungsspinodale markiert einen Wendepunkt der freien Verzerrungsenergie in Analogie zur Bedeutung der üblichen chemischen Spinodalen bei der spinodalen Entmischung [Cah61]. Zusammengefaßt kann somit in lokalisierten, verzerrten Bereichen ei-

ne Mode vollständig weich werden, die im unverzerrten Kristall jedoch noch eine endliche Frequenz besitzt.

Antonyuk [Ant78] betrachtete den Einfluß der Oberfläche als Störung des idealen, unendlich ausgedehnten Kristalls auf Phononenanomalien. Im Rahmen eines Green's-Funktions-Formalismus zeigte er, daß die Eigenwertgleichung der Oberflächenmoden eine Lösung besitzt, deren Frequenz kleiner als die der zugehörigen Volumenmode ist. Demnach können beim Abkühlen displazive Übergänge in Systemen mit unvollständig weichen Volumenmoden in Oberflächennähe eher einsetzen als im Volumen. Es ist sogar denkbar, daß die Mode an der Oberfläche vollständig weich wird und so einen Soft-Mode-Übergang initiiert. Der umgewandelte Oberflächenbereich könnte dann möglicherweise als Keim für den Phasenübergang im Volumen dienen. Die Existenz der Oberflächenmode, die der weichen Mode im Volumen zugeordnet ist, hängt dabei von der Orientierung der Oberfläche ab. Die Überlegungen von Antonyuk lassen sich als Spezialfall des Clappschen Modells auffassen.

Ein weiteres Modell, das die freie Oberfläche als Nukleationszentrum favorisiert, geht auf Kokorin zurück [Kok95]. Ausgehend von der Elastizitätstheorie zeigte er, daß an einer freien, unverspannten Oberfläche Rayleighwellen auftreten, deren Frequenz geringer als die der zugehörigen Volumenphononen ist. Bei Phasenübergängen erster Ordnung muß zunächst eine Nukleationsbarriere überwunden werden. Die Oberflächenmode ist ebenso wie in der Theorie von Antonyuk weicher als die zugehörige Volumenmode. Die niedrigere Frequenz resultiert in einer größeren Amplitude der Mode, so daß die Oberfläche energetisch günstigere Bedingungen für die Bildung von Embryonen der Tieftemperaturphase offeriert. Ein weiterer Aspekt dieses Modells beruht auf der Existenz einer kohärenten Grenzfläche zwischen der Hoch- und der Tieftemperaturphase. Im Gegensatz zu nicht-kohärenten Phasengrenzflächen kann die Grenzflächenenergie vernachlässigt werden, und es dominiert die elastische Verzerrungsenergie. Die freie Oberfläche kann die Verzerrungsenergie, die bei der Keimbildung entsteht, durch Oberflächenrelaxation reduzieren. Dies macht die Oberfläche zusätzlich zu einem potentiellen Nukleationszentrum. Ein weiterer wichtiger Punkt ist der stets gemischte (longitudinale und transversale) Polarisationscharakter der Rayleighwelle. Die meisten martensitischen Umwandlungen gehen mit einer Volumenänderung einher. Eine Schwingungsmode, die die Nukleation begünstigt, sollte daher Kristallbereiche mit variierender Dichte erzeugen können. Das ist nur möglich, wenn die Mode eine longitudinale Polarisationskomponente aufweist.

Die Modelle von Clapp, Antonyuk und Kokorin, die auf dem Einfluß von weichen Moden beruhen, haben eins mit dem Modell der Verzerrungsembryonen gemeinsam: sie favorisieren die freie Oberfläche als bevorzugtes Nukleationszentrum. Trotz der Vielzahl von Modellen, gibt es bisher jedoch nur wenige Experimente, in denen die Keimbildung in martensitischen Übergängen in Oberflächennähe untersucht wurde. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Keimbildung ein sehr isoliertes Phänomen ist [Cec56] und sich nur schwer experimentelle Methoden finden lassen, die Einblicke in den Keimbildungsprozeß ermöglichen. Letztere konnten jedoch experimentell durch die Untersuchung von Vorläufereffekten gewonnen werden [Tan90]. Von Bedeutung sind dabei die Mößbauerstreuexperimente, da mit dieser Methode die mittleren thermischen Auslenkungsquadrate im Volumen und an der Oberfläche charakterisiert werden können, die Rückschlüsse auf das Verhalten einer weichen

Mode ermöglichen [Eve80]. Erste Röntgenbeugungsmessungen unter streifenden Winkeln zur Untersuchung des mittleren thermischen Auslenkungsquadrates in Oberflächennähe wurden von Comstock et al. [Com85] an einer Eisen-Nickel-Legierung durchgeführt. In jener Arbeit konnte in Oberflächennähe keine Erhöhung der mittleren thermischen Auslenkung der Atome und somit kein Hinweis auf eine weichere Oberflächenmode beobachtet werden. Klemradt et al. [Kle98, Fro99b, Asp99a] haben das Umwandlungsverhalten an oxidierten Oberflächen in den System $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$, $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ und Ni_2MnGa untersucht. Dabei zeigten sich an der $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$ -Oberfläche in den Messungen der integrierten Braggreflexintensitäten erste Hinweise auf ein Einsetzen der Martensitumwandlung an der Oberfläche sowie Vorläufereffekte in der spekulären und nicht-spekulären Reflektivität. Im Ni_2MnGa -System konnten dagegen in der spekulären Reflektivität der oxidierten Oberfläche keine Vorläufereffekte beobachtet werden. Bisher gibt es in der Literatur nur ein einziges Experiment, in dem das martensitische Umwandlungsverhalten einer freien Oberfläche dem im Volumen gegenübergestellt wurde [Erb97]. Dabei wurde ein Co-Einkristall untersucht, der sich im Volumen eher umwandelt als an der Oberfläche. Die Volumen- und Oberflächenmessungen wurden allerdings nicht mit derselben Sonde durchgeführt.

Hier knüpft die vorliegende Arbeit an, da zum ersten Mal mit der gleichen Sonde dynamische und statische Vorläufereffekte an einer freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche tiefenaufgelöst untersucht werden, so daß der Übergang von zwei zu drei Dimensionen experimentell zugänglich ist.

2.3 Materialsystem Ni-Mn-Ga

Für die Untersuchung des Einflusses einer freien Oberfläche auf dynamische Vorläufereffekte und das Verhalten displaziver Übergänge von schwach erster Ordnung wird eine Materialklasse mit einer unvollständig weichen Phononenmode im Volumen benötigt. Ni-Al und Ni-Mn-Ga sind Modellsysteme der oben beschriebenen Materialklasse. Da die Ni-Al-Kristalle, die einen martensitischen Phasenübergang durchlaufen, keine Gleichgewichtskristalle sind, können ihre Oberflächen nicht durch Sputtern und Ausheilen im UHV präpariert werden. Daher wurden die Messungen in dieser Arbeit am Ni-Mn-Ga-System durchgeführt.

Die Formgedächtnislegierung Ni_2MnGa ist die einzige bekannte ferromagnetische Heuslerlegierung, die einen martensitischen Phasenübergang zeigt. Die Legierung ist nicht nur theoretisch, sondern auch technologisch interessant, da sie die Möglichkeit eröffnet, die Formgedächtniseigenschaften durch ein externes Magnetfeld zu kontrollieren [Vas99].

Die Hochtemperatur- bzw. Austenitphase besitzt die $L2_1$ -Struktur, die aus vier ineinandergestellten kubisch-flächenzentrierten Gittern besteht [Web84]. Zwei dieser Untergitter sind in der stöchiometrischen Zusammensetzung mit Nickelatomen und die anderen jeweils mit Mangan- bzw. Galliumatomen besetzt (siehe Abb. 2.2). Die Gitterkonstante bei Raumtemperatur beträgt $a = 5.822 \text{ \AA}$.

Das Umwandlungsverhalten der displaziven Übergänge in Ni-Mn-Ga variiert stark mit der Stöchiometrie. In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung können die Legierungen dabei in drei Gruppen mit jeweils charakteristischem Umwandlungsverhalten eingeord-

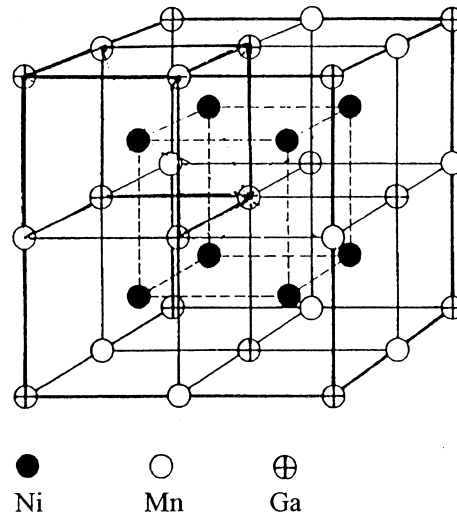


Abb. 2.2: Gitterstruktur von Ni_2MnGa in der Hochtemperaturphase mit der $L2_1$ -Struktur [Web84]. Sie besteht aus vier ineinandergesetzten kubisch-raumzentrierten Gittern, von denen zwei mit Ni- und die anderen jeweils mit Mn- und Ga-Atomen besetzt sind.

net werden [Che95]. Die Gruppe I besitzt eine niedrige Martensit-Starttemperatur deutlich unterhalb von 300 K und unterhalb der Curie-Temperatur von $T_c \approx 380$ K sowie eine geringe Transformationswärme von $1.5 \frac{J}{g}$. In Gruppe II liegt die Martensit-Starttemperatur bei Raumtemperatur und die mittlere Transformationswärme bei $4.2 \frac{J}{g}$. Die Gruppe III zeichnet sich durch eine weitere Zunahme der Transformationswärme ($8 \frac{J}{g}$) und eine Martensit-Starttemperatur oberhalb der Curie-Temperatur aus. Der Übergang in die tetragonal verzerrte mikromodulierte Martensitphase kann thermisch oder durch äußere mechanische Spannungen induziert werden. Die jeweiligen Strukturen der Martensitphase und der intermartensitischen Übergänge sind ausführlich mit Röntgenstrahlung [Web84, Mar92, Mar95, Fri96], Elektronenmikroskopie und Kalorimetrie [Che98] sowie Ultraschallmessungen [Ste98] untersucht worden. Die Martensitumwandlung wird in allen Gruppen von einer Abnahme der magnetischen Suszeptibilität und einer 10-20 prozentigen Zunahme der Sättigungsmagnetisierung begleitet [Ull96, Vas99].

In den bisher am häufigsten untersuchten Ni-Mn-Ga-Legierungen der Gruppe I sind ausgeprägte Vorläufereffekte in der Hochtemperaturphase bei Annäherung an den displaziven Übergang zu beobachten. Die Analyse der mechanischen Eigenschaften zeigt ein zusätzliches Maximum in der inneren Reibung oberhalb der martensitischen Umwandlung [Kok96]. In Ultraschallmessungen wird mit abnehmender Temperatur die elastische Konstante $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ weich. Diese beschreibt den Widerstand der $\{110\}$ -Ebenen gegen ein Abscheren entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen [Wor96, Seg96]. Die elastische Konstante C' hängt dabei auch vom äußeren Magnetfeld ab [Obr98, Gon99], was die Wechselwirkung zwischen magnetischen und elastischen Eigenschaften des Systems belegt. Messungen der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität zeigen ebenfalls oberhalb der Martensit-Starttemperatur ein

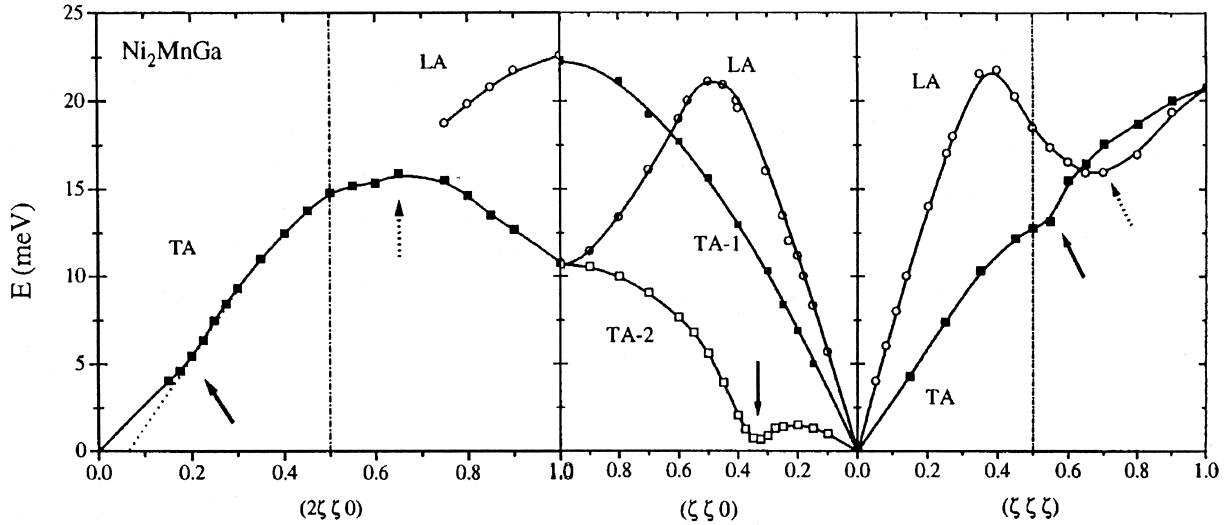


Abb. 2.3: Phononendispersionskurve entlang der hochsymmetrischen Richtungen in Ni_2MnGa in der Hochtemperaturphase mit der $L2_1$ -Struktur. Die durchgezogenen Linien dienen als Orientierungshilfe und die Pfeile kennzeichnen die beobachteten Anomalien [Zhe96a]. Die ausgeprägteste Anomalie ist bei $\vec{q} = \frac{2\pi}{a}(\zeta\zeta 0)$ bei $\zeta \approx 0.33$ r.G. E lokalisiert.

anomalies Verhalten [Man97].

Der herausragende Vorläufereffekt des Ni-Mn-Ga-Systems ist jedoch eine weiche transversal akustische Phononenmode mit Wellenvektor $\vec{q}_s \approx \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{3}\frac{1}{3}0)$ und Polarisation entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen (TA_2) [Zhe95]. Sie zeigt sich als Einbruch in der Dispersionskurve des entsprechenden akustischen Zweiges (siehe Abb. 2.3), dessen Tiefe beim Abkühlen anwächst. Außerdem führt die weiche Mode zu lokalisierten Intensitätsmaxima in Röntgenmessungen der thermisch-diffusen Streuung [Fri94] und in Elektronenbeugungsexperimenten [Che93]. In den Neutronenexperimenten konnte nachgewiesen werden, daß die Frequenz der weichen Mode dem Soft-Mode-Temperaturgesetz $\omega_s^2 \propto (T - T_0)$ gehorcht. T_0 ist die Übergangstemperatur, bei der das Gitter dynamisch instabil würde, wenn nicht vorher ein displaziver Übergang in die Tieftemperaturphase stattfinden würde. Die Mode wird somit nicht vollständig weich, so daß es sich nicht um einen kontinuierlichen displaziven Phasenübergang wie im Soft-Mode-Modellsystem $SrTiO_3$ handelt, sondern um einen diskontinuierlichen Übergang. In Ni-Mn-Ga-Systemen mit nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung findet zunächst eine displazive Umwandlung in die sogenannte intermediäre Phase statt. Diese manifestiert sich im Anstieg der elastischen Streubeiträge an der Position der weichen Mode in energieaufgelösten Neutronenmessungen (siehe Abb. 2.4 a)). Dabei kann nicht unterschieden werden, ob die elastischen Beiträge unmittelbar am Phasenübergang von den Überstrukturbraggreflexen der intermediären Phase oder dem Central Peak (siehe Kap. 2.2) dominiert werden. Letzterer wird mit der lateralen Ausdehnung der in Elektronenbeugungsbildern beobachteten mikro-modulierten Domänen in Verbindung gebracht [Zhe96a]. Unmittelbar am Phasenübergang ist die maximale elastische Intensität proportional zu ω_s^{-4} (siehe Abb. 2.4 b)). Der Kehrwert der maximalen elastischen Intensität weicht wegen der Proportionalität von $\omega_s^2 \propto (T - T_0)$

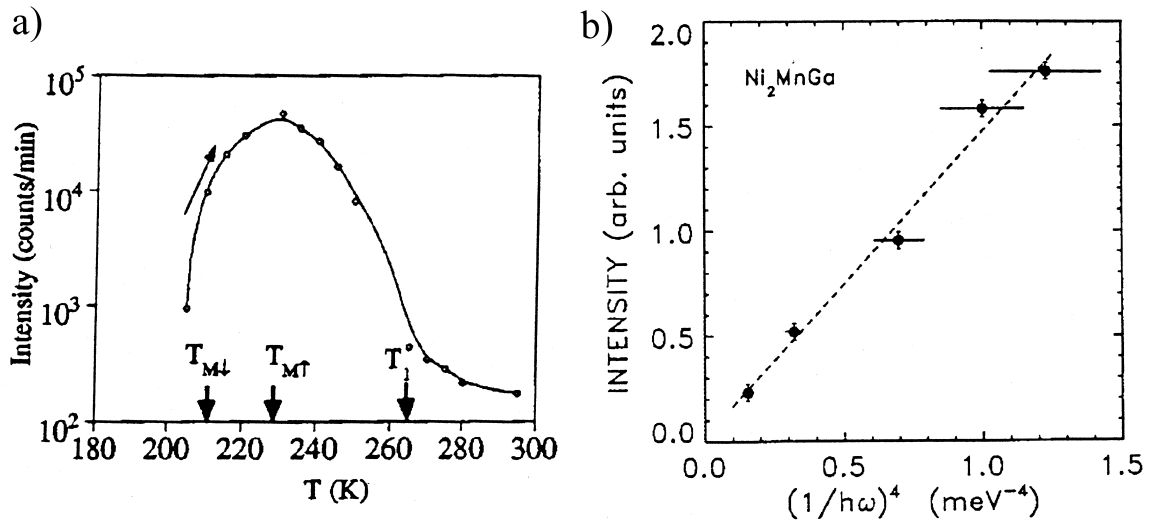


Abb. 2.4: a) mit Neutronen gemessene elastische Intensität (Central Peak) in einer Probe, die bei $T_I \approx 260$ K den Übergang in die intermediäre Phase zeigt [Zhe96a]. b) Abhängigkeit des Maximums der elastischen Intensität an der Position der weichen Mode von der Energie $\hbar\omega$ der weichen Mode [Stu97].

von einem linearen Temperaturverlauf ab. Die intermediäre Phase selbst wird durch eine Mikromodulation der Stapelfolge der $\{110\}$ -Ebenen der Hochtemperaturphase in Form von Auslenkungen entlang der $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen charakterisiert. Die Periodizität der Modulation entspricht der Wellenlänge des weichen Phonons und führt zu einer Verdreifachung der Elementarzelle. Dabei bleibt jedoch die kubische Symmetrie der Hochtemperaturphase erhalten [Kok96]. Das Temperaturintervall, über das sich die intermediäre Phase erstreckt, und die Existenz der intermediären Phase sind stark mit der Martensit-Starttemperatur verknüpft. Daher ist die Übergangstemperatur in die intermediäre Phase ebenfalls stark abhängig von der Stöchiometrie [Vas99].

In den Messungen der temperaturabhängigen Magnetisierung der Probe bei konstantem äußeren Magnetfeld wird der Übergang in die intermediäre Phase durch ein schwaches Maximum angezeigt. Die Temperatur, bei der das Maximum auftritt, nimmt mit zunehmender äußerer Feldstärke und somit mit zunehmender Magnetisierung ab [Zuo98]. Die magnetoelastische Wechselwirkung zwischen der Amplitude der weichen Mode und der Magnetisierung konnte im Rahmen eines Landau-Modells erstmals die Existenz eines Phasenübergangs erster Ordnung erklären [Pla97]. Ein schwacher Einbruch in differentiellen kalorimetrischen Messungen ist ein experimenteller Hinweis auf eine endliche Übergangswärme und damit auf einen Übergang von schwach erster Ordnung vom Austenit in die intermediäre Phase. In Röntgenmessungen der thermisch-diffusen Streuung im Volumen konnte jedoch kein Hinweis auf eine Temperaturhysterese gefunden werden [Mün97]. Der Grad des Übergangs von erster Ordnung kann durch äußere mechanische Spannungen verstärkt und gleichzeitig das Einsetzen der Umwandlung zu höheren Temperaturen verschoben werden [Zhe96a].

Ein weiterer Schritt zum theoretischen Verständnis des Umwandlungsverhaltens in Ni-Mn-Ga-Systemen gelang mit einem vereinfachten Blume-Emery-Griffiths Modell für martensi-

tische Umwandlungen, das durch Molekularfeldnäherungs-Berechnungen und Monte-Carlo-Simulationen gelöst wurde [Cas99]. Innerhalb dieses Modells lassen sich die wesentlichen Vorläufereffekte und Eigenschaften der intermediären Phasenumwandlung beschreiben. Allerdings liefert dieses Modell noch eine kontinuierliche Martensitumwandlung, die im Widerspruch zum experimentell beobachteten diskontinuierlichen Charakter der Umwandlung steht.

Kapitel 3

Röntgenstreuungsmethoden

Die Untersuchung des oberflächennahen Verhaltens von Vorläufereffekten displaziver Phasenübergänge erfordert eine oberflächensensitive Methode zur Charakterisierung von strukturellen und dynamischen Eigenschaften des Systems. Die Röntgenstreuung ist für diese Experimente neben der Neutronenstreuung eine der ältesten und wichtigsten Untersuchungsmethoden. Die konventionelle Braggbeugung am Volumenkristall liefert Informationen über die statische Struktur der untersuchten Probe, während die thermisch-diffuse Streuung empfindlich auf die Gitterdynamik ist. Da alle konventionellen Röntgenstreuungsmethoden unter streifenden Winkeln oberflächensensitiv werden, erfolgt zunächst die Beschreibung der wesentlichen Aspekte der Braggbeugung und der thermisch-diffusen Streuung im Volumen. Anschließend werden die theoretischen Grundlagen der Beugung unter streifenden Winkeln erläutert, insbesondere im Hinblick auf die in dieser Arbeit erstmals eingesetzte oberflächensensitive Messung der thermisch-diffusen Streuung bei displaziven Phasenübergängen. Abschließend werden die Grundzüge der spekulären und nicht-spekulären Reflektivität unter streifenden Winkeln zur Charakterisierung von strukturellen Vorläufereffekten an Oberflächen dargestellt.

3.1 Volumenstreuung

3.1.1 Braggbeugung

Die Braggbeugung ist eine klassische Methode zur Charakterisierung der Volumenstruktur von kondensierter Materie. Die auf die Probe auftreffenden Röntgenquanten im Anfangszustand $|\vec{k}_i\rangle$ werden an der Elektronenverteilung der Atome in den Endzustand $|\vec{k}_f\rangle$ gestreut. $\vec{k}_{i,f}$ sind die Wellenvektoren der einfallenden und gestreuten Welle. Der Streuprozess läßt sich für Kristalle, deren Abmessungen kleiner als die Extinktionslänge sind, in kinematischer (1. Bornscher) Näherung quantitativ beschreiben. Dabei bleiben die Extinktion und Mehrfachstreuung unberücksichtigt. Diese Näherung ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Mosaikkristallen hinreichend gut erfüllt. Bei großen Ein- oder Ausfallswinkeln zur Probenoberfläche ist der Streuvektor $\vec{Q}' = \vec{k}'_f - \vec{k}'_i$ in der Probe näherungsweise gleich dem Streuvektor

$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ im Vakuum, da wegen $n \approx 1$ (siehe Kap. 3.2) Brechungseffekte vernachlässigbar sind. Die Streufunktion ist gegeben durch das Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Elektronendichte der Probe

$$S(\vec{Q}) = C \left| \int_{Probe} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\vec{r}} d^3r \right|^2. \quad (3.1)$$

Die Konstante C beinhaltet Faktoren, die durch den experimentellen Aufbau gegeben sind. In Kristallen läßt sich wegen der Translationsinvarianz in allen Raumrichtungen das Integral als Summe über alle Elementarzellen mit gleichem Streuvermögen schreiben. Das Streuvermögen der Elementarzelle ergibt sich aus der Summe über die Atomformfaktoren $f_\gamma(\vec{Q})$ aller ν Atome einer Zelle. Die Atomformfaktoren beschreiben dabei das Streuvermögen des Atoms γ . Wird der Ortsvektor \vec{r} in einen Vektor \vec{r}_s zum Ursprung der Elementarzelle s und einen Vektor vom Ursprung der Elementarzelle s zum Ort \vec{r}_γ des Atoms γ (siehe Abb. 3.1) zerlegt, nimmt die Streufunktion folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} S(\vec{Q}) &= C \left| \sum_{\gamma=1}^{\nu} f_\gamma(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}\vec{r}_\gamma} \right|^2 \left| \sum_{s=1}^N e^{i\vec{Q}\vec{r}_s} \right|^2 \\ &= \frac{CN(2\pi)^3}{a^3} \left| F_{hkl}(\vec{Q}) \right|^2 \sum_{\vec{G}_{hkl}} \delta(\vec{Q} - \vec{G}_{hkl}). \end{aligned} \quad (3.2)$$

a ist die Gitterkonstante der Elementarzelle, die hier der Einfachheit halber als kubisch angenommen wird, da in dieser Arbeit nur Kristalle mit kubischer Elementarzelle untersucht werden. Die räumlich periodische Anordnung der Elementarzellen führt auf deltaförmige Intensitätsverteilungen an den der Periodizität entsprechenden Gittervektoren \vec{G}_{hkl} im reziproken Raum. Aus der Lage dieser sogenannten Braggreflexe im reziproken Raum lassen sich die geometrischen Abmessungen der Elementarzelle bestimmen. Die durch den Strukturfaktor $F_{hkl}(\vec{Q})$ der Elementarzelle modulierte Intensitätsverteilung ermöglicht im Prinzip die Bestimmung der Positionen der Atome innerhalb der Elementarzelle. Neben der durch die Deltafunktion ausgedrückten Impulsbilanz muß bei dem Streuprozeß auch die Energiebilanz erfüllt sein. Da $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$ ist die Braggbeugung elastisch mit $\Delta E = 0$.

Die Braggbeugung ist empfindlich auf die periodische Anordnung der Kristallbausteine und kleinste Abweichung von ihr. Daher eignet sie sich hervorragend zur Untersuchung displaziver Phasenübergänge. In dieser Arbeit wird die konventionelle Braggbeugung wegen der Eindringtiefe der Strahlung von einigen μm bei Photonenenergien von ungefähr 10 keV zur Charakterisierung des Volumenverhaltens der Proben beim Phasenübergang eingesetzt.

3.1.2 Thermisch-diffuse Streuung

Eine wesentliche Zielsetzung dieser Arbeit ist die Untersuchung von Vorläufereffekten displaziver Phasenübergänge. Bei den untersuchten Systemen ist das anomale Weichwerden einer

ausgezeichneten Phononenmode ein solcher Vorläufereffekt. Die Charakterisierung des temperaturabhängigen Verhaltens einer weichen Phononenmode erfordert eine Streumethode, die die dynamischen Eigenschaften des Kristalls detektiert. Bei der Herleitung von Gleichung 3.2 wurden die Abweichungen der Atompositionen von denen des ideal periodischen Gitters vernachlässigt. Die Atompositionen können jedoch durch statische oder dynamische Verzerrungsfelder, die durch Defekte bzw. durch thermische Bewegung erzeugt werden, von den Positionen des ideal periodischen Gitters abweichen. Der Einfluß von Defekten wird in [Kri96] diskutiert. Dieser Abschnitt konzentriert sich nur auf den Einfluß der dynamischen Eigenschaften des Kristalls auf die Streufunktion. Ausführliche Darstellungen dieser Theorie finden sich in der Literatur [Jam48, Wil75, War90].

Der Ortsvektor $\vec{r}(t)$ eines Atoms γ in der Elementarzelle s zum Zeitpunkt t läßt sich unter Berücksichtigung der thermischen Bewegung der Atome schreiben als Summe aus dem Ortsvektor $\vec{r}_{s\gamma}$ der Gleichgewichtsposition des Atoms im periodischen Gitter und seiner Auslenkung $\vec{u}_{s\gamma}(t)$ von dieser Position $\vec{r}(t) = \vec{r}_{s\gamma} + \vec{u}_{s\gamma}(t)$ (siehe Abb. 3.1). Einsetzen dieser zeitabhängigen Ortsvektoren in Gleichung 3.2 liefert für die Streufunktion

$$S(\vec{Q}) = C \sum_{s,\gamma=1}^{N,\nu} \sum_{s',\gamma'=1}^{N',\nu'} f_{\gamma}(\vec{Q}) f_{\gamma'}(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}(\vec{r}_{s\gamma} - \vec{r}_{s'\gamma'})} \langle e^{i\vec{Q}(\vec{u}_{s\gamma}(t) - \vec{u}_{s'\gamma'}(t))} \rangle. \quad (3.3)$$

Der Term in den Klammern $\langle \dots \rangle$ entspricht einer Mittelung über eine Zeitdauer, die groß gegenüber der Periode einer Schwingung der Atome ist.

Die thermische Auslenkung eines Atoms läßt sich als Überlagerung der Auslenkungen aller Eigenmoden des Kristalls darstellen. In harmonischer Näherung ergibt sich diese nach [Wil75] zu

$$\vec{u}_{s\gamma}(t) = \sum_{j\vec{q}} \vec{U}_{\gamma|j\vec{q}} e^{i(\vec{q}\vec{r}_{s\gamma} - \omega_j(\vec{q})t)} \quad \text{mit} \quad \vec{U}_{\gamma|j\vec{q}} = \frac{1}{\sqrt{Nm_{\gamma}}} \sqrt{\frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j^2(\vec{q})}} \vec{e}_{j\vec{q}}. \quad (3.4)$$

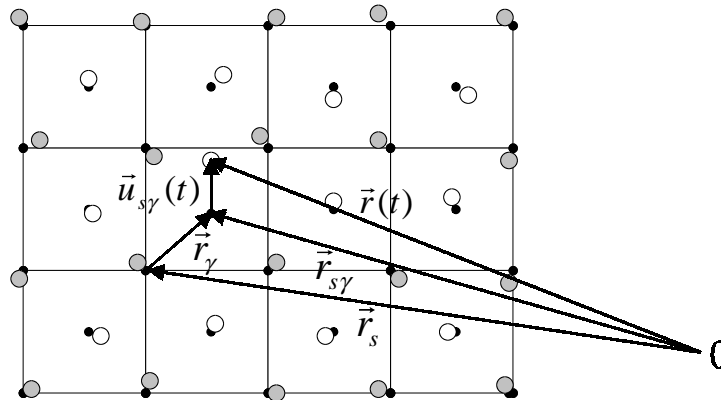


Abb. 3.1: Nomenklatur der Ortsvektoren im Kristallgitter. Die schwarzen Punkte kennzeichnen die Gleichgewichtspositionen der Atome und die weißen und grauen Kreise die Positionen der verschiedenen Atomsorten zum Zeitpunkt t .

Der Index j bezeichnet den Zweig der jeweiligen Eigenmode und \vec{q} ihren Wellenvektor. $\vec{U}_{\gamma|j\vec{q}}$ beschreibt die maximale Auslenkung des Atoms γ in der Mode $j\vec{q}$. Da die maximale Auslenkung äquivalenter Atome in benachbarten Elementarzellen nach dem Blochschen Theorem identisch ist, ist $\vec{U}_{\gamma|j\vec{q}}$ unabhängig von der Elementarzelle s . $E_j(\vec{q})$ ist die mittlere Energie, $\omega_j(\vec{q})$ die Frequenz und $\vec{e}_{j\vec{q}}$ der Polarisationsvektor der Mode. m_γ ist die Masse des Atoms γ . Die mittlere Energie der Phononenmode ist in harmonischer Näherung gegeben durch die des harmonischen Oszillators

$$E_j(\vec{q}) = \hbar\omega_j(\vec{q}) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega_j(\vec{q})/k_B T} - 1} \right). \quad (3.5)$$

Im Rahmen der harmonischen Näherung oder für den Fall, daß die Auslenkungen einer Gaußverteilung genügen, läßt sich das Zeitmittel gemäß $\langle e^{ix} \rangle = e^{-\frac{1}{2}\langle |x|^2 \rangle}$ weiter vereinfachen. Einsetzen von Gleichung 3.4 in Gleichung 3.3 ergibt damit für den Exponenten

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \langle |\vec{Q}(\vec{u}_{s\gamma}(t) - \vec{u}_{s'\gamma'}(t))|^2 \rangle = & \\ -\frac{1}{2} \langle \sum_{j\vec{q}} \sum_{j'\vec{q}'} \{ & (\vec{Q}\vec{U}_{\gamma|j\vec{q}})(\vec{Q}\vec{U}_{\gamma'|j'\vec{q}'})^* e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\vec{r}_{s\gamma}} + (\vec{Q}\vec{U}_{\gamma'|j'\vec{q}'})^* e^{i(\vec{q}-\vec{q}')\vec{r}_{s'\gamma'}} \\ & - (\vec{Q}\vec{U}_{\gamma|j\vec{q}})(\vec{Q}\vec{U}_{\gamma'|j'\vec{q}'})^* e^{i(\vec{q}\vec{r}_{s\gamma} - \vec{q}'\vec{r}_{s'\gamma'})} e^{-i(\omega_j(\vec{q}) - \omega_{j'}(\vec{q}'))t} \\ & - (\vec{Q}\vec{U}_{\gamma|j\vec{q}})^* (\vec{Q}\vec{U}_{\gamma'|j'\vec{q}'}) e^{-i(\vec{q}\vec{r}_{s\gamma} - \vec{q}'\vec{r}_{s'\gamma'})} e^{i(\omega_j(\vec{q}) - \omega_{j'}(\vec{q}'))t} \} \rangle. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Da die Phasen aller Schwingungsmoden $j\vec{q}$ unabhängig voneinander sind, fallen bei der Zeitmittelung von Gleichung 3.6 gemischte Terme der Eigenmoden weg. Der dritte und vierte Summand in Gleichung 3.6 sind bei Vertauschung von $\gamma's'$ gegen γs gleich und liefern somit den gleichen Beitrag, so daß der Exponenten folgende Gestalt annimmt:

$$\sum_{j\vec{q}} \left(-\frac{1}{2} |\vec{Q}\vec{U}_{\gamma|j\vec{q}}|^2 - \frac{1}{2} |\vec{Q}\vec{U}_{\gamma'|j'\vec{q}'}|^2 + (\vec{Q}\vec{U}_{\gamma|j\vec{q}})(\vec{Q}\vec{U}_{\gamma'|j'\vec{q}'})^* e^{i\vec{q}(\vec{r}_{s\gamma} - \vec{r}_{s'\gamma'})} \right). \quad (3.7)$$

Für das Zeitmittel ergibt sich damit

$$\langle e^{i\vec{Q}(\vec{u}_{s\gamma}(t) - \vec{u}_{s'\gamma'}(t))} \rangle = e^{-W_\gamma(\vec{Q})} e^{-W_{\gamma'}(\vec{Q})} e^{\left(\sum_{j\vec{q}} (\vec{Q}\vec{U}_{\gamma|j\vec{q}})(\vec{Q}\vec{U}_{\gamma'|j'\vec{q}'})^* e^{i\vec{q}(\vec{r}_{s\gamma} - \vec{r}_{s'\gamma'})} \right)} \quad (3.8)$$

$$\text{mit } W_\gamma(\vec{Q}) = \frac{1}{2} \sum_{j\vec{q}} |\vec{Q}\vec{U}_{\gamma|j\vec{q}}|^2. \quad (3.9)$$

Die Entwicklung des dritten Faktors in Gleichung 3.8 für kleine Auslenkungen liefert die Korrekturen der Braggstreuung unter Berücksichtigung der thermischen Bewegung der

Atome. Mit $e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + o(x^3)$ folgt:

$$\begin{aligned} \langle e^{i\vec{Q}(\vec{u}_{s\gamma}(t) - \vec{u}_{s'\gamma'}(t))} \rangle &= e^{-W_\gamma(\vec{Q})} e^{-W_{\gamma'}} \left(1 + \sum_{j\vec{q}} (\vec{Q}\vec{U}_{\gamma|j\vec{q}})(\vec{Q}\vec{U}_{\gamma'|j\vec{q}})^* e^{i\vec{q}(\vec{r}_{s\gamma} - \vec{r}_{s'\gamma'})} \right) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j\vec{q}} \sum_{j'\vec{q}'} (\vec{Q}\vec{U}_{\gamma|j\vec{q}})(\vec{Q}\vec{U}_{\gamma'|j\vec{q}})^* (\vec{Q}\vec{U}_{\gamma|j'\vec{q}'}) (\vec{Q}\vec{U}_{\gamma'|j'\vec{q}'})^* e^{i(\vec{q} + \vec{q}')(\vec{r}_{s\gamma} - \vec{r}_{s'\gamma'})}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Debye-Waller-Faktor

Einsetzen der nullten Ordnung der Entwicklung von Gleichung 3.10 liefert nach analoger Zerlegung in Beiträge der Elementarzellen und der Atome innerhalb der Elementarzelle (siehe Gl. 3.2)

$$\begin{aligned} S^{DFW}(\vec{Q}) &= C \left| \sum_{\gamma=1}^{\nu} f_\gamma(\vec{Q}) e^{-W_\gamma(\vec{Q})} e^{i\vec{Q}\vec{r}_\gamma} \right|^2 \left| \sum_{s=1}^N e^{i\vec{Q}\vec{r}_s} \right|^2 \\ &= \frac{CN(2\pi)^3}{a^3} |F_{hkl}^{DFW}(\vec{Q})|^2 \sum_{\vec{G}_{hkl}} \delta(\vec{Q} - \vec{G}_{hkl}). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Die Streufunktion beschreibt das Streuvermögen des mittleren periodischen Gitters, das wie bei Gleichung 3.2 zu deltaförmigen Reflexen bei $\vec{Q} = \vec{G}_{hkl}$ führt. Die Streuung ist analog zur Braggbeugung der Gleichung 3.2 elastisch. Der Atomformfaktor der jeweiligen Atomsorte wird aufgrund der thermischen Bewegung durch den sogenannten Debye-Waller-Faktor $e^{-W_\gamma(\vec{Q})}$ geschwächt. Dies führt im allgemeinen zu einer Abnahme der integrierten Intensität der Braggreflexe im Vergleich zu Gleichung 3.2. Der Debye-Waller-Faktor für das Atom γ läßt sich darstellen als $Q^2 \langle u_{\gamma\vec{Q}}^2 \rangle$, wobei $\langle u_{\gamma\vec{Q}}^2 \rangle$ die Projektion der mittleren quadratischen Auslenkung des Atoms γ auf den Streuvektor \vec{Q} ist. Diese ist nach Gleichung 3.9 und Gleichung 3.4 gegeben durch

$$\langle u_{\gamma\vec{Q}}^2 \rangle = \frac{1}{Nm_\gamma} \sum_{j\vec{q}} \frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j^2(\vec{q})} \left| \vec{e}_{\vec{Q}} \cdot \vec{e}_{j\vec{q}} \right|^2. \quad (3.12)$$

Der Debye-Waller-Faktor enthält mit $\langle u_{\gamma\vec{Q}}^2 \rangle$ somit Informationen über das mittlere thermische Auslenkungsquadrat aller Moden und damit über das kollektive Schwingungsverhalten. Die bisherige Beschreibung ist nur gültig in der harmonischen Näherung. Anharmonische Einflüsse auf den Debye-Waller-Faktor, die mit zunehmender Temperatur immer bedeutender werden, können im Rahmen der quasiharmonischen Näherung beschrieben werden [Wil75]. Dabei wird angenommen, daß die Frequenz der Moden mit zunehmender Temperatur abnimmt und diese Abnahme für alle Moden gleich ist. Damit läßt sich die Änderung der Frequenz relativ zur Frequenz ω bei T=0 K schreiben als $\frac{\Delta\omega}{\omega} = -\gamma_G \chi T$. Die Größe γ_G ist der Grüneisenparameter und χ der Volumenausdehnungskoeffizient. Das mittlere thermische

Auslenkungsquadrat des Atoms γ nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\langle (u_{\gamma\vec{Q}}^2)_{quasiharm.} \rangle = \langle u_{\gamma\vec{Q}}^2 \rangle (1 + 2\gamma_G \chi T). \quad (3.13)$$

Der temperaturabhängige Verlauf des Debye-Waller-Faktors wird in dieser Arbeit untersucht, um den Einfluß einer weichen Mode auf das kollektive Schwingungsverhalten zu charakterisieren und um eventuell auftretende anharmonische Effekte zu detektieren.

Thermisch-diffuse Streuung erster Ordnung

Die thermische Bewegung der Atome führt zusätzlich zu nichtverschwindender Intensität zwischen den Braggreflexen. Diese Intensität wird als thermisch-diffuse Streuung (thermal diffuse scattering, TDS) bezeichnet und entspricht in einem vereinfachten Bild der Intensität, um die der Debye-Waller-Faktor die Braggreflexintensität reduziert hat. Die erste Ordnung der thermisch-diffusen Streuung ergibt sich durch Einsetzen der ersten Ordnung der Entwicklung des Ausdruckes Gleichung 3.10 in Gleichung 3.3. Analog zu Gleichung 3.2 folgt:

$$S^{(1)}(\vec{Q}) = \frac{C}{N} \sum_{j\vec{q}} \frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j^2(\vec{q})} \left| \sum_{s,\gamma=1}^{N,\nu} \frac{1}{\sqrt{m_\gamma}} f_\gamma(\vec{Q}) e^{-W_\gamma(\vec{Q})} (\vec{Q} \cdot \vec{e}_{\gamma|j\vec{q}}) e^{i(\vec{Q}-\vec{q})\vec{r}_{s\gamma}} \right|^2 \quad (3.14)$$

$$= \sum_{j\vec{q}} S_{j\vec{q}}^{(1)}(\vec{Q}) \sum_{\vec{G}_{hkl}} \delta(\vec{Q} + \vec{q} - \vec{G}_{hkl}) \quad (3.15)$$

$$\text{mit } S_{j\vec{q}}^{(1)}(\vec{Q}) = \frac{C(2\pi)^3}{a^3} \underbrace{\frac{E_j(\vec{q})}{\omega_j^2(\vec{q})}}_{\text{Frequenzterm}} \underbrace{\left| \vec{Q} \cdot \vec{e}_{j\vec{q}} \right|^2 \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{1}{\sqrt{m_\gamma}} f_\gamma(\vec{Q}) e^{-W_\gamma(\vec{Q})} e^{i(\vec{Q}-\vec{q})\vec{r}_\gamma} \right|^2}_{\text{Strukturterm}} \quad (3.16)$$

$S_{j\vec{q}}^{(1)}(\vec{Q})$ beschreibt dabei die thermisch-diffuse Streuung erster Ordnung einer einzelnen Mode $j\vec{q}$. Die diffuse Streuintensität am reziproken Ort \vec{Q} stammt nur von den j Phononen mit Wellenvektor \vec{q} , für die $\vec{Q} = \vec{G}_{hkl} + \vec{q}$ ist. Damit werden in harmonischer Näherung der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung nur Ein-Phononen-Photon-Streuprozesse berücksichtigt. Der Energieübertrag bei diesem Streuprozess ist $\Delta E = \pm \hbar \omega_j(\vec{q})$. Wegen des Energieunterschiedes zwischen einem Röntgenquant ($\approx 10^3 \text{ eV}$) und einem Phonon ($\approx 10^{-3} \text{ eV}$) ist die Energiedifferenz ΔE mit Röntgenstrahlen nicht ohne größeren Aufwand meßbar.

Die Intensität der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung wird durch zwei Faktoren bestimmt: den Strukturterm und den Frequenzterm. Der Strukturterm beschreibt den langsamen Anstieg der thermisch-diffusen Streuung mit dem Streuvektor \vec{Q} . Dieser wird bei größeren \vec{Q} -Werten durch die immer stärker anwachsenden Debye-Waller-Faktoren der einzelnen Atome wieder unterdrückt. Der Strukturterm variiert dabei nur schwach innerhalb einer einzelnen Brillouinzone. Die Abhängigkeit des Strukturterms vom Skalarprodukt zwischen dem Streuvektor und dem Polarisationsvektor der Mode führt zu einer anisotropen Intensitätsverteilung innerhalb einer Brillouinzone. Zusätzlich können durch die Wahl des Streuvektors über das Skalarprodukt Beiträge von longitudinalen und transversalen Moden mit gleichem

Wellenvektor \vec{q} getrennt werden. Dadurch ist es möglich, aus der thermisch-diffusen Streuung im Gegensatz zum Debye-Waller-Faktor, Informationen über einzelne Moden zu gewinnen. Der Frequenzterm ist im wesentlichen umgekehrt proportional zum Frequenzquadrat der Mode $j\vec{q}$. Da die Frequenz der akustischen Moden im Bereich kleiner Wellenvektoren linear mit $|\vec{q}|$ gegen Null geht, bilden sich unter den Braggreflexen Maxima der thermisch-diffusen Streuung aus. Somit müssen die experimentell gemessenen Intensitäten zur exakten Bestimmung der Braggintensitäten und des Debye-Waller-Faktors korrigiert werden. Der zu berücksichtigende Verlauf der thermisch-diffusen Streuung unter den Braggreflexen wird durch die elastischen Konstanten bestimmt.

In dieser Arbeit wird die Abhängigkeit der Intensität der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung von der Frequenz eingesetzt, um das Weichwerden einer ausgezeichneten Phononenmode mit einem endlichen Wellenvektor $|\vec{q}| \gg 0$ bei einem displaziven Phasenübergang zu verfolgen.

Thermisch-diffuse Streuung zweiter Ordnung

Die gemessene Intensität zwischen den Reflexen setzt sich neben der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung aus der Comptonstreuung und der thermisch-diffusen Streuung höherer Ordnung zusammen. Um die Frequenz der Mode aus der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung genau bestimmen zu können, sind Korrekturen der gemessenen Intensitäten erforderlich. Die Comptonstreuung kann theoretisch aus Tabellen berechnet [Mac68] und von der gemessenen Intensität subtrahiert werden. Die thermisch-diffuse Streuung dritter und höherer Ordnung ist vernachlässigbar. Die zweite Ordnung ist nicht klein genug, um unberücksichtigt zu bleiben. Sie muß daher ebenfalls berechnet und von der gemessenen Intensität subtrahiert werden. Die thermisch-diffuse Streuung zweiter Ordnung folgt analog zur ersten Ordnung durch Einsetzen des dritten Summanden der Entwicklung des Ausdruckes Gleichung 3.10 in Gleichung 3.3

$$\begin{aligned}
S^{(2)}(\vec{Q}) &= \frac{C}{N} \sum_{j\vec{q}} \sum_{j'\vec{q}'} \frac{E_j(\vec{q}) E_{j'}(\vec{q}')}{\omega_j^2(\vec{q}) \omega_{j'}^2(\vec{q}')} \left| \sum_{s,\gamma=1}^{N,\nu} \frac{1}{m_\gamma} f_\gamma(\vec{Q}) e^{-W_\gamma(\vec{Q})} (\vec{Q} \vec{e}_{\gamma|j\vec{q}}) (\vec{Q} \vec{e}_{\gamma|j'\vec{q}'}) e^{i(\vec{Q}+\vec{q}+\vec{q}')\vec{r}_{s\gamma}} \right|^2 \\
&= \frac{C(2\pi)^3}{a^3} \sum_{j\vec{q}} \sum_{j'\vec{q}'} \frac{E_j(\vec{q}) E_{j'}(\vec{q}')}{\omega_j^2(\vec{q}) \omega_{j'}^2(\vec{q}')} \sum_{\vec{G}_{hkl}} \delta(\vec{Q} + \vec{q} + \vec{q}' - \vec{G}_{hkl}) \\
&\quad \left| \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{1}{m_\gamma} f_\gamma(\vec{Q}) e^{-W_\gamma(\vec{Q})} (\vec{Q} \vec{e}_{\gamma|j\vec{q}}) (\vec{Q} \vec{e}_{\gamma|j'\vec{q}'}) e^{i(\vec{Q}+\vec{q}+\vec{q}')\vec{r}_\gamma} \right|^2. \tag{3.17}
\end{aligned}$$

Gleichung 3.17 beschreibt den Photon-Zwei-Phononen-Streuprozess. Es tragen dabei alle Phononenpaare bei, deren Summe der Wellenvektoren der Differenz zwischen dem Streuvektor und einem reziproken Gittervektor entspricht. Die Energiebilanz lautet für diesen Streuprozess $\Delta E = \pm \hbar \omega_j(\vec{q}) \pm \hbar \omega_{j'}(\vec{q}')$. Um die thermisch-diffuse Streuung zweiter Ordnung berechnen zu können, müssen alle Frequenzen und Polarisationen der Eigenmoden des Systems bekannt sein. Da diese meistens erst durch das Experiment selbst bestimmt werden sollen, muß die

zweite Ordnung numerisch angenähert werden. Detaillierte Beschreibungen dieser Verfahren finden sich dazu in der Literatur [Olm48, Wal56].

3.2 Oberflächensensitive Streuung

In diesem Kapitel werden die oberflächensensitiven Röntgenstreuungsmethoden vorgestellt, mit denen in dieser Arbeit erstmals die strukturellen und dynamischen Vorläufereffekte displaziver Phasenübergänge an einer freien Oberfläche untersucht wurden.

Ein Standardverfahren zur Untersuchung der kristallinen Struktur einer freien Oberfläche ist die Beugung niederenergetischer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction). Oberflächenphononen werden mit Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy)[Sze83] oder He-Atomstreuung [Ble74] untersucht. Diese Standardoberflächenmethoden besitzen im wesentlichen jedoch nur eine geringe Informationstiefe von einigen Monolagen. Im Gegensatz dazu läßt sich bei der Röntgenstreuung unter streifenden Winkeln die Informationstiefe im Bereich von einigen nm bis hin zu einigen μm variieren. Daher ist diese Methode bestens geeignet, das Phasenumwandlungsverhalten beim Übergang zwischen zwei und drei Dimensionen zu charakterisieren. Ein weiterer Vorteil ist die gleichzeitige Empfindlichkeit auf strukturelle und dynamische Eigenschaften der untersuchten Probe. Die Oberflächensensitivität der Röntgenbeugung basiert auf der Totalreflexion von Röntgenstrahlung mit Energien im keV-Bereich an der Grenzfläche zwischen Vakuum und Materie. Fällt ein Röntgenstrahl unter einem Winkel α_i , der kleiner als der kritische Winkel α_c ist, aus dem Vakuum auf die Oberfläche der Probe, wird er totalreflektiert und eine quergedämpfte Welle läuft parallel zur Oberfläche. Das Feld dieser auch als evaneszent bezeichneten Welle fällt exponentiell ins Innere der Probe ab und dringt somit nur einige nm tief in die Probe ein.

Im ersten Abschnitt wird die Braggbeugung unter streifenden Winkeln beschrieben. Wenn die exponentiell quergedämpfte Welle auf einen Streuquerschnitt in Oberflächennähe trifft, so wird sie unter einem Winkel 2θ in der Oberfläche gestreut (siehe Abb. 3.5) und tritt unter flachen Winkeln in der Größenordnung des kritischen Winkels aus der Oberfläche aus. Der Streuprozess wird für Metallkristalle hinreichend gut im Rahmen der von Vineyard [Vin82] für Oberflächenstreuung eingeführten und von Dietrich und Wagner [Die84] weiterentwickelten Störungstheorie (Distorted Wave Born Approximation (DWBA)) beschrieben. Die Informationstiefe läßt sich bei der Beugung unter streifenden Winkeln durch Variation des Ein- und Ausfallwinkels und die Wahl der Energie der Röntgenstrahlung einstellen. Die Beugung an Braggebenen senkrecht zur Oberfläche gibt Aufschluß über die kristalline Struktur im oberflächennahen Bereich und ist von Dosch zusammenfassend beschrieben worden [Dos92]. Sie wird in dieser Arbeit eingesetzt, um die reale Struktur in Oberflächennähe wie z.B. Rauigkeit und Welligkeit sowie die Netzebenenverkipfung und Dicke der nicht-streuenden Deckschichten zu charakterisieren.

In dieser Arbeit wurde die Messung der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln erstmals eingesetzt, um phononische Vorläufereffekte bei displaziven Phasenübergängen an einer freien Oberfläche zu untersuchen. In der Literatur gibt es bis jetzt noch keine ausführliche theoretische Darstellung der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Win-

keln. Daher wird im zweiten Abschnitt analog zur Herleitung der Streufunktion im Volumen ein Ausdruck für die Streufunktion unter Berücksichtigung oberflächenlokalisierter Phononenmoden in der Geometrie unter streifendem Ein- und Ausfall hergeleitet.

Der dritte Abschnitt umfaßt die spekuläre und nicht-spekuläre Röntgenreflektivität unter streifenden Winkeln. Die spekuläre Reflektivität liefert Informationen über das lateral gemittelte Elektronendichteprofil senkrecht zur Probenoberfläche und damit über die Oberflächenmorphologie. Sie wurde von Klemradt et al. [Kle98] erstmals eingesetzt, um das marstentische Oberflächenrelief zu charakterisieren. Ein zweiter kritischer Winkel auf dem Totalreflexionsplateau zeigt dabei die Ausbildung des Reliefs auf der mesoskopischen Skala an. Allgemeine Darstellungen zur spekulären Röntgenreflektivität finden sich in [Lek87] und [Rus90]. Die nicht-spekuläre Reflektivität gibt Aufschluß über laterale Korrelationen auf der Oberfläche und wurde von Sinha im Rahmen der DWBA für raue Oberflächen theoretisch beschrieben [Sin88].

Röntgenoptik an einer ebenen Grenzfläche

Bei der Streuung von Röntgenstrahlen an einer ebenen, glatten Oberfläche tritt unterhalb eines kritischen Einfallswinkels $\alpha_i = \alpha_c$ relativ zur Oberfläche Totalreflexion auf, da der Brechungsindex um den Wert $\delta (\approx 10^{-5})$ kleiner als 1 ist. Der räumlich gemittelte Brechungsindex der Probe ist gegeben durch

$$n = 1 - \delta + i\beta. \quad (3.18)$$

δ beschreibt den Dispersions- und β den Absorptionsanteil. Für ein mehrkomponentiges System sind beide Größen gegeben durch

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_{\gamma} \frac{\rho_{\gamma}}{A_{\gamma}} (f_{0,\gamma}(\vec{Q}) + f'_{\gamma}) \quad (3.19)$$

$$\beta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_{\gamma} \frac{\rho_{\gamma}}{A_{\gamma}} f''_{\gamma} = \frac{\lambda\mu}{4\pi}. \quad (3.20)$$

λ ist die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung, $r_0 = e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2$ mit $r_0 = 2.818 \cdot 10^{-15} m$ der klassische Elektronenradius und N_A die Avogadrokonstante. Für Vorwärtstreuung ($|\vec{Q}| \approx 0$) ist $f_{0,\gamma}(\vec{Q})$ gleich der Elektronenzahl Z_{γ} des Atoms der Sorte γ . Die Dispersions- (f'_{γ}) und Absorptionskorrekturen (f''_{γ}) der Elemente müssen in der Nähe von Absorptionskanten berücksichtigt werden. Die Anteile δ und β sind abhängig von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung sowie der Elektronendichte der Probe.

Eine ebene elektromagnetische Welle $\vec{E}_i e^{i(\vec{k}_i \vec{r})}$ falle unter dem Winkel α_i zur Probenoberfläche aus dem Vakuum ($z < 0$) auf eine ebene Grenzfläche in der x-y-Ebene bei $z = 0$ (siehe Abb. 3.2). Die Probe mit dem Brechungsindex n fülle den Halbraum $z > 0$. Die Stetigkeitsbedingungen der ins Material transmittierten Welle $\vec{E}'_t e^{i(\vec{k}'_t \vec{r})}$ und der an der Grenzfläche reflektierten Welle $\vec{E}_r e^{i(\vec{k}_r \vec{r})}$ folgen aus den Maxwellgleichungen. Da zu allen Zeiten und an

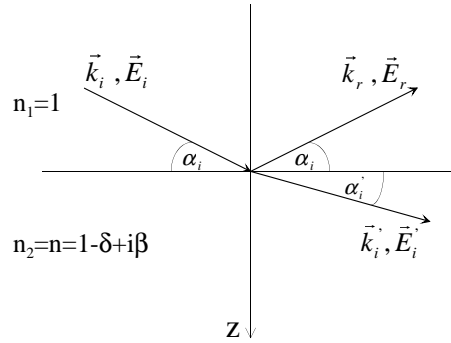


Abb. 3.2: Reflexion und Transmission von Röntgenstrahlen an einer ebenen, glatten Grenzfläche zwischen Vakuum und einem Medium mit Brechungsindex n .

jedem Ort der Oberfläche die Stetigkeitsbedingungen der elektromagnetischen Felder erfüllt sein müssen, sind alle Phasenfaktoren gleich. Daraus folgt: $(\vec{k}_i \vec{r})_{z=0} = (\vec{k}'_i \vec{r})_{z=0} = (\vec{k}_r \vec{r})_{z=0} =: k \cos \alpha_i$ mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Diese Gleichung führt auf das Snelliussche Brechungsgesetz, aus dem sich der Totalreflexionswinkel mit Gleichung 3.18 unter Vernachlässigung der Absorption zu $\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}$ ergibt. Ebenso folgt aus dem Brechungsgesetz $k'^2 = n^2 k^2$. Die z-Komponente des Wellenvektors im Medium k'_{iz} nimmt damit folgende Gestalt an:

$$k'_{iz} = k \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_i} \approx k \sqrt{\sin^2 \alpha_i - 2\delta + 2i\beta}. \quad (3.21)$$

Aus den weiteren Stetigkeitsbedingungen lassen sich die Amplituden der reflektierten E_r und transmittierten Welle E'_i in Abhängigkeit von der Amplitude der einfallenden Welle E_i ermitteln. Der Transmissionskoeffizient t ist definiert als Quotient der Amplitude der

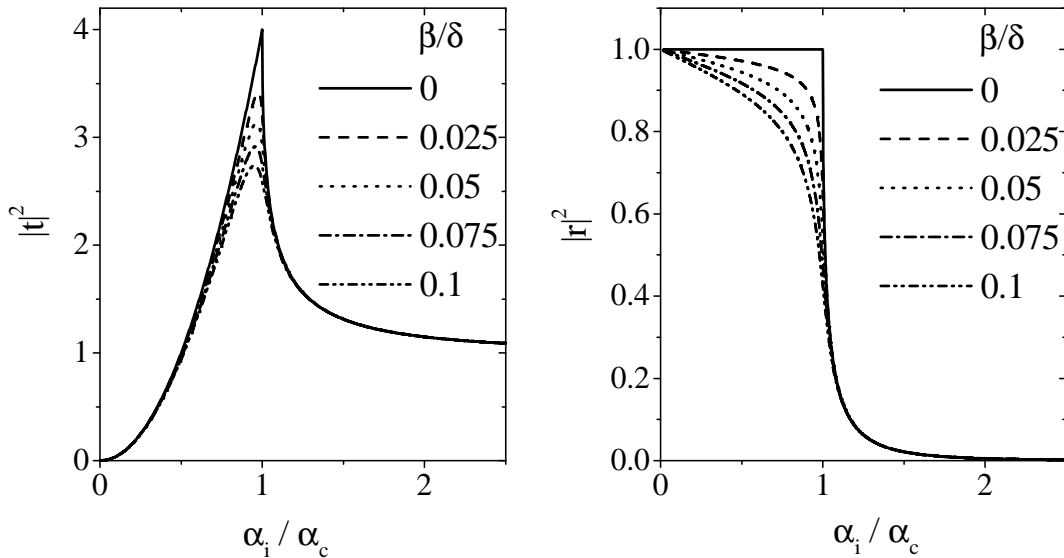


Abb. 3.3: Transmissionsfunktion $|t|^2$ und Reflektivität $|r|^2$ von Röntgenstrahlen an einer ebenen Grenzfläche als Funktion des Einfallswinkels in Einheiten des kritischen Winkels α_i/α_c für verschiedene Werte des Absorptionsanteils β/δ .

transmittierten Welle und der Amplitude der einfallenden Welle. Analog ergibt sich der Reflexionskoeffizient aus dem Quotienten der Amplitude der reflektierten Welle und der Amplitude der einfallenden Welle. Bei kleinen Einfallswinkeln gehen der Reflexions- r bzw. Transmissionskoeffizient t für π und σ -polarisierte Wellen ineinander über [Bor70]

$$t = \frac{E'_i}{E_i} = \frac{2k_{iz}}{k_{iz} + k'_{iz}} \approx \frac{2 \sin \alpha_i}{\sin \alpha_i + \sqrt{\sin^2 \alpha_i - 2\delta + 2i\beta}} \quad (3.22)$$

$$r = \frac{E_r}{E_i} = \frac{k_{iz} - k'_{iz}}{k_{iz} + k'_{iz}} \approx \frac{\sin \alpha_i - \sqrt{\sin^2 \alpha_i - 2\delta + 2i\beta}}{\sin \alpha_i + \sqrt{\sin^2 \alpha_i - 2\delta + 2i\beta}}. \quad (3.23)$$

Abbildung 3.3 zeigt die Transmissionsfunktion $T = |t|^2$ und Reflektivität $R = |r|^2$ als Funktion des Einfallswinkels in Einheiten des kritischen Winkels α_i/α_c für verschiedene Absorptionsanteile β/δ . Durch konstruktive Überlagerung der einfallenden und reflektierten Welle für $\alpha_i = \alpha_c$ bildet sich ein stehendes Wellenfeld mit einem Wellenbauch an der Grenzfläche aus. Dies führt zu einer Intensitätsüberhöhung der Transmissionfunktion um den Faktor vier am kritischen Winkel. Mit zunehmender Absorption nimmt die Höhe des Maximums der Transmissionsfunktion ab, und die Reflektivitätskurve wird vor dem kritischen Winkel ausgeschmiert.

Die Eindringtiefe der evaneszenten Welle wird durch den Imaginärteil der z -Komponente des Wellenvektors im Medium bestimmt. Sie ist definiert als die Tiefe l_i , in der die Intensität

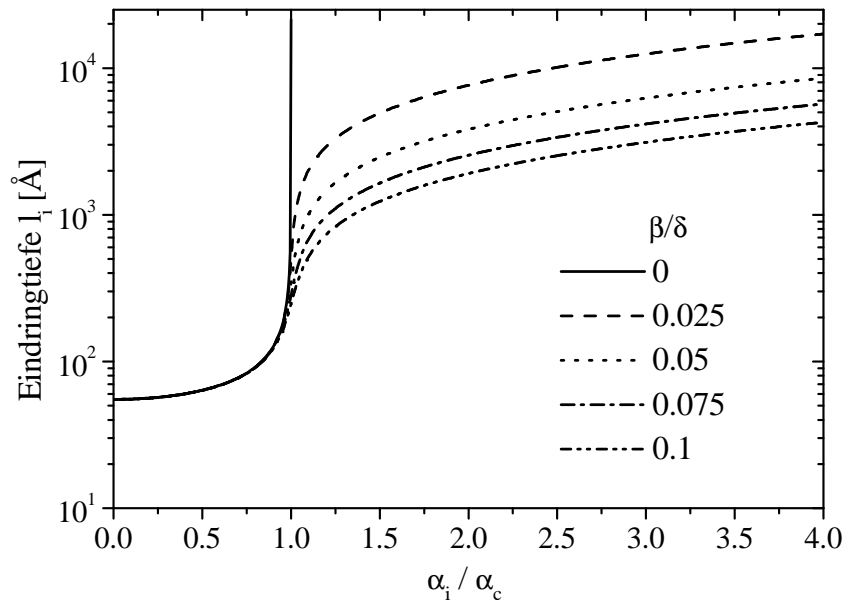


Abb. 3.4: Eindringtiefe l_i der evaneszenten Welle als Funktion des Einfallswinkels in Einheiten des kritischen Winkels α_i/α_c für verschiedene Werte des Absorptionsanteils β/δ bei einer Röntgenenergie von 8 keV.

der Welle auf ein $\frac{1}{e}$ des Vakuumwertes abgefallen ist

$$l_i = 1/|\text{Im}\{k'_{iz}\}| = \frac{\lambda\sqrt{2}}{2\pi\sqrt{(2\delta - \sin^2\alpha_i) + \sqrt{(\sin^2\alpha_i - 2\delta)^2 + 4\beta^2}}}. \quad (3.24)$$

Die Eindringtiefe der Welle hängt vom Einfallswinkel, der Wellenlänge der einfallenden Strahlung und dem Material ab. Abbildung 3.4 zeigt die Eindringtiefe als Funktion des Einfallswinkels in Einheiten des kritischen Winkels α_i/α_c für zunehmende Absorptionsanteile β/δ . Für $\alpha_i < \alpha_c$ ist die Eindringtiefe dispersionsbegrenzt und für $\alpha_i > \alpha_c$ absorptionsbegrenzt.

Oberflächenrauhigkeit

Bisher wurde eine ideal ebene und glatte Grenzfläche betrachtet. Reale Oberflächen weisen jedoch eine durch ihre Präparation bedingt Rauigkeit auf. Der Einfluß der Rauigkeit auf die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten wurde von Névot und Croce [Név80] und Vidal und Vincent [Vid84] für einen hinreichend hochfrequenten Anteil der Rauigkeit hergeleitet. Die raue Oberfläche wird durch eine Höhenverteilungsfunktion $w(z)$ um die Lage der mittleren Grenzfläche bei $z = 0$ modelliert. Die mittlere quadratische Rauigkeit σ der Grenzfläche entspricht der Breite der Verteilung. Reale Oberflächen werden durch eine Gaußverteilung häufig sehr gut beschrieben. Der Verlauf des lateral gemittelten Brechungsindexprofils senkrecht zur Probenoberfläche ist dann durch die Fehlerfunktion gegeben. Der durch die Rauigkeit modifizierte Reflexionskoeffizient hat folgende Gestalt:

$$r^\sigma = r e^{-2k_{iz}k'_{iz}\sigma^2}. \quad (3.25)$$

Sinha hat dieses Ergebnis im Rahmen der DWBA hergeleitet [Sin88]. Stanglmeier et al. [Sta92] beschreiben eine raue Grenzfläche analog zum obigen Ebenenschichtmodell. Der Reflexionskoeffizient ergibt sich aus der Mittelung über alle Ebenen im Abstand z von der mittleren Grenzfläche. Wird bei der Berechnung des Koeffizienten der rauhen Grenzfläche zuerst über die einzelnen Amplituden der elektromagnetischen Wellen gemittelt und erst dann der Quotient aus reflektierter und einfallender Amplitude gebildet, beschreibt Gleichung 3.25 den Koeffizienten der rauhen Grenzfläche. Erfolgt die Mittelung über die Reflexionskoeffizienten der einzelnen Ebenen, nimmt der Reflexionskoeffizient der rauhen Grenzfläche folgende Form an:

$$r^\sigma = r e^{-2k_{iz}^2\sigma^2}. \quad (3.26)$$

De Boer hat in zweiter Ordnung DWBA ein allgemeineres Ergebnis für die Modifizierung der Reflexions- und Transmissionskoeffizienten gefunden [Boe94]. Daraus lassen sich beide Formen (siehe Gl. 3.25 und Gl. 3.26) des Reflexionskoeffizienten als Grenzfälle herleiten. Gleichung 3.25 folgt dabei als Grenzfall für $k_{iz}^2\xi/(2\pi/\lambda) \ll 1$, Gleichung 3.26 entsprechend für $k_{iz}^2\xi/(2\pi/\lambda) \gg 1$ mit der Korrelationslänge ξ der Rauigkeit. Die Transmissionskoeffizienten

ergeben sich in den beiden Grenzfällen zu

$$t^\sigma = te^{\frac{1}{2}(k_{iz}-k'_{iz})^2\sigma^2} \quad \text{für } k_{iz}^2\xi/(2\pi/\lambda) \ll 1 \quad (3.27)$$

$$t^\sigma = te^{-\frac{1}{2}(k_{iz}-k'_{iz})^2\sigma^2} \quad \text{für } k_{iz}^2\xi/(2\pi/\lambda) \gg 1. \quad (3.28)$$

Somit werden die Transmissionsfunktion und die Reflektivität im Prinzip durch laterale Eigenschaften der Probenoberfläche beeinflusst, auch wenn in den Gleichungen 3.25 bis 3.28 nur die Breite σ der Verteilung senkrecht zur Probenoberfläche eingeht.

3.2.1 Braggbeugung und Realstruktureffekte

Die Beugung unter streifenden Winkeln wurde erstmals von Marra et al. [Mar79] zur Charakterisierung einer dünnen epitaktischen Al Schicht auf GaAs eingesetzt. Abbildung 3.5 zeigt die Geometrie eines Röntgenbeugungsexperimentes unter streifenden Winkeln. Der unter einem Winkel $\alpha_i < \alpha_c$ auf die Probenoberfläche auftreffende Röntgenstrahl wird totalreflektiert und eine evaneszente Welle läuft parallel zur Oberfläche. Bisher wurde nur der lateral gemittelte Brechungsindex betrachtet. Eine Berücksichtigung des ortsabhängige Brechungsindex $\Delta n(\vec{r}')$ führt auf Streuquerschnitte für die evaneszente Welle in Oberflächennähe. Da im Bereich der Totalreflexion Mehrfachstreuprozesse nicht mehr vernachlässigbar sind, ist die Beschreibung allein durch die kinematische Theorie nicht ausreichend. Im Rahmen der DWBA wird die Brechung der einfallenden Welle korrekt beschrieben und die Störungsrechnung mit der gebrochenen (transmittierten) Welle durchgeführt. Die Streuung dieser *distorted wave* unter dem Winkel 2θ in der Probenoberfläche an einem Wirkungsquerschnitt in Oberflächennähe wird rein kinematisch beschrieben. Aufgrund der Umkehrbarkeit des

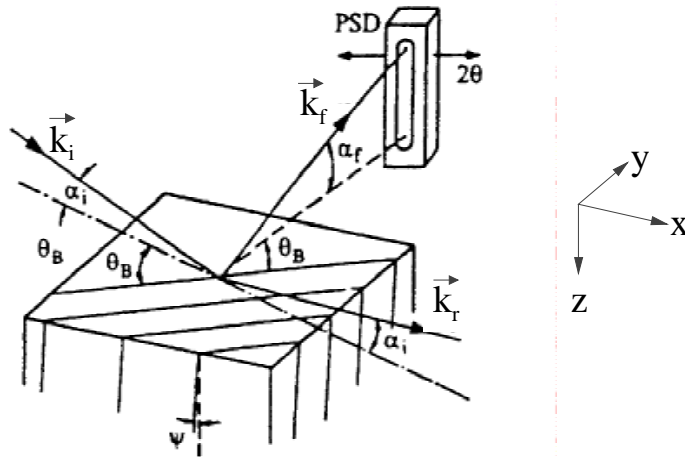


Abb. 3.5: Experimentelle Geometrie bei der Beugung unter streifenden Ein- und Ausfallswinkeln. Angedeutet sind die Netzebenen senkrecht zur Probenoberfläche und der nach Ausfallswinkeln auflösende Detektor (PSD) [Dos92].

Lichtweges [Bor70] muß die gestreute Intensität symmetrisch bezüglich des Ein- und Ausfallswinkels sein. Nach [Die84] ergibt sich die gestreute Intensität damit zu

$$I(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) = A|t_i|^2 S(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z)|t_f|^2. \quad (3.29)$$

\vec{Q}_{\parallel} ist die Komponente des Streuvektors in der Oberfläche, $Q'_z = k'_{fz} - k'_{iz}$ die z-Komponente des Streuvektors im Medium. A beinhaltet die Polarisations- und die geometrischen Faktoren. Der Strukturfaktor entspricht dem der Volumenbeugung. Wird Q'_z in Real- und Imaginärteil zerlegt, nimmt der Strukturfaktor bei Beugung unter streifenden Winkeln mit $\kappa'_z = \text{Re}\{Q'_z\}$ und $\frac{1}{\Lambda} = |\text{Im}\{Q'_z\}|$ folgende allgemeine Form an [Dos92]:

$$\begin{aligned} S(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) &= \left| \int_{-\infty}^{\infty} \int_{z=0}^{\infty} \Delta n(\vec{r}_{\parallel}, z) e^{i\vec{Q}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel}} d^2 r_{\parallel} e^{iQ'_z z} dz \right|^2 \\ &= \left| \int_{z=0}^{\infty} s(\vec{Q}_{\parallel}, z) e^{i\kappa'_z z} e^{-z/\Lambda} dz \right|^2. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Die Streufunktion ist somit das Betragsquadrat der Laplacetransformierten der Streuamplitude $s(\vec{Q}_{\parallel}, z)$ innerhalb einer Informationstiefe auch Streutiefe genannt, die nach [Dos86] gegeben ist durch

$$\Lambda = 1/|\text{Im}\{Q'_z\}| = \left(\frac{1}{l_f} + \frac{1}{l_i} \right)^{-1}. \quad (3.31)$$

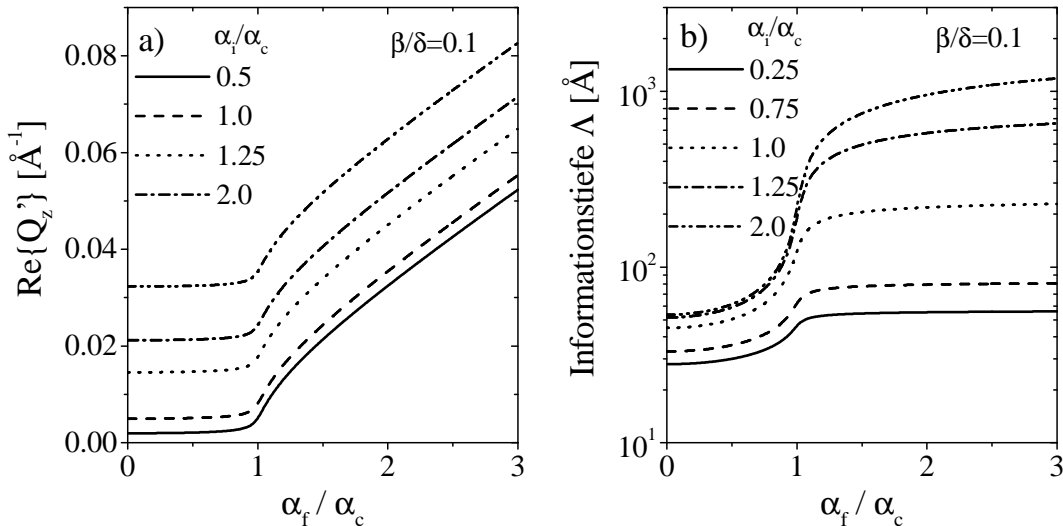


Abb. 3.6: a) Realteil von Q'_z und b) Informationstiefe Λ als Funktion des Ausfallswinkels α_f/α_c für verschiedene Einfallswinkel α_i/α_c .

$l_{i,f}$ sind die Eindringtiefen der einfallenden und der gestreuten Welle (siehe Gl. 3.24). In Abbildung 3.6 sind der Realteil der z-Komponente \vec{Q}'_z des Wellenvektors im Medium und die Informationstiefe als Funktion des Ausfallswinkels in Einheiten des kritischen Winkels α_f/α_c für verschiedene Einfallswinkel α_i/α_c dargestellt. Für Einfallswinkel kleiner als der kritische Winkel liegt die Informationstiefe bei Variation des Ausfallswinkels zwischen einem Minimalwert bei $\Lambda_{min} \approx \frac{\lambda}{4\pi\alpha_c}$ und einem von α_f unabhängigen Maximalwert von $\Lambda_{max} \approx \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2\delta - \sin^2 \alpha_i}}$.

Falls der Einfallswinkel größer als der kritische Winkel ist, beträgt die minimale Informationstiefe $\Lambda_{min} \approx \frac{\lambda}{2\pi\alpha_c}$. Die Absorption in der Probe bestimmt in diesem Fall die maximale Informationstiefe, die mit zunehmendem Ausfallswinkel kontinuierlich anwächst. Durch Variation von Ein- und Ausfallswinkel kann somit eine Tiefenprofilanalyse der kristallinen Eigenschaften des oberflächennahen Bereiches durchgeführt werden. Dabei ist zu beachten, daß der Realteil von Q'_z für Einfallswinkel oberhalb des kritischen Winkels endliche Werte annimmt und somit der Streuvektor nicht mehr parallel zur Probenoberfläche ist. Dadurch ist bei der Braggbeugung die Braggbedingung nicht mehr vollständig erfüllt. Der endliche, von Null verschiedene Realteil von Q'_z für Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels ist durch die Absorption bedingt und kann vernachlässigt werden.

Anhand der Streuintensität der Braggbeugung unter streifenden Winkeln wird im folgenden der Einfluß von Realstruktureffekten kristalliner Oberflächen wie Rauigkeit, Welligkeit, Mosaizität senkrecht zur Probenoberfläche, Netzebenenverkipfung und nicht-streuende Deckschichten vorgestellt. Die Streufunktion für Beugung an Netzebenen senkrecht zur Oberfläche bei streifendem Ein- und Ausfall unter Vernachlässigung der thermischen Bewegung der Atome ergibt sich analog zu Gleichung 3.2. Die Summe über die z-Komponente erstreckt sich nun von 0 bis ∞

$$\begin{aligned} S_B(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) &= \left| \sum_{s\gamma} f_{\gamma}(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}_{\parallel} \vec{r}_{s\gamma}} e^{iQ'_z z_{s\gamma}} \right|^2 \\ &= \frac{N_1 N_2 (2\pi)^2}{a^2} |F_{hkl}(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z)|^2 \frac{1}{|1 - e^{iQ'_z a_{\perp}}|^2} \sum_{\vec{G}_{hkl}} \delta(\vec{Q}_{\parallel} - \vec{G}_{hkl}). \quad (3.32) \end{aligned}$$

N_1 bzw. N_2 bezeichnen die Anzahl der Elementarzellen und a die Gitterkonstante in x- bzw. y-Richtung parallel zur Probenoberfläche. a_{\perp} ist die Gitterkonstante senkrecht zur Probenoberfläche. Die gestreute Intensität berechnet sich nach Gleichung 3.29 durch Multiplikation von Gleichung 3.32 mit den Transmissionsfunktionen. Abbildung 3.8 a) zeigt ein nach den Ausfallswinkeln aufgelöstes Intensitätsprofil (α_f -Profil) eines Oberflächenbraggreflexes für drei verschiedene Einfallswinkel $\alpha_i = 0.75\alpha_c$, $\alpha_i = \alpha_c$ und $\alpha_i = 1.25\alpha_c$ an einer ideal kristallinen, glatten und ebenen Oberfläche. In Abbildung 3.7 ist eine reale Oberfläche dargestellt, deren Einfluß auf die gestreute Intensität im folgenden beschrieben wird:

- **Rauhigkeit**

Die Rauigkeit σ der Oberfläche beeinflusst bei der Beugung unter streifenden Winkeln nicht nur wie in Kapitel 3.2 beschrieben die Transmissionsfunktion sondern auch die Streufunktion $S(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z)$. Bei einer rauhen Oberfläche variiert die z-Komponente der

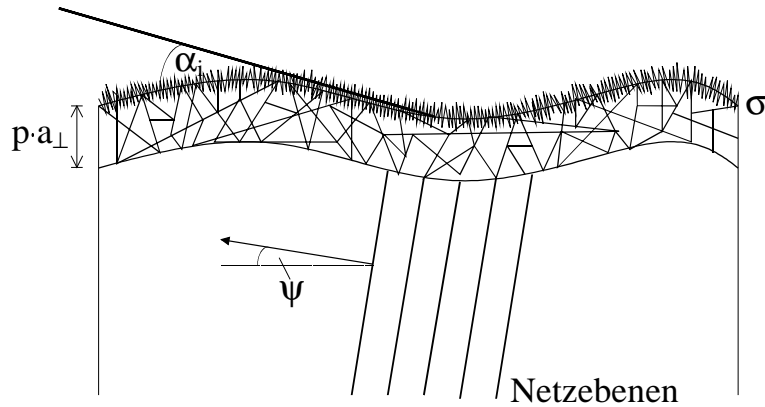


Abb. 3.7: Reale Oberfläche mit einer Oberflächenrauigkeit σ , Netzebenenverkipfung Ψ , einer nicht-streuenden Deckschicht der Dicke pa_{\perp} und einer Welligkeit der Probeoberfläche.

Probe mit dem Ort \vec{r}_{\parallel} . Die laterale Mittelung über eine gaußsche Höhenverteilung führt nach Dosch [Dos92] auf einen zusätzlichen, auf die kristalline Rauigkeit empfindlichen, exponentiellen Term im Strukturfaktor

$$S_B^{\sigma}(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) = S_B(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) e^{-(\kappa_z'^2 - \frac{1}{\lambda^2})\sigma^2}. \quad (3.33)$$

Für den Fall, daß $k_{i,z}\xi \gg 1$ ist, ergibt sich für die gestreute Intensität unter Berücksichtigung des Einflusses der Oberflächenrauigkeit auf die Transmissionsfunktionen in der Form von Gleichung 3.28 nach Gleichung 3.30 zu:

$$I^{\sigma}(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) = A |t_i e^{-\frac{1}{2}(k_{iz} - k'_{iz})^2 \sigma^2}|^2 S_B(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) e^{-(\kappa_z'^2 - \frac{1}{\lambda^2})\sigma^2} |t_f e^{-\frac{1}{2}(k_{fz} - k'_{fz})^2 \sigma^2}|^2. \quad (3.34)$$

Wie in Abbildung 3.8 b) zu erkennen, reduziert die Rauigkeit die Intensität deutlich im Bereich des kritischen Winkels. Dies führt zu einer Quasi-Verbreiterung der nach Ein- und Ausfallwinkeln aufgelösten Profile. Zusätzlich unterdrückt die Rauigkeit die Intensität bei Ein- und Ausfallwinkeln, die größer als der kritische Winkel sind. Dadurch nehmen die Profile eine asymmetrische Form an. Streng genommen muß in Gleichung 3.34 zwischen der kristallinen Rauigkeit und der mittleren quadratischen Rauigkeit (Varianz) des Elektronendichteprofiles unterschieden werden. Diese Parameter müssen nicht notwendigerweise identisch sein. Eine detaillierte Diskussion der beiden Rauigkeiten und ihres Einflusses findet sich bei Wallner [Wal93]. Im Rahmen dieser Arbeit wird aufgrund der hohen Kristallinität der im UHV präparierten Oberfläche nicht zwischen beiden Rauigkeit unterschieden.

- **Netzebenenverkipfung**

Aufgrund der Oberflächenpräparation können die Netzebenen relativ zur Oberflächennormalen der Probe um den sogenannten Verkipfungswinkel Ψ verkippt sein (siehe Abb. 3.7). Bei der Berechnung der Streufunktion kann die Verkipfung berücksichtigt werden, indem Q'_z durch $Q'_z - \Psi |\vec{G}_{hkl}|$ ersetzt wird. Für positive Ψ zeigt der reziproke

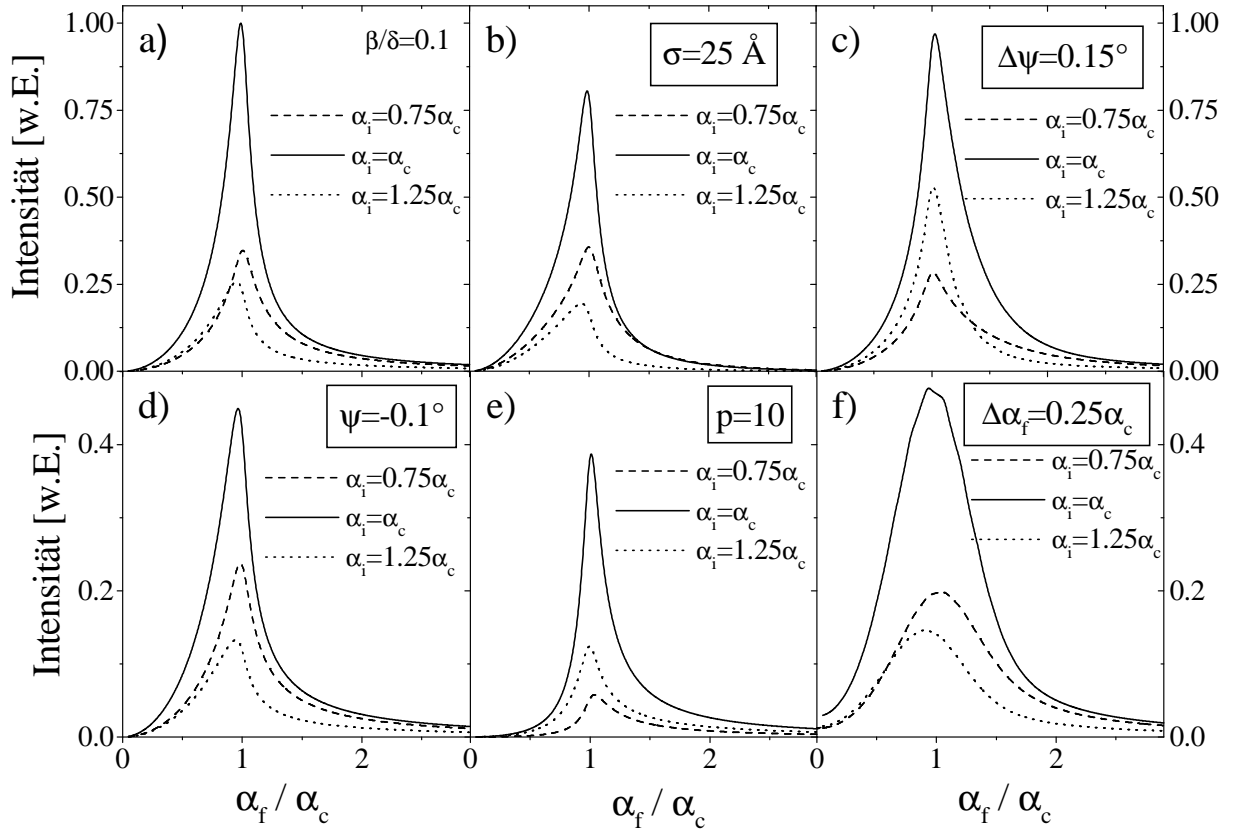


Abb. 3.8: *Einfluß der Realstruktureffekte auf das nach Ausfallswinkeln aufgelöste Profil eines Oberflächenbraggreflexes bei drei verschiedenen Einfallswinkeln: a) ideal ebene, glatte Oberfläche, b) Rauigkeit σ , c) Mosaizität $\Delta\Psi$, d) Netzebenenverkipfung Ψ , e) nicht-streuende Deckschichten p und f) Welligkeit der Oberfläche $\Delta\alpha_{i,f}$.*

Gittervektor aus der Oberfläche heraus, und die Braggbedingung ist auch noch für Einfallswinkel, die größer als der kritische Winkel sind, erfüllt. Dadurch verschiebt sich das Maximum im α_f -Profil zu größeren Ausfallswinkeln und die Intensität nimmt zu. Falls Ψ kleiner Null ist, kann die Braggbedingung für keinen Einfallswinkel mehr exakt erfüllt werden. Deshalb nimmt die Intensität in diesem Fall ab.

- **Mosaizität senkrecht zur Probenoberfläche**

Reale Metallkristalle bestehen aus vielen kleinen Kristalliten, deren relative Orientierung zueinander typischerweise im Bereich von 0.1° variiert. Diese Orientierungsverteilung führt zur angularen Winkelbreite der Reflexe. Bei der Beugung unter streifenden Winkeln ist aufgrund der Mosaizität senkrecht zur Probenoberfläche zusätzlich die Braggbedingung auch für Ein- und Ausfallswinkel, die größer als der kritische Winkel sind, für einzelne Kristallite erfüllt. Dadurch erhöht sich, wie in Abbildung 3.8 c) zu sehen, die Intensität im α_f -Profil für $\alpha_f > \alpha_c$. Analog nimmt für $\alpha_i > \alpha_c$ die über alle Ausfallswinkel α_f integrierte Intensität zu. Die Mosaizität wird in Form einer Ver-

teilung $w(\Delta\Psi)$ der Miscutwinkel um eine mittlere Verkippung Ψ berücksichtigt. Die gestreute Intensität ist dann gegeben durch

$$I^{Mosaizität}(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) = \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\Psi) I(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z - \Delta\Psi|\vec{G}_{hkl}|)w(\Psi - \Delta\Psi). \quad (3.35)$$

- **nicht-streuende Deckschichten**

Befindet sich auf der Oberfläche eine nicht zum Beugungssignal beitragende Schicht, z.B ein Oxid oder eine Schicht aus einem anderen kristallinen Material, das in dem untersuchten Bereich des reziproken Raumes keinen Reflex besitzt, so trägt diese Schicht nicht zur gemessenen Intensität bei. Die Gittersumme über die z-Komponente in Gleichung 3.32 beginnt somit nicht bei Null, sondern erst nach einer endlichen Anzahl p der nicht-streuenden Schichten. Die gestreute Intensität wird in diesem Fall beschrieben durch

$$I^p(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) = A|t_i|^2 S(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) e^{-2pa_{\perp}/\Lambda} |t_f|^2. \quad (3.36)$$

Wie in Abbildung 3.8 e) zu erkennen, verringern nicht-streuende Deckschichten die Intensität bei Ein- und Ausfallswinkeln unterhalb des kritischen Winkels.

- **Welligkeit**

Oberflächenstrukturen, die kleiner als die Kohärenzlänge der einfallenden Strahlung sind, werden als Rauigkeiten angesehen. Besitzt die Probenoberfläche eine Welligkeit auf einer Längenskala, die größer als die Kohärenzlänge ist, entspricht das einer Verschmierung der Ein- und Ausfallswinkel. Diese Verschmierung ist gleichbedeutend mit einer Ein- und Ausfallswinkeldivergenz, die durch eine Winkelverteilungsfunktion beschrieben werden kann. Die gestreute Intensität ergibt sich aus der inkohärenten Mittelung über die entsprechenden Verteilungsfunktionen $w(\alpha_{i,f})$ zu

$$I^{Welligkeit}(\alpha_{i0}, \alpha_{f0}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha_i \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha_f I(\alpha_i, \alpha_f) w(\alpha_{i0} - \alpha_i) w(\alpha_{f0} - \alpha_f). \quad (3.37)$$

Die in Abbildung 3.8 f) dargestellten, nach Ausfallswinkeln aufgelösten Profile zeigen, daß die Ausfallswinkeldivergenz die Profilform verbreitert und die maximale Intensität reduziert.

3.2.2 Thermisch-diffuse Streuung unter streifenden Winkeln

Die thermisch-diffuse Streuung wird in dieser Arbeit zum ersten Mal an einer freien Oberfläche unter streifenden Winkeln gemessen, um die Variation dynamischer Vorläufereffekte in Form einer weichen Phononenmode in Oberflächennähe im Vergleich zum Volumen zu untersuchen.

Gleichung 3.29 beschreibt die gestreute Intensität bei streifenden Ein- und Ausfallswinkeln. Der Strukturfaktor $S(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z)$ ist formal identisch mit dem des Volumens bei Berücksichtigung der thermischen Bewegung der Atome (siehe Gl. 3.3). Der Streuvektor \vec{Q} wird unter streifenden Winkeln jedoch in eine Komponente parallel (\vec{Q}_{\parallel}) und eine Komponente senkrecht zur Oberfläche im Medium (Q'_z) zerlegt. Die Auslenkung eines Atoms γ in der Elementarzelle s läßt sich nicht mehr durch Gleichung 3.4 beschreiben, da die Existenz der Oberfläche die Translationsinvarianz senkrecht zur Oberfläche verletzt. Ein halbbunendlicher Kristall kann aber als Schichtstapel modelliert werden [Des96]. Die einzelnen Schichten sind parallel zur Oberfläche und besitzen eine zweidimensionale Translationsinvarianz parallel zur Oberfläche. Ihre Dicke senkrecht zur Oberfläche entspricht der Gitterkonstanten a_{\perp} der Elementarzelle des Volumens. Im folgenden wird angenommen, daß die Periodizität parallel zur Oberfläche in allen Schichten gleich ist. Der Ortsvektor der Gleichgewichtsposition eines Atoms γ in der Elementarzelle s läßt sich zerlegen in $\vec{r}_{s\gamma} = \vec{r}_{\parallel s\gamma} + \vec{e}_z z_{s\gamma}$ mit einem Beitrag $\vec{r}_{\parallel s\gamma}$ parallel und einem Beitrag $\vec{e}_z z_{s\gamma}$ senkrecht zur Oberfläche. Aufgrund der zweidimensionalen Translationsinvarianz parallel zur Oberfläche ist die thermische Auslenkung eines Atoms nach [All71] gegeben durch

$$\vec{u}_{s\gamma}(t) = \sum_{j\vec{q}_{\parallel}} \vec{U}_{s_z\gamma|j\vec{q}_{\parallel}} e^{i(\vec{q}_{\parallel}\vec{r}_{\parallel s\gamma} - \omega_j(\vec{q}_{\parallel}))}. \quad (3.38)$$

Die Summation erfolgt über alle Oberflächenmoden j mit dem Wellenvektor \vec{q}_{\parallel} aus der zweidimensionalen Brillouinzone der Oberfläche. Im Vergleich zur Auslenkung im Volumen ist die Amplitude $\vec{U}_{s_z\gamma|j\vec{q}_{\parallel}}$ abhängig vom Abstand der Kristallschicht s_z von der Oberfläche. Das Zeitmittel des Strukturfaktors unter streifenden Winkeln ergibt sich analog zu Gleichung 3.10 im Volumen. Summiert wird nur über alle Oberflächenmoden j, \vec{q}_{\parallel} der zweidimensionalen Brillouinzone und $\vec{U}_{\gamma|j\vec{q}}$ wird durch $\vec{U}_{s_z\gamma|j\vec{q}_{\parallel}}$ ersetzt.

Der Strukturfaktor eines Oberflächenbraggreflexes unter streifenden Winkeln bei Berücksichtigung der thermischen Bewegung der Atome in nullter Näherung läßt sich damit analog zu dem im Volumen nach Zerlegung der Ortsvektoren in Beiträge zum Ursprung der Elementarzelle und Beiträge vom Ursprung der Elementarzelle zum Atom γ darstellen als

$$S_{Oberfl.}^{DWF}(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) = \left| \sum_{s_z, \gamma=1}^{N_3, \nu} f_{\gamma}(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) e^{-W_{s_z\gamma}(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z)} e^{i(\vec{Q}_{\parallel}\vec{r}_{\parallel\gamma} + Q'_z z_{s_z\gamma})} e^{iQ'_z z_{s_z}} \right|^2 \left| \sum_{s_{\parallel}=1}^{N_1 N_2} e^{i\vec{Q}_{\parallel}\vec{r}_{s_{\parallel}}} \right|^2. \quad (3.39)$$

$N_1 N_2$ ist die Zahl der Elementarzellen in einer Kristallschicht, N_3 die Zahl der Schichten. Der wesentliche Unterschied zum Volumen ist die Abhängigkeit des Debye-Waller-Faktors $W_{s_z\gamma}(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z)$ vom Abstand zur Oberfläche, da $\vec{U}_{s_z\gamma|j\vec{q}_{\parallel}}$ von s_z abhängt. Der funktionale Verlauf des Debye-Waller-Faktors mit dem Abstand von der Oberfläche ist im allgemeinen nicht bekannt, so daß die Summe über alle Schichten nicht allgemein angegeben werden kann. Da bei der Messung der gestreuten Intensität unter streifenden Winkeln automatisch alle Beiträge aus Kristallschichten bis zur Informationstiefe Λ aufaddiert werden, kann $W_{s_z\gamma}(\vec{Q})$ durch einen informationstiefenabhängigen Wert $\langle W_{\gamma}(\vec{Q}) \rangle_{\Lambda}$ ersetzt werden und die Summa-

tion über s_z ausgeführt werden [Dos91]. Dieser Wert entspricht dem Zwischenwert bei der Integralrechnung. Der Debye-Waller-Faktor des Atoms γ nimmt dann folgenden Form an:

$$\langle W_\gamma(\vec{Q}_\parallel, Q'_z) \rangle_\Lambda \approx \frac{1}{2} \sum_{j\vec{q}_\parallel} Q_\parallel^2 \langle U_{\parallel\gamma|j\vec{q}_\parallel}^2 \rangle_\Lambda. \quad (3.40)$$

$\langle U_{\parallel\gamma|j\vec{q}_\parallel}^2 \rangle_\Lambda$ ist das lateral gemittelte mittlere thermische Auslenkungsquadrat des Atoms γ innerhalb der ausgeleuchteten Oberflächenschicht, deren Dicke durch die Informationstiefe Λ gegeben ist. Für den Strukturfaktor folgt:

$$S_{Oberfl.}^{DWF}(\vec{Q}) = \left| \sum_{\gamma=1}^{\nu} f_\gamma(\vec{Q}_\parallel, Q'_z) e^{\langle W_\gamma(\vec{Q}_\parallel, Q'_z) \rangle_\Lambda} e^{i(\vec{Q}_\parallel \vec{r}_{\parallel\gamma} + Q'_z z_\gamma)} \right|^2 \frac{1}{|1 - e^{iQ'_z a_\perp}|^2} \frac{N_1 N_2 (2\pi)^2}{a^2} \sum_{\vec{G}_{hkl}} \delta(\vec{Q}_\parallel - \vec{G}_{hkl}). \quad (3.41)$$

Damit läßt sich anhand von Messungen der integrierten Intensität eines Oberflächenbraggreflexes für verschiedene Informationstiefen die Variation des Debye-Waller-Faktors mit dem Abstand von der Oberfläche verfolgen.

In der Literatur gibt es noch keine umfassende formale Beschreibung der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln, so daß für die Interpretation der Messungen im Rahmen dieser Arbeit eine näherungsweise Beschreibung der Oberflächenstreuung ausgehend von der Volumenstreuung hergeleitet werden soll. Die Amplitude $\vec{U}_{s_z\gamma|j\vec{q}_\parallel}$ der Auslenkung eines Atoms $s\gamma$ in der Oberflächenmode $j\vec{q}_\parallel$ ist nach [All71] gegeben durch

$$\vec{U}_{s_z\gamma|j\vec{q}_\parallel} = \frac{1}{\sqrt{m_\gamma}} A_{0s_z} \vec{e}_{s_z|j\vec{q}_\parallel}. \quad (3.42)$$

Im Unterschied zum Ansatz von Allen wird hier im folgenden angenommen, daß der Polarisationsvektor $\vec{e}_{s_z|j\vec{q}_\parallel}$ für alle Atome in einer Elementarzelle in der Kristallschicht s_z näherungsweise gleich ist. Im Gegensatz zu den reinen Volumenmoden ist der Polarisationsvektor der Oberflächenmoden damit abhängig vom Abstand zwischen Oberfläche und der Kristallschicht, in der sich das Atom befindet. Falls die Sagittalebene, die durch die Oberflächennormale und den Wellenvektor \vec{q}_\parallel definiert wird, eine Spiegelebene des Kristalls ist, sind $\frac{1}{3}$ der Moden senkrecht und $\frac{2}{3}$ parallel zur Sagittalebene polarisiert [Kre91]. Der erste Polarisationsartyp wird als horizontale Schermode bezeichnet. Die in der Sagittalebene polarisierten Moden besitzen gleichzeitig longitudinale und transversale Anteile und heißen longitudinale oder transversale Oberflächenmode, je nachdem welcher Anteil überwiegt. Zwischen der mittleren Energie einer Oberflächenmode und dem Betragsquadrat der Amplitude in der Kristallschicht s_z besteht nach [Wil75] folgender Zusammenhang:

$$|A_{0s_z}|^2 = \frac{E_j(\vec{q}_\parallel)}{N_1 N_2 \omega_j^2(\vec{q}_\parallel)}. \quad (3.43)$$

Da die mittlere Energie auch eine Funktion der Frequenz ist, ergibt sich eine Abhängigkeit der Frequenz $\omega_j(\vec{q}_{\parallel})$ der Mode vom Abstand der betrachteten Kristallschicht s_z von der Oberfläche, d.h. $\omega_j(\vec{q}_{\parallel}) \equiv \omega_{j,s_z}(\vec{q}_{\parallel})$. Die Abhängigkeit der Frequenz der Mode vom Abstand zur Oberfläche läßt sich auch anschaulich verstehen. Durch die Existenz der Oberfläche ändern sich insbesondere die Wechselwirkungskräfte zwischen den Atomen senkrecht zur Oberfläche, da im Halbraum über der Probenoberfläche die Bindungspartner fehlen. Dies spiegelt sich in der Variation der Kraftkonstanten wider. Die Kraftkonstanten wiederum sind über die dynamische Matrix mit den Frequenzen der Moden verknüpft. Analog zur Volumenstreuung ergibt sich somit die Streufunktion der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung unter streifenden Winkeln zu

$$S_{Oberfl.}^{TDS}(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) = \frac{1}{N_1 N_2} \sum_{j\vec{q}_{\parallel}} \left| \sum_{s_z=1}^{N_3} \sum_{\gamma=1}^{\nu} \sqrt{\frac{E_j(\vec{q}_{\parallel})}{\omega_{j,s_z}^2(\vec{q}_{\parallel})}} \frac{1}{\sqrt{m_{\gamma}}} f_{\gamma}(\vec{Q}_{\parallel}, Q_z) e^{-W_{s_z\gamma}(\vec{Q})} \right. \\ \left. (\vec{Q}_{\parallel} \vec{e}_{s_z\gamma|j\vec{q}_{\parallel}}) e^{i((\vec{Q}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel})\vec{r}_{\parallel\gamma} + Q_z z_{\gamma})} \right|^2 \left| \sum_{s_{\parallel}=1}^{N_1 N_2} e^{i(\vec{Q}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel})\vec{r}_{\parallel s_{\parallel}}} \right|^2. \quad (3.44)$$

Da die funktionalen Abhängigkeiten des Polarisationsvektors, der Frequenz und des Debye-Waller-Faktors vom Abstand zur Probenoberfläche im allgemeinen nicht bekannt sind, kann die Summe über s_z nicht ohne spezielle Annahmen gebildet werden. Analog zur obigen Argumentation bei der Herleitung des Debye-Waller-Faktors können diese Größen in Gleichung 3.44 durch einen Zwischenwert ersetzt werden, der von der Informationstiefe abhängt. Dann ist es möglich, die Werte aus der Summe auszuklammern und analytisch über s_z zu summieren. Unter der Annahme, daß die Polarisationsvektoren aller Atome in der Elementarzelle für eine Mode näherungsweise gleich sind, folgt:

$$S_{Oberfl.}^{TDS}(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) = \sum_{j\vec{q}_{\parallel}} \left| \sum_{\gamma=1}^{\nu} \frac{1}{\sqrt{m_{\gamma}}} f_{\gamma}(\vec{Q}_{\parallel}, Q_z) e^{-\langle W_{\gamma}(\vec{Q}_{\parallel}, Q'_z) \rangle_{\Lambda}} e^{i((\vec{Q}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel})\vec{r}_{\parallel\gamma} + Q'_z z_{\gamma})} \right|^2 \\ \frac{E_j(\vec{q}_{\parallel})}{\langle \omega_j(\vec{q}_{\parallel}) \rangle_{\Lambda}^2} \langle \vec{Q}_{\parallel} \cdot \vec{e}_{j\vec{q}_{\parallel}} \rangle_{\Lambda}^2 \frac{1}{|1 - e^{iQ'_z a_{\perp}}|^2} \frac{(2\pi)^2}{a^2} \sum_{\vec{G}_{hkl}} \delta(\vec{Q}_{\parallel} + \vec{q}_{\parallel} - \vec{G}_{hkl}). \quad (3.45)$$

Die Streufunktion der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln setzt sich analog zu der im Volumen aus einem Frequenzterm und einem streuvektorabhängigen Term zusammen. Allerdings gehen hier die eindringtiefenabhängigen Zwischenwerte der Frequenz und der Polarisationsvektoren ein. Die Messung der thermisch-diffusen Streuung für verschiedene Informationstiefen ermöglicht daher die Untersuchung der Variation der Frequenz mit dem Abstand von der Oberfläche.

3.2.3 Spekuläre und nicht-spekuläre Reflektivität

Die spekuläre Reflektivität ist empfindlich auf das lateral gemittelte Elektronendichteprofil senkrecht zur Probenoberfläche. Sie hat sich zu einer Standardcharakterisierungsmethode von Oberflächen- und Grenzflächenrauhigkeiten auf der Nanometerskala sowie dünnen Schichten entwickelt. Eine Oberfläche mit einer mittleren quadratischen Rauigkeit σ führt, wie in Abbildung 3.9 zu sehen, zu einer exponentiellen Dämpfung des Abfalls der Reflektivität für Einfallswinkel, die größer als der kritische Winkel sind. Befindet sich auf dem Substrat zusätzlich eine Schicht homogener Dichte mit der Dicke d , so ergibt sich die Reflektivität dieses Schichtsystems aus der phasenrichtigen Summation der elektromagnetischen Felder an der Grenzfläche 0 zwischen Vakuum und Schicht und an der Grenzfläche 1 zwischen Schicht und Substrat. Unter Berücksichtigung der Rauigkeit der Grenzflächen 0 und 1 analog zu Kapitel 3.2 ist die Reflektivität gegeben durch

$$R_{0,1} = \left| \frac{r_0^{\sigma_0} + r_1^{\sigma_1} e^{2ik_{1z}d}}{1 + r_0^{\sigma_0} r_1^{\sigma_1} e^{2ik_{1z}d}} \right|^2. \quad (3.46)$$

Ist die Dichte der Schicht größer als die des Substrates, ist die Reflektivität für $\alpha_i < \alpha_c^{Schicht}$ nur durch die Schicht bestimmt. Besitzt das Substrat eine größere Dichte als die Schicht, dringen die Röntgenstrahlen für Winkel $\alpha_i < \alpha_c^{Schicht}$ in die Schicht ein und werden an der Grenzfläche zum Substrat totalreflektiert. Aufgrund der Absorption in der Schicht bildet sich auf dem Totalreflexionsplateau ein zweiter kritischer Winkel aus. In beiden Fällen führt der endliche Sprung des Brechungsindex der Schicht zu dem Phasenfaktor $e^{2ik_{1z}d}$, der Schichtdickenoszillationen in der Reflektivität für Einfallswinkel größer als der kritische Winkel $\alpha_c^{Schicht}$ der Schicht verursacht. Die Rauigkeit der Grenzflächen dämpft die Amplitude der

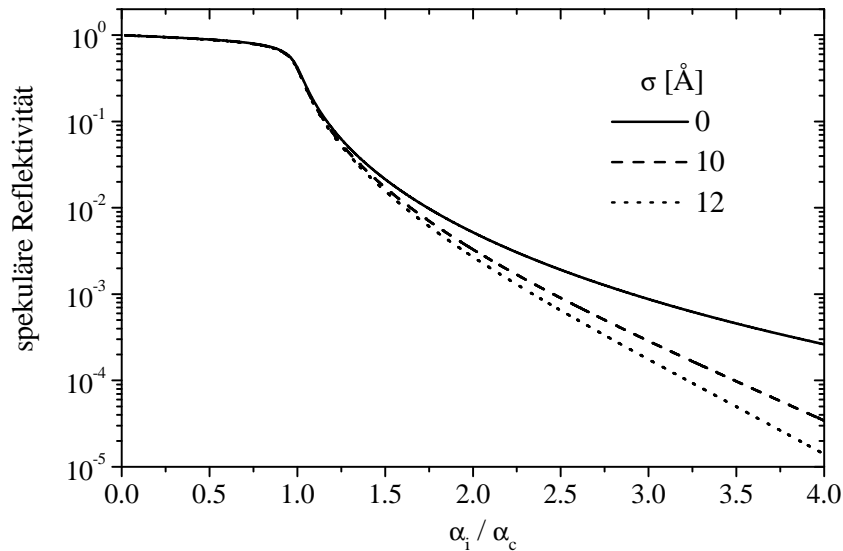


Abb. 3.9: Einfluß verschiedener Oberflächenrauhigkeiten σ auf der nm-Skala auf den Abfall der spekulären Reflektivitätskurve für Einfallswinkel α_i/α_c oberhalb des kritischen Winkels $\alpha_i > \alpha_c$.

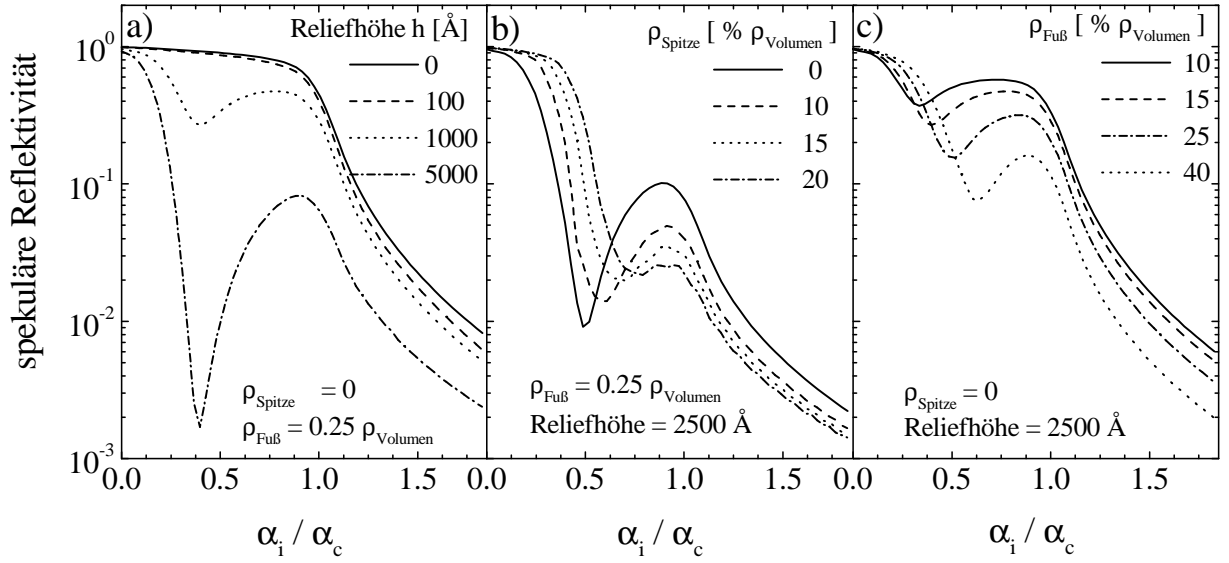


Abb. 3.10: *Abhängigkeit des Kurvenverlaufes der spekulären Reflektivität von den drei Modellparametern des martensitischen Oberflächenreliefs: a) Reliefhöhe h , b) Dichte an der Grenzfläche zum Vakuum ρ_{Spitze} und c) Dichte an der Grenzfläche zum Volumenkristall ρ_{FuB} .*

Oszillationen.

Tolan et al. [Tol92] haben erstmals den Einfluß mesoskopischer Strukturen auf die spekuläre Reflektivität aufgezeigt, indem sie die Reflektivität an periodischen Oberflächengittern untersucht haben. Klemradt et al. [Kle98] haben dann diese Empfindlichkeit der spekulären Reflektivität auf Rauigkeiten auf der μm -Skala ausgenutzt, um das Auffalten des martensitischen Oberflächenreliefs zu verfolgen und das Relief zu charakterisieren. Das Relief wird durch eine lateral homogene Schicht mit einem linearen Dichtegradienten angenähert und durch seine Höhe h , die Dichte an der Grenzfläche zum Vakuum ρ_{Spitze} und die Dichte an der Grenzfläche zum Volumenkristall ρ_{FuB} parametrisiert [Fro99b]. Die Abbildungen 3.10 a)-c) zeigen den Einfluß dieser drei Parameter auf den Verlauf der simulierten theoretischen Reflektivitätskurven. Die Reflektivität wird dabei nach dem von Paratt [Par54] erstmals angewandten Rekursionsverfahren berechnet. Die Reliefschicht wird in n Schichten homogener Dichte unterteilt, wobei die Dichte vom Vakuum her entsprechend dem linearen Gradienten zunimmt. Die Schichten sind beginnend bei der Grenzfläche Vakuum-Reliefschicht von 0 bis zur Grenzfläche Reliefschicht-Substrat $n + 1$ durchnummeriert. Der Reflexionskoeffizient an einer Grenzfläche zwischen Schicht $j - 1$ und Schicht j ist in Analogie zu Gleichung 3.46 gegeben durch

$$r_{j-1,j} = \frac{r'_{j-1,j} + r_{j,j+1} e^{2ik_{jz}d_j}}{1 + r'_{j-1,j} r_{j,j+1} e^{2ik_{jz}d_j}}. \quad (3.47)$$

$r'_{j-1,j}$ ist der durch Gleichung 3.23 gegebene Reflexionskoeffizient der Grenzfläche zwischen den Schichten $j - 1$ und j . $r_{j,j+1}$ ist das Ergebnis der vorangegangenen Rekursionen. Begon-

nen wird mit der Berechnung der Koeffizienten an der Grenzfläche Substrat-Reliefschicht. Die Reflektivität des gesamten Schichtsystems ist das Betragsquadrat des Reflexionskoeffizienten $r_{0,1}$.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die spekuläre Reflektivität erstmals eingesetzt, um Vorläufereffekte displaziver Umwandlungen und das Relief an einer freien Oberfläche zu charakterisieren.

Da bei der spekulären Reflektivität automatisch eine laterale Mittelung durchgeführt wird, geht die Information über die laterale Struktur der Oberfläche verloren. Eine laterale Rauigkeit erzeugt diffuse Streuung in der Umgebung der spekulären Reflektivität und wird daher als nicht-spekuläre Streuung bezeichnet. Sinha et al. [Sin88] haben in der DWBA die laterale Rauigkeit auf der nm-Skala als kleine Störung der ideal glatten Oberfläche behandelt. Die rauhe Oberfläche wird in diesem Ansatz durch eine Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion $C(\vec{r}_{\parallel})$ beschrieben. Für isotrope Rauigkeiten hat sie die Form

$$C(r_{\parallel}) = \sigma^2 e^{-(r_{\parallel}/\xi)^{2H}} . \quad (3.48)$$

Die Oberfläche wird durch die mittlere vertikale Rauigkeit σ , den Rauigkeitsexponenten H und die Korrelationslänge ξ parametrisiert. H ist ein Maß für den hochfrequenten Anteil der Rauigkeit. Je kleiner H ist, desto größer ist dieser Anteil. Die diffuse Streuung als Funktion des Streuvektors \vec{Q} ist nach [Sin88] gegeben durch

$$I(\vec{Q}') = A(L_x L_y) \frac{\pi^2 |1 - n^2|^2}{\lambda^2} |t_i|^2 |t_f|^2 S(\vec{Q}') \quad (3.49)$$

$$\text{mit } S(Q_x, Q_y, Q'_z) = \frac{e^{-\text{Re}\{Q'_z\}^2 \sigma^2}}{|Q'_z|^2} \int \int d^2 r_{\parallel} J_0(\vec{Q}_{\parallel} \vec{r}_{\parallel}) \left(e^{(|Q'_z|^2 c(\vec{r}_{\parallel}))} - 1 \right) . \quad (3.50)$$

$S(Q_x, Q_y, Q'_z)$ ist der Strukturfaktor einer rauhen Grenzfläche und L_x, L_y sind die ausgeleuchteten Länge auf der Probenoberfläche und J_0 die Besselfunktionen erster Art. A beinhaltet weitere geometrische Faktoren.

Die nicht-spekuläre Reflektivität wird in dieser Arbeit gemessen, um mögliche Vorläufereffekte displaziver Phasenübergänge auf der Nanometerskala zu untersuchen, die die laterale Oberflächenstruktur potentiell beeinflussen.

Kapitel 4

Experimentelle Aspekte

Die Untersuchung einer freien Oberfläche mit Röntgenbeugung unter streifenden Winkeln stellt eine Vielzahl von experimentellen Randbedingungen. Zunächst muß die Probenoberfläche unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) präparierbar sein, d.h. die gewünschte Phase der Probe muß bei den erforderlichen Ausheiltemperaturen stabil sein. Zusätzlich sollte der Dampfdruck der einzelnen Legierungskomponenten im Bereich bis zur Ausheiltemperatur den Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar nicht um mehr als eine Größenordnung überschreiten. Um Verunreinigungen der Oberfläche durch Oxidation oder Adsorption von Restgasatomen nach der Präparation für die Dauer des Experimentes zu vermeiden, ist eine Ultrahochvakuumumgebung erforderlich. Da die Umwandlungstemperaturen der untersuchten Probe zwischen 80 K und 300 K liegen und keine UHV-Meßkammer für diesen Temperaturbereich zur Verfügung stand, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine transportable Miniatur-UHV-Kammer konstruiert. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf einer hohen Temperaturstabilität des Aufbaus.

Das folgende Kapitel beinhaltet die Beschreibung der transportablen Miniatur-UHV-Kammer und die Darstellung der wesentlichen Eigenschaften der Meßstände, an denen die Experimente durchgeführt wurden. Abschließend wird die Probe und insbesondere die Probenoberfläche nach der UHV-Präparation bei Raumtemperatur charakterisiert und die Reproduzierbarkeit des Oberflächenzustandes bei den verschiedenen Meßzeiten überprüft.

4.1 Ultrahochvakuumapparatur

Folgende Anforderungen werden an eine UHV-Meßkammer zur Untersuchung temperaturabhängiger Vorläufereffekte bei displaziven Phasenübergängen mit Röntgenbeugung unter streifenden Winkeln gestellt:

- Basisdruck $p \approx 1 \cdot 10^{-10}$ mbar
- Arbeitsbereich der Temperatur von 60 K bis 320 K mit einer Temperaturstabilität besser als 0.1 K
- freier Zugang zum gesamten Halbraum über der Probenoberfläche

- vibrationsfreie und mechanisch stabile Probenposition
- Probenpräparation unter UHV-Bedingungen
- Einsetzbarkeit an unterschiedlichen Meßplätzen

Bisher gibt es zwei wesentliche Konzepte für UHV-Probenumgebungen zur Untersuchung freier Oberflächen mit Röntgenstreumethoden.

Eisenberger und Marra [Eis81] entwickelten erstmals eine transportable Miniatur-UHV-Kammer, die keine Oberflächenpräparations- und Analysevorrichtungen mehr enthält. Das Gewicht und die Abmessungen der Kammer konnten dadurch so reduziert werden, daß sich die Kammer auf verschiedene Diffraktometer montieren ließ. Die Probe ist mit der Kammer fest verbunden. Sie wird am Röntgenstrahl justiert, indem die ganze Miniatur-UHV-Kammer mit Hilfe der Freiheitsgrade des Diffraktometers positioniert wird. Da die Präparations- und Analysevorrichtungen in der Miniatur-UHV-Kammer fehlen, erfolgt die Präparation und Oberflächencharakterisierung in einer Standard-UHV-Kammer. Für die Röntgenuntersuchungen muß die Probe dann unter UHV-Bedingungen in die Miniatur-UHV-Kammer transferiert werden. Eine Berylliumhalbkugel dient bei diesen Kammern als Fenster für die Röntgenstrahlung. Dadurch ist der gesamte Halbraum über der Probenoberfläche frei zugänglich.

Beim zweiten Konzept werden Diffraktometer und Standard-UHV-Präparations- bzw. Analysekommer miteinander verbunden und an einem Meßplatz fest installiert [Bre84, Fuo84, Vli87]. Dadurch entfällt der aufwendige Transfer zwischen Präparations- und Meßkommer. Es wird zwischen zwei Varianten dieses Konzeptes unterschieden. Brennan et al. [Bre84] entwickelten ein sogenanntes z-Diffraktometer. Die Probe befindet sich an einer festen Position innerhalb der Standard-UHV-Kammer. Bei der Justage der Probe am Röntgenstrahl wird wie bei der Miniatur-UHV-Kammer die Kammer als Ganzes positioniert. Die Präparations- und Analysevorrichtungen lassen sich in dieser Kammer über Wellbälge relativ zur Probenoberfläche bewegen.

Bei der zweiten Variante nach Fuoss et al. [Fuo84] ist die Position der Probe innerhalb der fest auf dem Boden montierten Kammer variabel. Das Diffraktometer ist nun an der Kammer befestigt. Die Probe wird mit den über Wellbälge in die Kammer geführten Freiheitsgraden des Diffraktometers justiert. Allerdings muß sie zwischen der Position für die Röntgenmessungen und der für die Oberflächenpräparation bzw. -analyse innerhalb der Kammer bewegt werden. Vlieg [Vli87] machte durch einen relativ zur Probe beweglichen Präparationsbereich der Kammer diesen Transfer und die damit verbundene Neujustage der Probe am Röntgenstrahl überflüssig. Da die Präparations- und Analysevorrichtungen der Oberfläche zugewandt sein müssen, dient bei beiden Varianten ein Berylliumzylinder zwischen Analysevorrichtung und Probenaufhängung als Strahlfenster. Dies schränkt den frei zugänglichen Halbraum über der Probe stark ein.

Bei der Konstruktion der UHV-Probenumgebung für die Untersuchung von Vorläufereffekten displaziver Phasenübergänge wurde das Konzept der Miniatur-UHV-Kammer gewählt. Die Miniatur-UHV-Kammer bietet den Vorteil, daß der gesamte Halbraum über der Probe frei zugänglich ist, da hier anstatt des Zylinders eine Berylliumhalbkugel als Strahlfenster

verwendet wird. Dadurch sind Großwinkelbeugungsexperimente genauso wie Experimente unter streifenden Winkeln in der gleichen Probenumgebung möglich. Darüber hinaus kann die Miniatur-UHV-Kammer im Gegensatz zu den Kammern des zweiten Konzeptes wie gefordert an beliebigen Meßplätzen eingesetzt werden. Die Oberfläche muß nur zu Beginn des Experimentes präpariert und mit den Standardoberflächenanalyseverfahren charakterisiert werden. Der einmalige Transfer zwischen den Kammern kann daher in Kauf genommen werden. Er bietet im Fall der Tieftemperaturmessungen sogar den Vorteil, daß bei der Wahl der Materialien nur für den Probenhalter ein großer Temperaturbereich von 60 K bis 1000 K berücksichtigt werden muß. Die maximal erforderliche Ausheiltemperatur bei der UHV-Präparation bestimmt dabei die obere Temperaturgrenze. In der Miniatur-UHV-Kammer selbst können dann die für den Tieftemperaturbereich von 60 K bis 320 K optimalen Materialien eingesetzt werden.

Ein für die Tieftemperaturmessungen wesentlicher Aspekt ist die Wahl der Kühlung. In einer von Johnson et al. [Joh85] entwickelten Miniatur-UHV-Kammer wird die Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Verwirbelungen des flüssigen Stickstoffes in den Zuleitungen führen jedoch zu Schwankungen der Durchflußgeschwindigkeit und damit der Kühlleistung. Daher läßt sich mit der Durchflußkühlung nur schwer eine hohe Temperaturstabilität erreichen. Die Probe wird aus diesem Grund in der in dieser Arbeit konstruierten Miniatur-UHV-Kammer mit einem geschlossenen Helium-Refrigerator-System gekühlt. Neben der konstanten Kühlleistung bei einer festen Temperatur sind die Verbrauchskosten bei diesem System deutlich niedriger als bei der Kühlung mit flüssigem Stickstoff oder Helium.

Im folgenden werden die Komponenten der transportablen Miniatur-UHV-Kammer, das Probenhaltersystem und die Methode der Temperaturkontrolle beschrieben.

4.1.1 Transportable Miniatur-UHV-Kammer

Abbildung 4.1 zeigt eine Aufnahme der Aufsicht auf die Kammer und Abbildung 4.2 eine Prinzipskizze der Seitenansicht der im Bereich des Probenaufnahmesystems aufgeschnittenen Kammer. Die Kammer besteht aus einem Rohr mit einem Innendurchmesser von 100 mm (siehe Abb. 4.1 (2)). An der einen Deckelfläche ist die Ionengetterpumpe der Fa. Varian (Modell Starcell) angeflanscht (Abb. 4.1 (1)). Sie arbeitet im Gegensatz zu einer Turbomolekularpumpe mit Vorvakuum Pumpe vollständig vibrationsfrei. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Messungen unter streifenden Winkeln, da der Einfallswinkel dabei mit einer Genauigkeit von weniger als einem hundertstel Grad eingestellt werden muß. Mit dem nominellen Saugvermögen der Pumpe von 65 l/s wird nach dem Ausheizen bei 200° für 24 h ein Basisdruck von $p < 1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Der Druck kann über eine Ionisationsmeßröhre UHV-24p der Fa. Varian (Abb. 4.1 (3)) gemessen werden, die seitlich senkrecht zur Zylinderachse des Kammerkörpers angebracht ist.

Die Kühlleistung liefert ein geschlossenes Helium-Refrigerator-System. Das Heliumgas wird in einem Kompressor der Fa. Cryogenics (Modell 8500) auf 16 bar komprimiert. Flexible Hochdruckleitungen führen das komprimierte Gas zum Kaltkopf (Abb. 4.1 (5)). Ihre Flexibilität gewährleistet, daß die Kammer nach wie vor frei um 360° rotiert werden kann. Der einstufige Kaltkopf RGS 20 der Fa. Leybold ist an der zweiten Deckelfläche der Kammer

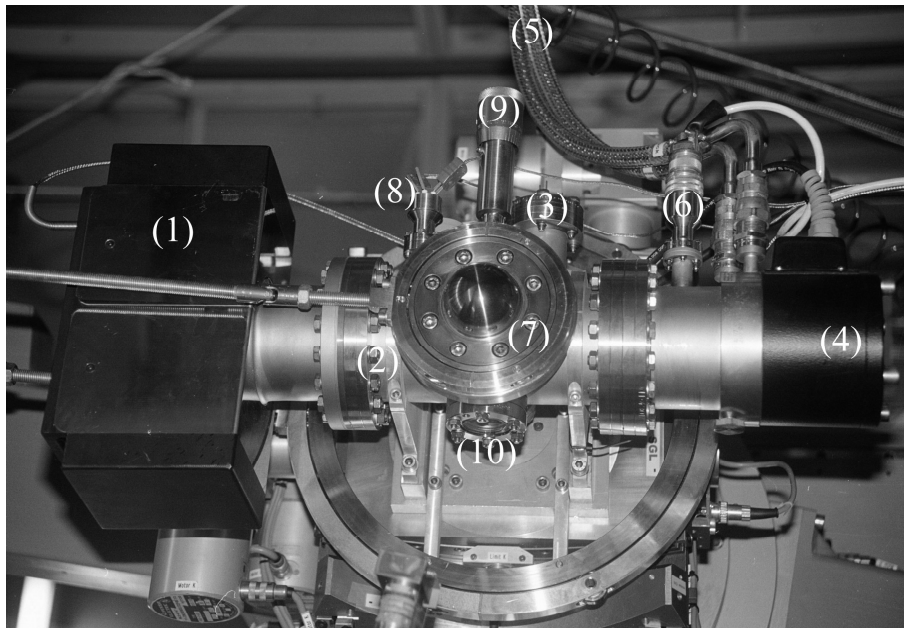


Abb. 4.1: Bild der für die Experimente entwickelten transportablen Miniatur-UHV-Kammer: (1) Ionengetterpumpe, (2) Kammerkörper, (3) Ionisationsmeßröhre, (4) Kaltkopf, (5) Hochdruckleitungen, (6) Stromdurchführung, (7) Berylliumhalbkugel, (8) Thermoelementdurchführung, (9) Linearschiebedurchführung und (10) Fenster.

befestigt (Abb. 4.1 (4)). Das Gas expandiert im Displacer des Kaltkopfes und kühlt so das Kaltkopffende. Durch den Einsatz eines einstufigen Kaltkopfes konnten die Kammerabmessungen soweit reduziert werden, daß sich die Kammer problemlos an den Meßständen BW2 und W1 am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) des Deutschen Elektronensynchrotrons (DESY) (siehe Kap. 4.2.1) montieren und frei um 360° drehen läßt. Der einstufige Kaltkopf besitzt eine geringere Kühlleistung und somit eine höhere Endtemperatur als der zweistufige. Um dennoch Temperaturen von 20 K zu erreichen, ist der Displacer mit einem speziellen Tieftemperaturmaterial gefüllt, mit dem eine Kühlleistung von 6 W bei 30 K erreicht wird [Ley].

Da die Kühlleistung des Kaltkopfes nicht regelbar ist, befindet sich am Kaltkopffende eine Heizung mit einer maximalen Leistungsaufnahme von 60 W (siehe Abb. 4.2). Eine zehnfach-Durchführung für den Heizstrom ist seitlich am Kaltkopf angebracht (Abb. 4.1 (6)). Sie kann mit maximal 10 A pro Leitung belastet werden. Ein Temperaturregler kontrolliert über die an der Heizung anliegende Spannung die Leistung, die zum Erreichen der gewünschten Temperatur erforderlich ist. Die Temperatur für den Regler wird mit Thermoelementen vom Typ N (NiCrSi/NiSi) gemessen, die über eine Dreifach-Thermoelementdurchführung kontaktiert werden (Abb. 4.1 (8)). Eine detaillierte Beschreibung der Temperaturregelung findet sich in Kapitel 4.1.3. Das in Kapitel 4.1.2 ausführlich beschriebene Probenhalteraufnahmesystem ist direkt am Kaltkopffende befestigt (siehe Abb. 4.2). Mit diesem Aufbau lassen sich in der Miniatur-UHV-Kammer Proben Temperaturen zwischen 60 K und 320 K einstellen (siehe

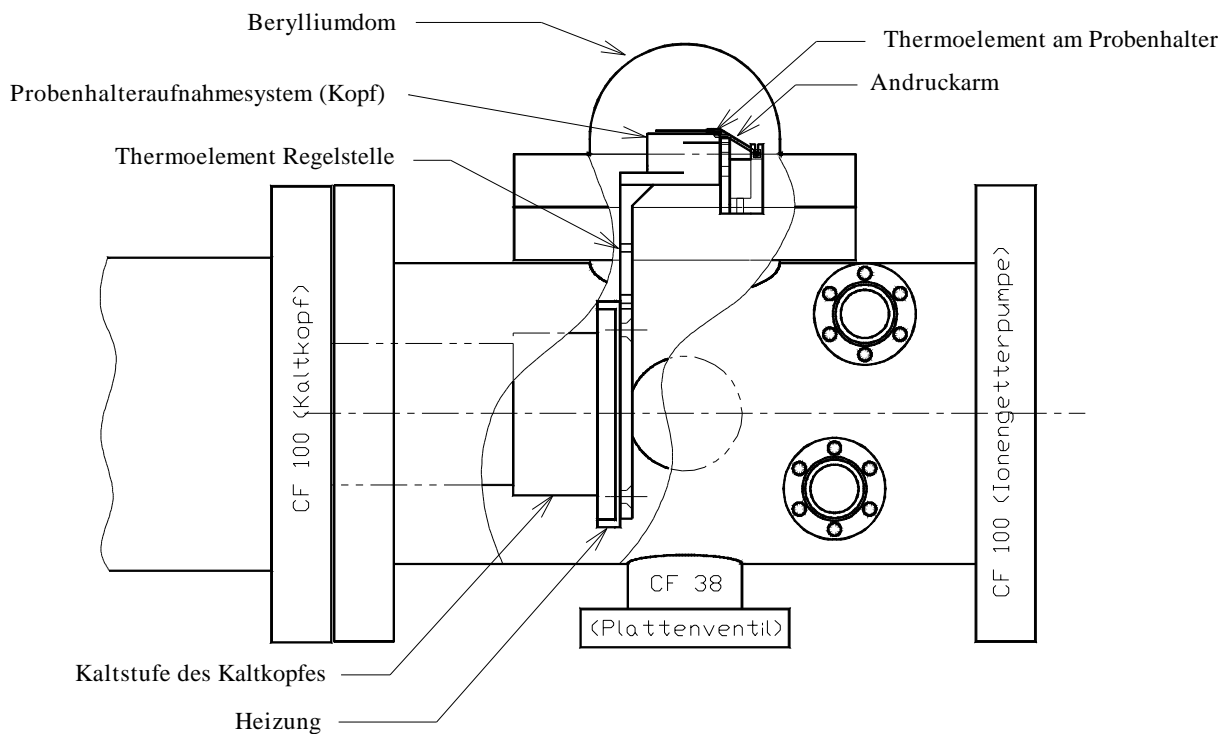


Abb. 4.2: Schematische Zeichnung der Seitenansicht der Kammer. Unterhalb des Berylliumdoms ist die Kammerwand aufgeschnitten, so daß das Probenhalteraufnahmesystem im Inneren zu sehen ist.

Kap. 4.1.3). Die obere Grenze ist durch die maximal zulässige Temperatur des Kaltkopfes bestimmt, die nach Herstellerangaben 50°C nicht überschreiten darf [Ley96].

Die auf den Probenhalter montierte Probe (siehe Abb. 4.3) sitzt im Zentrum der Berylliumhalbkugel (Abb. 4.1 (7)), die eine Wandstärke von 0.5 mm besitzt. Sie dient als Fenster für die Röntgenstrahlung und ist mechanisch poliert, um diffuse Streuung aufgrund von Oberflächenrauigkeiten zu minimieren. Gegenüber der Berylliumhalbkugel ist ein Plattenventil der Fa. VAT angebracht, mit dem die transportable Miniatur-UHV-Kammer an die Standard-UHV-Präparationskammer angedockt wird. Die Probe wird durch das Ventil transferiert, so daß der Innendurchmesser des Ventils von 38 mm die maximalen Abmessungen des Probenhalters beschränkt. Um den Transfer beobachten zu können, ist seitlich an der Miniatur-UHV-Kammer ein Sichtfenster angebracht (siehe Abb. 4.1 (10)).

Unterhalb der Thermoelementdurchführung ist eine Berstscheibe montiert, die bei einem Überdruck von 1.7 bar öffnet. Sie soll verhindern, daß die Berylliumhalbkugel bei Überdruck platzt. Ein solcher Überdruck kann entstehen, wenn bei einem Leck in der Kammer bei tiefen Temperaturen eine große Gasmenge am Kaltkopf ausfriert. Steigt die Temperatur am Kaltkopf, sublimieren diese Gase schlagartig. Die Pumpleistung der Ionengetterpumpe reicht dann unter Umständen nicht mehr aus, um die Miniatur-UHV-Kammer zu evakuieren.

Die äußeren Abmessungen der Kammer betragen entlang der Zylinderachse 700 mm und senkrecht dazu in der Breite 380 mm. Da sich die Probe in der Mitte der Kammer befindet, kann die Kammer auf allen Diffraktometern montiert werden, bei denen ein Kreis mit einem

Radius von 400 mm um die Probenrotationsachse frei zugänglich ist. Die minimale Höhe zwischen Probenoberfläche und Oberfläche des Diffraktometers beträgt 230 mm. Die Kammermasse beträgt 65 kg, so daß die Kammer auf den meisten Diffraktometern ohne zusätzliche Aufhängungsvorrichtungen montiert werden kann. Lediglich die vertikalen Oberflächendiffraktometer am W1 und BW2 erfordern eine Aufhängungsvorrichtung, die die auftretende Drehmomente kompensiert (siehe Kap. 4.2.1).

Bedingt durch den modularen Aufbau der Miniatur-UHV-Kammer, kann der Kaltkopf leicht abmontiert und durch ein anderes Aufnahmesystem für einen höheren Temperaturbereich ersetzt werden. Damit ist die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte transportable Miniatur-UHV-Kammer in verschiedenen Temperaturbereichen flexibel einsetzbar.

4.1.2 Probenhalter- und Probenhalteraufnahmesystem

Beim Konzept der Miniatur-UHV-Kammer wird die Probenoberfläche in einer Standard-UHV-Kammer präpariert. Für die Röntgenstreuexperimente muß die Probe dann unter UHV-Bedingungen in die Miniatur-UHV-Kammer geschleust werden. Dazu wird sie auf einen Träger oder Probenhalter montiert, der kompatibel mit dem Probenhalteraufnahmesystem in der Präparations- und in der Miniatur-UHV-Kammer sowie dem Transfersystem sein muß. Die Präparation der Probenoberfläche erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Johnson am HASYLAB. Das Probenhalteraufnahmesystem der Miniatur-UHV-Kammer wurde deshalb an das Aufnahmesystem der dort verwendeten Standard-UHV-Präparationskammer [Joh83] angepaßt.

Abbildung 4.3 zeigt eine schematische Zeichnung des im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten Probenhalters. Er besteht aus einem dicken zylindrischen Kopf und einem dünnen zylindrischen Ende. Der Kopf hat einen Außendurchmesser von 17.95 mm und eine Höhe von 15.5 mm. In diesen Hohlraum wird das speziell angefertigte Boralectric-Heizelement der Fa. Tectra mit einem Außendurchmesser von 13 mm und einer Höhe von 11 mm eingesetzt. Dieses Heizelement wird benötigt, um die für die Präparation erforderlichen hohen Temperaturen bis zu 1000 K zu erreichen. Die Stromzufuhr erfolgt über einen gegen den Probenhalter isolierten Kontaktstift aus Molybdän, der aus dem dünnen Ende des Halters herausragt. Der Strom fließt über den Probenhalter bzw. den Probenhalteraufnahmeblock ab.

Auf den Kopf des Halters wird eine der Probenform angepaßte Befestigungsplatte geschraubt. Bei der Konstruktion der Platte ist darauf zu achten, daß der Abstand von der Unterkante der Platte zur Probenoberfläche genau 4 mm beträgt. Dadurch ist gewährleistet, daß sich die Probenoberfläche immer im gleichen Abstand oberhalb des Berylliumdomflansches befindet, so daß keine Abschattung der Oberfläche durch Kammerbauteile auftritt. Damit das auf die Oberfläche des Probenhalters gepreßte Thermoelement (siehe Abb. 4.2) nicht Teile der Oberfläche abschattet, besitzt die Platte zusätzlich eine Aussparung mit einem Öffnungswinkel von 30° (siehe Abb. 4.3).

Mit den drei jeweils um 120° versetzten Stiften wird der Kopf des Probenhalters im Probenhalteraufnahmesystem nach dem Bajonettprinzip arretiert. Das dünne Ende des Halters ($\phi_{\text{außen}} = 11.95 \text{ mm}$) wird während des Transportes zwischen der Präparations- und der Miniatur-UHV-Kammer von der Transferstange aufgenommen. Der Stift an diesem Ende

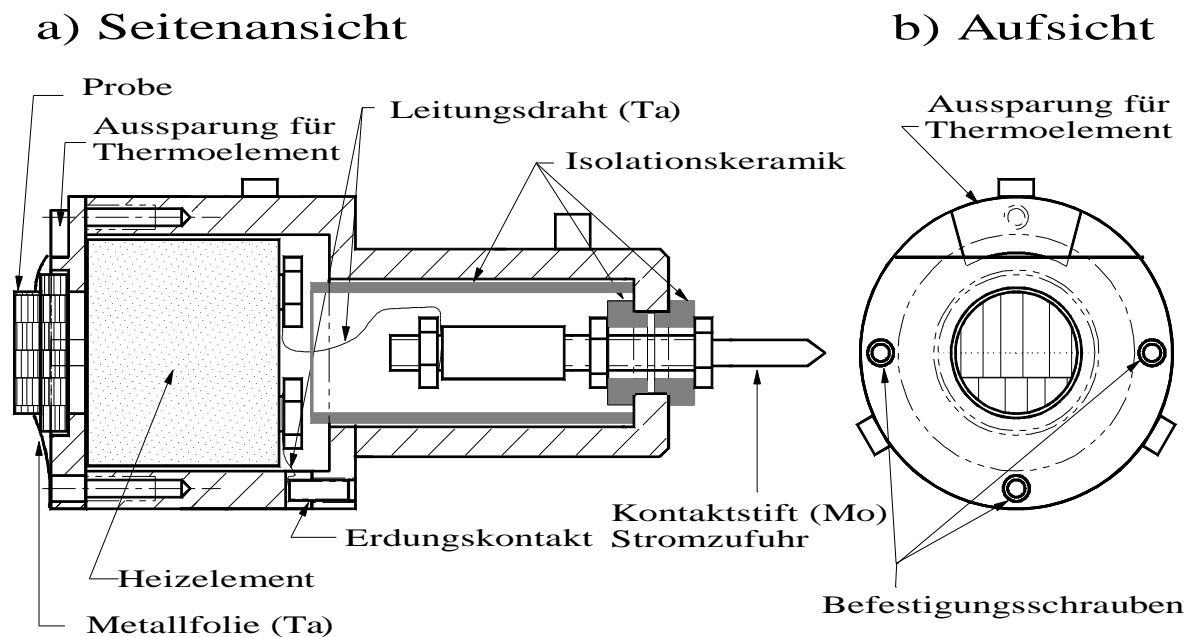


Abb. 4.3: Schematische Zeichnung a) der Seitenansicht des Schnittes durch die Symmetrieebene des Probenhalters und b) der Aufsicht des Probenhalters.

verhindert, daß sich der Probenhalter beim Transfer von der Stange löst.

Ein wesentliches Problem bei der Konstruktion des Probenhalters ist die Wahl des Materials. Zum einen muß der Halter bei den hohen Temperaturen während der Präparation von bis zu 1000 K mechanisch stabil bleiben und darf keine Ermüdungserscheinungen zeigen. Zum anderen soll die Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen möglichst hoch sein, um bei den Röntgenmessungen im Bereich zwischen 60 K und 320 K einen großen Temperaturgradienten zwischen der Probe und der Temperaturmeßstelle zu vermeiden. Der Halter wurde daher aus Molybdän gefertigt, da es eine gute Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen mit mechanischer Stabilität bei hohen Temperaturen kombiniert.

Die gute Wärmeleitung des Probenhalters alleine reicht jedoch nicht aus, um Proben Temperaturen von 60 K in der Miniatur-UHV-Kammer zu erreichen. Ganz wesentlich ist der Wärmetransport vom Kaltkopfende zum Kopf des Probenhalteraufnahmesystems (siehe Abb. 4.2). Eine Indiumfolie zwischen dem Probenhalteraufnahmesystem und dem Kaltkopfende verbessert die Wärmeleitung an dieser Kontaktstelle. Das Probenhalteraufnahmesystem selbst ist aus einem einzigen Stück Kupfer gefertigt, um keine Kühlleistung durch weitere Verschraubungen zu verlieren. Eine kritische Stelle ist der Wärmeübergang vom Kopf des Probenhalteraufnahmesystems zum Probenhalter. Der im Kopf arretierte Probenhalter ist daher vollständig vom gekühlten Kupfer des Probenhalteraufnahmesystems umgeben, so daß er einer gleichmäßigen Strahlungsleistung ausgesetzt ist. Zur Verbesserung des Wärmekontaktes und der mechanischen Stabilität der Probe während des Experimentes wird der Probenhalter über die Linearschiebedurchführung (siehe Abb 4.1 (9)) im Aufnahmeblock verkantet. Dazu wird das freie untere Ende des Probenhalters mit einem Arm zu einer Seite gedrückt, der zur Wärmeisolation aus Markor hergestellt ist.

4.1.3 Temperaturmessung

Die Untersuchung temperaturabhängiger Vorläufereffekte displaziver Phasenübergänge erfordert eine hohe Temperaturstabilität. Die Temperatur wird daher in der Miniatur-UHV-Kammer mit zwei Thermoelementen vom Typ N (NiCrSi/NiSi) kontrolliert. Sie decken den gesamten Temperaturbereich von 10 K bis 1600 K ab und ermöglichen so einen flexiblen Einsatz der Kammer in verschiedenen Temperaturbereichen.

Das erste Thermoelement befindet sich an der Rückseite des Probenhalteraufnahmesystems unmittelbar über dem Ende des Kaltkopfes (siehe Abb. 4.2). Es dient als Meßstelle für den Temperaturprogrammregler 902 der Fa. Eurotherm, der die Heizspannung regelt. Durch den geringen Abstand zwischen Meßstelle und Heizung treten in der Regelstrecke keine Oszillationen auf. Die Proben temperatur stimmt jedoch nicht mit der konstanten Temperatur an der Regelstelle überein, da der Abstand zur Probe groß und der Wärmekontakt zwischen dem Kopf des Probenhalteraufnahmesystems und dem Probenhalter nicht optimal ist. Ein am Probenhalter befestigtes Thermoelement wäre für die Kontrolle der Proben temperatur ideal. Da der Probenhalter zwischen Miniatur-UHV-Kammer und der Präparationskammer transferiert wird, müßte die Thermoelementspannung in diesem Fall aber über Schleifkontakte zwischen Probenhalter und Kopf des Aufnahmesystems abgegriffen werden. Solche Kontakte sind unter UHV-Bedingungen jedoch nicht immer reproduzierbar und können wegen der geringen Thermospannungen leicht zu Fehlern bei der Temperaturmessung führen. Das Problem der Schleifkontakte wird hier umgangen, indem ein fest installiertes zweites Thermoelement mit Hilfe eines Andruckarmes auf die Oberfläche des Probenhalters gepreßt

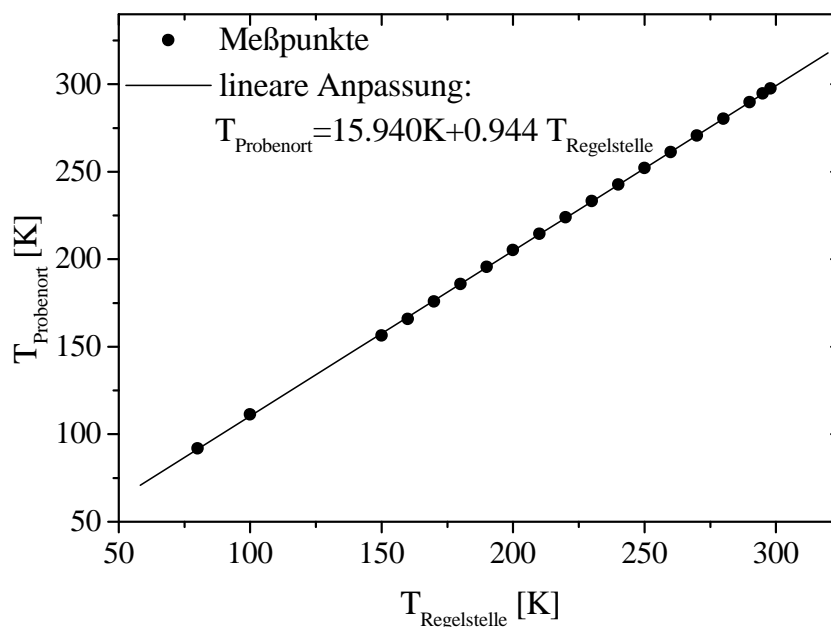


Abb. 4.4: Kalibrationskurve der Temperatur am Probenort als Funktion der Temperatur an der Regelstelle. Die lineare Anpassung an die Meßpunkte liefert den funktionalen Zusammenhang $T_{\text{Probenort}} = 15.940 \text{ K} + 0.944 T_{\text{Regelstelle}}$.

wird (siehe Abb. 4.2). Damit kann dann direkt die Temperatur des Probenhalters gemessen werden. Allerdings ist dieses Signal nicht als Regeltemperatur geeignet, da dieser Regelkreis wegen der großen Entfernung zwischen Heizung und Thermoelement sehr anfällig für Oszillationen wäre.

Um die Temperatur am Probenort genau zu bestimmen, wurde eine Kalibrationsmessung mit einem dritten Thermoelement durchgeführt, das am Probenort angebracht war. Abbildung 4.4 zeigt eine aufgenommene Kalibrationskurve, in der die Temperatur am Probenort als Funktion der Stelltemperatur des Reglers aufgetragen ist. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang im untersuchten Bereich von 80 K bis 300 K. Eine lineare Anpassung ergibt den Y-Achsenabschnitt von (15.940 ± 0.437) K und eine Steigung von 0.944 ± 0.002 . Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde die Kalibrationskurve mehrmals aufgenommen und der Probenhalter zwischenzeitlich aus dem Kopf entfernt und wieder arretiert. Es ergab sich jedoch immer ein linearer Verlauf, und die Parameter der Anpassungen stimmten im Rahmen der Fehler überein.

Bei den Röntgenmessungen wird daher für die gewünschte Proben temperatur der Wert der Regeltemperatur aus der Kalibrationskurve eingestellt. Nach dem Einstellen wird solange gewartet, bis die Temperatur desjenigen Thermoelementes konstant bleibt, das auf die Oberfläche des Probenhalters gepreßt wird. Dann ist gewährleistet, daß sich die Probe im thermischen Gleichgewicht befindet.

4.2 Meßplätze

In diesem Abschnitt werden die Meßplätze vorgestellt, an denen die Messungen in dieser Arbeit durchgeführt wurden. Das Signal der oberflächenempfindlichen Streuung ist im Vergleich zum Volumestreusignal um vier bis fünf Größenordnungen schwächer. Die oberflächensensitiven Experimente wurden daher mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Besonders die erstmalige Untersuchung der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln erfordert einen hohen Photonenfluß, der nur an modernen Strahlungsquellen wie Wiggler mit fokussiertem Strahl und Undulatoren zur Verfügung steht. Die oberflächensensitiven Messungen der thermisch-diffusen Streuung an der Ni_2MnGa -Probe erfolgte an den Meßplätze W1/BW2 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY). Die Kurven der spekulären und nicht-spekulären Reflektivität wurden am Ablenkmagnet-Meßplatz D4 des HASYLAB gemessen. Die Untersuchung der Volumeneigenschaften des Kristalls wurde an einer 12 kW-Drehanode durchgeführt.

4.2.1 Wigglermeßplätze W1 / BW2

Da die Meßplätze W1 und BW2 fast identisch sind und der Großteil der Daten am W1 aufgenommen wurde, folgt nur eine exemplarische Beschreibung des Meßplatzes W1. Eine detaillierte Darstellung des Meßplatzes BW2 findet sich bei Drube [Dru95].

Als Synchrotronstrahlungsquelle dient am W1 ein 32-poliger Wiggler. In 24 m Abstand von der Quelle befindet sich ein Doppelmonochromator mit zwei Si(111) Kristallen in nicht-

dispersiver Anordnung [Deg89]. Für die Messungen der thermisch-diffusen Streuung im Ni_2MnGa -System wird zur Unterdrückung der Fluoreszenzstreuung des Nickels eine Energie von 8 keV unterhalb der Ni-K-Kante ($E_{\text{NiK}} = 8.333 \text{ keV}$) herausgefiltert. Eine über eine MOSTAB-Regelung [Kro84] kontrollierte leichte Verstimmung des ersten Kristalls aus der Braggbedingung unterdrückt die Beiträge der höheren Harmonischen. Die Wellenlängenaufösung beträgt $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2 \cdot 10^{-4}$. Ein 4 m hinter dem Monochromator angebrachter, mit Gold beschichteter Toroidalspiegel fokussiert den Strahl am Probenort in 46 m Entfernung von der Quelle auf eine Größe von 2 mm vertikal und 4 mm horizontal. Der Fluß am Probenort beträgt im fokussierten Strahl $5 \cdot 10^9$ Photonen/(s mm²) bei einer Photonenenergie von 9 keV. Die Divergenz des fokussierten Strahls liegt in horizontaler Richtung bei 0.20° und in vertikaler Richtung bei 0.01° . Da die Divergenz der Strahlung zu einer Unschärfe im Einfallswinkel führt, wird der Strahl durch ein horizontales und vertikales Blendensystem in 700 mm Abstand vor der Probe eingeschränkt. Der Abstand zwischen Blendensystem und Probenort ist durch die Bauart des Diffraktometers und den Kammeraufbau bedingt. Hinter dem Blendensystem befindet sich der Monitorzähler und eine pneumatisch betriebene Kammer mit Abschwächern (Absorbern), um bei Bedarf die Primärstrahlintensität zu verringern (siehe Abb. 4.5 (2)).

Abbildung 4.5 zeigt die auf das Sechskreis-Diffraktometer montierte Miniatur-UHV-Kammer.

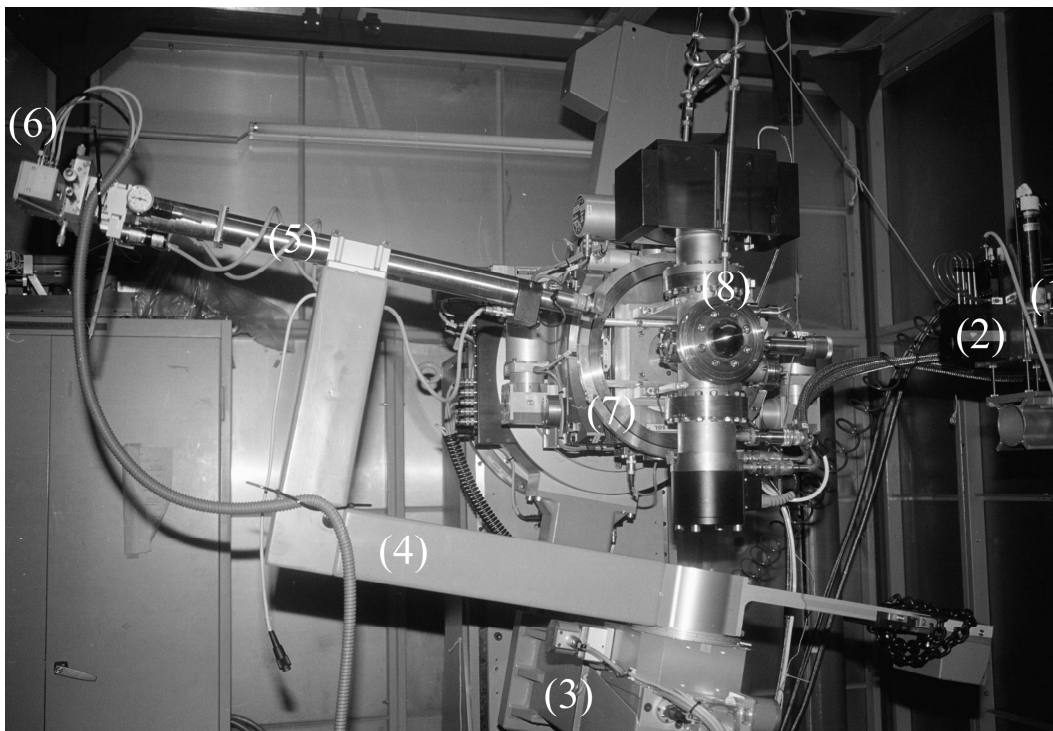


Abb. 4.5: Diffraktometer am Wigglermeßplatz W1 mit montierter Miniatur-UHV-Kammer. (1) Monitorzähler, (2) Absorberbox, (3) θ -Arm, (4) Ausfallswinkelarm, (5) Strahlrohr, (6) eindimensional ortsauflösender Detektor (PSD), (7)+(8) Laufringe der Aufhängung.

Das Diffraktometer wird so justiert, daß der Strahl durch den gemeinsamen Schnittpunkt aller sechs Rotationsachsen verläuft. Der Einfallswinkel α_i relativ zur Probenoberfläche wird durch Drehung des gesamten Diffraktometers um die Achse senkrecht zum Boden eingestellt. Die Probenoberfläche wird mittels der Eulerwiegen ϕ und χ für $\alpha_i = 0$ parallel zum Strahl ausgerichtet. Die Probennormale ist dann senkrecht zur α_i -Achse und zum Röntgenstrahl. Mit dem Freiheitsgrad ω wird die Probe um ihre Normale rotiert. Der Streuwinkel 2θ in der Oberfläche wird durch Drehung des 2θ -Armes (siehe Abb. 4.5 (3)) um die ω -Achse eingestellt. Der Ausfallswinkel α_f kann über den Ausfallswinkelarm (siehe Abb. 4.5 (4)) eingestellt werden. Seine Drehachse ist identisch mit der α_i -Achse. An dem evakuierten Strahlrohr, das auf dem Ausfallswinkelarm montiert ist, befindet sich je eine vertikale Blende am Eingang und am Austritt. Mit diesen Blenden wird der gebeugte Strahl parallel zur Probenoberfläche so eingeschränkt, daß störende Kantenreflexe unterdrückt werden. Alternativ zur Drehung des Ausfallswinkelarmes wird bei den Messungen ein senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichteter eindimensional ortsauflösender Detektor (PSD) verwendet (siehe Abb. 4.5 (6)). Die Ausfallswinkelauflösung wird durch den Abstand des Detektors zur α_i -Achse und die Ortsauflösung des Detektors von $90 \mu\text{m}/\text{Kanal}$ bestimmt und beträgt $0.0044^\circ/\text{Kanal}$. Das Diffraktometer kann eine Last von bis zu 20 kg ohne Kompensation der Momente aufnehmen. Da die Kammer eine Gesamtmasse von 65 kg besitzt, wurde eine Aufhängung konstruiert (Abb. 4.5), die im wesentlichen aus zwei Laufringen besteht (siehe Abb. 4.5 (7)+(8)). Die Halterung reduziert die auftretenden Momente auf die einer Last von 20 kg ohne Kompensation, so daß die hohe Positioniergenauigkeit des Diffraktometers mit diesem Aufbau unverändert gewährleistet ist.

4.2.2 Ablenkmagnet D4

Für die Messungen der spekulären und nicht-spekulären Reflektivität ist die Intensität eines Ablenkmagneten ausreichend. Gleichzeitig stellt die geringere Divergenz der Strahlung eines Ablenkmagneten ohne Fokussierung für Messungen mit guter Winkelauflösung einen weiteren Vorteil dar. Der Meßplatz D4 bietet wegen des modularen Aufbaus seines Diffraktometers die Möglichkeit, die Miniatur-UHV-Kammer zu montieren.

Ein Blendensystem hinter der Quelle schränkt den weißen Röntgenstrahl auf eine Größe von 1.2 mm horizontal und 0.1 mm vertikal ein. Die Totalreflexion der weißen Strahlung an einem goldbeschichteten, ebenen Spiegel unterdrückt die hochenergetischen Beiträge. Als Monochromator dient ein einzelner Ge(111)-Einkristall mit einer Wellenlängenauflösung von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 5 \cdot 10^{-4}$ am (111)-Reflex. Für die Reflektivitätsmessungen wurde eine Energie von 9 keV eingestellt, um den Kontrast durch die Absorption an der Ni-K-Kante ($E_{Ni_K} = 8.333 \text{ keV}$) zu erhöhen. Hinter dem Monochromator sind Absorber zur Abschwächung des Primärstrahls angebracht. Durch das erste Blendensystem vor dem Monochromator und ein weiteres Blendensystem 360 mm vor der Probe mit einer Öffnung von 1 mm horizontal und 0.1 mm vertikal wird der Strahl kollimiert. Hinter dieser zweiten Blende befindet sich der Monitorzähler.

Abbildung 4.6 zeigt das Diffraktometer mit der montierten Miniatur-UHV-Kammer. Die Probenoberfläche liegt horizontal. In dieser Geometrie wird die natürliche horizontale Divergenz der Synchrotronstrahlung aus Intensitätsgründen genutzt, während die sehr geringe vertikale

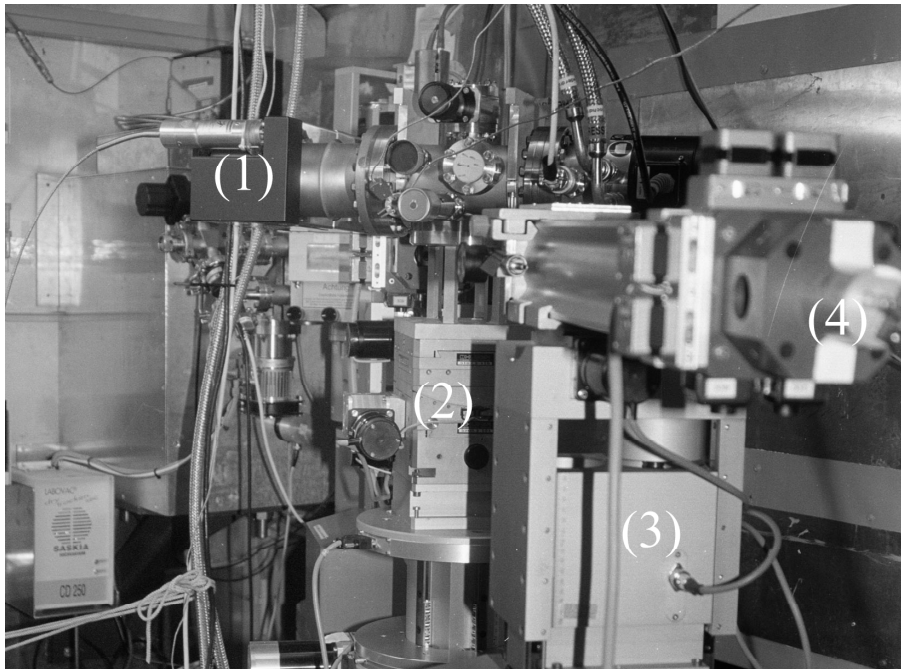


Abb. 4.6: *Diffraktometer am Ablenkmagneten D₄ mit montierter Miniatur-UHV-Kammer. (1) Miniatur-UHV-Kammer (2) Diffraktometertisch mit Lineartrieben und Eulerwiegen, (3) Detektorturm und (4) Cyberstar Szintillationszähler.*

Divergenz eine gute Winkelauflösung ermöglicht. Der Einfallswinkel wird mit den Eulerwiegen ϕ und χ eingestellt (siehe Abb. 4.6 (2)). Daher muß sich die Probe im Drehzentrum der Wiegen befinden. Das Drehzentrum liegt jedoch nur 110 mm oberhalb des Diffraktometertisches. Deshalb mußte die Kammer so montiert werden, daß die Probenoberfläche zum Boden zeigt. Der von der Probe reflektierte Strahl wird dann nach unten gestreut. Der Streuwinkel 2θ wird über einen Lineartrieb und eine Eulerwiege am Detektorarm eingestellt. Vor dem Cyberstar Detektor befindet sich eine motorisierte Blende, die horizontal 25 mm geöffnet ist, um automatisch über die Streubeiträge senkrecht zur Streuebene zu integrieren. Die vertikale Öffnung der Blende wird je nach Meßmodus eingestellt.

Die Streben der Halterung und das Diffraktometer schränken den zugänglichen Halbraum über der Probe leicht ein. Da die Reflektivität jedoch nur in Vorwärtsrichtung und unter streifenden Winkeln gemessen wird, beeinträchtigt dies die Messungen nicht. Da das Diffraktometer eine Last von 150 kg tragen kann, ließ sich die Kammer ohne Entlastungsvorrichtung montieren.

4.2.3 12 kW-Drehanode

Die Röntgenmessungen zur Untersuchung des Debye-Waller-Faktors und der thermisch-diffusen Streuung im Volumen wurden an einer Kupferdrehanode der Firma Rigaku (12 kW Rigaku 2000) im Punktfokusbetrieb durchgeführt. Das schwache Signal der thermisch-diffusen Streuung im Volumen erfordert einen hohen Photonenfluß. Daher wird ein Multischichtkri-

stall als Monochromator verwendet, der mit seinem großen Akzeptanzwinkel einen ausreichenden Fluß gewährleistet. Wegen der schlechten Wellenlängenauflösung von $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 5 \cdot 10^{-2}$ trennt der Monochromator die K_α -Linien und die K_β -Linie nur unvollständig. Die vollständige Trennung erfolgt experimentell durch die Wahl der vertikalen Position der Eingangsblende und die Verwendung von Ni-Filtern vor dem Szintillationszähler. Die Meßkurven müssen jedoch auf die Existenz von $\text{Cu-}K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) und $\text{Cu-}K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1.5444 \text{ \AA}$) korrigiert werden, da die Anteile der beiden Linien bei der Messung relativ breiter Streusignale nicht immer zu trennen sind. Bei einer Betriebsleistung von 6 kW (40 kV, 150 mA) beträgt der integrale Photonenfluß am Probenort ca. $2.5 \cdot 10^6$ Photonen/s bei einer Eingangsblendenöffnung von 0.9 mm vertikal und 0.8 mm horizontal [Len98]. Die Strahlung ist unpolarisiert und besitzt eine Divergenz von 0.06° .

Vor dem Eingangsblendensystem befindet sich die Absorberbox und hinter der Eingangsblende der Monitorzähler. Die Streuebene ist horizontal, so daß die horizontale Blende am Eingang und am Ende des Detektorarmstrahlrohres die Streuwinkelauflösung des Diffraktometers definieren.

Die Volumenmessungen erfolgten an der mit einem natürlichen Oxid bedeckten Ni_2MnGa -Probe. Die Probe war nicht in der Miniatur-UHV-Kammer montiert, sondern in einem geschlossenen He-Refrigerator-Kryostaten. Um das Ausfrieren von Gasen zu vermeiden, wurde der Kryostat auf einen Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert. Die Kaptonfenster des Kryostaten ermöglichen einen freien Zugang zur Probe in der Streuebene.

4.3 Probe

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Ni_2MnGa -Kristall hat nach Herstellerangaben eine nominelle Stöchiometrie von 50 atm% Ni und jeweils 25 atm% Mn und Ga. Die Martensit-Starttemperatur liegt bei dieser Probe im Bereich zwischen 180 K und 200 K. Kleine Änderungen der Stöchiometrie führen zu deutlichen Variationen der Martensit-Starttemperatur und der Curie-Temperatur [Vas99]. Bei der Wahl der Oberflächenorientierung der Probe muß berücksichtigt werden, daß die Ausbreitungsrichtung der weichen Phononenmode in der Oberfläche liegt. Mittels Funkenerosion wurde daher aus dem Kristallrohling eine zylinderförmige Probe mit (001)-Deckelflächen herausgeschnitten. Der Durchmesser des oberen Endes beträgt 7 mm. 1.5 mm unterhalb der Oberfläche verbreitert sich der Durchmesser auf 9 mm. Durch diese Wahl der Form, kann die Probe durch eine Metallfolie mit einer kreisförmigen Öffnung von 7 mm so auf den Probenhalter montiert werden, daß der gesamte Halbraum darüber frei zugänglich ist (siehe Abb. 4.3). Ein weiterer wichtiger Vorteil ist, daß der oberflächennahe Bereich der Probe durch diese Halterung nicht verspannt wird.

4.3.1 Präparation

Oberflächenempfindliche Röntgenstreuexperimente erfordern eine ebene, glatte und kristalline Oberfläche, die bei der Ni_2MnGa -Probe parallel zu den (001)-Netzebenen des Kristalls sein sollte.

Da die Politur von dreikomponentigen Systemen mit den obigen Anforderungen ohne eine aufwendige technische Ausstattung und langjährige Erfahrung sehr schwierig ist, hat Herr U. Linke vom Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik des Forschungszentrums Jülich die Probe chemomechanisch poliert. Die Probe wurde in einen Polierhalter montiert und auf einem Diffraktometer so justiert, daß die (001)-Netzebenen mit einer Genauigkeit von besser als einem Zehntel Grad parallel zu den Auflageflächen des Polierhalters waren. Anschließend wurde die Probe auf SiC-Papier der Körnung 1200 geplant, um eine möglichst ebene Oberfläche zu erhalten. Eine schrittweise Politur auf einem Nylontuch (LamPlan 410, Joest & Kettenbaum) mit sechs und drei μm Diamantpaste für 10-15 min. reduziert die Rauigkeit der ebenen Oberfläche. Um die mittlere Rauigkeit auf den Nanometerbereich zu reduzieren, wurde die Probe für 30 Minuten auf einem Samttuch (Lanpan) mit einer ein μm Diamantpaste poliert. Die durch die vorangegangene Politur geschädigten nicht-kristallinen Bereiche an der Oberfläche sollen durch eine zehnminütige Politur mit einer Paste aus Aluminiumoxid, Ammoniak, destilliertem Wasser, Ethanol und Ethylglykol entfernt werden [Lin]. Die Probe zeigte anschließend eine spiegelnde Oberfläche, an der sich an Luft jedoch eine natürliche Oxidschicht ausbildet und Gasatome aus der Umgebung adsorbieren.

Zur Untersuchung des Einflusses einer freien Oberfläche auf displazive Phasenübergänge muß die Oberfläche oxid- und adsorbatfrei sein. Die dazu erforderliche Präparation der vorab chemomechanisch polierten Probe unter UHV-Bedingungen erfolgte in Zusammenarbeit mit Prof. Johnson. Zunächst wurde die Probe in einer Standard-UHV-Kammer des Meßstandes Flipper II am HASYLAB [Joh83] bei 700 K für mehrere Tage ausgeheilt. Eine Temperatur 100 K unterhalb des Schmelzpunktes von Ni_2MnGa (ca. 1500 K) wäre für den Ausheilprozeß günstiger. Wegen des hohen Dampfdruckes von Gallium sind unter UHV-Bedingungen jedoch nur Temperaturen bis zu 700 K möglich. Nach dem Ausheilen wird die Probe bei 700 K für eine Stunde bei einem Argondruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und einer Beschleunigungsspannung von 6 kV gesputtert, um die Oxidschicht und eventuell darunterliegende beschädigte, nicht-kristalline Bereiche abzutragen. Nach dem Sputtern wird die Kristallinität der Oberfläche mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) kontrolliert. Die Prozeßschritte des Ausheilens und Sputterns werden so lange wiederholt, bis sich im LEED-Bild scharfe Reflexe des zweidimensionalen Oberflächengitters zeigen.

4.3.2 Charakterisierung nach chemomechanischer Politur

Nach der chemomechanischen Politur wurde zunächst die Kristallqualität der Probe im Volumen mit Braggbeugung untersucht. Die Eindringtiefe der Strahlung betrug $6.4 \mu\text{m}$. Abbildung 4.7 zeigt eine Messung in a) angularer und b) radialer Richtung durch den (004)-Volumenbraggreflex an der 12 kW-Drehanode (siehe Kap. 4.2.3). Die sich in angularer Richtung widerspiegelnde Kornverteilung senkrecht zur Probenoberfläche zeigt, daß es sich nicht um einen idealen Einkristall handelt. Der Kristall besteht aus mehreren, über einen Winkelbereich von 1.2° verteilten Körnern. Die Mosaikbreite eines einzelnen Kornes liegt bei ca. 0.1° . Entlang der radialen Richtung sind wegen der gleichzeitigen Existenz der Kupfer $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Linie zwei Maxima zu beobachten. Deren Intensitätsverhältnis entspricht mit zwei zu eins dem theoretischen Verhältnis, und der experimentell bestimmte Winkelabstand von

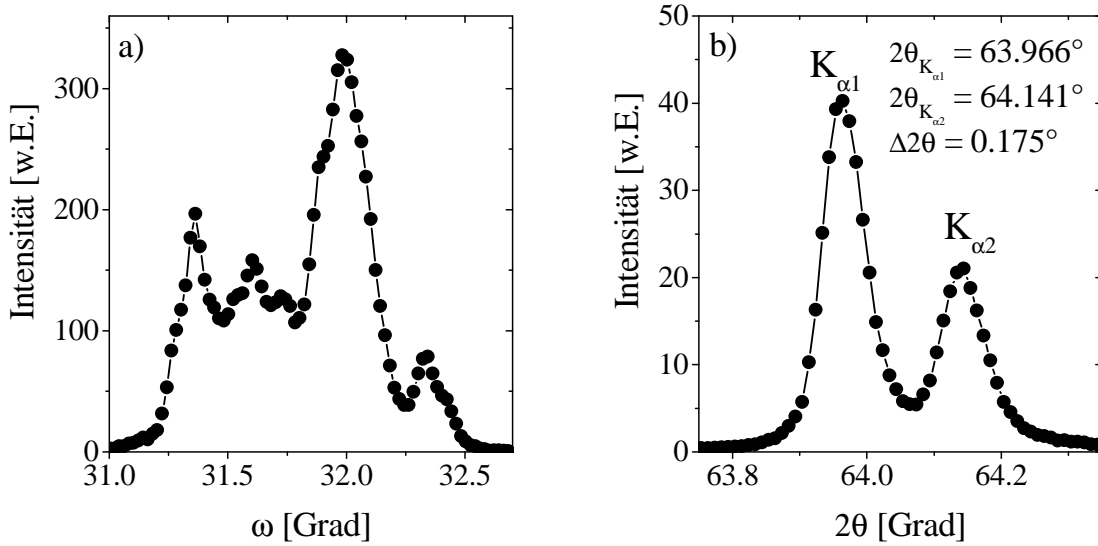


Abb. 4.7: Intensitätsverteilung am $(00\bar{4})$ -Volumenbraggreflex in Ni_2MnGa in a) angularer und b) radialer Richtung.

$\Delta 2\theta = 0.175^\circ \pm 0.025^\circ$ stimmt gut mit dem theoretischen Wert von $\Delta 2\theta^{theo} = 0.177^\circ$ überein. Die aus den beiden Maxima berechneten Gitterkonstanten stimmen im Rahmen des durch die radiale Auflösung gegebenen Fehlers überein. Ihr Wert beträgt bei Raumtemperatur $a = (5.817 \pm 0.027) \text{ \AA}$ und entspricht dem Literaturwert von $a = 5.822 \text{ \AA}$ [Web84].

Da bei der Politur ein Verrunden der Probenoberfläche an den Kanten nie ganz vermeidbar ist, wurde der Krümmungsradius der Probe im Michelson-Interferometer bestimmt. An der Form des in Bild 4.8 gezeigten Interferenzmusters ist zu erkennen, daß die Probenoberfläche sphärisch gekrümmt ist. Der Krümmungsradius R berechnet sich aus dem Abstand r des n -ten Interferenzringes zum Symmetriezentrum und der Wellenlänge des Laserlichtes $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ unter Berücksichtigung der Abbildungsfehler zu $R \approx 5.9 \text{ m}$ [Ple95]. Dies entspricht einer Einfallswinkeldivergenz von $\Delta\alpha_i = l/R \approx 0.066^\circ$, wobei $l = 7 \text{ mm}$ der Durchmesser der Probe ist.

Um die Rauigkeit der Oberfläche mit natürlichem Oxid nach der Präparation zu charakterisieren, wurde die spekuläre Reflektivität bei einer Photonenenergie von 8.7 keV gemessen. In Abbildung 4.9 ist die ausleuchtungskorrigierte und auf die einfallende Intensität normierte Kurve dargestellt. Das Minimum hinter dem kritischen Winkel deutet auf eine Schichtdickenoszillation hin. Die Meßkurve wurde mit einem Zwei-Schicht-Modell, bestehend aus einer Ni_2MnGa -Oxidschicht und einem reinen Ni_2MnGa -Substrat, angepaßt. Aus der Anpassung ergibt sich die mittlere quadratische Rauigkeit der Grenzfläche σ_{Oxid} zwischen Oxid und Vakuum unter der Annahme einer probenkrümmungsbedingten Einfallswinkeldivergenz von $\Delta\alpha_i = 0.066^\circ$, zu 23 \AA und die zwischen Oxid und Substrat zu $\sigma_{Substrat} = 17 \text{ \AA}$. Die Dicke des natürlichen Oxides liegt bei 67 \AA . Da die genaue Stöchiometrie des Oxides nicht bekannt und zudem tiefenabhängig ist [Fro99a], wurde zur Vereinfachung die gleiche Stöchiometrie wie im reinen Ni_2MnGa angenommen und nur die Massendichte entsprechend variiert. Die spekuläre Kurve ließ sich allerdings nur mit einer Substratmassendichte von $7.33 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ an-

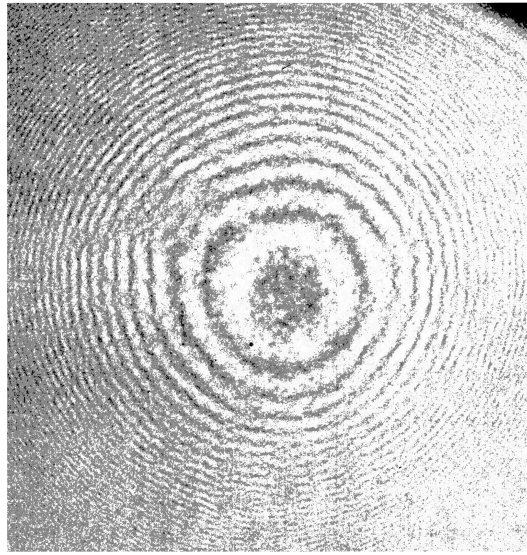


Abb. 4.8: Mit einem Michelson-Interferometer aufgenommenes Beugungsmuster der $Ni_2MnGa(001)$ -Oberfläche.

passen. Die Abweichung kann auf die starke Probenkrümmung zurückgeführt werden (siehe Diskussion Kap. 4.3.3).

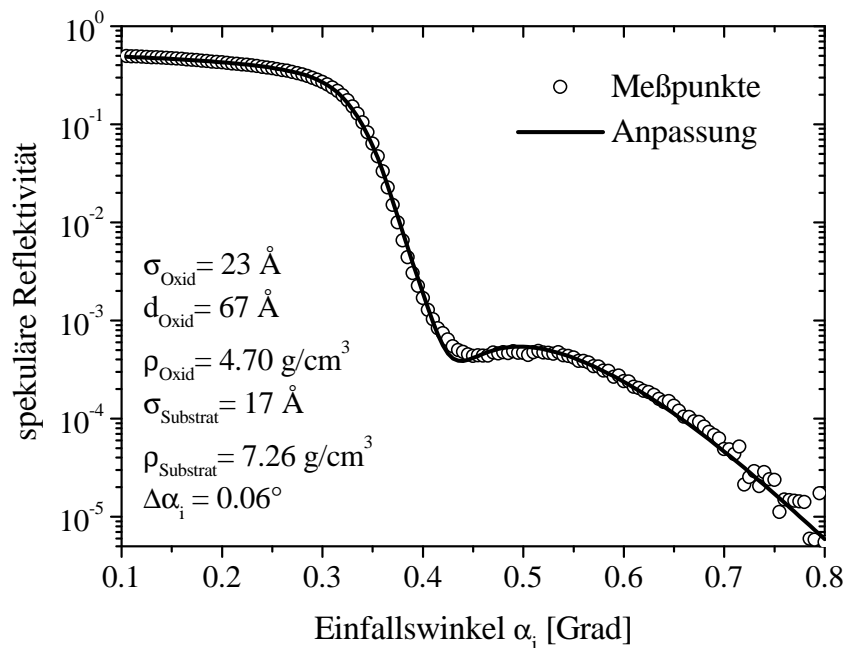


Abb. 4.9: Gemessene spekuläre Reflektivität der $Ni_2MnGa(001)$ -Oberfläche mit einer natürlichen Oxidschicht. Die Anpassungsrechnung für ein theoretisches Zwei-Schicht-Modell, bestehend aus einer Oxidschicht und dem Ni_2MnGa -Substrat, ergibt die angegebenen Werte der Modellparameter.

4.3.3 Charakterisierung nach der UHV-Präparation

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Untersuchung von dynamischen Vorläufereffekten an einer freien Oberfläche ist die Kristallinität und chemische Reinheit der Oberfläche. Ein weiterer wichtiger Aspekt neben der Definition des Ausgangszustandes der Oberfläche ist die Reproduzierbarkeit der Präparation im UHV. Daher wurde die Probenoberfläche in allen Meßzeiten nach der UHV-Präparation mit der Beugung niederenergetischer Elektronen, Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie und Röntgenbeugung unter streifenden Winkeln bei Raumtemperatur charakterisiert.

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) ist aufgrund der geringen Eindringtiefe von Elektronen mit Energien im eV-Bereich empfindlich auf die laterale periodische Struktur der ersten ein bis zwei Monolagen an der Oberfläche. Sie wird daher eingesetzt, um die Kristallinität zu überprüfen (siehe Kap. 4.3.1). Wegen der endlichen Ausdehnung der Elektronenquelle und ihrer Divergenz ist der maximale Bereich der Probenoberfläche, der kohärent zum Interferenzmuster beiträgt, durch die Transferweite der Elektronen beschränkt. Bei Elektronenenergien um 100 eV liegt die Transferweite typischerweise zwischen 100 Å und 200 Å [Ert85]. Abbildung 4.10 zeigt das Beugungsmuster der $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche nach der UHV-Präparation, aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 96 eV. Die Reflexe der kubischen (001)-Oberfläche sind deutlich zu erkennen. Da zwischen den Hauptreflexen keine Überstrukturreflexe auftreten, kann eine Oberflächenrekonstruktion ausgeschlossen werden. Um trotz der geringen Transferweite die gesamte Probenoberfläche zu untersuchen, wurde die Probe relativ zum Elektronenstrahl bewegt. Es zeigte sich im wesentlichen überall auf der Probe dasselbe (1x1)-LEED-Bild. Lediglich an einigen wenigen Stellen waren leicht um die Oberflächennormale verdrehte Domänen zu beobachten. Die Probe zeigte somit

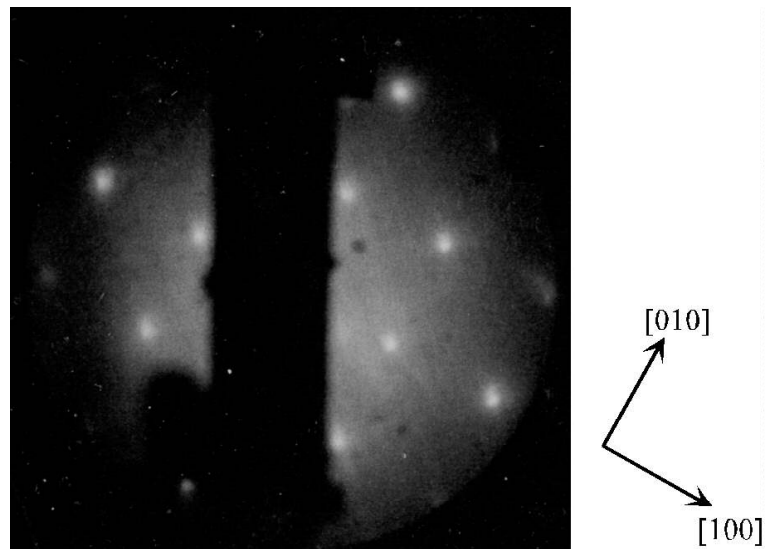


Abb. 4.10: (1x1)-LEED-Bild der $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche nach der UHV-Präparation. Das Koordinatensystem rechts zeigt die Orientierung der kristallographischen Richtungen in der Oberfläche.

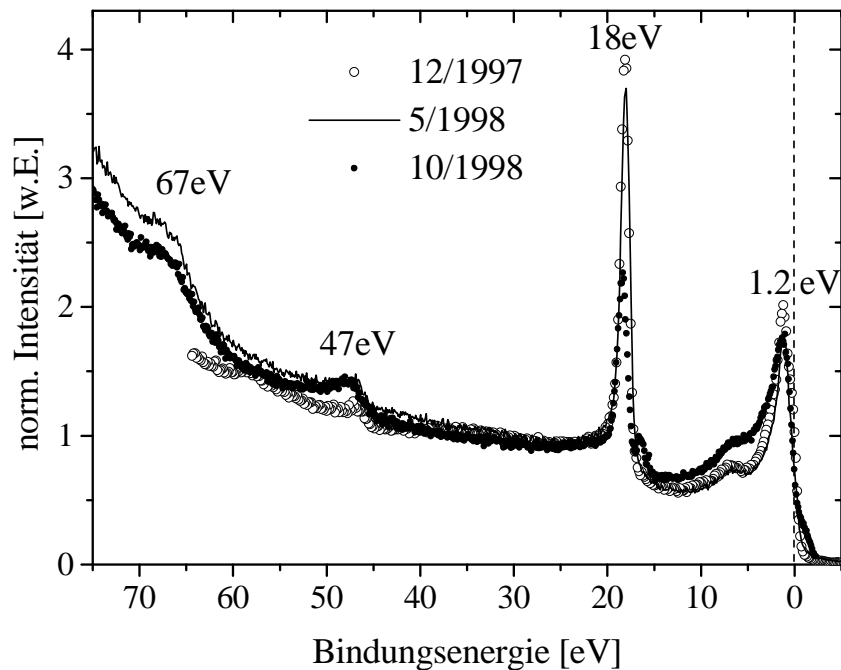


Abb. 4.11: Die mit einer Photonenenergie von 130 eV aufgenommenen Ultraviolet-Photoelektronenspektren der $Ni_2MnGa(001)$ -Oberfläche nach der UHV-Präparation vor den verschiedenen Meßzeiten.

nach allen UHV-Präparationen eine reproduzierbare, im wesentlichen einkristalline (1x1)-(001)Oberfläche.

Die chemische Reinheit und Zusammensetzung der Probenoberfläche wurde nach der UHV-Präparation mittels Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die Ultraviolet-Photoelektronenspektroskopie (UPS) nutzt die Emission schwach gebundener Elektronen des Festkörpers durch einfallende ultraviolette- oder weiche Röntgenstrahlung. UPS ist eine oberflächenempfindliche Methode, da die mittlere freie Weglänge der aus den Schalen herausgeschlagenen Elektronen mit Energien zwischen 10 und 100 eV nahezu unabhängig vom Material bei 5 \AA liegt [Sea79]. Die Positionen der im UP-Spektrum beobachteten Maxima entsprechen den elementspezifischen Bindungsenergien der Elektronen. Durch die Analyse der Positionen der Maxima können so die in Oberflächennähe vorliegenden Elemente identifiziert werden. Die nach den UHV-Präparationen vor den jeweiligen Meßzeiten mit einer Photonenenergie von 130 eV aufgenommenen UP-Spektren sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Bindungsenergie ist relativ zum Fermi-niveau angegeben. Die Struktur der Spektren für die verschiedenen Meßzeiten ist qualitativ gleich. Ausgeprägte Maxima treten bei Bindungsenergien von 1.2 eV und 18 eV auf. Neben diesen Strukturen sind bei 48 eV und 67 eV schwache Maxima zu beobachten. Robey et al. [Rob92] haben die Valenzbandzustände in der verwandten Heuslerlegierung Ni_2MnSb untersucht. Sie fanden bei 1.2 eV ein auf die Hybridisierung der Ni-3d- und Mn-3d-Zustände zurückzuführendes Valenzbandkantenmaximum. Da das Gruppe-III-Element die Zustände an der Valenzbandkante nicht signifikant beeinflusst, kann die Struktur bei 1.2 eV im UP-Spektrum des Ni_2MnGa in Analogie zum Ni_2MnSb als

Element	EB [eV] [Bri78]	EB [eV] [Car78]	EB [eV] [Ert85]
Nickel Ni 3p	68	68	66
Mangan Mn 3p	50	48.5	47.15
Sauerstoff O 2s	28.5	23	-
Gallium Ga 3d	20	20	18.5

Tabelle 4.1: Bindungsenergien der inneren Schalenelektronen der Elemente Ni, Mn, Ga und O zwischen 0 und 80 eV

Valenzbandkantenmaximum interpretiert werden. Der Vergleich der weiteren in Abbildung 4.11 auftretenden Bindungszustände mit den in Tabelle 4.1 aufgelisteten Bindungsenergien aus der Literatur zeigt, daß alle Komponenten des Ni₂MnGa-Systems an der Probenoberfläche vorhanden sind. Das Maximum bei 18 eV kann dem Ga-3d-Bindungszustand zugeordnet werden. Die schwachen Strukturen bei 47 eV und 67 eV entsprechen den 3p-Niveaus in Mn und Ni. Eine Verunreinigung der Oberfläche mit Sauerstoff kann ausgeschlossen werden, weil im Bindungsenergieintervall des O-2s-Zustandes keine Maxima im UP-Spektrum zu beobachten sind.

Neben der Identifizierung der Elemente kann die Stöchiometrie der Probe in den ersten 5 Å mit einem Fehler von 10-15 % bestimmt werden. Dazu wird nach Abzug des Untergrundes die integrierte Intensität der Maxima bestimmt und mit einem empirischen Korrekturfaktor normiert [Ert85]. Kleinste Änderungen der Stöchiometrie führen im Ni-Mn-Ga-System wie in Kapitel 2.3 beschrieben zu Variationen der Umwandlungstemperaturen. Die daher durchgeführte quantitative Analyse der UP-Spektren zeigt, daß sich in den ersten 5 Å der Probenoberfläche Gallium vermehrt anlagert. Der Anteil liegt zwischen dem Maximalwert von 87 atm% während der Meßzeit 12/1997 und dem Minimalwert von 70 atm% bei der Meßzeit 10/1998. Der Nickelanteil hat dabei im Vergleich zum Mangan überproportional abgenommen. Wegen der geringen Eindringtiefe lassen die UPS-Messungen noch keine Rückschlüsse auf die Ausdehnung der gallium-reichen Schicht zu.

Zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie nach der UHV-Präparation wurde die spekuläre und nicht-spekuläre Reflektivität bei Raumtemperatur gemessen. Abbildung 4.12 a) zeigt den Vergleich der Reflektivitätskurven der unter UHV-Bedingungen präparierten und der mit einem natürlichen Oxid bedeckten Oberfläche. Die Kurven sind ausleuchtungskorrigiert und auf die einfallende Intensität normiert. Wie deutlich zu erkennen ist, zeigt die Reflektivitätskurve nach der UHV-Präparation keine Schichtdickensoszillationen mehr. Damit können Schichten mit einer durch die Auflösung des Meßaufbaus gegebenen Dicke von mehr als 20 Å ausgeschlossen werden. Die fehlenden Schichtdickensoszillationen zeigen in Übereinstimmung mit dem (1x1)-LEED-Beugungsmuster und den UP-Spektren, daß das Oxid bei der UHV-Präparation vollständig entfernt wurde. Das Fehlen der Oszillationen beschränkt die Dicke der gallium-reichen Schicht somit auch auf maximal 20 Å. Eine dickere Schicht, die jedoch mangels Kontrast nicht sichtbar ist, kann hier ausgeschlossen werden, da eine gallium-reiche Schicht den Elektronenkontrast maximiert.

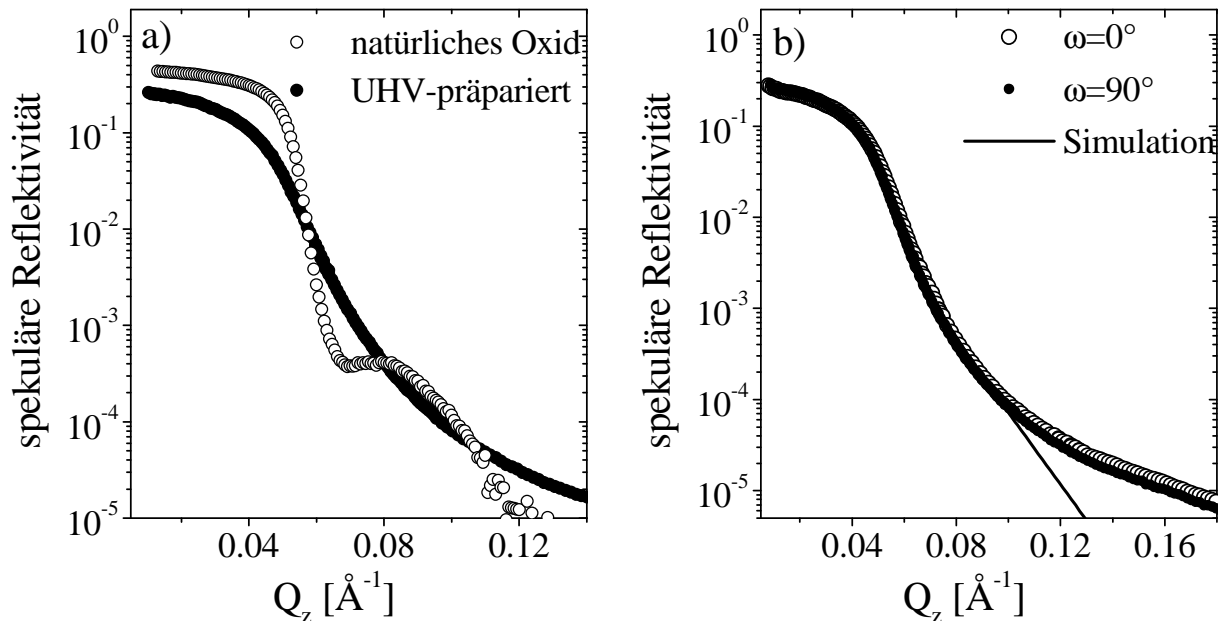


Abb. 4.12: Vergleich der spekulären Reflektivität der $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche a) mit natürlichem Oxid und nach UHV-Präparation und b) nach der UHV-Präparation bei Probendrehung für $\omega = 0^\circ$ und $\omega = 90^\circ$ als Funktion von Q_z .

In Abbildung 4.12 b) ist die spekuläre Reflektivität der UHV-präparierten Probe für die Drehwinkel $\omega = 0^\circ$ und $\omega = 90^\circ$ der Probe um die Oberflächennormale dargestellt. Die gute Übereinstimmung der Kurven deutet auf eine über die gesamte Probe homogene Dichteverteilung senkrecht zur Oberfläche hin. Um die mittlere quadratische Rauigkeit zu bestimmen, erfolgte die Simulation der spekulären Reflektivität der $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche (siehe Gleichung 3.25). In Abbildung 4.12 b) sind die gemessenen Kurven dargestellt, die noch diffuse Beiträge enthalten. Wie die nicht-spekuläre Reflektivität in Abbildung 4.13 zeigt, ist das Signal für $2\theta = 1.6^\circ$ bereits rein diffus, da kein spekuläres Maximum mehr zu beobachten ist. Daher weicht die Simulation für $Q_z > 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ stark von den Meßdaten ab. Als Modellparameter der Reflektivitätskurve gehen die Massendichte des Ni_2MnGa , die mittlere quadratische Rauigkeit und die Winkeldivergenz ein. Die gemessene Kurve ließ sich nur mit einer Massendichte von $4.15 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ simulieren. Die Pseudomassendichte gibt den experimentell bei 9 keV bestimmten kritischen Winkel von $\alpha_c \approx 0.26^\circ$ wider. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb des theoretisch zu erwartenden kritischen Winkels von $\alpha_c = 0.348^\circ$ (9 keV) und hängt eng mit dem sehr großen Krümmungsradius der Probenoberfläche zusammen (s.u.). Die mittlere quadratische Rauigkeit ergibt sich zu $\sigma = (16 \pm 3) \text{ \AA}$. Der Wert der Winkeldivergenz war mit $\Delta\alpha_i = 0.18^\circ$ extrem groß, was auf eine zusätzliche, durch die Präparation hervorgerufene Probenkrümmung hindeutet.

Die Abweichung des gemessenen kritischen Winkels vom theoretischen Wert kann auf die Probenkrümmung zurückgeführt werden, die den spekulären Strahl stark aufweitet. Bridou [Bri94] hat den Einfluß konvexer und konkaver Probenkrümmungen auf die spekuläre Reflektivität untersucht. Dabei zeigte sich experimentell, daß der kritische Winkel mit zunehmender

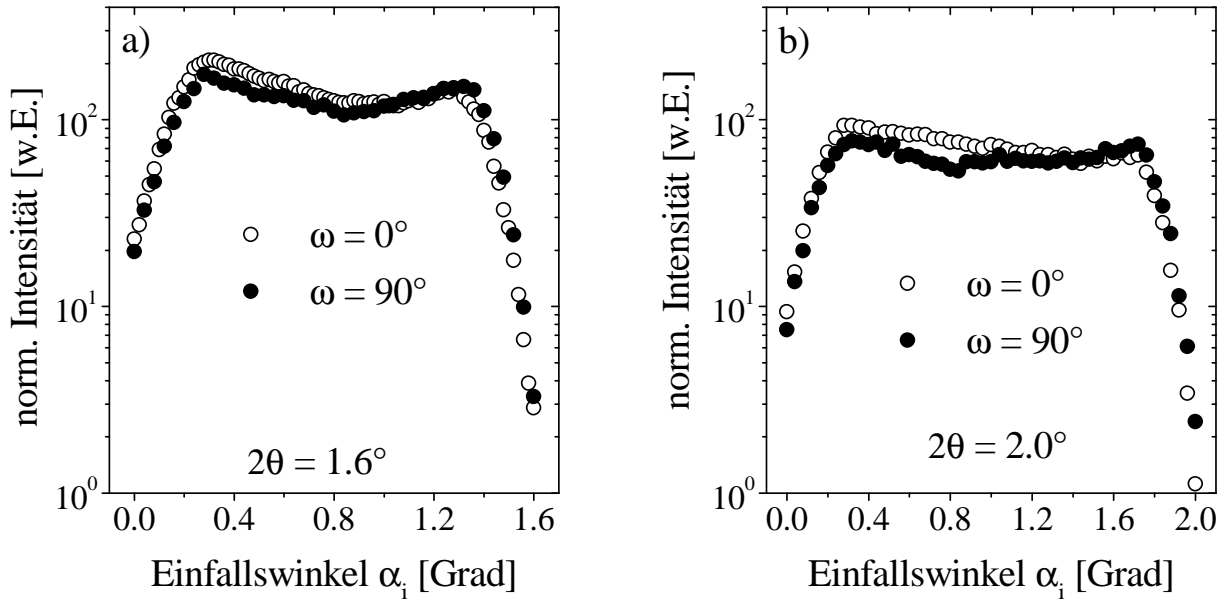


Abb. 4.13: Nicht-spekuläre Reflektivität der $Ni_2MnGa(001)$ -Oberfläche nach der UHV-Präparation bei a) $2\theta = 1.6^\circ$ und b) $2\theta = 2.0^\circ$ jeweils für die Probendrehwinkel $\omega = 0^\circ$ und $\omega = 90^\circ$.

Krümmung zu kleineren Werten wandert. Allerdings hat Bridou diesen experimentellen Befund auf eine fehlerhafte Justage des Einfallswinkles zurückgeführt. Bei den hier vorgestellten Messungen kann ein solcher Fehler ausgeschlossen werden, da die Lage der Yoneda-Maxima, die durch das Maximum der Transmissionsfunktion und somit den kritischen Winkel gegeben ist, in der nicht-spekulären Reflektivität (siehe Abb. 4.13 a) und b)) bei $\alpha_c \approx 0.35^\circ$ sehr gut mit dem theoretischen Wert $\alpha_c^{theo} = 0.348^\circ$ übereinstimmt. Eine Fehljustage müßte sich besonders bei diesen großen Einfallswinkeln bemerkbar machen. Außerdem spricht die gute Übereinstimmung der Reflektivitätskurven bei $\omega = 0^\circ$ und $\omega = 90^\circ$ gegen eine Fehljustage. Der von Bridou beschriebene Effekt kann jedoch auch durch eine Detektorblendenöffnung hervorgerufen werden, die winkelabhängig einen unterschiedlich großen Anteil aus dem durch die Probenkrümmung aufgeweiteten reflektierten Strahl ausschneidet. Um diese Abweichungen auszuschließen, müßte die Detektorblendenöffnung so groß gewählt werden, daß sichergestellt ist, daß die reflektierte Intensität immer vollständig detektiert wird. Bei den Messungen am System Ni_2MnGa mit natürlichem Oxid bildet sich der für das Martensitrelief charakteristische zweite kritische Winkel (siehe Kap. 3.2.3) bei einem Einfallswinkel von $\alpha_i = 0.07^\circ$ [Fro99a]. Die Detektorblende wurde für die Experimente an der UHV-präparierten Oberfläche daher gerade so groß gewählt, daß im interessierenden Einfallswinkelbereich das Detektorsignal nicht vom Primärstrahl dominiert und dennoch hinreichend viel Intensität vom aufgeweiteten spekulären Strahl eingesammelt wird. Wegen dieser Einschränkung wird allerdings nicht mehr die gesamte spekulär reflektierte Intensität detektiert.

Beim Vergleich der in Abbildung 4.13 dargestellten Messungen der nicht-spekulären Reflektivität zeigt sich für $\omega = 0^\circ$ für beide Streuwinkel ein leicht überhöhtes Transmissionsmaximum bei kleinen Einfallswinkeln. Die erhöhte diffuse Intensität bei $\omega = 0^\circ$ ist auch in der

Reflektivitätskurve zu beobachten. Dieser Unterschied kann auf eine leichte Abweichung der Einfallswinkeldrehachse von der Probenmitte zurückgeführt werden, die die Ausleuchtungskorrektur der Daten beeinflusst.

Eine wesentliche Anforderung an die UHV-präparierte Probenoberfläche ist die Kristallinität. Zur ihrer Untersuchung wurde neben der Beugung niederenergetischer Elektronen die Intensitätsverteilung des (220)-Oberflächenbraggreflexes in der $Ni_2MnGa(001)$ -Oberfläche entlang der angularen und radialen Richtung gemessen. Wie in Abbildung 4.14 a) zu sehen, besteht der Kristall auch in Oberflächennähe aus gegeneinander verkippten Körnern geringer Mosaizität, die über einen Bereich von 1° verteilt sind. Die Gitterkonstante parallel zur Oberfläche ergibt sich aus der Position des Maximums in radialer Richtung durch den (220)-Oberflächenbraggreflex (siehe Abb. 4.14 b)) zu $a_{\parallel} = (5.820 \pm 0.013) \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt im Rahmen des angegebenen Fehlers mit Messungen der Gitterkonstanten senkrecht zur Probenoberfläche im Volumen von $a = (5.817 \pm 0.027) \text{ \AA}$ gut überein. Die gute Übereinstimmung der Gitterkonstanten belegt, daß sich die Ausdehnung der gallium-reichen Schicht auf die ersten ein bis zwei Monolagen beschränkt. Eine starke Abweichung von der Stöchiometrie würde zu einer Variation der Gitterkonstanten an der Oberfläche führen.

Um nun die reale Kristallstruktur der Oberfläche nach der UHV-Präparation zu charakterisieren und die Reproduzierbarkeit in verschiedenen Meßzeiten zu überprüfen, wurden die nach Ausfallswinkeln aufgelösten Spektren am (220)-Oberflächenbraggreflex für den Einfallswinkel $\alpha_i = \alpha_c$ gemessen. Der kritische Winkel lag in den bei den verschiedenen Meßzeiten am W1 und BW2 aufgenommenen Ausfallswinkelspektren bei 0.345° und somit im Bereich des theoretisch für eine perfekte Oberfläche bei 8 keV zu erwartenden Wertes von $\alpha_c = 0.387^\circ$. Wie in Abbildung 4.15 a) zu sehen, stimmt die Form der auf den kritischen Winkel und in der Intensität auf eins normierten Spektren für die verschiedenen Meßzeiten an unterschiedlichen Meßplätzen gut überein. Lediglich für kleine Ausfallswinkel ist die Intensität

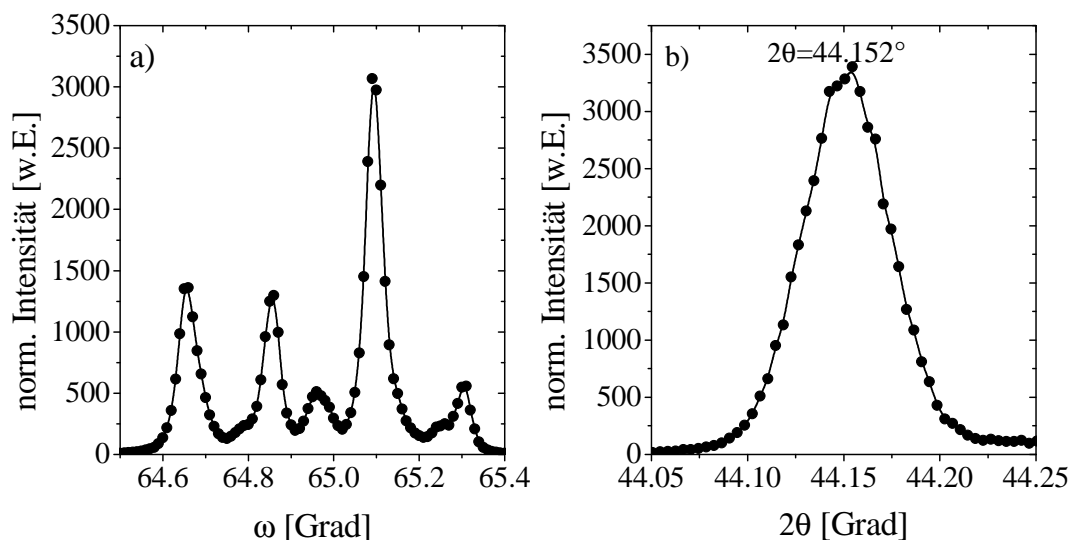


Abb. 4.14: Intensitätsverteilung am (220)-Oberflächenbraggreflex der $Ni_2MnGa(001)$ -Oberfläche nach der UHV-Präparation in a) angularer und b) radialer Richtung.

bei der Meßzeit 11/98 leicht erhöht, was auf eine verbesserte Kristallinität unmittelbar an der Oberfläche hindeutet. Da die Form der Spektren durch die Transmissionsfunktion und den Strukturfaktor bestimmt wird, weist die Übereinstimmung auf nahezu identische Oberflächekristallinität und Morphologie hin.

Die Modellparameter, die den Verlauf eines nach Ausfallswinkeln aufgelösten Spektrums einer realen Oberfläche beschreiben, ergeben sich aus der Anpassung einer Modellfunktion an die Meßdaten. Die Modellfunktion berücksichtigt die in Kapitel 3.2.1 separat diskutierten Realstruktureffekte. Die Anpassungsrechnung liefert eine mittlere quadratische Oberflächenrauigkeit von $\sigma = (22 \pm 3) \text{ \AA}$. Die im Rahmen des Fehlers gute Übereinstimmung mit der aus der spekularen Reflektivität bestimmten Rauigkeit $\sigma = (16 \pm 3) \text{ \AA}$ zeigt, daß trotz der Verschiebung des kritischen Winkels, der Abfall der Reflektivitätskurve die Information über die Rauigkeit auf der Nanometerskala richtig wiedergibt. Eine exakte Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da neben der mittleren quadratischen Rauigkeit in den Transmissionsfunktionen noch die von dieser Rauigkeit möglicherweise abweichende *kristalline* Rauigkeit der Oberfläche in den Strukturfaktor eingeht. Die Breite des nach Ausfallswinkeln aufgelösten Spektrums wird im wesentlichen durch die Probenkrümmung und die durch die Fokussierung induzierte Winkeldivergenz $\Delta\alpha_f$ sowie die Mosaizität $\Delta\psi$ senkrecht zur Probenoberfläche bestimmt. Die Anpassungsrechnung liefert einen großen Wert von $\Delta\Psi = 0.10^\circ$ und mit $\Delta\alpha_f = 0.07^\circ$ eine Divergenz, die mit der durch die Probenkrümmung induzierten Divergenz von 0.066° gut übereinstimmt. Der große Wert der Mosaizität ist nicht verwunderlich, da sich die Mosaizität senkrecht zur Probenoberfläche auch in der angularen Breite der

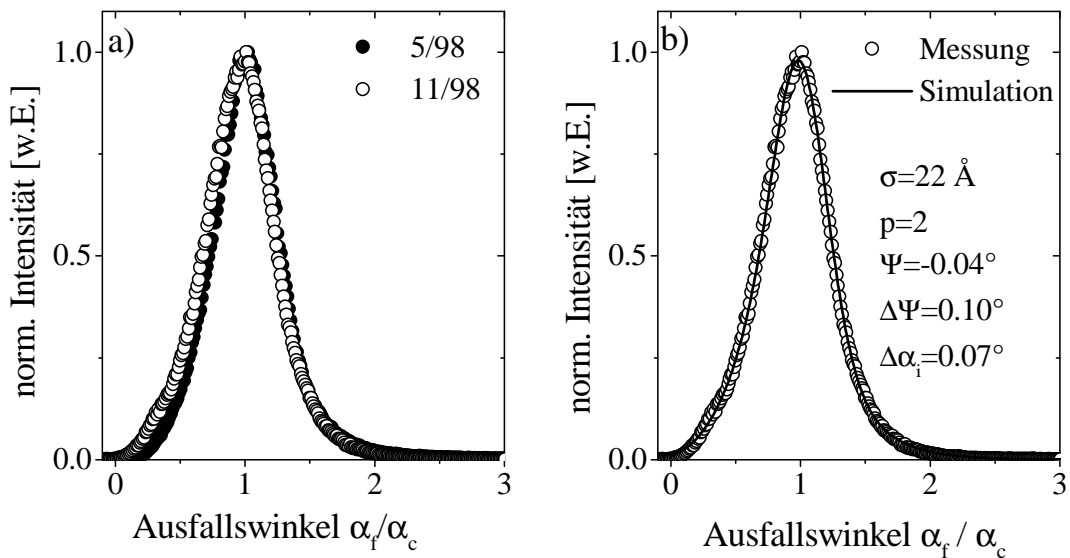


Abb. 4.15: a) Nach Ausfallswinkeln aufgelöste Spektren des (220)-Oberflächenbraggreflexes der $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche nach der UHV-Präparation bei $\alpha_i = \alpha_c$ vor den verschiedenen Meßzeiten. b) Nach Ausfallswinkeln aufgelöstes Spektrum des (220)-Oberflächenbraggreflexes der Meßzeit 11/98. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung mit einer Modellfunktion, die die Realstruktureffekte berücksichtigt (siehe Kap. 3.2.1).

Volumenbraggreflexe zeigt. Diese liegt nach obigen Messungen (siehe Abb. 4.7 a)) zwischen 0.1° für ein einzelnes Korn und 1.2° für die Breite der Körnerverteilung. Die Netzebenenverkipfung ist im Gegensatz dazu mit $\psi = 0.04^\circ$ vernachlässigbar. Da die Anzahl der nichtstreuenden Deckschichten in der Anpassungsrechnung bei zwei und damit im Bereich der Oberflächenrauigkeit liegt, kann aus der Anpassung der nach Ausfallswinkeln aufgelösten Spektren geschlossen werden, daß die gallium-reiche Schicht nur auf die ersten 10 \AA der Probe beschränkt ist. Die beobachtete Abnahme des Nickelanteils im Vergleich zum Mangan und Gallium deutet darauf hin, daß die freie Oberfläche vermutlich durch eine Atomlage terminiert ist, die überwiegend Gallium und Mangan enthält.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Probenoberfläche eine reproduzierbare Kristallinität und eine im wesentlichen gleiche chemische Zusammensetzung für die verschiedenen Meßzeiten aufweist. Trotz der Rauigkeit von $\sigma = (22 \pm 3) \text{ \AA}$ und einer von der Probenkrümmung induzierten Winkeldivergenz von $\Delta\alpha_f = 0.07^\circ$ ist die UHV-präparierte Oberfläche somit gut geeignet, um mittels Röntgenbeugung unter streifenden Winkeln tiefenaufgelöste Messungen durchzuführen.

Kapitel 5

Ergebnisse und Datenanalyse

5.1 Volumenstreuung

In diesem Kapitel werden die Messungen der thermisch-diffusen Streuung an der Position der weichen Mode im Ni_2MnGa -System diskutiert. Die quantitative Analyse des Intensitätsverlaufes dient als Referenz für das Volumenverhalten der Probe und damit dem Vergleich mit dem Streusignal in Oberflächennähe, das in dieser Arbeit erstmals untersucht wird. Gleichzeitig wird der Informationsgehalt der Röntgenbeugung ohne Energieauflösung dem der Neutronenbeugung mit Energieauflösung gegenübergestellt.

Um den Einfluß der weichen Mode auf das kollektive Schwingungsverhalten zu untersuchen, werden die Volumenmessungen des thermischen Debye-Waller-Faktors als Funktion der Temperatur vorgestellt und analysiert.

5.1.1 Thermisch-diffuse Streuung

In diesem Abschnitt wird der temperaturabhängige Intensitätsverlauf der thermisch-diffusen Streuung an der Position der weichen Mode von Ni_2MnGa im Volumen untersucht. Zheludev et al. [Zhe95] haben mit inelastischer Neutronenstreuung gezeigt, daß die Phononendispersionskurve des TA_2 -Zweiges entlang der $\langle\zeta\zeta 0\rangle$ -Richtungen bei $\zeta_s = \frac{1}{3}$ reziproken Gittereinheiten (r.G.E.) ein Minimum besitzt (siehe Kap. 2.3). Die Frequenz dieser entlang der $\langle 1\bar{1}0\rangle$ -Richtungen transversal polarisierten Mode nimmt mit Annäherung an den displaziven Phasenübergang zu. Die Mode wird jedoch nicht vollständig weich, d.h die Frequenz bleibt endlich.

In einem kubischen Kristall gibt es zwölf äquivalente $\langle 110\rangle$ -Richtungen. Dem entsprechend existieren in der Umgebung eines Braggreflexes zwölf äquivalente Positionen der weichen Mode (siehe Abb. 5.1). An ihnen sollte nach Gleichung 3.16 wegen der Proportionalität $I_{max}(\zeta_s) \propto \omega^{-2}(\zeta_s)$ eine erhöhte thermisch-diffuse Streuung auftreten, sofern sie der Polarisationsfaktor im Strukturterm (siehe Gl. 3.16) nicht unterdrückt. Das Auftreten des zugehörigen Polarisationsfaktors liefert einen indirekten Nachweis, daß es sich um thermisch-diffuse Streuung handelt. Das Volumenverhalten der thermisch-diffusen Streuung wurde zunächst

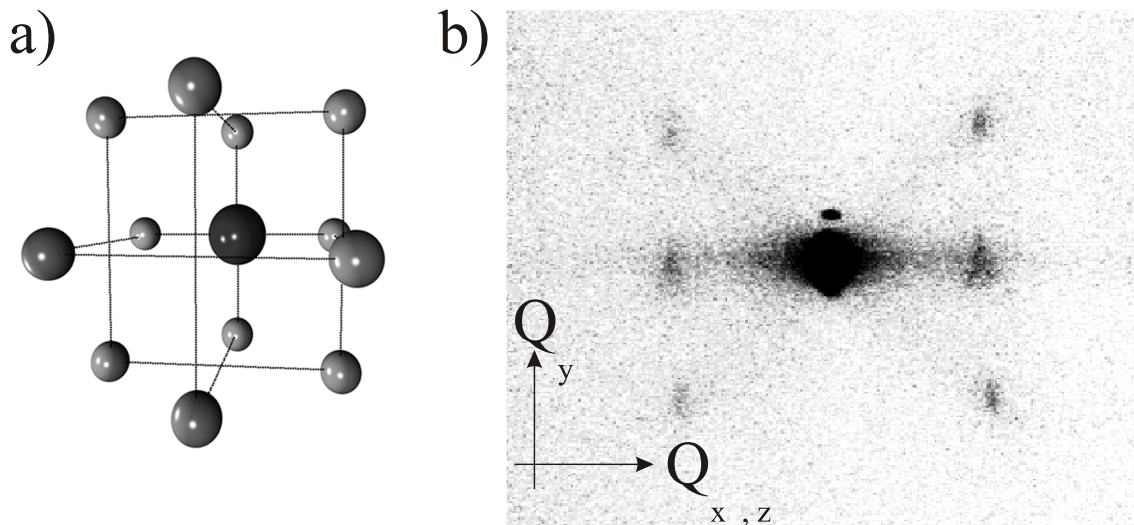


Abb. 5.1: a) perspektivische Darstellung der zwölf äquivalenten Positionen der weichen Mode bei $\vec{q} = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{3}\frac{1}{3}0)$ im reziproken Raum von Ni_2MnGa in der Umgebung eines Braggreflexes. Die Linien entsprechen den kubischen Achsen im reziproken Raum. b) zeigt die experimentell durchgeführte Projektion des reziproken Volumens um den $(00\bar{4})$ -Braggreflex mit den weichen Moden in Ni_2MnGa [Mün97]. Das Koordinatensystem gibt die Richtungen des reziproken Gitters auf der Bildplatte an.

mit einer Bildplatte als zweidimensionalem Detektor untersucht [Mün97]. Mit der Bildplatte können innerhalb kurzer Zeit große Bereiche des reziproken Raumes abgebildet werden. Dazu wird bei einer festen Energie der Röntgenquanten von 20 keV die Bildplatte unter einem festen Ausfallswinkel positioniert. Für solch hohe Röntgenenergien entspricht die Bildplatte im Bereich des reziproken Raumes, der in Abbildung 5.1 a) dargestellt ist, einer Ebene. Der Einfallswinkel der Probe wird variiert und damit die Ebene durch den reziproken Raum bewegt. Auf der Bildplatte wird so die Projektion des von der Ebene überstrichenen Volumens abgebildet. Abbildung 5.1 b) zeigt die Projektion des Volumens des reziproken Raumes um den $(00\bar{4})$ -Braggreflex in Ni_2MnGa . Der ausgedehnte schwarze Punkt in der Mitte ist der $(00\bar{4})$ -Braggreflex. Die sechs schwach grauen, wie auf einem Quadrat angeordneten Punkte sind auf die erhöhte thermisch-diffuse Streuung bei $\zeta_s \approx \frac{1}{3}$ r.G.E. zurückzuführen. Die Intensitätsanalyse dieser Verteilung und der Vergleich der theoretischen Positionen der weichen Mode mit denen der Verteilung auf der Bildplatte ergeben, daß acht der zwölf Positionen beobachtbar sind. Je zwei Positionen in der Q_x, Q_z -Ebene besitzen den gleichen Ausfallswinkel und werden daher auf denselben Punkt der Bildplatte abgebildet. Nicht zu sehen sind die vier Positionen, deren Polarisationsvektor \vec{e}_{j,\vec{q}_s} keine z -Komponente senkrecht zur Probenoberfläche besitzt. In diesem Fall ist der Polarisationsfaktor Null, da das Skalarprodukt zwischen Streuvektor $\vec{Q} = \vec{G}_{hkl} + \vec{q}_s$ und dem Polarisationsvektor für transversale Moden wegen $\vec{q}_s \perp \vec{e}_{j,\vec{q}}$ nur vom Skalarprodukt $\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{e}_{j,\vec{q}_s}$ abhängt und dieses am $(00\bar{4})$ -Reflex verschwindet. Die Auswertung der Bildplattendaten belegt, daß das Streusignal den Polarisationsregeln der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung genügt. Die Auswertung

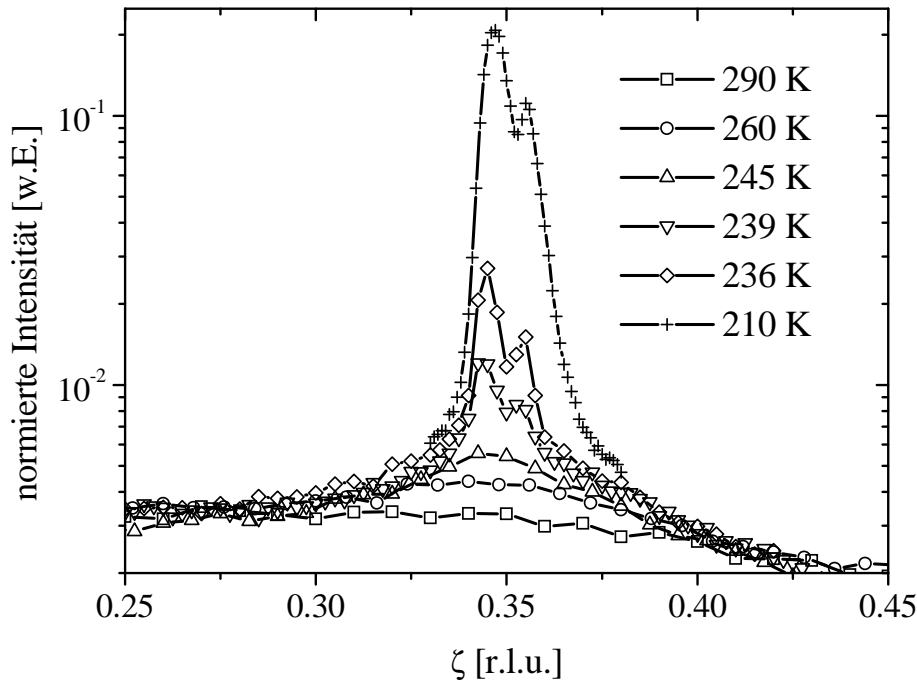


Abb. 5.2: Gemessene Intensitätsverteilung entlang $[\bar{\zeta} 0 \bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Volumenbraggreflex in Ni_2MnGa für ausgewählte Temperaturen beim Kühlen. Die zwei Maxima für Temperaturen unterhalb von 240 K sind auf die Existenz der $Cu-K_{\alpha_1}$ - und $Cu-K_{\alpha_2}$ -Linie zurückzuführen.

des temperaturabhängigen Intensitätsverlaufes an einer ausgewählten Position der weichen Mode auf der Bildplattenmessungen ergab, daß sich die Intensitätszunahme als Funktion der Temperatur in aufeinanderfolgenden Zyklen reproduzieren ließ. Mit Röntgenmessungen konnte zwischen Kühlen und Heizen keine Hysterese beim Übergang zwischen intermediärer und austenitischer Phase beobachtet werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen der thermisch-diffusen Streuung im Volumen erfolgten an einer 12 kW Drehanode (siehe Kap. 4.2.3). Das Hauptziel war die quantitative Analyse des Intensitätsverlaufes der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung an der Position der weichen Mode. Die Messungen erfolgten ausschließlich in der Brillouinzone des $(00\bar{4})$ -Volumenbraggreflexes. Die Ordnung des Reflexes wurde so gewählt, daß der Strukturterm in Gleichung 3.16 maximal wird und somit auch das Signal der ersten Ordnung. Der Wert des Strukturterms als Funktion des Streuvektors wächst für kleine Reflexordnungen mit dem Betragsquadrat des Streuvektors $|\vec{Q}|$. Für zunehmende Reflexordnungen wird das Streusignal jedoch immer stärker durch den streuvektorabhängigen Debye-Waller-Faktor geschwächt. Ein weiterer Vorteil des $(00\bar{4})$ -Reflexes ist der eher radiale als angulare Charakter der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, da der Winkel zwischen dem Streuvektor \vec{Q} der Positionen der weichen Mode und dem reziproken Gittervektor des Braggreflexes nur zwischen vier und sechs Grad liegt. Damit kann der Einfluß der angularen Körnerverteilung des Kristalls (siehe Kap. 4.3.2) auf die Form der Maxima der thermisch-diffusen Streuung in der Brillouinzone des $(00\bar{4})$ -Reflexes vernachlässigt werden.

Abbildung 5.2 zeigt die entlang der $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ -Richtung am $(00\bar{4})$ -Reflex gemessenen Intensitäten für ausgewählte Temperaturen beim Kühlen von 300 K auf 175 K. Zwei wesentliche temperaturabhängige Änderungen sind an den unkorrigierten Meßdaten zu beobachten. Die Intensitätsverteilung zeigt bereits bei 300 K bei $\zeta \approx 0.34$ r.G.E. eine kleine Überhöhung über dem Untergrund. Die Intensität an dieser Position wächst beim Abkühlen über mehr als zwei Größenordnungen an. Besonders drastisch ist die Intensitätszunahme im Bereich zwischen 245 K und 236 K. Zusätzlich reduziert sich die Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung bei $\zeta \approx 0.34$ r.G.E. mit abnehmender Temperatur. Die Abnahme der Halbwertsbreite ist so groß, daß bei 239 K zwei Maxima in der Kurve zu beobachten sind. Sie sind auf die gleichzeitige Existenz der Cu-K_{α_1} und Cu-K_{α_2} -Linie zurückzuführen. Ihr aus den Messungen ermittelter Abstand entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ von $\Delta\zeta = 0.008$ r.G.E. stimmt gut mit dem theoretisch zu erwartenden Abstand von $\Delta\zeta^{\text{theo}} = 0.00923$ r.G.E. überein. Darüber hinaus liegt auch das Intensitätsverhältnis von 0.41 im Bereich des theoretischen von 0.5. Einflüsse der Mosaizität sind wegen des überwiegend radialen Charakters der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen am $(00\bar{4})$ -Reflex (s.o.) vernachlässigbar.

Im folgenden wird das zur quantitativen Analyse der von der weichen Mode induzierten thermisch-diffusen Streuung angewandte Verfahren beschrieben. Zunächst werden die Meßdaten auf den Polarisationsfaktor der Röntgenstrahlung korrigiert, da der einfallende Strahl im wesentlichen unpolarisiert ist. Zusätzlich muß die unterschiedliche Eindringtiefe des unter dem Winkel ω zur Probe einfallenden und des unter dem Winkel 2θ gebeugten Strahls bei asymmetrischer Streugeometrie berücksichtigt werden. Daher werden die Meßdaten mit dem inversen Polarisationsfaktor [War90]

$$P^{-1} = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)^{-1} \quad (5.1)$$

und dem inversen Absorptionskorrekturfaktor [Kas67]

$$A^{-1} = \left(\frac{1}{2\mu \left(1 + \frac{\sin \omega}{\sin(2\theta - \omega)} \right)} \right)^{-1} \quad (5.2)$$

multipliziert, wobei μ der Absorptionskoeffizient ist. Die so korrigierten Daten werden auf die Monitorzählrate normiert. Die gemessene Intensitätsverteilung setzt sich neben der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung noch aus der thermisch-diffusen Streuung höherer Ordnung, der Comptonstreuung, der Streuung von Defekten und einem experimentell bedingten Untergrund aus Luft- und Kaptonstreuung zusammen. Da das Hauptinteresse auf dem Intensitätsverlauf der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung der weichen Mode als Funktion des Wellenvektors $\vec{q} = \frac{2\pi}{a}(\bar{\zeta}0\bar{\zeta})$ liegt, muß dieses Streusignal von den anderen Beiträgen separiert werden. Zu diesem Zweck wird zunächst die thermisch-diffuse Streuung erster und zweiter Ordnung, die von allen anderen Moden erzeugt wird, in der Debye-Näherung für langwellige Phononen berechnet. Da die temperaturabhängige Änderung der von der weichen Mode induzierten thermisch-diffusen Streuung im Vordergrund steht wurde auf die sehr

Mode	$\vec{e}_{j\vec{q}}$	c [$10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$] [Wor96]	$\vec{Q} \cdot \vec{e}_{j\vec{q}}$ am $(00\bar{4})$
LA	$[\bar{1}0\bar{1}]$	5.54	$2\zeta + 4$
TA ₁	$[010]$	3.56	0
TA ₂	$[\bar{1}01]$	0.740	-4

Tabelle 5.1: *Polarisationsvektoren, Schallgeschwindigkeiten und Polarisationsfaktoren der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Volumenbraggreflex in Ni_2MnGa .*

aufwendige und mit großen Fehlern behaftete Messung der absoluten Intensität verzichtet. Um die simulierten Beiträge vom Meßsignal zu subtrahieren, wird versucht, den Verlauf der simulierten Kurve durch Multiplikation mit einem streuvektorunabhängigen Faktor an die Meßdaten anzupassen. Falls sich die Kurven nicht alleine durch die thermisch-diffuse Streuung erster und zweiter Ordnung in Debye-Näherung beschreiben lassen, wird zusätzlich ein linearer Untergrund aus der Comptonstreuung sowie der Luft- und Kaptonstreuung berücksichtigt. Die lineare Näherung beschreibt diese Beiträge gut, da sie innerhalb einer Brillouinzone nur schwach mit dem Streuvektor variieren. Nach Abzug der Beiträge der thermisch-diffusen Streuung erster und zweiter Ordnung in Debye-Näherung und dem linearen Untergrund kann dann die allein von der weichen Mode induzierte thermisch-diffuse Streuung analysiert werden.

Der Intensitätsverlauf der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung entlang der $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ -Richtung wird von den drei akustischen Moden dieser Richtung im Ni_2MnGa -System bestimmt (siehe Kap. 2.3). Die Beiträge der optischen Phononen zum Streusignal sind wegen ihrer hohen Energie im Vergleich zu den akustischen Moden vernachlässigbar. Da der Frequenzverlauf ohne den Einfluß der weichen Mode bei $\zeta \approx 0.34 \text{ r.G.E.}$ nicht bekannt ist, wird die thermisch-diffuse Streuung in der Debye-Näherung berechnet. In Gleichung 3.16 wird die Frequenz der Mode $\omega_j(\vec{q})$ durch $c_j|\vec{q}|$ ersetzt. Im Strukturterm wird der Atomformfaktor der Elemente Ni, Mn und Ga durch einen mittleren, vom Streuvektor unabhängigen Atomformfaktor \bar{f} ersetzt. Der Exponentialterm in der Summe wird durch eine eins angenähert. An Stelle der Masse der einzelnen Atome wird eine über die Elementarzelle gemittelte Masse \bar{m} verwendet, die sich nach der Formel

$$\frac{1}{\bar{m}} = \frac{1}{16} \left(\frac{8}{M_{\text{Ni}}} + \frac{4}{M_{\text{Mn}}} + \frac{4}{M_{\text{Ga}}} \right)$$

berechnet. Mit den Massen $M_{\text{Ni}} = 58.693 \text{ u}$, $M_{\text{Mn}} = 54.938 \text{ u}$ und $M_{\text{Ga}} = 69.723 \text{ u}$ ergibt sich die mittlere Masse zu $\bar{m} = 60.042 \text{ u}$. Die Werte der Debye-Waller-Faktoren der einzelnen Atome werden durch den für die Verbindung charakteristischen Debye-Waller-Faktor ersetzt. Da der Debye-Waller-Faktor im untersuchten Temperaturbereich zwischen 200 K und 300 K im Volumen unabhängig von der Temperatur ist (siehe Kap. 5.1.2), kann seine Temperaturabhängigkeit im folgenden vernachlässigt werden. Eine weitere Näherung besteht

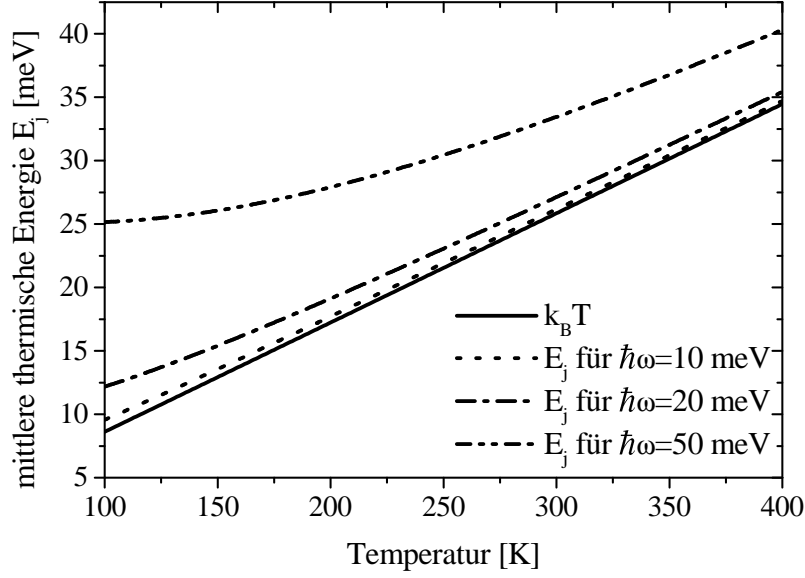


Abb. 5.3: Vergleich der mittleren thermischen Energie $E_j(\vec{q})$ nach der Boseverteilung für Phononenenergien zwischen 10 meV und 50 meV mit der thermischen Energie $k_B T$ im Temperaturbereich von 100 K bis 400 K.

in der Annahme, daß die mittlere thermische Energie der Moden gleichverteilt ist, so daß die mittlere Energie $E_j(\vec{q})$ nach der Boseverteilung (siehe Gl. 3.5) durch die bei thermischer Gleichverteilung $k_B T$ ersetzt werden kann. $k_B = 1.38062 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ist die Boltzmannkonstante. In Abbildung 5.3 ist $E_j(\vec{q})$ für verschiedene Phononenenergien $\hbar\omega_j(\vec{q})$ sowie $k_B T$ als Funktion der Temperatur aufgetragen. Bis zu Phononenenergien von 20 meV ist die Näherung der mittleren thermischen Energie durch $k_B T$ im interessanten Temperaturbereich von 200 K bis 300 K gut erfüllt. Da die Phononenenergien der akustischen Zweige in Ni_2MnGa im wesentlichen unterhalb von 20 meV liegen (siehe Abb. 2.3), führt die Ersetzung der mittleren Energie durch $k_B T$ in Gleichung 3.16 zu einem Fehler von 5 %, der im weiteren Verlauf vernachlässigt wird. Mit den Polarisationsvektoren aus Tabelle 5.1 nimmt die thermisch-diffuse Streuung erster Ordnung entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ für den Streuvektor $\vec{Q} = \frac{2\pi}{a}(\bar{\zeta}0\bar{\zeta} + \zeta)$ folgende Form an:

$$S^{(1)}(\zeta) = \frac{C(2\pi)^3}{a^3} \left| \frac{\bar{f}e^{-M}}{\sqrt{m}} \right|^2 \frac{k_B T}{4\zeta^2} \left(\left| \frac{2\zeta + 4}{c_{LA}^{(110)}} \right|^2 + \left| \frac{0}{c_{TA_1}^{(110)}} \right|^2 + \left| \frac{-4}{c_{TA_2}^{(110)}} \right|^2 \right). \quad (5.3)$$

Wie aus Gleichung 5.3 hervorgeht, trägt die TA_1 -Mode wegen des verschwindenden Polarisationsfaktors nicht zur thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Reflex bei. Als Schallgeschwindigkeiten wurden die bei Raumtemperatur von Wor-gull et al. [Wor96] mit einer Schall-Puls-Echo Technik gemessenen Werte eingesetzt (siehe Tab. 5.1). Der durch Gleichung 5.3 beschriebene simulierte Verlauf der Streufunktion der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Streuung fällt in führender Ordnung proportional zu ζ^{-2} ab.

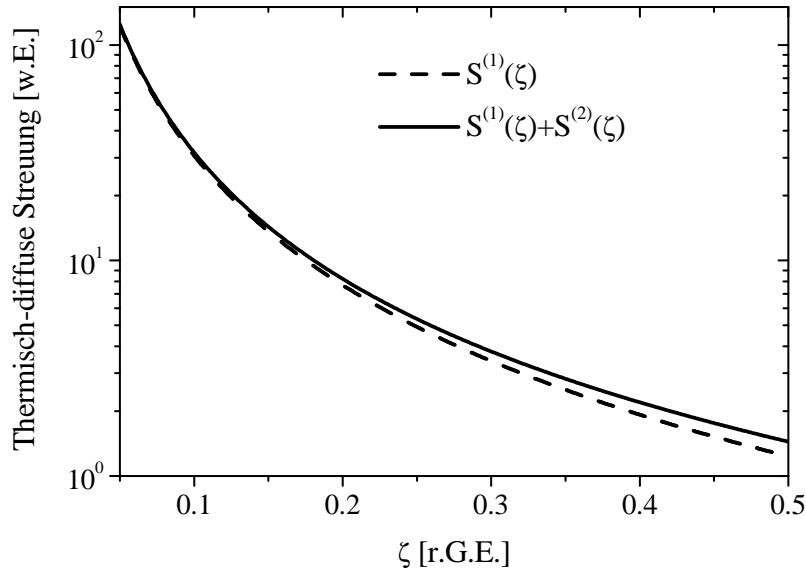


Abb. 5.4: In Debye-Näherung berechnete Beiträge der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung $S^{(1)}(\zeta)$ und Summe der ersten und zweiten Ordnung $S^{(1)}(\zeta) + S^{(2)}(\zeta)$ aller Moden entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Braggreflex in Ni_2MnGa ohne Berücksichtigung der weichen Mode.

Neben der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung kann die thermisch-diffuse Streuung zweiter Ordnung signifikant zum Signal beitragen. Der temperaturabhängige Frequenzverlauf aller Moden in der gesamten Brillouinzone ist nicht bekannt. Daher kann die Doppelsumme über alle Wellenvektorraare \vec{q}, \vec{q}' mit $\vec{Q} = \vec{G}_{hkl} + \vec{q} + \vec{q}'$ in Gleichung 3.17 nicht ausgeführt werden. Sie wird deshalb nach dem von Olmer entwickelten Näherungsverfahren berechnet [Olm48]. Die Frequenzen der Moden werden durch $c_m|\vec{q}|$ ersetzt, wobei c_m die Wurzel der mittleren quadratischen Geschwindigkeit ist, die sich nach Gleichung

$$\frac{1}{c_m^2} = \frac{1}{3} \left(\left\langle \frac{1}{c_{LA}^2} \right\rangle + \left\langle \frac{2}{c_{TA}^2} \right\rangle \right) \quad (5.4)$$

berechnet. Die Klammern $\langle \dots \rangle$ entsprechen der Mittelung über die Quadrate der longitudinalen bzw. der zwei transversalen Schallgeschwindigkeiten entlang der drei Hauptsymmetrierichtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ bei Raumtemperatur. Die Schallgeschwindigkeiten ergeben sich aus den elastischen Konstanten $c_{11} = 1.52 \cdot 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$, $c_{12} = 1.43 \cdot 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ und $c_{44} = 1.03 \cdot 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ bei Raumtemperatur [Wor96] und der Dichte von Ni_2MnGa ($\rho = 8.14 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) [War90]. Die Wurzel der mittleren quadratischen Schallgeschwindigkeit beträgt dann $c_m = 1861.66 \frac{\text{m}}{\text{s}}$. Analog zur Näherung der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung werden die Debye-Waller-Faktoren der einzelnen Atome durch den für die Verbindung charakteristischen Debye-Waller-Faktor und die Atomformfaktoren der Elemente durch die über die Elementarzelle gemittelten Werte ersetzt. An die Stelle des Skalarproduktes zwischen dem Streuvektor und dem Polarisationsvektor tritt der Betrag des Streuvektors. Die mittlere thermische Energie $E_j(\vec{q})$ wird durch $k_B T$ ausgedrückt. Die Doppelsumme wird durch ein Integral über das

Volumen des Schnittes zweier Kugeln mit Radius q_m um die Spitze des reziproken Gittervektors \vec{G}_{hkl} und die Spitze des Streuvektors \vec{Q} ersetzt. Der Radius q_m ist so gewählt, daß das Volumen der Kugeln gleich dem Volumen der Brillouinzone ist. Die thermisch-diffuse Streuung zweiter Ordnung ergibt sich durch Einsetzen der obigen Näherungen in Gleichung 3.17 zu

$$S^{(2)}(\zeta) = \frac{C(2\pi)^3 \pi}{a^3} \frac{\pi}{2} \left| \frac{\bar{f} e^{-M}}{\bar{m}} \right|^2 (k_B T)^2 \frac{(\zeta^2 + (4 + \zeta)^2)^2}{c_m^4} \int_{\frac{1}{2}}^{\sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}\zeta}} dz \frac{1}{z} \ln \left(\frac{1}{z} - 1 \right). \quad (5.5)$$

Die Summe der Beiträge der thermisch-diffusen Streuung erster (siehe Gl. 5.3) und zweiter Ordnung (siehe Gl. 5.5) in Debye-Näherung ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Der Vergleich mit dem Beitrag der ersten Ordnung allein zeigt, daß die zweite Ordnung nur für $\zeta > 0.2$ r.G.E. zum Signal beiträgt. Selbst in diesem Bereich liegt sie nur zwischen 10 % und 16 % des Beitrags der ersten Ordnung.

Der große Unterschied zwischen erster und zweiter Ordnung ist darauf zurückzuführen, daß die [110]-Richtung für den Zweig der TA_2 -Mode in Ni_2MnGa insgesamt eine weiche Richtung ist (siehe Abb. 2.3). Die in die erste Ordnung eingehende niedrige Schallgeschwindigkeit der weichen Richtung $c_{TA_2}^{(110)} = 0.740 \cdot 10^3 \frac{m}{s}$ führt zu einer deutlichen Überhöhung der Intensität der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung entlang [110], da $S^{(1)} \propto \left(c_{TA_2}^{(110)} \right)^{-2}$. Dies zeigt sich auch in Abbildung 5.1 an den schwachen diffusen Stegen zwischen dem $(00\bar{4})$ -Volumenbraggreflex und den Positionen der weichen Mode auf der Bildplatte. Im Gegensatz dazu tragen zur zweiten Ordnung überwiegend Phononen bei, deren Wellenvektor nicht entlang der weichen Richtung liegen. Daher geht hier die über alle Raumrichtungen gemittelte Schallgeschwindigkeit $c_m = 1861.66 \frac{m}{s}$ ein, die um den Faktor 2.5 größer ist als $c_{TA_2}^{(110)}$. Somit ist wegen der Proportionalität $S^{(2)} \propto c_m^{-4}$ auch das Signal der zweiten Ordnung im Vergleich zur ersten um den Faktor 6.25 schwächer.

Da die Meßdaten nicht in absoluten Intensitätseinheiten gemessen wurden, wird versucht, den Verlauf der thermisch-diffusen Streuung erster und zweiter Ordnung in Debye-Näherung durch Multiplikation mit einem Normierungsfaktor an die Meßkurven anzupassen. Als Normierungsfaktor wird der Quotient aus dem Intensitätswert der Meßkurve und dem Wert der Simulation bei $\zeta = 0.14$ r.G.E. ausgewählt. Die Position $\zeta = 0.14$ r.G.E. wurde so gewählt, daß die Debye-Näherung noch hinreichend gut erfüllt ist und gleichzeitig mögliche Beiträge der Huangstreuung bereits vernachlässigbar sind. Abbildung 5.5 a) zeigt den entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Braggreflex gemessenen Intensitätsverlauf bei 260 K und den mit dem Normierungsfaktor korrigierten Verlauf der in Debye-Näherung berechneten thermisch-diffusen Streuung erster und zweiter Ordnung. Bereits bei kleinen ζ -Werten, wo die Näherung für langwellige Phononen noch gültig ist, stimmen der gemessene und der angepaßte Verlauf der Beiträge nicht überein. Somit müssen zusätzliche Streubeiträge wie Compton-, Luft- oder Kaptonstreuung sowie mögliche Defektstreuung berücksichtigt werden. Sie werden in einem linearen Untergrund zusammengefaßt. Dieser wird ermittelt, indem der Intensitätsverlauf entlang

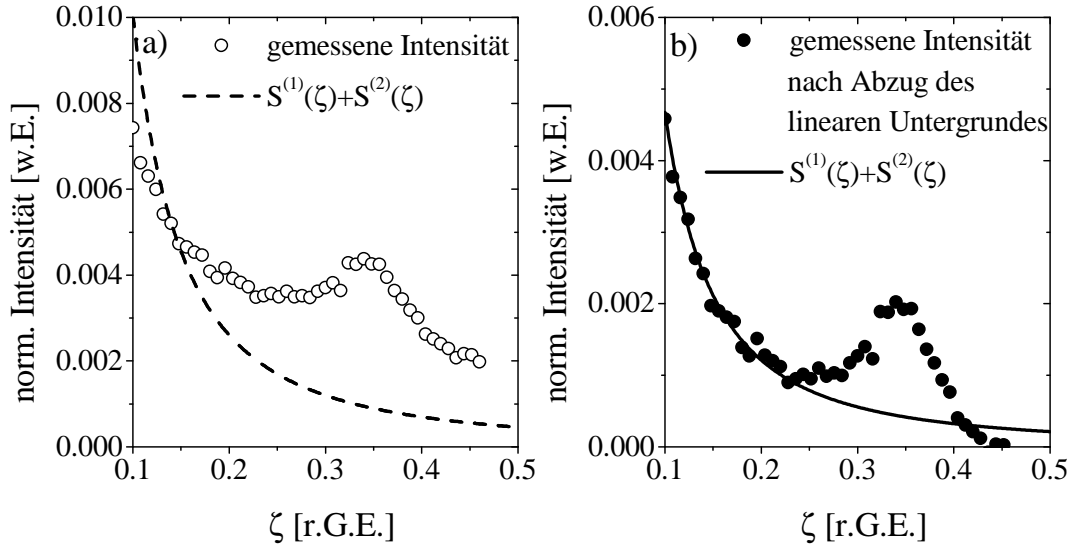


Abb. 5.5: Anpassung des Verlaufes der in der Debye-Näherung berechneten thermisch-diffusen Streuung erster und zweiter Ordnung aller Moden an den gemessenen Intensitätsverlauf entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Braggreflex bei 260 K. a) vor und b) nach Subtraktion eines zusätzlichen linearen Untergrundes von den Meßdaten. Der Verlauf der thermisch-diffusen Streuung in Debye-Näherung wurde jeweils auf den Wert der Meßdaten bei $\zeta = 0.14$ r.G.E. normiert.

$[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ im Bereich von $\zeta = 0.6$ r.G.E. bis $\zeta = 0.75$ r.G.E. gemessen wird. Diese Wellenvektoren liegen nahe am Rand der Brillouinzone, so daß die Beiträge der thermisch-diffusen Streuung minimal sind. Das Streusignal in diesem Bereich wird nun durch eine Gerade angenähert, die in Richtung des $(00\bar{4})$ -Braggreflex extrapoliert und von den Meßdaten subtrahiert wird. Abbildung 5.5 b) zeigt die korrigierten Meßdaten nach der Subtraktion des linearen Untergrundes bei 260 K. Analog zu Abbildung 5.5 a) ist auch in Abbildung 5.5 b) der Beitrag der thermisch-diffusen Streuung in Debye-Näherung eingezeichnet, der nach dem Abzug des linearen Untergrundes mit dem entsprechenden Normierungsfaktor multipliziert wurde. Nach Abzug des linearen Untergrundes stimmt der berechnete Verlauf ohne Berücksichtigung der weichen Mode bei $\zeta_s = \frac{1}{3}$ r.G.E. gut mit dem gemessenen Intensitätsverlauf überein. Lediglich für $\zeta > 0.4$ r.G.E. liegt die berechnete Kurve leicht oberhalb der gemessenen Intensität. Die Abweichung ist zu erwarten, da die Beiträge der anderen Moden nur in der Debye-Näherung für langwellige Phononen berechnet wurden und diese für große ζ ihre Gültigkeit verliert. Der in Debye-Näherung berechnete und an die Meßdaten angepaßte Beitrag aller Moden zur thermisch-diffusen Streuung erster und zweiter Ordnung wird vom Meßsignal subtrahiert, so daß nun der Beitrag der weichen Mode separat analysiert werden kann. Das Intensitätsprofil der weichen Mode ist wegen der gleichzeitigen Existenz der beiden Cu- K_α -Linien asymmetrisch und wird daher nach der Rachinger-Methode [Rac48] symmetrisiert. Das so korrigierte Meßsignal beschreibt nun noch die durch die weiche Mode induzierte thermisch-diffuse Streuung bei der Wellenlänge der Cu- K_{α_1} -Linie.

Um die an den Rohdaten beobachtete temperaturabhängige Änderung der Kurvenform quan-

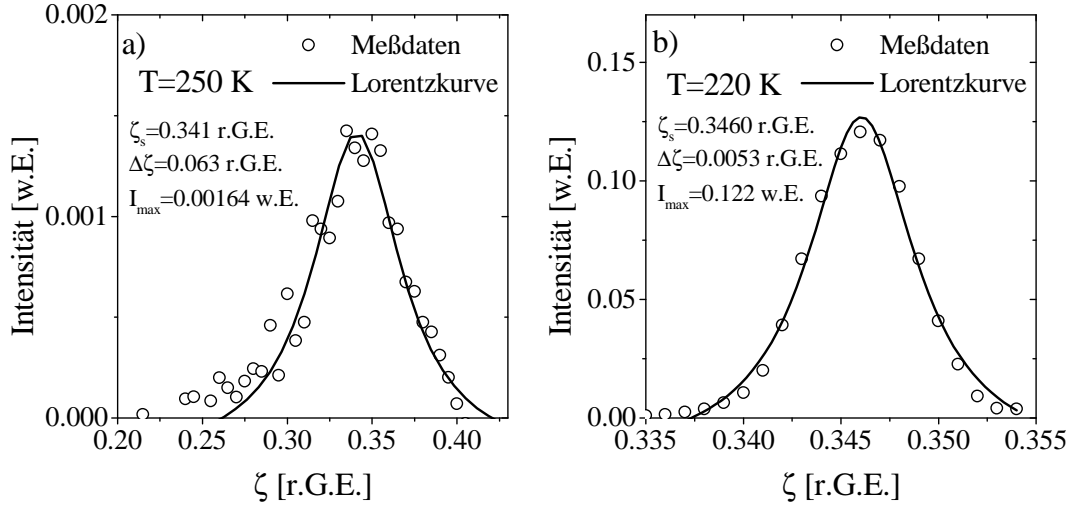


Abb. 5.6: Exemplarisch dargestellte Intensitätsverteilung entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Braggreflex in Ni_2MnGa nach der Untergrundkorrektur bei a) 250 K und b) 220 K und die Anpassung mit einer Lorentzkurve.

titativ zu analysieren, erfolgt eine Anpassung der korrigierten Meßdaten mit einer Gauß- und einer Lorentzkurve. Die Güte der Anpassung war für beide Kurvenformen gleich, so daß der Charakter der Kurven experimentell nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Die theoretische Kurvenform im reziproken Raum wird nach Gleichung 3.16 durch den Verlauf der Dispersionskurve $\omega_{TA_2}(\vec{q})$ im Bereich der weichen Mode beschrieben. Für niederenergetische Zweige kann die Dimension der dynamischen Matrix reduziert und die Matrix für kleine Abweichungen vom Wellenvektor \vec{q}_s der weichen Mode entwickelt werden [Ges72]. Die Dispersionsrelation im Bereich der weichen Mode wird in dieser Näherung durch eine Parabel beschrieben

$$(\omega_{TA_2}(\vec{q}))^2 = \omega_s^2 + c^2(\vec{q} - \vec{q}_s)^2. \quad (5.6)$$

ω_s ist die Frequenz der weichen Mode mit Wellenvektor \vec{q}_s . c ist die entsprechende Schallgeschwindigkeit der betrachteten Richtung. Einsetzen von Gleichung 5.6 in die Gleichung 3.16 der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung liefert für den TA_2 -Zweig mit den obigen Mittelwerten für die Debye-Waller-Faktoren, die Massen und die Atomformfaktoren

$$S^{(1)}(\zeta) = \frac{C(2\pi)^3}{a^3} \left| \frac{\bar{f}e^{-M}}{\sqrt{m}} \right|^2 \left(\frac{1}{c} \right)^2 16k_B T \frac{1}{\kappa^2 + (\zeta - \zeta_s)^2} \quad (5.7)$$

$$\text{mit } \kappa = \frac{a}{4\pi} \frac{\omega_s}{c}. \quad (5.8)$$

Die Überhöhung der thermisch-diffusen Intensität erster Ordnung im reziproken Raum, die durch den Einbruch der Dispersionskurve verursacht wird, besitzt somit in der Umgebung von ζ_s eine Lorentzform. Die Halbwertsbreite κ der Lorentzkurve ist nach Gleichung 5.8 proportional zur Frequenz der weichen Mode. Nach Gleichung 3.16 für die thermisch-diffuse

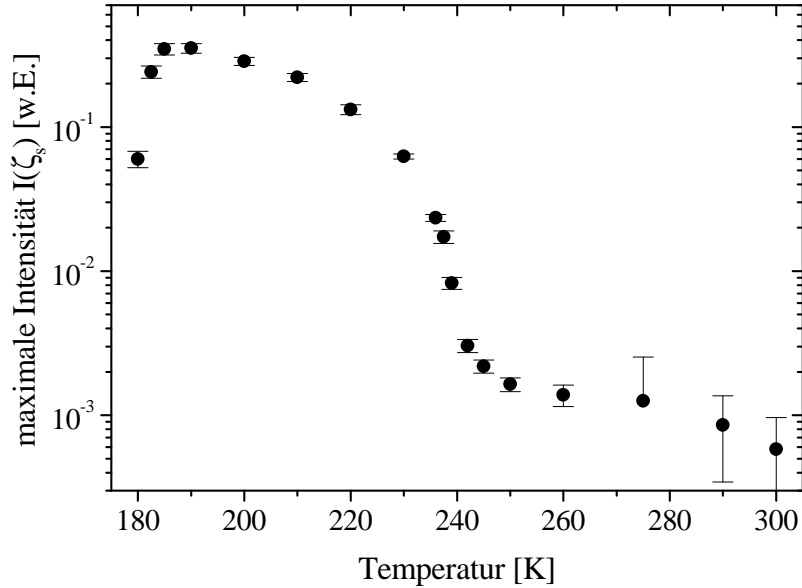


Abb. 5.7: Temperaturabhängiger Verlauf der maximalen Intensität der thermisch-diffusen Streuung an der Position der weichen Mode entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Braggreflex in Ni_2MnGa beim Kühlen von 300 K auf 180 K.

Streuung erster Ordnung ist das Frequenzquadrat der weichen Mode ebenfalls proportional zur maximalen Intensität. Somit können Informationen über den temperaturabhängigen Frequenzverlauf unabhängig voneinander aus der Halbwertsbreite und der maximalen Intensität gewonnen werden. Dabei ist jedoch zu beachten, daß sich die Abhängigkeit der Frequenz von der Halbwertsbreite im Gegensatz zur Abhängigkeit von der maximalen Intensität erst nach einer zusätzlichen Näherung ergibt.

Die korrigierten Meßdaten wurden alle mit einer Lorentzkurve angepaßt, bei der neben der Position, die Halbwertsbreite und die maximale Intensität als Anpassungsparameter eingehen. Abbildung 5.6 zeigt exemplarisch die Meßdaten und die angepaßten Lorentzkurven bei $T=250$ K (a) und bei $T=220$ K (b). Beim Kühlen nimmt die maximale Intensität in diesem Bereich fast um zwei Größenordnungen zu und die Halbwertsbreite reduziert sich um eine Größenordnung. Die Position des Maximums bei $\zeta_s = 0.34$ r.G.E. stimmt mit dem in Neutronenstreuexperimenten bestimmten Wert von $\zeta_s = (0.33 \pm 0.01)$ r.G.E. gut überein [Zhe95]. Abbildung 5.7 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der aus der Lorentzanalyse bestimmten maximalen Intensität an der Position der weichen Mode ζ_s beim Kühlen der Probe von 300 K auf 180 K. Der Kurvenverlauf läßt sich in drei Abschnitte einteilen. Zunächst ein schwacher Anstieg von 300 K bis 240 K. Zwischen 240 K und 230 K nimmt die Intensität um einen Faktor 60 zu und steigt dann noch weiter um insgesamt einen Faktor 100 bis 190 K. Die Intensität nimmt dann unterhalb von 185 K innerhalb von 5 K signifikant ab. Die großen Fehlerbalken bei den hohen Temperaturen sind auf das kleine Signal zu Untergrund-Verhältnis zurückzuführen.

Die Aufteilung in drei verschiedene Bereiche beim Phasenübergang in Ni_2MnGa findet sich auch in der Literatur (siehe Kap. 2.3). Nach Angaben des Herstellers zeigt die untersuch-

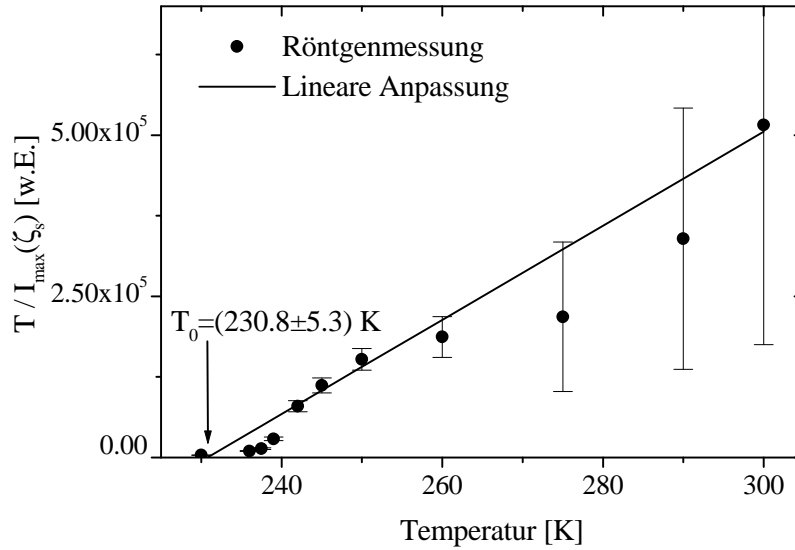


Abb. 5.8: Auftragung von $\frac{T}{I_{\max}(\zeta_s)}$ als Funktion der Temperatur im Bereich zwischen 225 K und 300 K. Die Gerade ergibt sich aus der linearen Anpassung an die Meßpunkte zwischen 240 K und 300 K.

te Probe bei $T_i = 240$ K einen displaziven Phasenübergang von der Hochtemperaturphase (Austenit) in die sogenannte intermediäre Phase. Die Martensitumwandlung soll bei ca. $M_s = 180$ K einsetzen. Unter Berücksichtigung dieser Übergangstemperaturen kann der Temperaturbereich zwischen 240 K und 300 K als Hochtemperatur- bzw. Austenitphase identifiziert werden. Zwischen 185 K und 240 K liegt dann die intermediäre Phase. Unterhalb von 185 K signalisiert die Abnahme der Intensität an der Position der weichen Mode den Übergang in den Martensit. Die Martensitstarttemperatur liegt mit 182 K bis 185 K im Bereich des vom Hersteller angegebenen Wertes.

Im folgenden wird das Streusignal der thermisch-diffusen Streuung in der Hochtemperaturphase und der intermediären Phase analysiert und mit Ergebnissen der Neutronenstreuexperimente verglichen. Der Hochtemperaturbereich zeichnet sich durch das Weichwerden der Mode bei $\zeta \approx \frac{1}{3}$ r.G.E. aus. Aus den Röntgendaten kann die Information über den temperaturabhängigen Frequenzverlauf ohne Näherungen, die über die erste Ordnung der thermisch-diffusen Streuung hinausgehen, aus der Darstellung von $\frac{T}{I_{\max}(\zeta_s)}$ gegen T gewonnen werden (s.o.). Wie in Abbildung 5.8 zu sehen, liegen die Punkte der Auftragung im Bereich von 240 K bis 300 K im wesentlichen auf einer Geraden. Diese wurde durch eine fehlergewichtete lineare Anpassung an die Meßdaten in diesem Bereich gewonnen. Lediglich unterhalb von 240 K weichen die Meßpunkte von der Geraden ab. Bis zu 240 K ist das Frequenzquadrat ω_s^2 der weichen Mode proportional zur Temperatur. Dieses Ergebnis stimmt mit dem theoretischen temperaturabhängigen Verhalten der Frequenz im Rahmen der Soft-Mode-Theorie überein [Coc60, And60]. Danach ist $\omega_s^2 \propto (T - T_0)$, wobei T_0 die Übergangstemperatur des Phasenübergangs zweiter Ordnung ist, bei der die Mode vollständig weich wird.

Zheludev et al. [Zhe95] haben mit Neutronenmessungen gezeigt, daß im Ni_2MnGa -System das Frequenzquadrat bei $\zeta_s = (0.33 \pm 0.01)$ r.G.E. linear mit der Temperatur abnimmt, je-

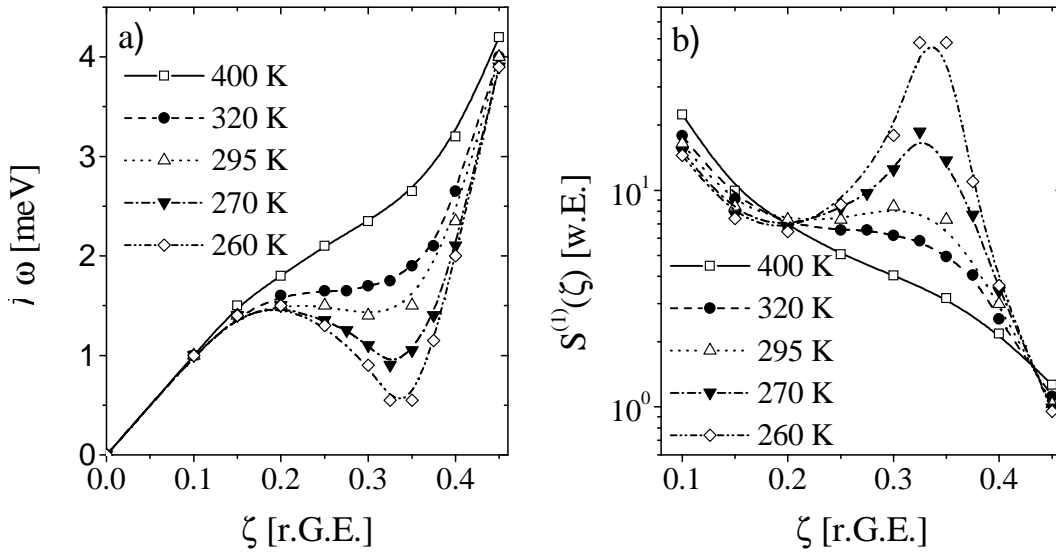


Abb. 5.9: a) mit Neutronenmessungen bestimmte Dispersionsrelation des TA_2 -Zweiges entlang $[\zeta\zeta 0]$ für verschiedene Temperaturen in der Hochtemperaturphase [Zhe95]. b) mit diesen Dispersionsrelationen simulierte temperaturabhängige thermisch-diffuse Streuung erster Ordnung entlang $[\zeta 0 \zeta]$ am $(00 \frac{1}{4})$ -Braggreflex in Ni_2MnGa .

doch nicht vollständig weich wird. Die Gerade, die sich aus der linearen Anpassungen an den von ihnen gemessenen temperaturabhängigen Verlauf des Frequenzquadrates ergibt, schneidet die Temperaturachse bei $T_0 = 250$ K. In der von ihnen untersuchten Ni_2MnGa -Probe erreicht die Frequenz der weichen Mode aber bereits bei 260 K ihr Minimum. T_0 bezeichnet daher im Ni_2MnGa -System die Temperatur, bei der eine hypothetische dynamische Gitterinstabilität auftreten würde, wenn nicht bereits bei höheren Temperaturen der Übergang in die intermediäre Phase einsetzen würde.

Da $\frac{T}{I_{max}(\zeta_s)}$ nach Gleichung 3.16 proportional zum Frequenzquadrat ω_s^2 der weichen Mode ist, gilt $\frac{T}{I_{max}(\zeta_s)} \propto \omega_s^2 \propto (T - T_0)$. Somit kann auch aus den Röntgendaten die Übergangstemperatur T_0 bestimmt werden. Sie ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Temperaturachse mit der extrapolierten linearen Anpassung an die Meßdaten zwischen 240 K und 300 K. Im Volumen beträgt die an der in dieser Arbeit untersuchten Probe ermittelte Übergangstemperatur $T_0 = (230.8 \pm 5.3)$ K. Der Fehler der Temperatur ist durch die Schnittpunkte der Temperaturachse mit den Geraden maximaler und minimaler Steigung bestimmt, die im Rahmen der Fehler der Meßpunkte möglich sind.

Die wichtige Frage auch im Hinblick auf die oberflächensensitiven Röntgenmessungen ist die Vergleichbarkeit des Frequenzverlauf der weichen Mode, der in Röntgenmessungen ohne Energieauflösung und der in Neutronenmessungen mit Energieauflösung ermittelt wurde. Dazu wird der mit Neutronen gemessene Frequenzverlauf aus [Zhe95] in Gleichung 3.16 eingesetzt und die thermisch-diffuse Streuung erster Ordnung, die in diesem Fall nur von den inelastischen Beiträgen der weichen Mode stammt, simuliert. Abbildung 5.9 a) zeigt die mit Neutronen gemessene Dispersionskurve des $[\zeta\zeta 0]$ - TA_2 -Zweiges und b) den daraus simu-

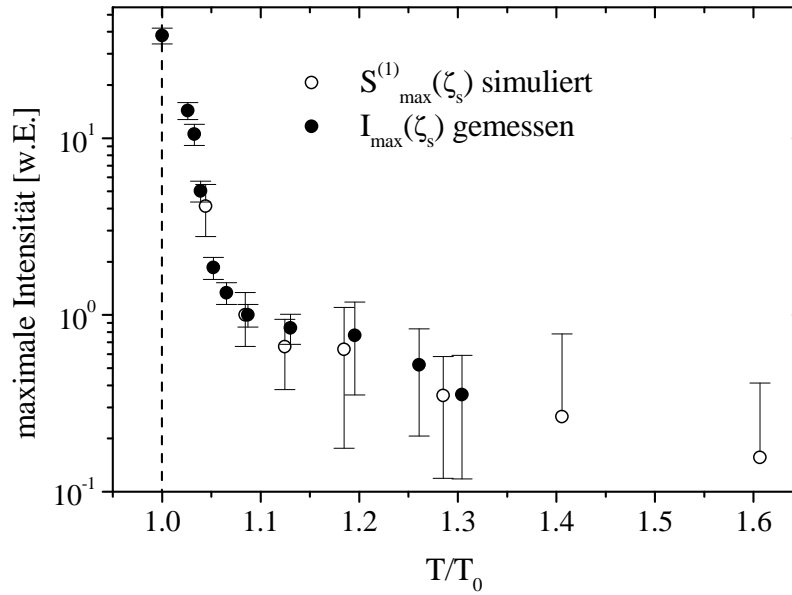


Abb. 5.10: Vergleich des Verlaufes der maximalen Intensität der mit Röntgenstrahlung gemessenen $I_{max}(\zeta_s)$ und aus Neutronendaten simulierten $S^{(1)}(\zeta_s)$ thermisch-diffusen Streuung an der Position der weichen Mode bei $\zeta_s = \frac{1}{3}$ r.G.E. entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Braggreflex in Ni_2MnGa als Funktion von $\frac{T}{T_0}$. Die Kurven wurden bei $\frac{T}{T_0} = 1.09$ auf eins normiert.

lierten Intensitätsverlauf der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Braggreflex für ausgewählte Temperaturen in der Hochtemperaturphase von Ni_2MnGa . Bei der Simulation werden im Strukturterm die Debye-Waller-Faktoren, die Massen und die Atomformfaktoren der Elemente durch die über die Elementarzelle gemittelten Werte ersetzt analog zum Vorgehen bei der Berechnung der Beiträge der thermisch-diffusen Streuung aller Moden in Debye-Näherung (s.o.). Die Separation des Beitrags der weichen Mode von allen anderen erfolgt nach der gleichen Methode wie bei den mit Röntgenstrahlung gemessenen Daten. Dazu werden die Beiträge aller anderen Moden zur thermisch-diffusen Streuung in Debye-Näherung berechnet und von der simulierten Kurve abgezogen. Der Intensitätsverlauf der thermisch-diffusen Streuung der weichen Mode wird anschließend mit einer Lorentzkurve angepaßt.

Um den temperaturabhängigen Verlauf der maximalen Intensität der gemessenen Daten mit dem der simulierten zu vergleichen, ist in Abbildung 5.10 $I_{max}(\zeta_s)$ und $S_{max}^{(1)}(\zeta_s)$ dargestellt. Da es sich um Proben mit verschiedenen Übergangstemperaturen handelt, werden die Kurven für den Vergleich gegen die normierte Temperatur $\frac{T}{T_0}$ aufgetragen. $S_{max}^{(1)}(\zeta_s)$ ist die aus den Anpassungen an die simulierten Kurven bestimmte maximale Intensität. Die Intensitätswerte sind bei $\frac{T}{T_0} = 1.09$ auf eins normiert. Diese Normierung ist erforderlich, da experimentell keine Wirkungsquerschnitte bestimmt wurden. Der temperaturabhängige Verlauf der mit Röntgenstrahlung gemessenen maximalen Intensität an der Position der weichen Mode stimmt im Rahmen der Fehler mit dem Verlauf der simulierten maximalen Intensität überein, die sich aus der Dispersionskurve ergibt. Da die simulierte Intensitätsver-

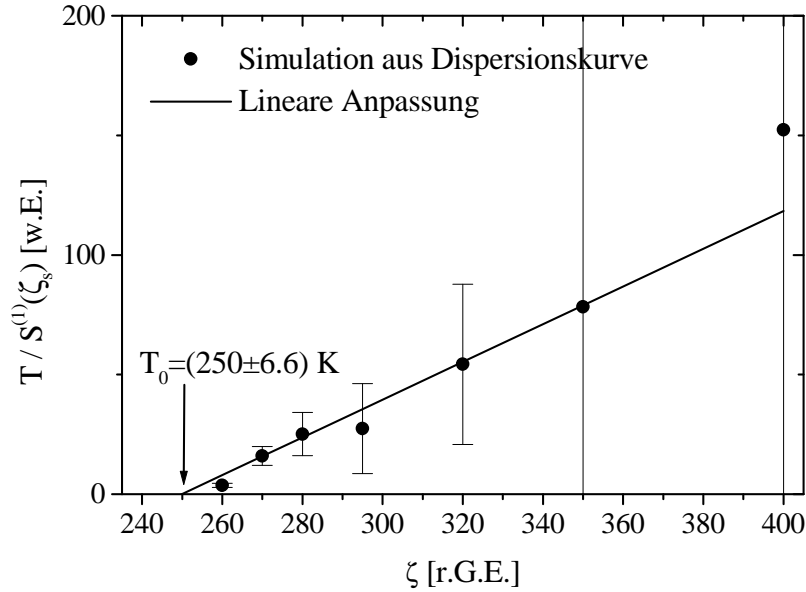


Abb. 5.11: Aus der Simulation der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung bestimmter Verlauf von $\frac{T}{S_{max}^{(1)}(\zeta_s)}$ als Funktion der Temperatur.

teilung nur den Einfluß inelastischer Beiträge der weichen Mode widerspiegelt, kann aus der guten Übereinstimmung geschlossen werden, daß auch das energieintegrierte Röntgensignal bis zu $\frac{T}{T_0} = 1.05$ vom Beitrag der weichen Mode dominiert wird. Die Frequenz hat bei der von Zheludev et al. untersuchten Probe [Zhe95] bereits 10 K oberhalb der extrapolierten Übergangstemperatur T_0 ihren endlichen Minimalwert erreicht. Der in den Röntgenmessungen beobachtete Intensitätsanstieg für $\frac{T}{T_0} < 1.05$ ist daher nicht auf inelastische Beiträge der weichen Mode zurückzuführen (siehe Diskussion der intermediären Phase in diesem Abschnitt).

Nachdem die weiche Mode das Röntgensignal im Bereich zwischen 240 K und 300 K dominiert, bleibt noch zu überprüfen, ob die extrapolierte Übergangstemperatur T_0 aus den simulierten thermisch-diffusen Streudaten mit der aus den Neutronenmessungen übereinstimmt. In Abbildung 5.11 ist $\frac{T}{S_{max}^{(1)}(\zeta_s)}$ gegen T aufgetragen. Wie theoretisch zu erwarten, liegen die Werte auf einer Geraden, die die Temperaturachse bei $T_0 = (250.0 \pm 6.6)$ K schneidet. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der Übergangstemperatur überein, die aus dem mit Neutronen bestimmten Frequenzverlauf ermittelt wurde. Damit ist gezeigt, daß in dem Bereich, in dem die weiche Mode dominiert, die lineare Extrapolation von $\frac{T}{I_{max}(\zeta_s)}$ gegen T die Bestimmung von T_0 aus den Röntgendaten ermöglicht.

Der temperaturabhängige Frequenzverlauf kann nach Gleichung 5.8 auch aus der Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite bestimmt werden. Damit bietet die Untersuchung der Halbwertsbreite eine unabhängige Überprüfung der Übergangstemperatur, die aus der Analyse der maximalen Intensität bestimmten wurde. Abbildung 5.12 a) zeigt die aus der Lorentz-anpassung ermittelte Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Temperatur beim Kühlen. Die Halbwertsbreite reduziert sich mit abnehmender Temperatur von $\Delta\zeta = (0.122 \pm 0.054)$ r.G.E.

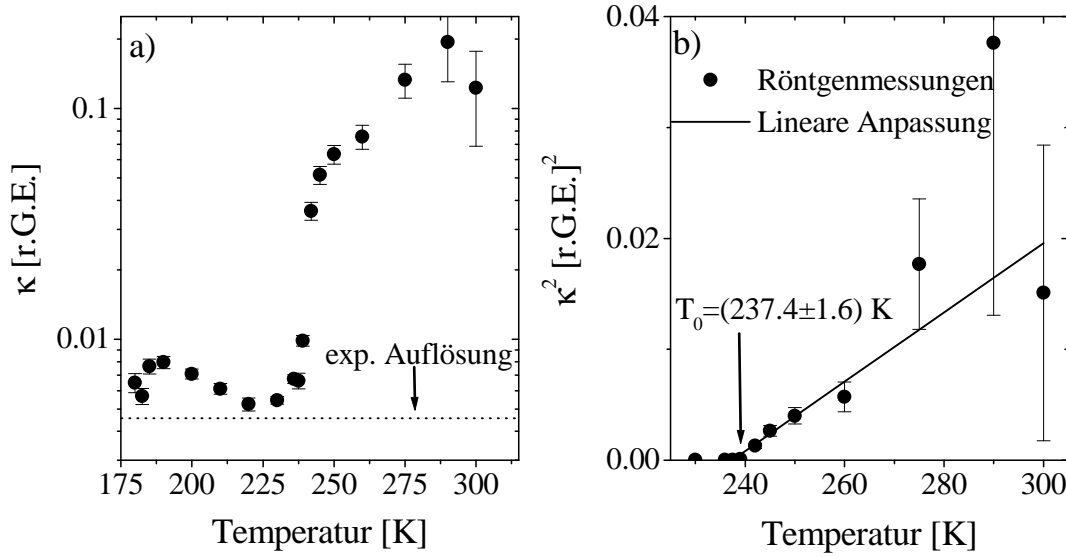


Abb. 5.12: a) Aus der Anpassung der korrigierten Meßdaten mit einer Lorentzkurve gewonnene Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Braggreflex in Ni_2MnGa als Funktion der Temperatur beim Kühlen. b) Quadrat der Halbwertsbreite als Funktion der Temperatur.

bei 300 K bis auf $\Delta\zeta = (0.0055 \pm 0.0002)$ r.G.E. bei 230 K und bleibt dann im wesentlichen konstant. Genau wie bei der maximalen Intensität zeigt sich im Hochtemperaturbereich ein von der intermediären Phase deutlich verschiedener Verlauf. Die aus einer Messung des $(00\bar{4})$ -Braggreflexes entlang der $[\bar{1}0\bar{1}]$ -Richtung experimentell bestimmte Auflösung liegt bei $\Delta\zeta = (0.00418 \pm 0.0002)$ r.G.E., so daß signifikante Auflösungsverbreiterungen erst unterhalb von 239 K berücksichtigt werden müssen. Um den temperaturabhängigen Frequenzverlauf zu bestimmen, ist in Abbildung 5.12 b) das Quadrat der aus den Röntgenmessungen bestimmten Halbwertsbreite gegen die Temperatur aufgetragen. Auch hier zeigt sich, wie theoretisch zu erwarten, ein linearer Verlauf mit der Temperatur. Die lineare Extrapolation liefert jedoch hier eine Übergangstemperatur von $T_0 = (237.4 \pm 1.6) \text{ K}$. Sie stimmt im Rahmen der Fehler mit der aus den maximalen Intensitäten bestimmten Übergangstemperatur von $T_0 = (230.8 \pm 5.3)$ überein. Die Übergangstemperatur aus der Auftragung der Quadrate der Halbwertsbreiten ist dabei tendenziell höher. Nach obiger Argumentation können signifikante Einflüsse der Auflösungsverbreiterung als Ursache für eine leicht erhöhte Übergangstemperatur ausgeschlossen werden. Zum Vergleich mit den Halbwertsbreiten der mit Röntgendaten gemessenen Intensitätsverteilung zeigt Abbildung 5.13 die Halbwertsbreiten, die sich aus der Lorentzanpassung an den simulierten Intensitätsverlauf der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung der weichen Mode ergeben. Auch in diesem Fall liegt die Übergangstemperatur mit $T_0 = (257.8 \pm 6.4) \text{ K}$ im Rahmen der Fehler im Bereich der aus der maximalen Intensität ermittelten Temperatur von $T_0 = (250 \pm 6.6) \text{ K}$. Allerdings liefert auch hier die Auftragung der Quadrate der Halbwertsbreite eine tendenziell höhere Übergangstemperatur als die Auswertung der maximalen Intensität. Das deutet auf eine systematische Abweichung hin, die eventuell auf die Näherung der empirischen Relation in Gleichung 5.6 zurückgeführt werden

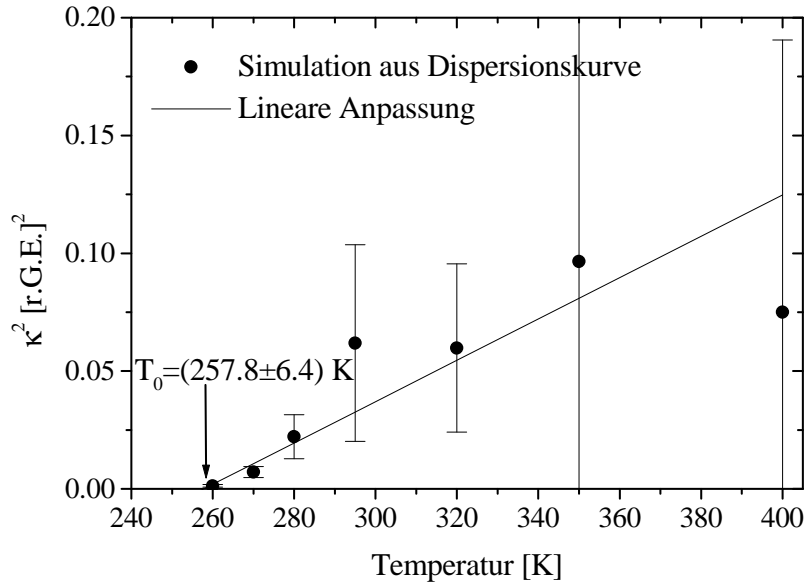


Abb. 5.13: *Quadrat der Halbwertsbreite der aus der Dispersionskurve simulierten thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Braggreflex in Ni_2MnGa als Funktion der Temperatur.*

kann.

Der lineare Verlauf der Quadrate der Halbwertsbreite als Funktion der Temperatur belegt ebenso wie die Auftragung von $\frac{T}{I_{max}(\zeta_s)}$ gegen T , daß im Temperaturbereich zwischen 300 K und 240 K die gemessene Intensitätsverteilung das Weichwerden der Mode bei ζ_s widerspiegelt.

Nach der Diskussion des Intensitätsverlaufes in der Hochtemperaturphase wird nun die temperaturabhängige Änderung der maximalen Intensität zwischen 185 K und 240 K analysiert. Die mit Röntgenstrahlung gemessene maximale Intensität nimmt in diesem Temperaturbereich insgesamt um zwei Größenordnungen beim Abkühlen zu (siehe Abb. 5.7). Gleichzeitig liegt die Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung im Bereich der experimentellen Auflösung und bleibt in diesem Temperaturbereich annähernd konstant (siehe Abb. 5.12 a)). Die Analyse der Hochtemperaturphase hat gezeigt, daß unterhalb von 240 K der Verlauf der gemessenen maximalen Intensität von dem theoretischen Verlauf der weichen Mode abweicht. Dies läßt sich im Rahmen der von Zheludev et al. [Zhe96b] beobachteten elastischen Streuung an der Position der weichen Mode verstehen. Sie fanden bereits 10 K oberhalb der Umwandlungstemperatur T_0 in energieaufgelösten Neutronenmessungen neben den Phononenverlustbanden eine signifikante elastische Komponente. Dieser als Central Peak bezeichnete elastische Beitrag wächst in ihren Messungen bis zu T_0 schon um eine Größenordnung an (siehe Kap. 2.3). Die Röntgenmessungen zeigen ebenfalls 10 K oberhalb von T_0 eine quantitativ vergleichbare Zunahme der maximalen Intensität an der Position der weichen Mode. Das mit Röntgenstrahlung beobachtete Anwachsen um eine weitere Größenordnung von 230 K bis zum Einsetzen der martensitischen Umwandlung bei 185 K findet sich auch in den Neutronenmessungen der elastischen Komponente. Die Halbwertsbreite der elastischen

Streuung wird durch die instrumentelle Auflösung bei den Neutronenmessungen beschränkt. Sie zeigt also auch hier ein zu den Röntgenmessungen analoges Verhalten. Aufgrund der quantitativen Übereinstimmung des mit Neutronen und mit Röntgenstrahlung gemessenen Intensitätsverlaufes an der Position der weichen Mode zwischen 185 K und 240 K ist die mit Röntgenstrahlen beobachtete Intensitätszunahme identisch mit dem elastischen Beitrag in den Neutronenmessungen. Dabei gibt es weder in den Röntgen- noch in den Neutronenmessungen einen Anhaltspunkt für den Übergang vom Central Peak zu einem Überstruktureflex der mikromodulierten intermediären Phase (siehe Kap. 2.3).

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, daß die Messungen der thermisch-diffusen Röntgenstreuung im Volumen bis 10 K oberhalb von T_0 sehr gut geeignet ist, das Weichwerden der Mode bei $\zeta_s = 0.34$ r.G.E. quantitativ zu verfolgen. Auch die temperaturabhängige Intensitätszunahme der elastischen Streuung in der intermediären Phase kann mit Röntgenmessungen gut beobachtet werden. Lediglich im Übergangsbereich, in dem die Beiträge der weichen Mode und der elastischen Komponente vergleichbar sind, können Röntgenexperimente wegen der fehlenden Energieauflösung nicht zwischen inelastischen und elastischen Streubeiträgen unterscheiden. Damit kann in Analogie zu den Volumenmessungen die Methode der thermisch-diffusen Streuung erstmals eingesetzt werden, um das Verhalten einer weichen Mode an der Oberfläche zu untersuchen.

5.1.2 Debye-Waller-Faktor

Nachdem die weiche Phononenmode im Volumen bei $\vec{q} = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{3}\frac{1}{3}0)$ zu einem deutlichen Anstieg der thermisch-diffusen Streuung führt, wird in diesem Abschnitt ihr Einfluß auf das kollektive Schwingungsverhalten untersucht. Diese Informationen lassen sich aus dem thermischen Debye-Waller-Faktor (DWF) gewinnen, der eine Funktion des mittleren thermischen Auslenkungsquadrates ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher der temperaturabhängige Debye-Waller-Faktor im Volumen der Ni_2MnGa -Probe auf Anomalien hin untersucht. Die Messungen dienen als Referenz für den Vergleich mit dem Debye-Waller-Faktor in Oberflächennähe.

Im Volumen wird dazu die temperaturabhängige integrierte Intensität an zwei Braggreflexen bestimmt. Nach Gleichung 3.11 geht in die Streufunktion jeweils ein für jede Atomposition charakteristischer Debye-Waller-Faktor $W_\gamma(\vec{Q})$ ein (siehe Gl. 3.9), der den Einfluß der thermischen Bewegung der Atome in erster Näherung beschreibt. Die mittlere thermische Auslenkung in Metallen kann durch einen mittleren Debye-Waller-Faktor beschrieben werden, der charakteristisch für die Verbindung ist [Hor88]. Die integrierte Intensität ist dann direkt proportional zu $\exp(-2W)$, wobei W der Debye-Waller-Faktor der Verbindung ist. Analog kann dann dieser Debye-Waller-Faktor als Funktion eines mittleren thermischen Auslenkungsquadrates der gesamten Verbindung aufgefaßt werden.

Die Messungen der integrierten Intensität erfolgten zur gleichen Zeit wie die Messungen der thermisch-diffusen Streuung an der 12 kW Drehanode (siehe Kap. 4.2.3). Die maximale Reflexordnung, die experimentell zugänglich war, wurde durch die Energie der Kupfer K_α -Linien bestimmt. Die Reflexe wurden so ausgewählt, daß der Strukturfaktor unter Vernachlässigung des Debye-Waller-Faktors maximal und gleich war. Nach Webster [Web84] gilt das für die

Reflexe mit $h + k + l = 4n$, wenn die Abhängigkeit der Atomformfaktoren vom Streuvektor vernachlässigt wird. Da der Einfluß des Debye-Waller-Faktors mit zunehmendem Streuvektor immer ausgeprägter wird, wurden in dieser Arbeit am $(00\bar{4})$ - und $(02\bar{6})$ -Reflex im Volumen gemessen. Der $(00\bar{8})$ -Volumenbraggreflex war mit den Kupfer K_α -Linien nicht mehr zugänglich.

Die integrierten Intensitäten wurden auf die einfallende Intensität normiert. Der Wert I_{mess} wurde anschließend mit dem inversen Polarisationsfaktor P^{-1} (siehe Gl. 5.1), dem inversen Absorptionskorrekturfaktor A^{-1} (siehe Gl. 5.2) und dem inversen Lorentzfaktor $L^{-1} = \sin 2\theta$ multipliziert. Zusätzlich zu diesen Korrekturfaktoren muß der Beitrag der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung berücksichtigt werden, da diese unter dem Braggreflex ein Maximum besitzt (siehe Kap. 3.1.2). Der Korrekturfaktor α_{TDS} ergibt sich nach [Wil75] zu

$$\alpha_{TDS} = \frac{Q^2}{8\pi^3} \left(\int_V S^{DWF}(\vec{g}) d^3g - \int_V S^{(1)}(\vec{g}) d^3g \right). \quad (5.9)$$

Die Integranden sind die Streufunktionen der Braggbeugung $S^{DWF}(\vec{g})$ nach Gleichung 3.11 und der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung $S^{(1)}$ nach Gleichung 3.14. Die Integrale erstrecken sich über das während der Messung überstrichene Volumen des reziproken Raumes. Für Messungen entlang der angularen Richtung durch den Braggreflex hat Nilsson eine Näherungsformel für den Korrekturfaktor α_{TDS} angegeben [Nil57]. Sie basiert auf drei Annahmen. Um die Integration zu vereinfachen, wird vorausgesetzt, daß die Braggbedingung immer exakt erfüllt ist, d.h. die Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl bleiben konstant. Der Beitrag der thermisch-diffusen Streuung wird bei der Berechnung des Integrals nur über eine kleine Kugel um den reziproken Gittervektor \vec{G}_{hkl} gemittelt. Bei der Integration über das überstrichene Volumen wird angenommen, daß die Blendenöffnung senkrecht zur Streuebene unendlich weit geöffnet ist. Damit ergibt sich der Korrekturfaktor zu

$$\alpha_{TDS} = \frac{1}{12\pi} \frac{\sin 2\theta_0}{\lambda} \left| \vec{G}_{hkl} \right|^2 k_B T K \sigma. \quad (5.10)$$

θ_0 ist der Braggwinkel, λ die Wellenlänge und \vec{G}_{hkl} der reziproke Gittervektor, in dessen Umgebung gemessen wird. k_B ist die Boltzmannkonstante. Die Größe K berücksichtigt den Einfluß der elastischen Konstanten auf die thermisch-diffuse Streuung erster Ordnung in der Umgebung des Braggreflexes. Dieser Faktor K wurde aus den Werten der elastischen Konstanten bei Raumtemperatur $c_{11} = 1.52 \cdot 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$, $c_{12} = 1.43 \cdot 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ und $c_{44} = 1.03 \cdot 10^{11} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ [Wor96] in der Näherung von Gleichung (5) aus [Nil57] berechnet. Das überstrichene Volumen des reziproken Raumes bestimmt die Größe σ , die nur noch vom Braggwinkel, dem Integrationsintervall der angularen Messung und der Größe der Blendenöffnung in der Streuebene abhängt.

Abbildung 5.14 zeigt die Korrekturfaktoren α_{TDS} für den $(00\bar{4})$ - und den $(02\bar{6})$ -Volumenbraggreflex. Die Werte von α_{TDS} liegen für beide Reflexe jedoch nur im Bereich von einem Prozent. Die integrierte Intensität des Braggreflexes ergibt sich unter Berücksichtigung von

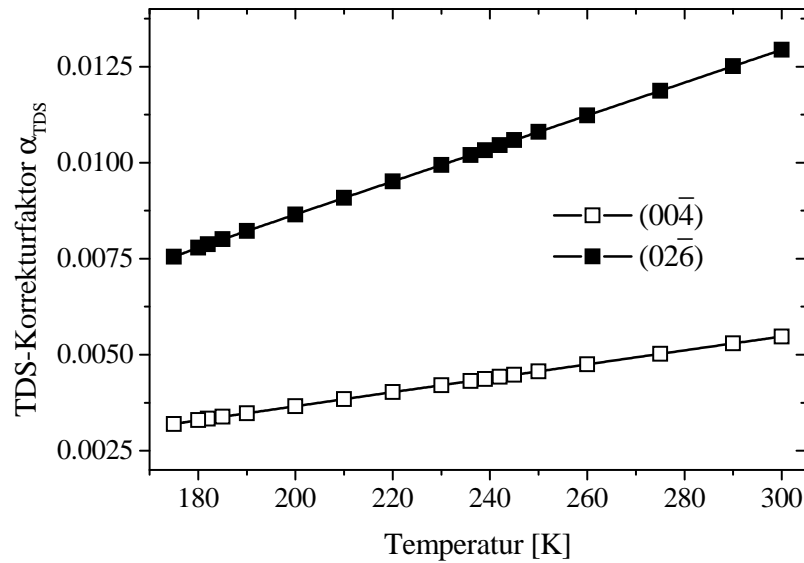


Abb. 5.14: Korrekturfaktor α_{TDS} der integrierten Intensitäten, der den Beitrag der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung zur integrierten Intensität berücksichtigt. Gezeigt sind die nach Gleichung 5.9 berechneten Werte am $(00\bar{4})$ - und $(02\bar{6})$ -Volumenbraggreflex im Temperaturbereich von 175 K bis 300 K.

α_{TDS} nach der Formel

$$I_{int} = \frac{I_{mess}}{1 + \alpha_{TDS}} P^{-1} A^{-1} L^{-1}. \quad (5.11)$$

In Abbildung 5.15 sind die nach dem obigen Verfahren korrigierten integrierten Intensitäten des $(00\bar{4})$ - und $(02\bar{6})$ -Volumenbraggreflexes dargestellt. Der Temperaturbereich ist zu höheren Temperaturen hin durch die maximal zulässige Temperatur des Kaltkopfes von 50°C auf 320 K beschränkt. Die integrierten Intensitäten wurden daher im Temperaturbereich zwischen 170 K und 300 K gemessen. Am auffälligsten ist, daß die integrierten Intensitäten beider Reflexe zwischen 185 K und 300 K im Rahmen der Fehler unabhängig von der Temperatur sind. Insbesondere im Bereich der Übergangstemperatur $T_0 \approx 231$ K (siehe Kap. 5.1.1), bei der die Mode die niedrigste Frequenz besitzt, ist keine temperaturabhängige Variation zu beobachten. Im Rahmen einer ersten Vorcharakterisierung des Debye-Waller-Faktors in Ni_2MnGa mit energiedispersiver Röntgenbeugung wurde an den $(00l)$ -Reflexen bis $l = 12$ ebenfalls nur ein konstanter, von der Temperatur unabhängiger Intensitätswert beobachtet [Özc97].

Bei 182 K nimmt die Intensität beider Reflexe um nahezu einen Faktor zwei ab. Die Intensitätsabnahme der Reflexe der Hochtemperaturphasen erfolgt auf Kosten der Reflexe der Martensitphase. Sie zeigt daher den Übergang in die Martensitphase an, der im Volumen somit zwischen 182 K und 185 K einsetzt.

Die Tatsache, daß die integrierte Intensität oberhalb der Martensitumwandlung temperaturunabhängig ist, ist apriori nicht zu verstehen. Im Fall der harmonischen Näherung ist der

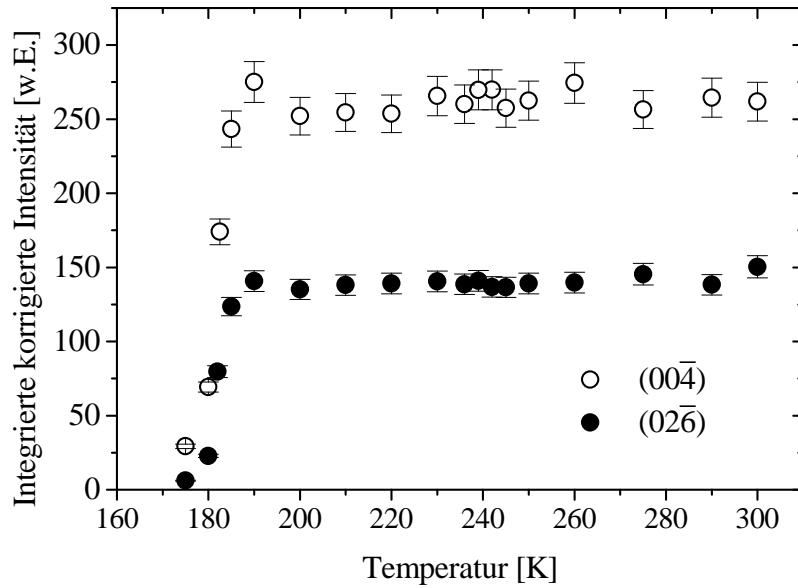


Abb. 5.15: Korrigierte integrierte Intensitäten des $(00\bar{4})$ - und $(02\bar{6})$ -Volumenbraggreflexes in Ni_2MnGa als Funktion der Temperatur zwischen 170 K und 300 K.

Debye-Waller-Faktor proportional zum mittleren thermischen Auslenkungsquadrat¹ (siehe Kap. 3.1.2). Das Auslenkungsquadrat ist im Debye-Modell [Kri96] oberhalb der Debye-Temperatur θ_D im wesentlichen proportional zur Temperatur, unterhalb jedoch näherungsweise unabhängig von der Temperatur. Die Gültigkeit der harmonischen Näherung vorausgesetzt, könnte die konstante Intensität auf eine Debye-Temperatur oberhalb von 300 K hindeuten. Die Debye-Temperatur von Ni_2MnGa ist jedoch nicht bekannt. Die mittlere Debye-Temperatur einer Verbindung kann näherungsweise aus den Debye-Temperaturen der einzelnen Atomsorten abgeschätzt werden [Hor88]. Die einfachste Mittelung ist die Bildung der mittleren gewichteten Debye-Temperatur [Vie70] nach der Gleichung

$$\theta_D(\text{Ni}_2\text{MnGa}) = \frac{8\theta_D(\text{Ni}) + 4\theta_D(\text{Mn}) + 4\theta_D(\text{Ga})}{16}.$$

Mit den Debye-Temperaturen aus Tabelle 5.2 ergibt sich für Ni_2MnGa eine mittlere Debye-Temperatur von $\theta_D(\text{Ni}_2\text{MnGa}) = 344$ K. Alternativ kann die mittlere Debye-Temperatur auch nach der folgenden Formel berechnet werden

$$\theta_D(\text{Ni}_2\text{MnGa}) = \left[\frac{1}{16} \left(\frac{8}{\theta_D^2(\text{Ni})} + \frac{4}{\theta_D^2(\text{Mn})} + \frac{4}{\theta_D^2(\text{Ga})} \right) \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.12)$$

Die Formel liefert mit den Werten aus Tabelle 5.2 eine Debye-Temperatur von $\theta_D(\text{Ni}_2\text{MnGa}) = 291$ K. Die tatsächliche Debye-Temperatur liegt aller Voraussicht nach im Temperaturinter-

¹Der statische Debye-Waller-Faktor wird im weiteren vernachlässigt, da nur die Temperaturabhängigkeit der Braggreflexintensitäten untersucht wird.

Element	Debye-Temperatur θ_D [K]
Ni	397 ± 6 [Paa74]
Mn	394 [Obe70]
Ga	189 ± 6 [Wen75]

Tabelle 5.2: Debye-Temperaturen der Elemente Ni, Mn und Ga.

vall zwischen 291 K und 344 K. Im Debye-Modell wäre somit das Auslenkungsquadrat für Temperaturen unterhalb von 291 K konstant. Dies würde die Unabhängigkeit der Braggreflexintensitäten von der Temperatur erklären.

Diese Interpretation setzt jedoch die Gültigkeit der harmonischen Näherung voraus. Im Modellsystem $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$, das ebenfalls ausgeprägte phononische Vorläufereffekte des martensitischen Phasenübergangs zeigt, wurden bei Untersuchungen des temperaturabhängigen Debye-Waller-Faktors Hinweise auf anharmonische Beiträge gefunden [Özc97]. Die Anharmonizität zeigt sich in Form einer Abweichung von einem konstanten Wert in der Auftragung von $\frac{W(T_1)-W(T_2)}{Q^2}$ gegen Q^2 [Sta79]. Da die integrierten Intensitäten zwischen 185 K und 300 K unabhängig von der Temperatur sind, ist somit auch die temperaturabhängige Differenz der mittleren thermischen Auslenkungsquadrate Null. Daher läßt sich aus der Auftragung in diesem Temperaturbereich keine Aussage über mögliche Anharmonizitäten in der Ni_2MnGa -Probe treffen.

Aufgrund der Verwandtschaft des $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$ -System mit dem Ni_2MnGa -System kann angenommen werden, daß sich die Differenzen der mittleren thermischen Auslenkungsquadrate in beiden System bei Annäherung an den Phasenübergang, bei dem die weiche Mode ihr endliches Minimum besitzt, gleich verhalten. Unter dieser Annahme wurde dann mit den in $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$ gemessenen temperaturabhängigen Differenzen der thermischen Auslenkungsquadrate ($\Delta\langle u^2 \rangle$) der temperaturabhängige Verlauf des Debye-Waller-Faktors am (004)- und (026)-Volumnebraggreflex in Ni_2MnGa simuliert. Dazu wurden die temperaturabhängigen Differenzen der thermischen Auslenkungsquadrate in $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$ durch Multiplikation mit dem Verhältnis der Übergangstemperaturen $\frac{T_0(\text{Ni}_2\text{MnGa})}{T_0(\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5})}$ auf die Temperaturskala des Ni_2MnGa -Systems übertragen. Die nach diesem Verfahren simulierte Intensität der beiden Reflexe ist im Temperaturbereich zwischen 240 K und 310 K unabhängig von der Temperatur. Falls die obigen Annahmen erfüllt sind, könnte in Analogie zum $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$ -System die konstante temperaturunabhängige integrierte Intensität der Braggreflexe zwischen 240 K und 300 K auch in Ni_2MnGa durch anharmonische Effekte erklärt werden.

Die in dieser Arbeit gemessenen Daten ermöglichen es nicht, die Debye-Temperatur oberhalb von 300 K oder die anharmonischen Beiträge als Erklärungsatz für die beobachtete temperaturunabhängige Intensität der Braggreflexe auszuschließen. Dazu sind Messungen des Debye-Waller-Faktors in Ni_2MnGa an mehreren Braggreflexen im Temperaturbereich weit oberhalb von 300 K erforderlich, die im Rahmen dieser Arbeit aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden konnten.

5.2 Streuung unter streifenden Winkeln an einer freien Ni₂MnGa(001)-Oberfläche

In Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die Signatur eines weichen Phonons als dynamischer Vorläufereffekt einer displaziven Umwandlung an einer freien Oberfläche untersucht. Zunächst werden die Ergebnisse der Messungen der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln an einer *freien* Ni₂MnGa(001)-Oberfläche vorgestellt und diskutiert. Nach der Charakterisierung der dynamischen Vorläufereffekte wird die freie Ni₂MnGa(001)-Oberfläche erstmals mit spekulärer und nicht-spekulärer Röntgenreflektivität auf strukturelle Vorläufereffekte hin untersucht.

5.2.1 Diffuse Streuung

In diesem Abschnitt werden die ersten tiefenaufgelösten Röntgenmessungen des Intensitätsverlaufes der diffusen Streuung entlang der Ausbreitungsrichtung der weichen Mode als Funktion der Temperatur vorgestellt. Die untersuchte freie Ni₂MnGa-Oberfläche besitzt eine (001)-Orientierung. Die oberflächensensitiven Röntgenstreuexperimente wurden an den Wigglermeßplätzen W1 und BW2 mit einer Primärstrahlenergie von 8 keV durchgeführt (siehe Kap. 4.2.1).

Die materialabhängige Informationstiefe der Röntgenbeugung unter streifenden Winkeln wird durch die Wahl des Ein- und Ausfallswinkels relativ zur Probenoberfläche eingestellt (siehe Kap. 3.2.1). Abbildung 5.16 zeigt die Informationstiefe (nach Gl. 3.31) sowie den

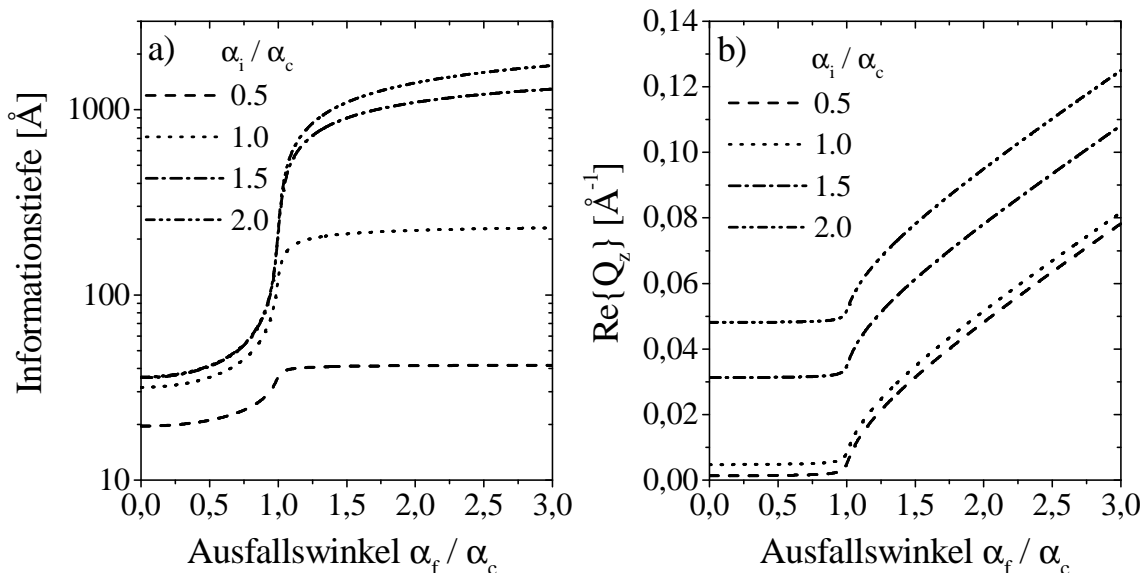


Abb. 5.16: a) Informationstiefe und b) Realteil der z-Komponente des Streuvektors in Ni₂MnGa bei 8 keV als Funktion des Ausfallswinkels für verschiedene Einfallswinkel. Die Winkel sind in Einheiten des kritischen Winkels $\alpha_c = 0.387^\circ$ für 8 keV angegeben.

Realteil des Streuvektors Q'_z senkrecht zur Oberfläche in Ni_2MnGa bei 8 keV als Funktion des Ausfallswinkels α_f/α_c für verschiedene Einfallswinkel α_i/α_c . Die Winkel sind jeweils in Einheiten des theoretischen kritischen Winkels in Ni_2MnGa von $\alpha_c = 0.387^\circ$ bei 8 keV angegeben. Die Informationstiefe kann im Experiment zwischen 20 Å und 1100 Å variiert werden und ermöglicht somit eine tiefenabhängige Analyse der Intensitätsverteilung der weichen Mode im reziproken Raum. Das Streusignal wird dazu mit einem eindimensional ortsauflösenden Detektor aufgenommen. Über den funktionalen Zusammenhang zwischen Informationstiefe und Ein- bzw. Ausfallswinkel kann die Intensitätsverteilung im Detektor in ein Tiefenprofil umgewandelt werden. Die Intensitätsverteilung, die bei einer Informationstiefe von 100 Å gemessen wird, entspricht dabei dem über die ersten 100 Å der Probe integrierten Signal. Wegen der geringen Intensität und der damit verbundenen schlechten Statistik des Signals wird in einigen Fällen über alle Ausfallswinkel integriert. Die Tiefenabhängigkeit wird in diesem Modus nur über den Einfallswinkel kontrolliert. Die effektive Informationstiefe berechnet sich dann nach folgender Formel [Dos92]:

$$\Lambda_{eff} = \frac{\lambda}{2\pi I_{integral}} \int_{\sigma_D} \frac{I_i(\alpha_f)}{l_i + l_f} d\alpha_f. \quad (5.13)$$

Das Integral erstreckt sich über den Öffnungswinkel σ_D des Detektors senkrecht zur Probenoberfläche. $I_i(\alpha_f)$ ist die Intensität, die unter dem Ausfallswinkel α_f zur Probenoberfläche detektiert wird. $I_{integral}$ ist gleich dem Integral der Funktion $I_i(\alpha_f)$ über den Öffnungswinkel σ_D des Detektors. l_i und l_f sind die durch Gleichung 3.24 gegebenen Eindringtiefen der einfallenden bzw. gestreuten Welle.

Da bei oberflächensensitiven Messungen das Signal im Vergleich zu Volumenmessungen um den Faktor 10^5 schwächer ist, ist es für die Messungen der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung besonders wichtig, daß der Strukturterm (siehe Gl. 3.45) einen möglichst großen Wert besitzt. In erster Näherung ist der Strukturterm in einer Brillouinzone gleich dem Strukturfaktor des Braggreflexes dieser Zone. Daher wird die Brillouinzone so gewählt, daß der Reflex einen maximalen Strukturfaktor besitzt. Abbildung 5.17 zeigt die innerhalb des Ewaldkreises bei einer Photonenenergie von 8 keV zugänglichen Oberflächenbraggreflexe im zweidimensionalen reziproken Raum der $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche. Von den zwölf äquivalenten Positionen der weichen Mode in der Umgebung eines Braggreflexes im dreidimensionalen reziproken Raum sind im zweidimensionalen reziproken Raum nur noch vier Positionen zugänglich. Dies sind die Positionen entlang der Richtungen $[\zeta\zeta 0]$, $[\zeta\bar{\zeta} 0]$, $[\bar{\zeta}\zeta 0]$ und $[\bar{\zeta}\bar{\zeta} 0]$, deren Wellenvektoren in der (001)-Oberfläche liegen. Die Richtungen sind in Abbildung 5.17 in der Brillouinzone des (040)-, (220)- und ($\bar{2}20$)-Oberflächenbraggreflexes eingezeichnet. Die Positionen der weichen Mode sind durch Kreise markiert und zur einfacheren Unterscheidung mit Buchstaben gekennzeichnet.

Die diffuse Streuung wird analog zu den Messungen im Volumen in der zweidimensionalen Brillouinzone des (040)-Oberflächenbraggreflex gemessen, da der Wert des Strukturfaktors an diesem Reflex maximal ist [Web84]. Zusätzlich können auch am (040)-Oberflächenbraggreflex die Einflüsse der Mosaizität auf die Form der Intensitätsverteilung vernachlässigt werden, da die $\langle\zeta\zeta 0\rangle$ -Richtungen im Bereich $\zeta = 0 - 0.4$ r.G.E. überwiegend radialen Charakter

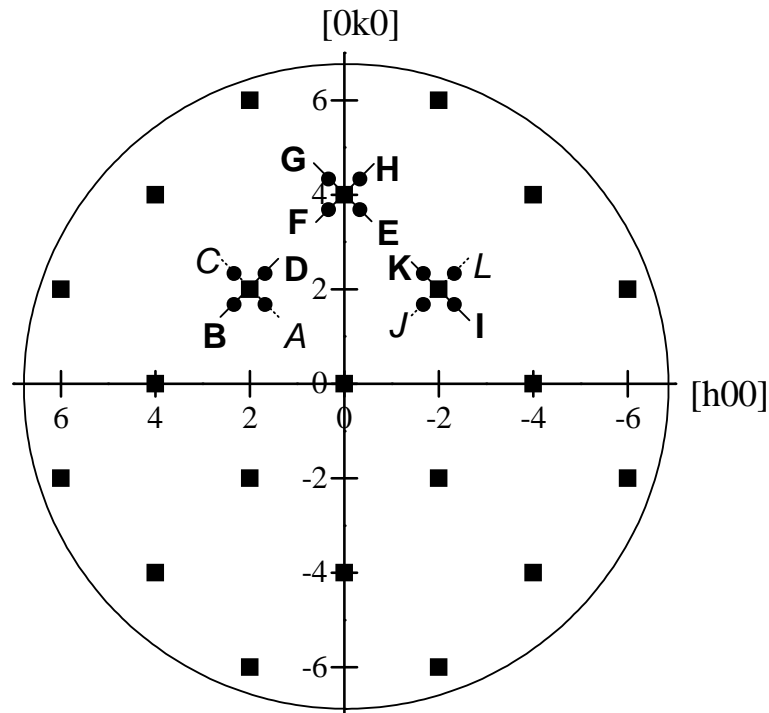


Abb. 5.17: Mit einer Photonenenergie von 8 keV zugängliche Oberflächenbraggreflexe im zweidimensionalen reziproken Raum der $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche. Die Reflexe sind durch Quadrate und die Positionen der weichen Mode am (040) -, (220) - und $(\bar{2}20)$ -Reflex durch Kreise gekennzeichnet.

besitzen (siehe Kap 5.1.1). Um sicherzustellen, daß die Messungen wirklich entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen erfolgen, wird die Orientierung des reziproken Gitters für jede Temperatur neu bestimmt. Da die Netzebenenverkipfung der $\{001\}$ -Ebenen gegenüber der Mosaizität senkrecht zur Probenoberfläche vernachlässigbar ist (siehe Kap. 4.3.3), sind die $\{001\}$ -Ebenen parallel zur Oberfläche. Durch die Ausrichtung der Oberflächennormale senkrecht zum Strahl ist daher die Orientierung der Q_z -Achse festgelegt. Die Orientierung des zweidimensionalen, quadratischen reziproken Gitters in der Oberfläche kann dann eindeutig durch die angulare Position eines Reflexes festgelegt werden. Die Länge der Einheitsvektoren des Gitters ergibt sich aus der Gitterkonstanten. Diese letzten beiden Werte werden aus einer Messung entlang der radialen Richtung durch den Reflex ermittelt. Um Fehler zu minimieren, wird das reziproke Gitter an dem Oberflächenbraggreflex definiert, in dessen Brillouinzone die Intensitätsverteilungen der diffusen Streuung untersucht werden.

Abbildung 5.18 zeigt die oberflächensensitiven Messungen der diffusen Streuung entlang der $[\zeta\zeta 0]$ -Richtung am (040) -Oberflächenbraggreflex als Funktion der Temperatur beim Kühlen von 300.7 K auf 216.1 K . Dargestellt ist die über den Öffnungswinkel des Detektors senkrecht zur Oberfläche integrierte Intensität. Die effektive Informationstiefe berechnet sich für den gewählten Einfallswinkel von $\alpha_i = \alpha_c$ nach Gleichung 5.13 zu 153 \AA . Bei 300.7 K ist bereits eine leichte Intensitätsüberhöhung bei $\zeta \approx 0.34\text{ r.G.E.}$ zu beobachten. Bei weiterem Abkühlen auf 256.9 K nimmt die Intensität zunächst langsam mit sinkender Temperatur zu.

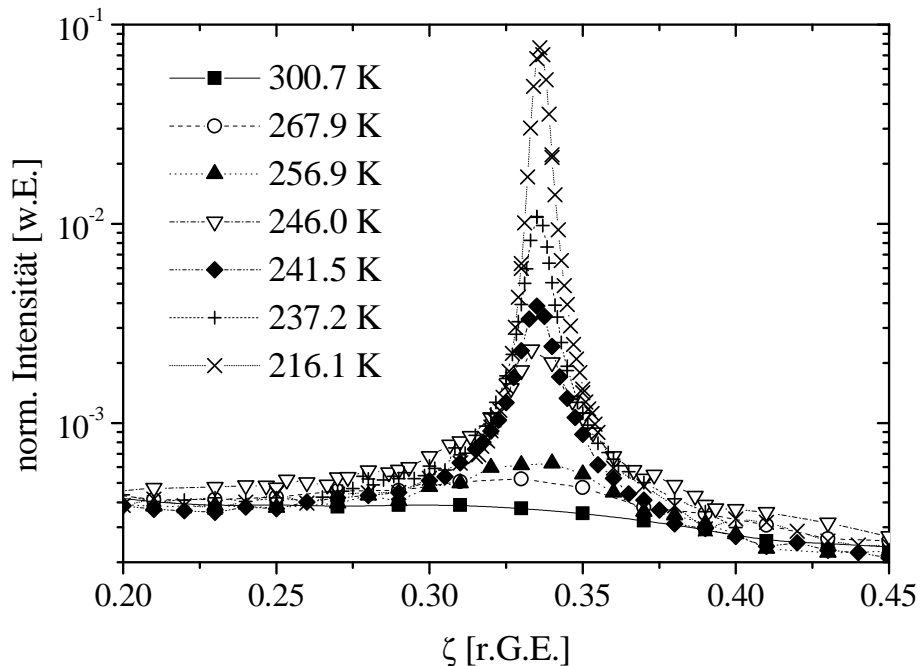


Abb. 5.18: Gemessener Intensitätsverlauf entlang $[\zeta\zeta 0]$ am (040) -Oberflächenbraggreflex für ausgewählte Temperaturen beim Kühlen von 300.7 K auf 216.1 K . Die Informationstiefe beträgt 153 \AA .

Zwischen 256.9 K und 241.5 K steigt sie sprunghaft um eine Größenordnung an. Bis hinunter zu 216.1 K wächst die Intensität des Maximums der Verteilung um eine weitere Größenordnung. Gleichzeitig reduziert sich die Halbwertsbreite besonders im Bereich zwischen 256.9 K und 241.5 K mit abnehmender Temperatur deutlich. Die Positionen des Maximums der Intensitätsverteilungen bei $\zeta \approx 0.34\text{ r.G.E}$ stimmen sehr gut mit der der weichen Mode im Volumen überein. Auch die beobachtete Intensitätszunahme über mehrere Größenordnungen ist qualitativ vergleichbar mit dem Intensitätsverlauf, der im Volumen an der Position der weichen Mode gemessen wurde (siehe Kap. 5.1.1).

Bevor die Tiefenabhängigkeit der gemessenen Verteilung analysiert wird, wird überprüft, ob es sich bei dem gemessenen Signal um thermisch-diffuse Streuung handelt. Anschließend wird die Abhängigkeit des Intensitätsverlaufes von der Probenvorgeschichte untersucht.

Ursprung der diffusen Streuung

Eines der Charakteristika der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung ist der Polarisationsfaktor. Daher wird zunächst überprüft, inwieweit die Intensitätsverteilung in verschiedenen Brillouinzone konsistent mit den Polarisationsfaktoren der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung ist. Bei den oberflächensensitiven Messungen muß berücksichtigt werden, daß Phononenmoden, die im Volumen rein transversal polarisiert sind, an der Oberfläche eine gemischte Polarisation besitzen können [Kre91]. Bei der Messung der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung in der Brillouinzone des (040) -Oberflächenbraggreflexes kann aber nicht

Position	$(\vec{Q} \cdot \vec{e}_{LA,\vec{q}})^2$	$(\vec{Q} \cdot \vec{e}_{TA_2,\vec{q}})^2$
A	$\left[\begin{pmatrix} 2 + \bar{\zeta} \\ 2 + \bar{\zeta} \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \bar{1} \\ \bar{1} \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(2\bar{\zeta} - 4)^2$	$\left[\begin{pmatrix} 2 + \bar{\zeta} \\ 2 + \bar{\zeta} \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \bar{1} \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = 0$
B	$\left[\begin{pmatrix} 2 + \zeta \\ 2 + \bar{\zeta} \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \bar{1} \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(2\zeta)^2$	$\left[\begin{pmatrix} 2 + \bar{\zeta} \\ 2 + \zeta \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(4)^2$
C	$\left[\begin{pmatrix} 2 + \zeta \\ 2 + \zeta \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(2\zeta + 4)^2$	$\left[\begin{pmatrix} 2 + \zeta \\ 2 + \zeta \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \bar{1} \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = 0$
D	$\left[\begin{pmatrix} 2 + \bar{\zeta} \\ 2 + \zeta \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(2\zeta)^2$	$\left[\begin{pmatrix} 2 + \bar{\zeta} \\ 2 + \zeta \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(4)^2$
E	$\left[\begin{pmatrix} \bar{\zeta} \\ 4 + \bar{\zeta} \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \bar{1} \\ \bar{1} \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(2\bar{\zeta} - 4)^2$	$\left[\begin{pmatrix} \bar{\zeta} \\ 4 + \bar{\zeta} \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \bar{1} \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(-4)^2$
F	$\left[\begin{pmatrix} \zeta \\ 4 + \bar{\zeta} \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \bar{1} \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(2\bar{\zeta} - 4)^2$	$\left[\begin{pmatrix} \bar{\zeta} \\ 4 + \zeta \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(4)^2$
G	$\left[\begin{pmatrix} \zeta \\ 4 + \zeta \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(2\zeta + 4)^2$	$\left[\begin{pmatrix} \zeta \\ 4 + \zeta \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \bar{1} \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(-4)^2$
H	$\left[\begin{pmatrix} \bar{\zeta} \\ 4 + \zeta \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(2\zeta + 4)^2$	$\left[\begin{pmatrix} 2 + \bar{\zeta} \\ 2 + \zeta \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \frac{1}{2}(4)^2$

Tabelle 5.3: *Polarisationsfaktoren für longitudinal und transversal akustische Moden mit Wellenvektoren entlang $\langle \zeta\zeta 0 \rangle$ in der Brillouinzone des (040)- und (220)-Oberflächenbragreflexes einer (001)-Oberfläche.*

zwischen transversalen und longitudinalen Komponenten einer Mode unterschieden werden, da beide Polarisierungen einen nicht verschwindenden Polarisationsfaktor $(\vec{Q} \cdot \vec{e}_{j\vec{q}})^2$ besitzen (siehe Tab. 5.3). Um experimentell rein longitudinale und transversale Komponenten an der Oberfläche zu trennen und somit den Polarisationscharakter der weichen Mode in Oberflächennähe zu bestimmen, wird auch die diffuse Intensität in der Brillouinzone des (220)-

und des $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflexes gemessen. In der Brillouinzone des (220) -Reflexes sind für Moden mit Wellenvektoren parallel zu $[\zeta\zeta 0]$ wegen $(\vec{Q} \cdot \vec{e}_{TA_2, \vec{q}})^2 = 0$ nur longitudinale Anteile zu beobachten. In Tabelle 5.3 sind die Polarisationsfaktoren der thermisch-diffusen Streuung entlang der Richtungen der weichen Mode für die longitudinale LA-Mode und die rein transversale TA_2 -Mode aufgelistet. Der Polarisationsfaktor der TA_1 -Moden mit Polarisationsvektoren senkrecht zur Oberfläche verschwindet für alle Ausbreitungsrichtungen in der Oberfläche. In der Brillouinzone des (220) -Reflexes sind die Positionen der weichen Mode mit den Buchstaben A bis D und in der des (040) -Reflexes mit E bis H gekennzeichnet (siehe Abb. 5.17). Die Polarisationsfaktoren am $(\bar{2}20)$ -Reflex sind analog zu denen des (220) -Reflexes. Die Richtungen, entlang denen keine Beiträge von rein transversal akustischen Mode auftreten, sind in Abbildung 5.17 gepunktet und die Buchstaben in Tabelle 5.3 kursiv dargestellt. Die Richtung mit nicht verschwindenden Polarisationsfaktoren für rein transversale Moden sind mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet und die Positionen mit fettgedruckten Buchstaben versehen.

Zur Überprüfung der Konsistenz des gemessenen Signals mit den Polarisationsfaktoren der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung wurde die Intensitätsverteilung entlang der vier äquivalenten Richtungen der weichen Mode in verschiedenen Brillouinzone gemessen. Abbildung 5.19 zeigt die Intensitätsverteilung um den a) (040) - und den b) (220) -Oberflächenbraggreflex, die bei $T = 237.2$ K und einer Informationstiefe von 153 \AA aufgenommen wurde. In der Brillouinzone des (040) -Reflexes tritt an allen Positionen (E,F,G,H siehe Abb. 5.17)) ein ausgeprägtes Maximum bei $\zeta_s \approx 0.34$ r.G.E. auf. Die Lage der Maxima zeigt dabei im Rahmen der experimentellen Unsicherheit keine Asymmetrie relativ zum (040) -Oberflächenbraggreflex. Zusätzlich liegen auch die Maximalwerte an allen vier Positionen in der gleichen Größenordnung. Nach Gleichung 3.45 sind die Positionen der Maxima in der thermisch-diffusen Streuung symmetrisch bezüglich des Braggreflexes der zugehörigen Brillouinzone. Die beobachtete hohe Symmetrie der Verteilung bei 237.2 K ist daher ein erster Hinweis auf den thermisch-diffusen Charakter.

In der Brillouinzone des (220) -Oberflächenbraggreflexes ist nur an den zwei Positionen entlang der angularen Richtung (B und D siehe Abb. 5.17) ein Maximum zu beobachten (siehe Abb. 5.19 b)). Entlang der radialen $[\zeta\zeta 0]$ -Richtung an den Positionen A und C zeigt sich bei einer Eindringtiefe von 153 \AA keine Intensitätsüberhöhung. Außerdem liegt der Untergrund entlang dieser Richtungen um einen Faktor drei unter dem entlang der überwiegend angularen $[\bar{\zeta}\zeta 0]$ -Richtung. Diese beiden radialen Richtungen besitzen nach Tabelle 5.3 für rein transversale Moden einen Polarisationsfaktor Null. Somit ist das Fehlen der Maxima entlang dieser Richtungen ein eindeutiger Hinweis darauf, daß die weiche Mode einen rein transversalen Charakter bei einer Informationstiefe von 153 \AA besitzt. Der Unterschied im Untergrundniveau zwischen der angularen und radialen Richtung deutet somit auch auf einen an der Oberfläche insgesamt weicheren Charakter der TA_2 -Mode entlang der $[110]$ -Richtung hin. Wegen des verschwindenden Polarisationsfaktors tragen natürlich auch alle anderen transversalen Moden entlang der radialen Richtung nicht zum Signal bei. Somit fehlt dort im Vergleich zur $[\bar{\zeta}\zeta 0]$ -Richtung die zusätzlich erhöhte thermisch-diffuse Streuung erster Ordnung. Die Messungen entlang der vier äquivalenten Richtungen am $(\bar{2}20)$ -Oberflächen-

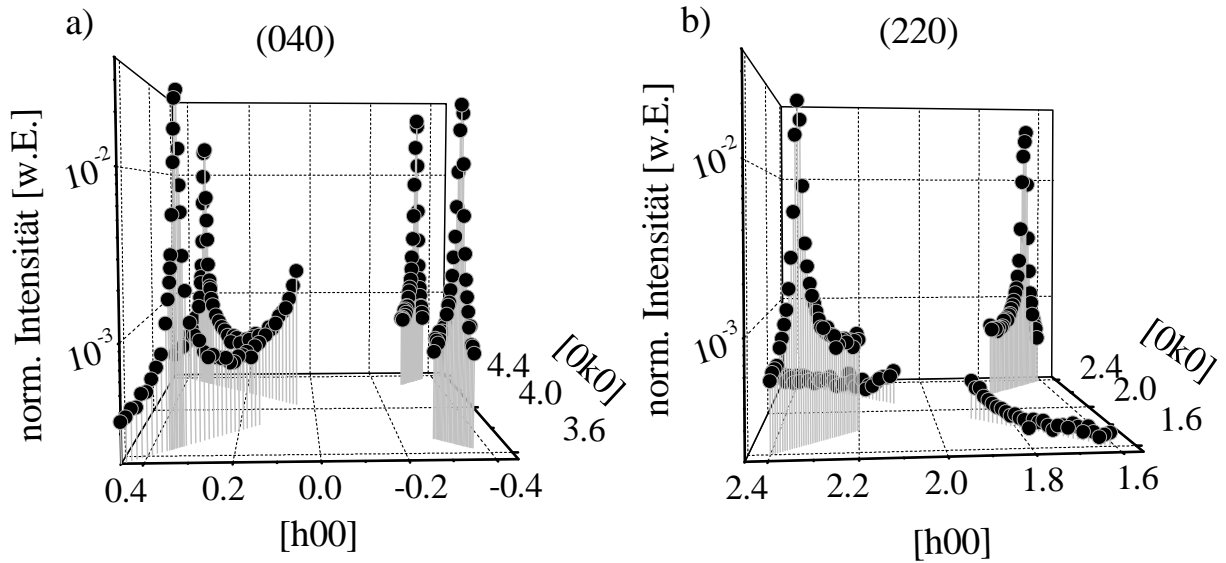


Abb. 5.19: Übersicht über den Intensitätsverlauf entlang der vier äquivalenten $[110]$ -Richtungen der weichen Mode am a) (040) - und b) (220) -Oberflächenbraggreflex in Ni₂MnGa bei $T = 237.2$ K und einer Informationstiefe von 153 Å.

braggreflex bestätigen die Beobachtungen am (220) -Reflex und untermauern die obige Interpretation.

Aufgrund des rein transversalen Charakters ist die Tatsache, daß die Intensitätsmaxima am (040) -Reflex alle in der gleichen Größenordnung liegen, ein weiteres starkes Indiz für den thermisch-diffusen Ursprung des Signals. Für rein transversale Moden sind nämlich nach Tabelle 5.3 die Polarisationsfaktoren an allen Position (E,F,G,H) gleich. Unter Vernachlässigung der Streuvektorabhängigkeit des Strukturterms in Gleichung 3.45 in einer Brillouinzone, sind somit theoretisch an allen Positionen die gleichen Maximalwerte zu erwarten, wenn es sich um thermisch-diffuse Streuung handelt. Die Messungen der diffusen Streuung bei $T = 237.2$ K belegen daher bereits eindrucksvoll, daß die Intensitätsverteilungen am (040) - und (220) -Oberflächenbraggreflex konsistent mit dem Signal der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung für eine rein transversale weiche Mode sind.

Ein weiteres typische Merkmal der thermisch-diffusen Streuung, die von einer in q lokalisierten Phononenanomalie induziert wird, ist der temperaturabhängige Intensitätsanstieg bei Annäherung an den Phasenübergang. Zur Bestätigung des thermisch-diffusen Charakters wird im folgenden der Intensitätsverlauf an jeweils zwei äquivalenten Positionen in einer Brillouinzone und entlang der gleichen Richtung in verschiedenen Brillouinzonen verglichen. Die Daten stammen aus einer Informationstiefe von 153 Å. In der Brillouinzone des (040) -Reflexes wurde dazu die Intensitätsverteilung entlang $[\zeta\zeta 0]$ (Position G) und $[\zeta\bar{\zeta} 0]$ (Position F) für ausgewählte Temperaturen zwischen 215 K und 270 K gemessen. Abbildung 5.20 zeigt die auf die vom Braggreflex abfallende Flanke bei $\zeta \approx 0.2$ r.G.E. normierten Intensitätsverteilungen entlang dieser beiden Richtungen bei a) $T = 256.9$ K und b) $T = 235.3$ K. Im Rahmen des Meßfehlers stimmen die Kurvenverläufe bei beiden Temperaturen gut überein.

Nach Tabelle 5.3 sind die Polarisationsfaktoren entlang dieser Richtungen gleich. Daher ist

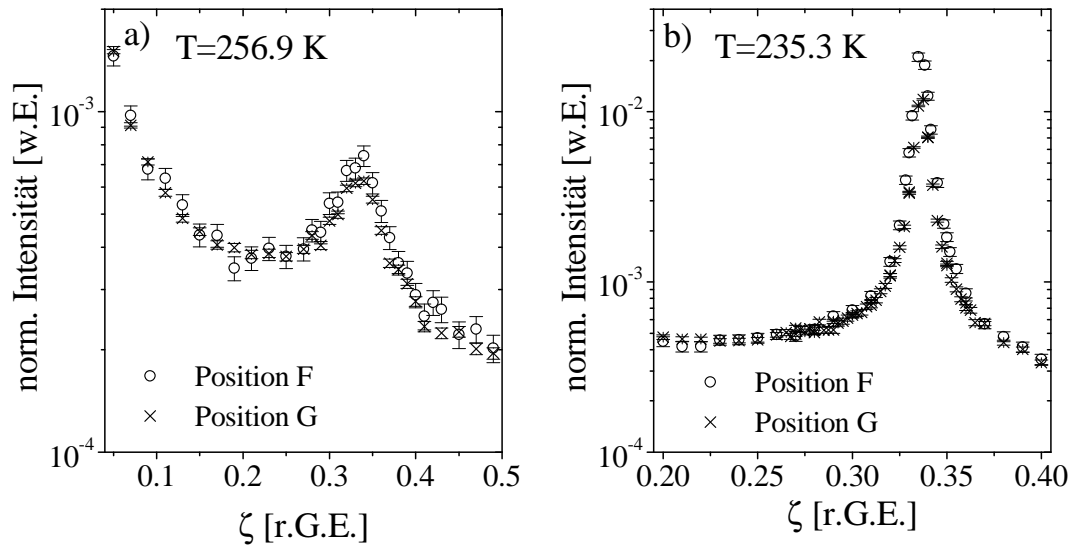


Abb. 5.20: Vergleich der auf die vom Braggreflex abfallende Flanke bei $\zeta \approx 0.2$ r.G.E. normierten gemessenen Intensitätsverteilungen entlang $[\zeta\bar{\zeta}0]$ (Position F) und $[\zeta\zeta0]$ (Position G) in der Brillouinzone des (040) -Oberflächenbraggreflexes. Dargestellt sind Messungen bei einer Informationstiefe von 153 \AA bei a) $T = 256.9 \text{ K}$ und b) $T = 235.3 \text{ K}$.

die gute Übereinstimmung der Intensitätsverläufe bei verschiedenen Temperaturen nach der Normierung ein weiteres Indiz für den thermisch-diffusen Charakter des Signals. Die Normierung auf die vom Braggreflex abfallende Flanke bei $\zeta \approx 0.2$ r.G.E. ist jedoch für den Vergleich wichtig, weil der Wert des Strukturterms innerhalb einer Brillouinzone leicht mit dem Betrag des Streuvektors variiert. Das Verhältnis der streuvektorabhängigen Strukturterme in Gleichung 3.45 zwischen dem Wert des Strukturterms an der Position F zu dem an der Position G läßt sich dann unter Berücksichtigung der streuvektorabhängigen Atomformfaktoren (nach [Mac68]) zu 1.19 abschätzen. Dieses Verhältnis stimmt gut mit dem Korrekturfaktor überein, der bei der Normierung auf die abfallende Flanke verwendet wird. Die Variation des Debye-Waller-Faktors mit dem Streuvektor kann daher innerhalb einer Brillouinzone vernachlässigt werden. Der Korrekturfaktor, mit dem die Daten an der Position G multipliziert wurden liegt bei 1.13 für $T = 256.9 \text{ K}$ und bei 1.19 für $T = 235.3 \text{ K}$.

Für den Vergleich zwischen zwei äquivalenten Positionen in verschiedenen Brillouinzone wird die gestreute Intensität entlang $[\zeta\bar{\zeta}0]$ am (040) - (Position F) und am (220) -Reflex (Position B) untersucht. Die Messungen sind in Abbildung 5.21 für a) $T = 256.9 \text{ K}$ und b) $T = 235.5 \text{ K}$ dargestellt. Auch hier liegen die auf die vom Braggreflex abfallende Flanke bei $\zeta \approx 0.2$ r.G.E. normierten Meßkurven sehr gut übereinander. Der Strukturfaktor des (040) - ist unter Vernachlässigung der Abhängigkeit der Atomformfaktoren vom Streuvektor identisch mit dem des (220) -Reflexes [Web84]. In dieser Näherung sind dann auch die Strukturterme an beiden Positionen unter Vernachlässigung des Debye-Waller-Faktors gleich. Da der Debye-Waller-Faktor mit dem Streuvektor stark variiert, ist der Strukturterm der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung in verschiedenen Brillouinzone im allgemeinen

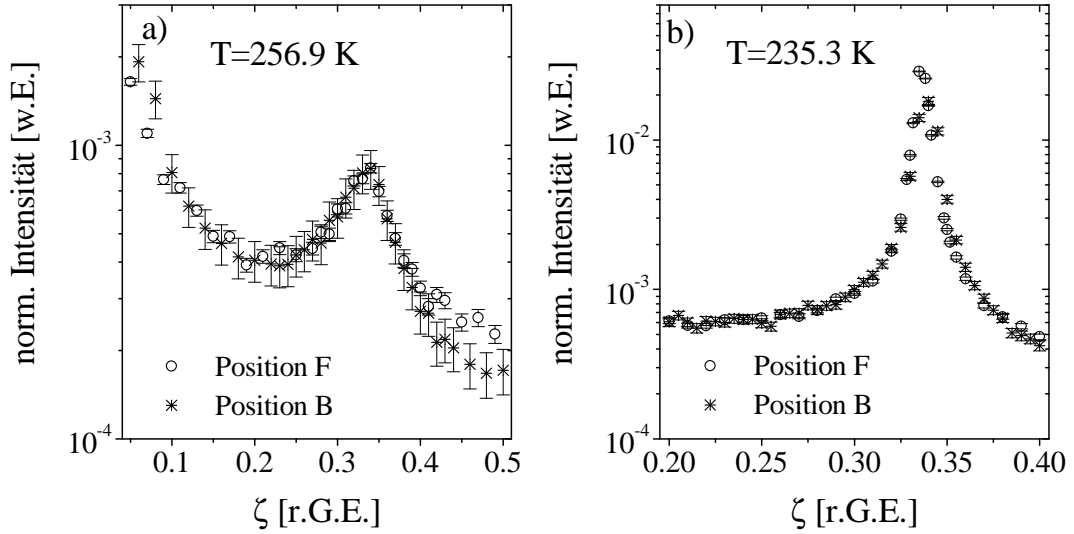


Abb. 5.21: Vergleich der auf die vom Braggreflex abfallende Flanke bei $\zeta \approx 0.2$ r.G.E. normierten gemessenen Intensitätsverteilungen entlang $[\zeta\bar{\zeta}0]$ in der Brillouinzone des (040)- (Position F) und des (220)-Oberflächenbraggreflexes (Position B). Dargestellt sind Messungen bei einer Informationstiefe von 153 \AA bei a) $T = 256.9\text{ K}$ und b) $T = 235.3\text{ K}$.

verschieden. Der Vergleich der Daten in verschiedenen Brillouinzone erfordert daher eine empirische Normierung. Die Diskussion des Strukturterms in einer Brillouinzone hat gezeigt, daß der detaillierte Einfluß des Strukturterms durch die Normierung auf den Untergrund herausfällt. Die sehr gute Übereinstimmung der Intensitätsverläufe an äquivalenten Positionen der weichen Mode in einer und in verschiedenen Brillouinzone bei verschiedenen Temperaturen ist ein weiteres Indiz für den thermisch-diffusen Charakter des Signals.

Die quantitative Analyse der Form der Intensitätsverteilung an der Position der weichen Mode erfordert analog zum Volumen eine Korrektur der Meßdaten und Subtraktion der Beiträge aller anderen Moden zur thermisch-diffusen Streuung sowie des Untergrundes. Das angewandte Korrekturverfahren für die oberflächensensitiven Messungen wird nun im folgenden beschrieben. Eine Korrektur der Meßdaten aufgrund der Polarisation der Röntgenstrahlung ist nicht erforderlich, da bei der verwendeten vertikalen Streugeometrie an den Meßständen W1 und BW2 für streifende Ein- und Ausfallwinkel die Polarisationskorrektur vernachlässigbar ist [Dos92].

Im Gegensatz zum Vorgehen im Volumen kann der Verlauf der thermisch-diffusen Streuung aller Moden nicht in Debye-Näherung simuliert und dann subtrahiert werden. Zum einen sind die für die Simulation erforderlichen Polarisationsvektoren der akustischen Moden an der Oberfläche nicht bekannt. Die Polarisationsvektoren in Oberflächennähe können dabei gemischten Charakter besitzen [Kre91]. Zum anderen sind die Schallgeschwindigkeiten und elastischen Konstanten in Oberflächennähe ebenfalls nicht bekannt, die für die Berechnung der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung in Debye-Näherung benötigt werden. Sie können wegen der fehlenden Bindungspartner stark von den Volumenwerten abweichen, so daß diese keine geeignete Näherung darstellen. Die Beiträge aller anderen Moden zur

thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung kann aber auch an der Oberfläche in der Näherung für langwellige Phononen parametrisiert werden. Dazu wird angenommen, daß die Polarisation der Moden an der Oberfläche in eine longitudinale und transversale Komponente zerlegt werden kann. In Gleichung 3.45 wird die mittlere Frequenz $\langle \omega_j(\vec{q}_{\parallel}) \rangle^2$ bei der Informationstiefe Λ durch $c_j^2 |\vec{q}_{\parallel}|^2$ ersetzt. Der Strukturterm und die mittlere Energie werden mit der Schallgeschwindigkeit und weiteren Vorfaktoren zusammengefaßt zum Parameter p_1 . Die Summe über die drei akustischen Moden wird wegen der möglichen gemischten Polarisation der Moden als Summe über die longitudinalen und transversalen Anteile aller Moden aufgefaßt. Der Parameter p_2 beschreibt das Verhältnis der Polarisationen. Die Parametrisierung der Beiträge der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung in Debye-Näherung und des zusätzlichen Untergrundes an der Oberfläche nimmt dann analog zum Volumen folgende Gestalt an

$$S_{OberflUG}^{(TDS)} = \frac{p_1}{\zeta^2} \left(p_2 \left| \vec{Q} \cdot \vec{e}_{LA} \right|^2 + \left| \vec{Q} \cdot \vec{e}_{TA_2} \right|^2 \right) + p_3. \quad (5.14)$$

Streubeiträge, deren Wellenvektorabhängigkeit vernachlässigt werden kann, werden durch einen konstanten Untergrund p_3 berücksichtigt. Dazu zählen insbesondere die inkohärenten Beiträge in Oberflächennähe wie z.B. die Comptonstreuung und die monoton-diffuse Laue-Streuung. Der jeweilige Polarisationsfaktor für transversale und longitudinale Anteile an den verschiedenen Positionen ist der Tabelle 5.3 zu entnehmen.

Die thermisch-diffuse Streuung zweiter Ordnung kann wegen der nicht bekannten elastischen Konstanten in Oberflächennähe ebenfalls nicht berechnet werden. Die Untersuchungen des Volumenverhaltens haben gezeigt, daß die thermisch-diffuse Streuung zweiter Ordnung im Vergleich zur ersten Ordnung vernachlässigbar ist, da die [110]-Richtung eine weiche Richtung ist (siehe Kap. 5.1.1). Da im allgemeinen die Frequenz der Oberflächenmoden niedriger ist als die der zugehörigen Volumenmode, wird im Rahmen dieser Arbeit die thermisch-diffuse Streuung zweiter Ordnung in Oberflächennähe vernachlässigt.

Der Kurvenverlauf wurde mit den durch Gleichung 5.14 beschriebenen Beiträgen aller Moden zur thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung und dem konstanten Untergrund sowie einer Gauß- oder einer Lorentzkurve an der Position der weichen Mode angepaßt. Die Güte der Anpassungen ist für beide Kurvenformen gleich, so daß sie experimentell nicht zu unterscheiden sind. In Analogie zum Frequenzverlauf als Funktion des Wellenvektors in der Umgebung der weichen Mode im Volumen, wird auch die Wellenvektorabhängigkeit der mittlere Frequenz $\langle \omega_j(\vec{q}_{\parallel}) \rangle_{\Lambda}^2$ durch die Gleichung 5.6 beschrieben. Die Intensitätsverläufe im Bereich der weichen Mode werden daher auch an der Oberfläche durch eine Lorentzkurve angepaßt. Sie wird durch die drei Parameter der maximalen Intensität I_{max} , Position des Maximums ζ_s und die Halbwertsbreite κ beschrieben. Die Meßdaten werden durch die Summe aus der Lorentzkurve und der durch Gleichung 5.14 parametrisierten Beiträge angepaßt.

Abbildung 5.22 zeigt exemplarisch die gemessenen Intensitätsverläufe und die Anpassungen entlang verschiedener äquivalenter $\langle 110 \rangle$ -Richtungen bei ausgewählten Temperaturen. Zunächst sollen kurz die durch Gleichung 5.14 parametrisierten Beiträge diskutiert werden, bevor die Anpassungsparameter der Lorentzkurve für äquivalente Positionen in einer und in

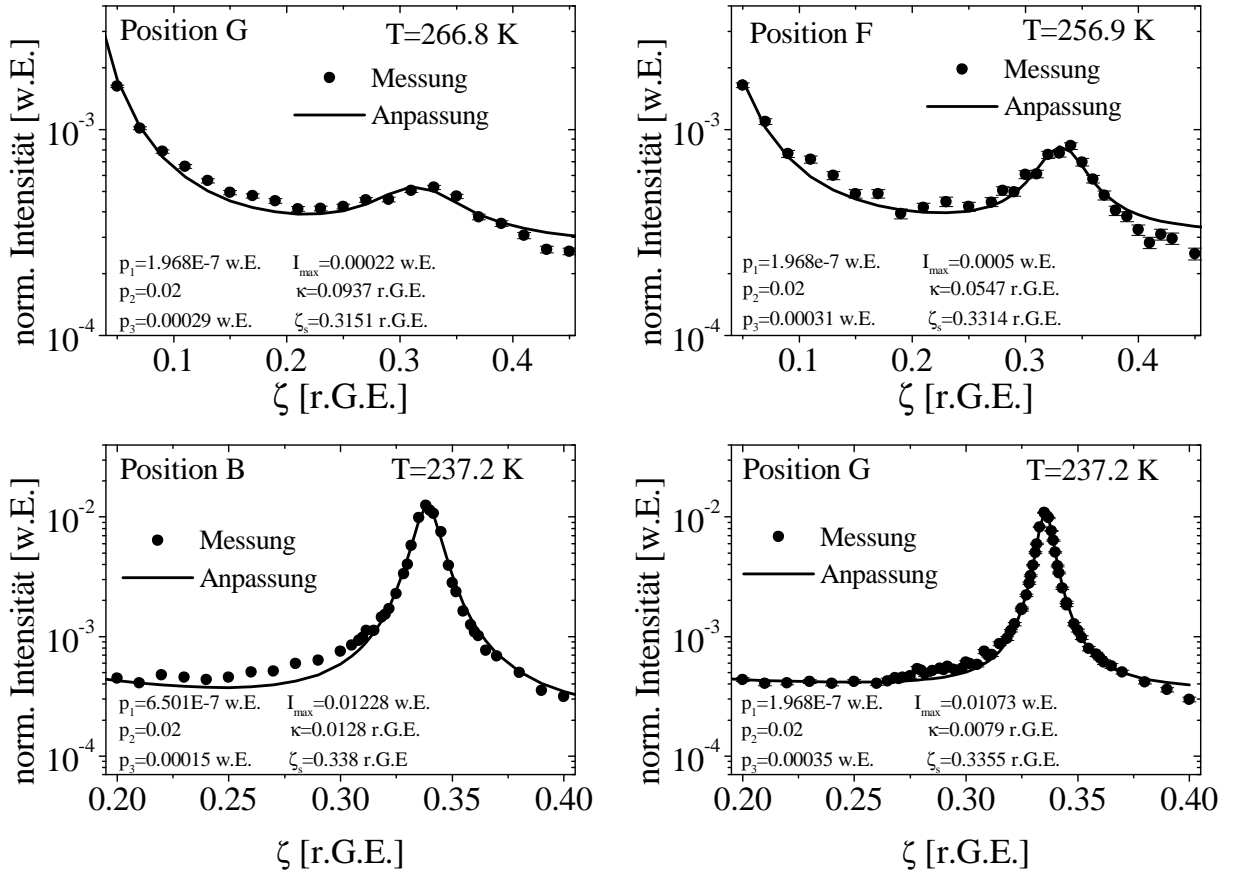


Abb. 5.22: Exemplarische Meßkurven bei ausgewählten Temperaturen und die Anpassungen mit einer Lorentzkurve an der Position der weichen Mode und den Beiträgen, die durch Gleichung 5.14 beschrieben werden. Die Messungen erfolgten entlang der Richtungen der Positionen F, G und B bei einer Informationstiefe von 153 \AA .

verschiedenen Brillouinzone temperaturabhängig verglichen werden. Bei den Parametern p_1 , p_2 und p_3 zeigt sich keine signifikante Temperaturabhängigkeit. Allerdings variieren p_1 und p_3 für die verschiedenen Brillouinzone. So sind die Werte für $p_1 \approx 1.968 \cdot 10^{-7}$ w.E. und $p_3 \approx 0.00030$ w.E. am (040)-Reflex im wesentlichen gleich. Am (220)-Reflex liegen die Werte bei $p_1 \approx 6.501 \cdot 10^{-7}$ w.E. und bei $p_3 \approx 0.00015$ w.E. Das Verhältnis $p_2 = 0.02$ zwischen longitudinalen und transversalen Anteilen bleibt im wesentlichen gleich. Dabei zeigt sich auch an der Oberfläche, daß die longitudinalen Beiträge nur im Bereich einiger Prozent liegen. Das ist physikalisch einsichtig, da die Intensität der thermisch-diffusen Streuung umgekehrt proportional zum Frequenzquadrat der Moden ist und das Frequenzverhältnis der longitudinalen zur transversalen Moden entlang der $[110]$ -Richtung im Bereich von $\frac{1}{4}$ liegt (siehe Kap. 2.3).

In Abbildung 5.23 werden die Anpassungsparameter der Lorentzkurve an den Intensitätsverlauf entlang der zwei äquivalenten Richtungen in der Brillouinzone des (040)-Oberflächenbraggreflexes im Temperaturbereich von 210 K bis 270 K verglichen. Die Informationstiefe beträgt 153 \AA . Die Parameter des Intensitätsverlaufes entlang $[\zeta\zeta 0]$ (Position G) sind

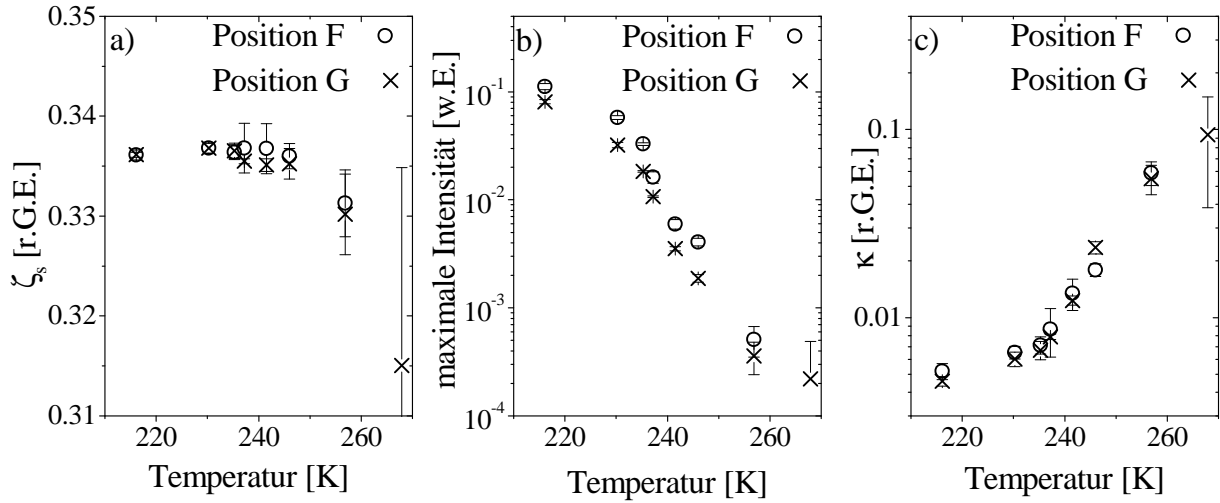


Abb. 5.23: Darstellung des temperaturabhängigen Verlaufes der Parameter der Lorentzanzpassung: a) Position des Maximums ζ_s , b) maximale Intensität I_{max} und c) Halbwertsbreite κ als Funktion der Temperatur. Die Messungen erfolgten entlang der $[\zeta\bar{\zeta}0]$ - (Position F) und der $[\zeta\zeta0]$ -Richtung (Position G) am (040)-Oberflächenbraggreflex bei einer Informationstiefe von 153 Å.

durch Kreuze, die entlang $[\zeta\bar{\zeta}0]$ (Position F) durch offene Kreise dargestellt. Die Positionen des Maximums ζ_s entlang der beiden Richtungen stimmen im Rahmen der Meßfehler im untersuchten Temperaturbereich gut überein (siehe Abb. 5.23 a)). Ihr Wert von $\zeta_s = (0.336 \pm 0.005)$ r.G.E. liegt im Bereich der mit Neutronen bestimmten Position der weichen Mode im Volumen von $\zeta_s = (0.33 \pm 0.1)$ r.G.E. Die maximale Intensität an beiden Positionen in Abbildung 5.23 b) zeigt in Abhängigkeit von der Temperatur einen identischen Verlauf. Sie steigt im dargestellten Temperaturbereich um nahezu zweieinhalb Größenordnungen an. Allerdings beträgt der Wert des Maximums an der Position G nur 80-90 % des Maximalwertes an der Position F. Die Maximalwerte ergeben sich aus der Höhe der Lorentzkurve über dem Untergrund. Beim quantitativen Vergleich muß aber wie bereits diskutiert (s.o.), die Streuvektorabhängigkeit des Strukturterms berücksichtigt werden. Eine grobe Abschätzung liefert unter Vernachlässigung der Streuvektorabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors ein Verhältnis der Strukturterme zwischen der Position G und F von 80 %. Die tendenziell niedrigere Intensität an der Position G kann daher auf die Variation des Strukturterms mit dem Streuvektor zurückgeführt werden. Die Halbwertsbreiten an den beiden Positionen stimmen im untersuchten Temperaturbereich in den angegebenen Fehlergrenzen wiederum sehr gut überein (siehe Abb. 5.23 c)). Sie reduzieren sich beim Kühlen um anderthalb Größenordnungen, liegen aber bei 216.1 K mit $\kappa \approx (0.0050 \pm 0.0003)$ r.G.E. noch deutlich über der Auflösung des Experimentes entlang der beiden Richtungen. Die Auflösung wurde aus der Halbwertsbreite der Messungen entlang $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ durch den (040)-Oberflächenbraggreflex bestimmt und beträgt in beiden Fällen 0.002 r.G.E. Die gute Übereinstimmung des temperaturabhängigen Verhaltens der drei Parameter, die den Intensitätsverlauf entlang der beiden äquivalenten Richtungen quantitativ beschreiben, ist ein

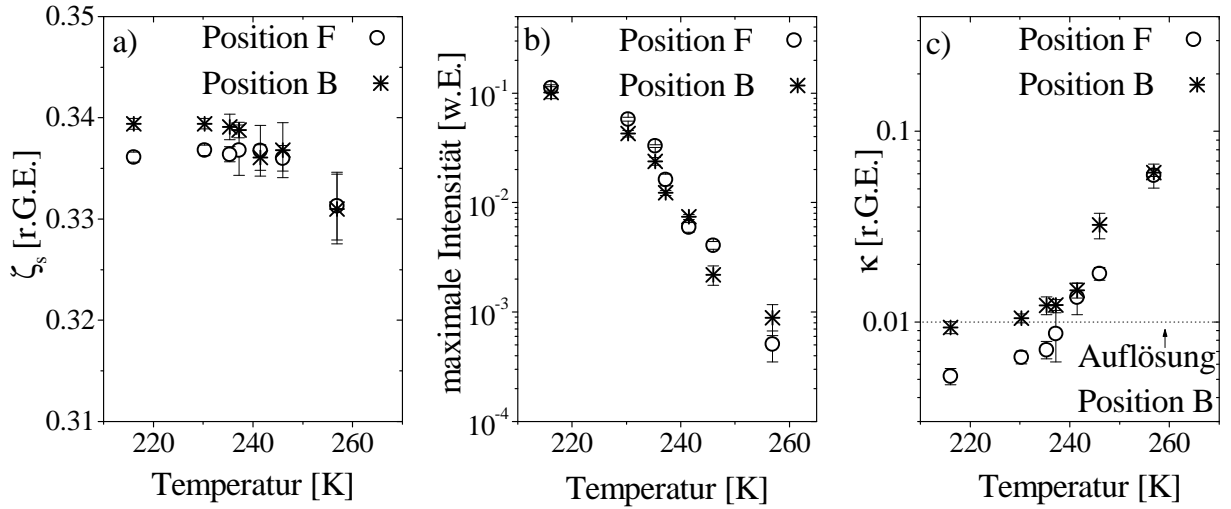


Abb. 5.24: Darstellung des temperaturabhängigen Verlaufes der Parameter der Lorentz-anpassung: a) Position des Maximums ζ_s , b) maximale Intensität I_{max} und c) Halbwertsbreite κ als Funktion der Temperatur. Die Messungen erfolgten entlang der $[\zeta\bar{\zeta}0]$ -Richtung in der Brillouinzone des (040)- (Position F) und des (220)-Oberflächenbraggreflexes (Position B) bei einer Informationstiefe von 153 \AA .

weiterer eindrucksvoller Beleg für den thermisch-diffusen Charakter des gemessenen Signals. Insbesondere die Positionen des Maximums bei $\zeta_s = (0.336 \pm 0.005) \text{ r.G.E.}$ und der Anstieg der Intensität mit der Temperatur sind typisch für thermisch-diffuse Streuung, die von einer weichen Mode induziert wird.

Die Überprüfung der Intensitätsverteilung in verschiedenen Brillouinzonen ermöglicht es, verzerrungsinduzierte Beiträge von Defekten zum Signal sowie Zwillingsbildungen auszuschließen. Die verzerrungsinduzierte Streuung ist im wesentlichen proportional zum Quadrat des Streuvektors. Die thermisch-diffuse Streuung dagegen wird durch den Polarisationsfaktor bestimmt. Dieser ist zwar im allgemeinen abhängig vom Streuvektor, für die in dieser Arbeit untersuchte rein transversale Mode sind aber die Polarisationsfaktoren entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen am (040)-Reflex und entlang der angularen $[1\bar{1}0]$ -Richtung am (220)-Reflex gleich und insbesondere unabhängig vom Streuvektor. Die Strukturparameter der beiden Reflexe sind unter Vernachlässigung der schwach streuvektorabhängigen Atomformfaktoren gleich [Web84]. Die Streuvektorabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors kann durch die Normierung auf die vom Braggreflex abfallende Flanke bei $\zeta \approx 0.2 \text{ r.G.E.}$ kompensiert werden. Falls das Signal thermisch-diffusen Ursprungs ist, sind identische Intensitätsverläufe entlang identischer Richtungen in verschiedenen Brillouinzonen zu erwarten.

Abbildung 5.24 zeigt die Anpassungsparameter entlang der $[\zeta\bar{\zeta}0]$ Richtung in der Brillouinzone des (040)- (Position F) und des (220)-Oberflächenbraggreflexes (Position B) im Temperaturbereich von 210 K bis 270 K. Die Positionen des Maximums ζ_s entlang der beiden Richtungen stimmen im Bereich der Fehler oberhalb von 240 K gut überein (siehe Abb. 5.24 a)). Unterhalb von 240 K liegt die Position des Maximums am (220)-Reflex bei größeren Werten. An beiden Positionen bleibt ζ_s jedoch unterhalb von 240 K unabhängig von der

Temperatur konstant. Die in Abbildung 5.24 b) dargestellte maximale Intensität der beiden Positionen zeigt den identischen temperaturabhängigen Anstieg über zweieinhalb Größenordnungen. Dabei sind die Maximalwerte über dem Untergrund an beiden Positionen identisch. Diese Beobachtung entspricht dem erwarteten Verhalten für thermisch-diffuse Streuung erster Ordnung. Die aus der Anpassung ermittelten Halbwertsbreiten in Abbildung 5.24 c) stimmen im wesentlichen oberhalb von 240 K überein. An der Position B reduzierte sich die Halbwertsbreite unterhalb von 240 K nicht weiter im Gegensatz zur Position F.

Die Abweichungen der Halbwertsbreite und der Position des Maximums an der Position B unterhalb von 240 K ist auf den überwiegend angularen Charakter der $[\zeta\bar{\zeta}0]$ -Richtung am (220)-Reflex zurückzuführen. Die Probe besteht aus mehreren über ein Grad verteilten Körnern mit einer Mosaizität von jeweils 0.1° (siehe Kap. 4.3.3). Die angulare Position des Reflexes und damit die des reziproken Gitters wurde durch das Korn mit der größten Intensität festgelegt. Aufgrund der Mosaikstruktur des Kristalls kann die angulare Position dieses Korns von der des Schwerpunktes der gesamten Verteilung abweichen. Dies führt dann zu einer Verschiebung des reziproken Gitters, die sich nur in der angularen Richtung bemerkbar macht. Die Auflösung des Experimentes wird ebenfalls entlang der überwiegend angularen $[\zeta\bar{\zeta}0]$ -Richtung durch die Mosaikbreite bestimmt. Sie ergibt sich aus der Halbwertsbreite der Messung entlang $[1\bar{1}0]$ durch den (220)-Oberflächenbraggreflex zu 0.01 r.G.E. Ihr Wert ist in Abbildung 5.24 c) durch eine gepunktete Linie dargestellt. Die Auflösung entlang der angularen Richtung begrenzt daher die Halbwertsbreite der Position B unterhalb von 240 K. Unter Berücksichtigung des Einflusses der Mosaizität stimmen die Intensitätsverläufe entlang der $[\zeta\bar{\zeta}0]$ -Richtung in den Brillouinonen des (040)- und (220)-Oberflächenbraggreflexes gut überein. Dies ist ein weiteres starkes Indiz für den thermisch-diffusen Charakter des Streusignals. Dabei entsprechen die beobachteten Verteilungen in den verschiedenen Brillouinonen bisher im wesentlichen denen einer rein transversal polarisierten Phononenmode.

Beiträge des Streusignals, die von Verzerrungsfeldern von Defekten induziert werden, können ausgeschlossen werden, da die Intensitätsmaxima in verschiedenen Brillouinonen nicht proportional zum Quadrat des Streuvektors sind. Hinweise auf Zwillingsbildung können ebenfalls nicht beobachtet werden, da die Intensitätsverteilung in den Brillouinonen des (040)-, (220)- und $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflexes konsistent mit der Verteilung der thermisch-diffusen Streuung einer überwiegend transversal polarisierten Mode sind.

Um zu überprüfen, ob nicht unmittelbar an der Oberfläche doch longitudinale Beiträge zu beobachten sind, wurde die Intensitätsverteilung als Funktion der Temperatur entlang der Richtungen untersucht, für die der Polarisationsfaktor für transversale Anteile verschwindet. Abbildung 5.19 zeigt, daß entlang der radialen Richtungen am (220)-Oberflächenbraggreflex bei einer Informationstiefe von 153 \AA keine Maxima bei $T = 237.2 \text{ K}$ zu beobachten sind. Um das Verhältnis des Beitrags eines Oberflächenphonons im Vergleich zum Signal der weichen Mode aus dem darunterliegenden Volumen zu maximieren, wird bei den temperaturabhängigen Messungen die Informationstiefe minimiert. Abbildung 5.25 zeigt die Intensitätsverteilungen entlang der zwei äquivalenten radialen Richtungen bei einer Informationstiefe von 35 \AA . Dargestellt sind die Messungen a) entlang $[\zeta\zeta 0]$ am (220) (Position C) und b) $[\bar{\zeta}\zeta 0]$ am $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflex (Position L). Entlang keiner der beiden Richtungen ist im Bereich zwischen 216.1 K und 300.7 K weder ein Maximum noch eine temperaturabhängige

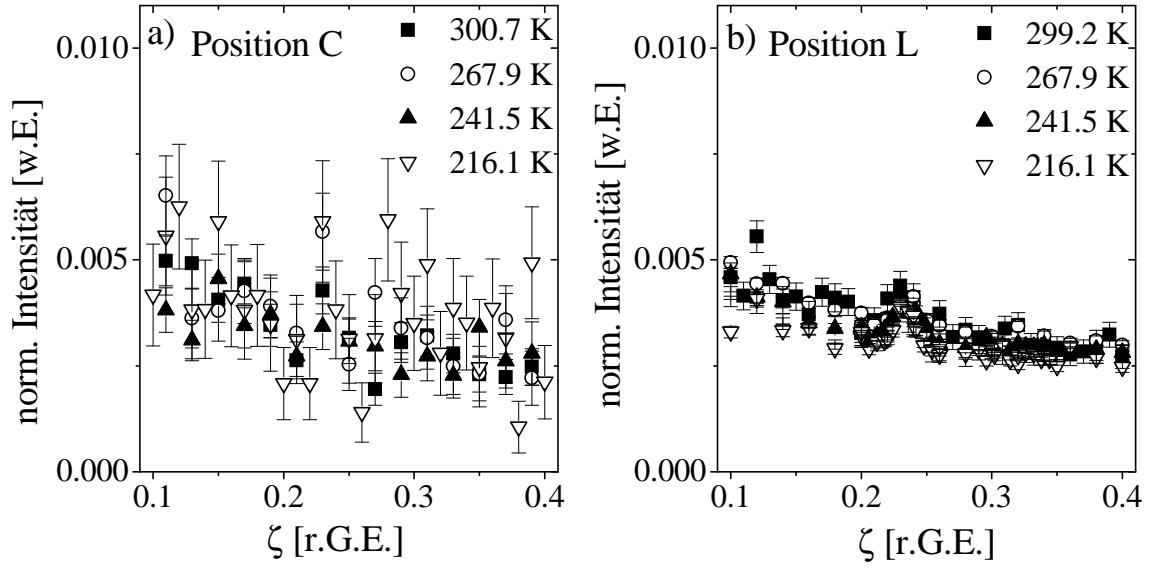


Abb. 5.25: Intensitätsverlauf für ausgewählte Temperaturen entlang zweier äquivalenter Richtungen: a) $[\zeta\zeta 0]$ am (220) -Oberflächenbraggreflex (Position C) und b) $[\bar{\zeta}\zeta 0]$ am $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflex (Position L). Die Messungen erfolgten bei einer Informationstiefe von 35 Å.

Intensitätszunahme zu beobachten.

Die Größenordnung der Abklinglänge der Amplitude eines Oberflächenphonons läßt sich durch seine Wellenlänge abschätzen und liegt im Fall der weichen Mode in Ni₂MnGa mit dem Wellenvektor $\vec{q} = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{3}\frac{1}{3}0)$ bei 7 Å [Lüt97]. Im Vergleich zum darunterliegenden Volumen, über das das Signal bis zur Informationstiefe von 35 Å gemittelt wird, sollte ein Oberflächenphonon mit einer solchen Abklinglänge von 7 Å noch signifikant zum Streusignal beitragen. Da jedoch kein temperaturabhängiges Maximum zu beobachten ist, konnte im Rahmen dieses Experimentes kein Hinweis auf einen longitudinalen Polarisationsanteil der Mode entlang $[\zeta\zeta 0]$ in Oberflächennähe gefunden werden. Das gemessene Phonon ist somit nur rein transversal polarisiert und sein Polarisationsvektor liegt in der (001)-Oberfläche. Eine solche Mode wird als horizontale Schermode bezeichnet [Kre91].

Abhängigkeit der thermisch-diffusen Streuung von der Probenvorgeschichte

Ein wesentlicher Aspekt bei der Untersuchung der weichen Mode in Oberflächennähe als dynamischem Vorläufereffekt der displaziven Umwandlung ist ihre Abhängigkeit von der Probenvorgeschichte. Die Probenvorgeschichte wird durch die Zahl und die Art der Umwandlungszyklen bestimmt. Um zu überprüfen, ob das Streusignal und damit das Umwandlungsverhalten von der Anzahl der bereits durchlaufenen Zyklen abhängt, wurde die Intensitätsverteilung in aufeinanderfolgenden Kühlzyklen bei verschiedenen Temperaturen und Informationstiefen gemessen. In Abbildung 5.26 sind exemplarisch die auf die Flanke bei $\zeta \approx 0.25$ r.G.E. normierten Intensitätsverläufe entlang $[\bar{\zeta}\zeta 0]$ am $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflex bei $T = 256.9$ K dargestellt. Verglichen wird der Verlauf im ersten Kühlzyklus nach der UHV-

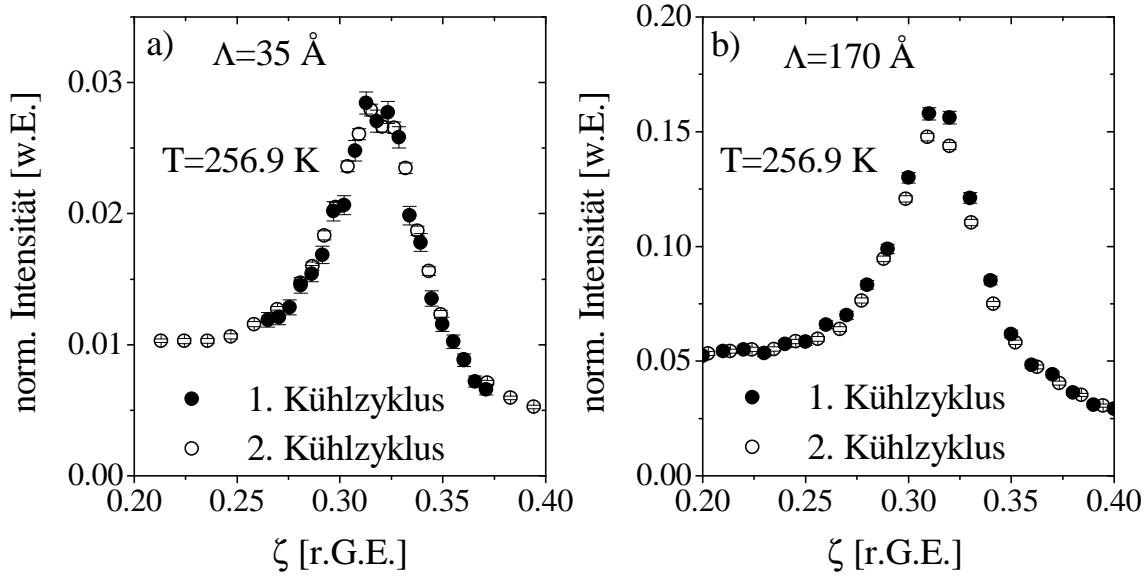


Abb. 5.26: Vergleich des Intensitätsverlaufes entlang $[\bar{\zeta}\bar{\zeta}0]$ am $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflex zwischen dem ersten Kühlzyklus nach der UHV-Präparation und dem zweiten Kühlzyklus für verschiedene Informationstiefen: a) $\Lambda = 35$ Å und b) $\Lambda = 170$ Å bei $T = 256.9$ K.

Oberflächenpräparation (siehe Kap. 4.3.1) und im darauffolgenden zweiten Kühlzyklus bei einer Informationstiefe von a) 35 Å und b) 170 Å. Die Meßkurven in den aufeinanderfolgenden Zyklen liegen für beide Informationstiefen übereinander. Der Vergleich der gemessenen Intensitätsverteilung am (040)-Reflex bei $T = 300$ K und am (220)-Reflex bei $T = 237.3$ K zeigt ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung der Kurvenverläufe in aufeinanderfolgenden Kühlzyklen. Die Messungen belegen, daß die Halbwertsbreite, die Position des Maximums und die maximale Intensität über dem Untergrund in aufeinanderfolgenden Kühlzyklen reproduzierbar sind. Das Signal der thermisch-diffusen Streuung ist somit unabhängig von der Anzahl der durchlaufenen Umwandlungen und damit von der Probenvorgeschichte

Tiefenabhängiges Verhalten der thermisch-diffusen Streuung

Nachdem der thermisch-diffuse Charakter des Meßsignals eindeutig belegt wurde, werden in diesem Abschnitt die ersten tiefenaufgelösten Messungen an einer freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche vorgestellt und diskutiert. Zu diesem Zweck wird die Intensitätsverteilung entlang der Richtungen des weichen Phonons bei $\vec{q}_s = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{3}\frac{1}{3}0)$ unter streifenden Ein- und Ausfallswinkeln gemessen. Entlang der $\langle\zeta\zeta 0\rangle$ -Richtungen wurde für jeden Meßpunkt ζ ein nach Ausfallswinkeln aufgelöstes Spektrum mit einem eindimensional ortsauflösenden Detektor aufgenommen. Bei der Umrechnung der nach Ausfallswinkeln aufgelösten Spektren in ein Tiefenprofil mit Hilfe von Gleichung 3.31 ist wegen der Probenkrümmung und der mit der Fokussierung einhergehenden Strahldivergenz zu beachten, daß die Informationstiefe mit einer stark winkelabhängigen Unschärfe verbunden ist. Der Intensitätsverlauf bei einer festen Informationstiefe wird bestimmt, indem bei festem Einfallswinkel über einen kleinen Bereich

Informationstiefe Λ [Å]	$\Delta\Lambda$ [Å]	α_i/α_c	α_f/α_c	$\Delta\alpha_f$ [Grad]	Meßplatz/-zeit
35	32-47	1	0.5	± 0.1	BW2 5/1998
40	36-58	2	0.5	± 0.1	W1 11/1998
210	199-220	1	1.5	± 0.1	BW2 5/1998
1090	796-1270	2	1.5	± 0.1	W1 11/1998

Tabelle 5.4: Übersicht über die Informationstiefen Λ , bei denen die Daten analysiert werden, und die zugehörigen Ein- und Ausfallswinkel $\alpha_{i,f}$ sowie die Breite des Ausfallswinkelintervalls $2|\Delta\alpha_f|$, über die integriert wird.

um den Ausfallswinkel integriert wird, der der gewünschten Informationstiefe entspricht. Da besonders für Ausfallswinkel unterhalb von $0.8\alpha_c$ und oberhalb von $1.2\alpha_c$ (siehe Abb. 5.16) die Informationstiefe nicht mehr stark mit dem Ausfallswinkel variiert, kann dem integrierten Bereich eine hinreichend gut definierte Informationstiefe zugeordnet werden, die sich aus dem Ein- und Ausfallswinkel ergibt. Diese Methode bietet den Vorteil, daß das über viele Kanäle des ortsauffösenden Detektors integrierte Signal eine deutlich verbesserte Statistik besitzt. In Tabelle 5.4 sind die Informationstiefen angegeben, bei denen die Meßdaten im folgenden analysiert werden. Die obere und untere Grenze des Fehlerintervalls sind separat angegeben, da sie winkelabhängig sind. Die Tabelle enthält weitere Angaben über den jeweiligen Ein- α_i und Ausfallswinkel α_f in Einheiten des kritischen Winkels, das Integrationsintervall $\Delta\alpha_f$ im Ausfallswinkel sowie die Meßzeit, in der die Daten aufgenommen wurden.

Ein wichtiger Punkt beim Vergleich der gemessenen Intensitäten bei verschiedenen Informationstiefen ist die korrekte Normierung der Daten. Nach Gleichung 3.29 wird die Streufunktion durch die Transmissionsfunktion der einfallenden und gestreuten Welle modifiziert. Zur Bestimmung der Streufunktion an der Oberfläche wird daher die gemessene Intensität durch die Werte der Transmissionsfunktion bei dem gewählten Ein- und Ausfallswinkel dividiert. Bei der Berechnung der Werte der Transmissionsfunktion wird die Probenkrümmung und mittlere quadratische Rauigkeit mitberücksichtigt. Beide Größen ändern sich zwischen 200 K und 300 K nicht in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Kap. 5.2.2). Daher werden die bei Raumtemperatur ermittelten Werte eingesetzt (siehe Kap. 4.3.3). Die so korrigierten Daten werden mit einer Lorentzkurve im Bereich der weichen Mode und den durch Gleichung 5.14 beschriebenen Streubeiträgen angepaßt. Der durch den Parameter p_3 berücksichtigte inkohärente Untergrund skaliert nach [Dos92] mit der Informationstiefe. Um die Verläufe der Streufunktion entlang der untersuchten Richtungen bei verschiedenen Informationstiefen vergleichen zu können, wird daher der inkohärente Untergrund p_3 subtrahiert, der sich aus der Anpassung ergibt.

Abbildung 5.27 zeigt den Verlauf der Streufunktion entlang $[\zeta\zeta 0]$ am (040)-Oberflächenbraggreflex bei einer Informationstiefe von 35 Å und 210 Å für ausgewählte Temperaturen. Die Daten bei einer Informationstiefe von $\Lambda = 35$ Å sind durch geschlossene und die bei $\Lambda = 210$ Å durch offene Kreise gekennzeichnet. Der Fehler der Meßwerte liegt im Bereich der

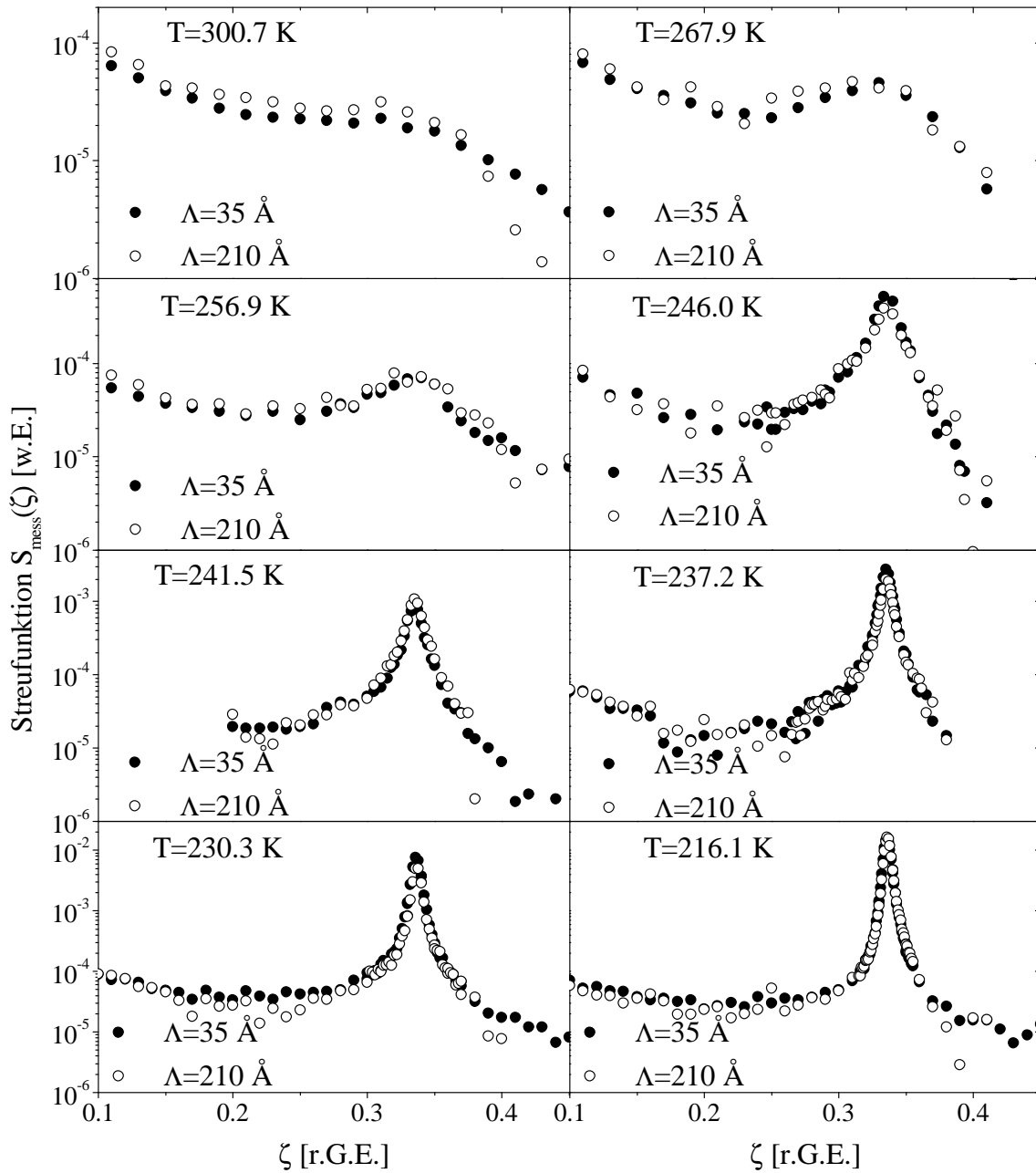


Abb. 5.27: Vergleich der gemessenen Verläufe der Streufunktion $S_{mess}(\zeta)$ entlang $[\zeta\zeta 0]$ am (040) -Oberflächenbraggreflex bei $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und bei $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ nach Subtraktion des inkohärenten Untergrundes. Dargestellt sind die Verteilungen für ausgewählte Temperaturen zwischen 216.1 K und 300.7 K .

Größe der Symbole. Die gemessene Streufunktion ergibt sich, indem die gemessene Intensitätsverteilung durch die Werte der Transmissionsfunktionen dividiert und der inkohärente Untergrund subtrahiert wird. Die im Temperaturbereich zwischen 216.1 K und 300 K dargestellten Verläufe für $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ stimmen im Rahmen der Fehler sehr gut

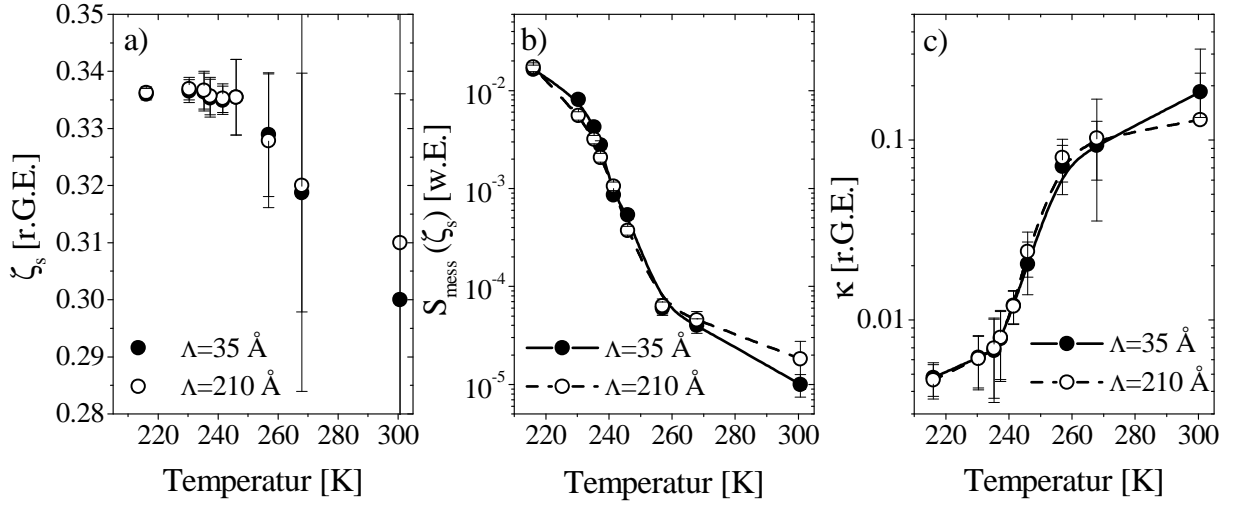


Abb. 5.28: Vergleich des temperaturabhängigen Verlaufes der Parameter der Lorentz Anpassung für die Informationstiefe $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 210 \text{ \AA}$: a) Position des Maximums ζ_s , b) maximaler Wert der Streufunktion $S_{\text{mess}}(\zeta_s)$ und c) Halbwertsbreite κ . Die Messungen erfolgten entlang $[\zeta\zeta 0]$ in der Brillouinzone des (040)-Oberflächenbraggreflexes.

überein. Es zeigt sich bei keiner der Temperaturen eine signifikante Diskrepanz zwischen dem Verlauf bei 35 \AA und dem bei 210 \AA . Bei 300 K ist zunächst nur eine schwache Überhöhung im Bereich von $\zeta \approx 0.33 \text{ r.G.E.}$ zu beobachten. Mit abnehmender Temperatur bildet sich ein immer ausgeprägteres Maximum aus und die Halbwertsbreite reduziert sich stark. Die Intensität im Maximum nimmt dabei um über zwei Größenordnungen zu. In Abbildung 5.28 sind die drei Parameter a) Position des Maximums ζ_s , b) maximaler Wert der Streufunktion $S_{\text{mess}}(\zeta_s)$ und c) Halbwertsbreite κ als Funktion der Temperatur dargestellt. Sie ergeben sich aus der Anpassung der Lorentzkurve an den Verlauf der Streufunktion. Die Positionen des Maximums der Streufunktion stimmen für die beiden Informationstiefen im Rahmen des Fehlers sehr gut überein. Ihr Wert liegt bei $\zeta_s = (0.336 \pm 0.005) \text{ r.G.E.}$ Besonders beeindruckend ist die Übereinstimmung des maximalen Wertes der Streufunktion für die beiden Informationstiefen über nahezu drei Größenordnungen im Temperaturbereich von 215 K bis 300 K (siehe Abb.5.28 b)). Die leichte Abweichung zwischen dem Maximalwert bei 300.7 K ist auf die Unsicherheit bei der Anpassung aufgrund der geringen Intensitätsüberhöhung zurückzuführen (siehe Abb. 5.27). Auch hier zeigt sich eine Unterteilung des Temperaturbereiches vergleichbar mit der im Volumen (siehe Kap. 5.1.1). Von 300 K bis 255 K nimmt die Intensität nur um eine Größenordnung zu. Unterhalb von 255 K wächst sie dann nochmals innerhalb von 30 K um zwei Größenordnungen. Der Verlauf der Halbwertsbreite mit der Temperatur (siehe Abb. 5.28 c)) ist ebenfalls für beide Informationstiefen identisch. Ausgehend von 300 K bleibt die Halbwertsbreite bis zu 255 K im wesentlichen konstant und reduziert sich bis zu 230 K um eine Größenordnung.

Der qualitative Vergleich des Verlaufes der Streufunktion und der quantitative Vergleich der Anpassungsparameter der Lorentzkurve entlang dieser Richtung als Funktion der Tempe-

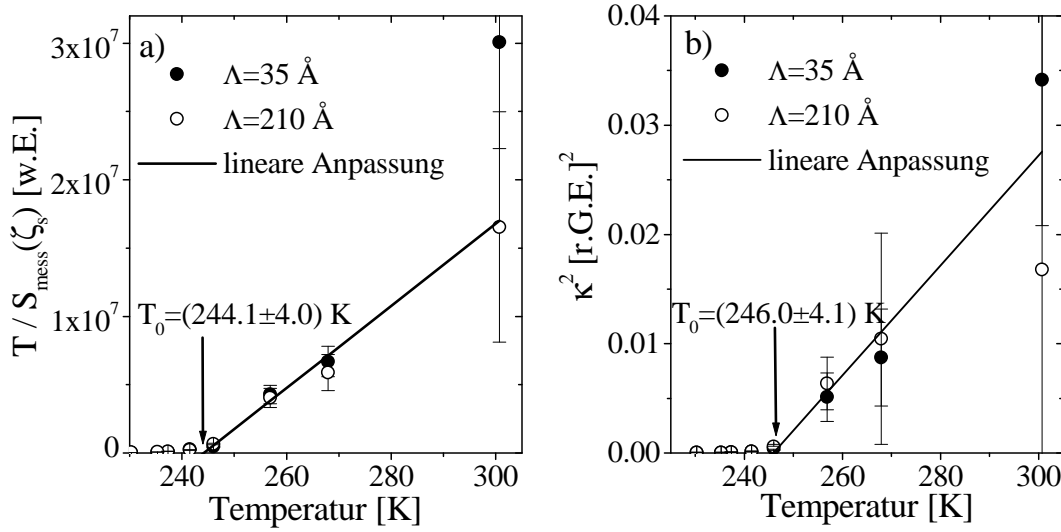


Abb. 5.29: Auftragung von a) $\frac{T}{S_{\text{mess}}(\zeta_s)}$ und b) dem Quadrat der Halbwertsbreite κ^2 gegen die Temperatur für die zwei Informationstiefen von 35 \AA und 210 \AA . Die Daten wurden aus den Messungen entlang der $[\zeta\zeta 0]$ -Richtung in der Brillouinzone des (040) -Oberflächenbraggreflexes gewonnen. Die lineare Anpassung zwischen 245 K und 300 K ist fehlergewichtet.

ratur zeigen für die zwei Informationstiefen von 35 \AA und 210 \AA identisches Verhalten. Im Signal der thermisch-diffusen Streuung an der Position der weichen Mode ist somit in den ersten 210 \AA der Oberfläche keine Variation zu beobachten.

Die wesentliche Frage ist nun, ob das Signal der thermisch-diffusen Streuung in Oberflächennähe auch durch die weiche Mode dominiert wird. In Analogie zum Volumen kann nach Gleichung 3.45 wegen der Proportionalität $S_{\text{mess}}(\zeta_s) \propto \frac{T}{\langle \omega(\zeta_s) \rangle_\Lambda^2}$ anhand der Auftragung von $\frac{T}{S_{\text{mess}}(\zeta_s)}$ gegen die Temperatur T überprüft werden, ob das Soft-Mode-Gesetz $\omega_s^2 \propto (T - T_0)$ erfüllt ist. Entsprechend den Überlegungen im Volumen (siehe Kap. 5.1.1), kann dieser Zusammenhang auch aus der Auftragung der Quadrate der Halbwertsbreite als Funktion der Temperatur abgelesen werden. Abbildung 5.29 zeigt die Auftragung von a) $\frac{T}{S_{\text{mess}}(\zeta_s)}$ und b) κ^2 gegen die Temperatur für die Informationstiefe von 35 \AA und von 210 \AA . In beiden Graphen liegen die Punkte zwischen 245 K und 300 K im Bereich der angegebenen Fehler auf einer Geraden. Diese lineare Abhängigkeit in beiden Graphen deutet darauf hin, daß die gemessene Streufunktion in diesem Temperaturbereich durch die weiche Mode bei $\zeta_s = (0.33 \pm 0.01) \text{ r.G.E.}$ dominiert wird. Dabei zeigt sich im temperaturabhängigen Verhalten der weichen Mode zwischen $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ kein Unterschied, wie nach der qualitativen und quantitativen Übereinstimmung der Kurvenverläufe zu erwarten. Die Übergangstemperatur T_0 , bei der die Mode bei $\zeta_s = (0.33 \pm 0.01) \text{ r.G.E.}$ vollständig weich und der Kristall dynamisch instabil würde, falls nicht vorher eine thermische Instabilität auftritt, ergibt sich analog zum Volumen aus dem Schnittpunkt der extrapolierten Geraden durch die Datenpunkte mit der Temperaturachse. Beide Auftragnungen wurden zwischen 245 K und 300 K durch eine Gerade angepaßt. Da die Streufunktion im Informationstiefenbereich von

35 Å bis 210 Å nicht variiert, wird jeweils nur eine Übergangstemperatur für Informationstiefen bis zu 210 Å angegeben. Aus der linearen Anpassung an die Daten in Abbildung 5.29 a) ergibt sich $T_0 = (244.1 \pm 4.0)$ K. Die lineare Anpassung an die Auftragung der Quadrate der Halbwertsbreite liefert eine Übergangstemperatur von $T_0 = (246.1 \pm 4.1)$ K. Im Rahmen der Fehler stimmen die ermittelten Übergangstemperaturen sehr gut überein.

Um zu überprüfen, ob auch bei einer größeren Informationstiefe eine Variation des temperaturabhängigen Verhaltens der Streufunktion zu beobachten ist, werden die Intensitätsverteilungen, die bei einer späteren Meßzeit am Meßplatz W1 aufgenommen wurden, bei den Informationstiefen von $\Lambda = 40$ Å und $\Lambda = 1090$ Å analysiert und verglichen. Die gemessenen Verläufe der Streufunktion entlang der $[\bar{\zeta}\bar{\zeta}0]$ -Richtung am $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflex sind in Abbildung 5.30 im Bereich von $\zeta = 0.1 - 0.5$ r.G.E. für ausgewählte Temperaturen dargestellt. Die Intensitätsverteilungen wurden während des zweiten Kühlzyklus gemessen. Die Streufunktionen für die jeweilige Informationstiefe ergeben sich aus den gemessenen Intensitätsverläufen nach Division durch die entsprechenden Werte der Transmissionsfunktionen für die Ein- und Ausfallwinkel und nach Subtraktion des inkohärenten Untergrundes, der aus der Anpassung bestimmt wird. Die Datenpunkte bei der Informationstiefe von 40 Å sind durch geschlossene, die bei 1090 Å durch offene Kreise dargestellt. Die Symbolgröße entspricht dem Fehler der Meßpunkte. Bei 299.2 K zeigen beide Kurven einen nahezu gleichen Verlauf, wobei die Streufunktion für $\Lambda = 1090$ Å oberhalb der für $\Lambda = 40$ Å verläuft. Bereits bei 280.3 K ist bei $\Lambda = 40$ Å eine deutliche Überhöhung zu beobachten. Der Verlauf bei der größeren Informationstiefe liegt jedoch nach wie vor über dem bei $\Lambda = 40$ Å. Das Maximum bei 267.9 K besitzt in Oberflächennähe eine deutlich geringere Halbwertsbreite und ist deutlich ausgeprägter als das Maximum bei der Informationstiefe von 1090 Å. Bei 261.4 K nimmt die Intensität der Streufunktion bei $\Lambda = 40$ Å deutlich zu. Der Untergrund der beiden Verläufe stimmt erstmals im Rahmen der Fehler überein. Zwischen 256.9 K und 246.0 K steigt die Intensität in Oberflächennähe weiterhin stärker an als bei der Informationstiefe von 1090 Å. Unterhalb von 246 K nimmt auch der Maximalwert der Streufunktion bei $\Lambda = 1090$ Å stark zu. Er erreicht aber nicht mehr den Wert bei $\Lambda = 40$ Å.

Abbildung 5.31 zeigt den temperaturabhängigen Vergleich der drei Anpassungsparameter der Lorentzkurve für den Verlauf der Streufunktion entlang der $[\bar{\zeta}\bar{\zeta}0]$ -Richtung am $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflex bei $\Lambda = 40$ Å und $\Lambda = 1090$ Å. Die Positionen des Maximums der Verteilung stimmen für beide Informationstiefen im Rahmen der Fehler sehr gut überein (siehe Abb. 5.31 a)). Allerdings liegt der Wert mit $\zeta_s = (0.312 \pm 0.01)$ r.G.E. leicht unterhalb des Wertes der Neutronenmessungen von $\zeta_s = (0.33 \pm 0.01)$ r.G.E. Im Rahmen der Meßfehler stimmen die Werte jedoch überein. Der große Fehler der Röntgenmessungen ist auf die mosaizitätsbedingte Ungenauigkeit zurückzuführen, mit der die angulare Koordinate des Reflexes und damit das reziproke Gitter festgelegt wird (s.o.). Dieser Fehler wirkt sich hauptsächlich entlang der angularen $[\bar{\zeta}\bar{\zeta}0]$ -Richtung aus. Die Maxima der Streufunktionen entlang der Richtung zeigen dagegen ein deutlich unterschiedliches Verhalten (siehe Abb. 5.31 b)). Bei 300 K sind die Maximalwerte identisch. Zwischen 280 K und 255 K liegt der Wert bei $\Lambda = 40$ Å leicht über dem bei $\Lambda = 1090$ Å. Ab 255 K steigt dann der Maximalwert in Oberflächennähe deutlich stärker mit abnehmender Temperatur an als bei der Informationstiefe von 1090 Å. Erst bei 240 K nimmt auch das Maximum der Streufunktion bei $\Lambda = 1090$ Å signifikant

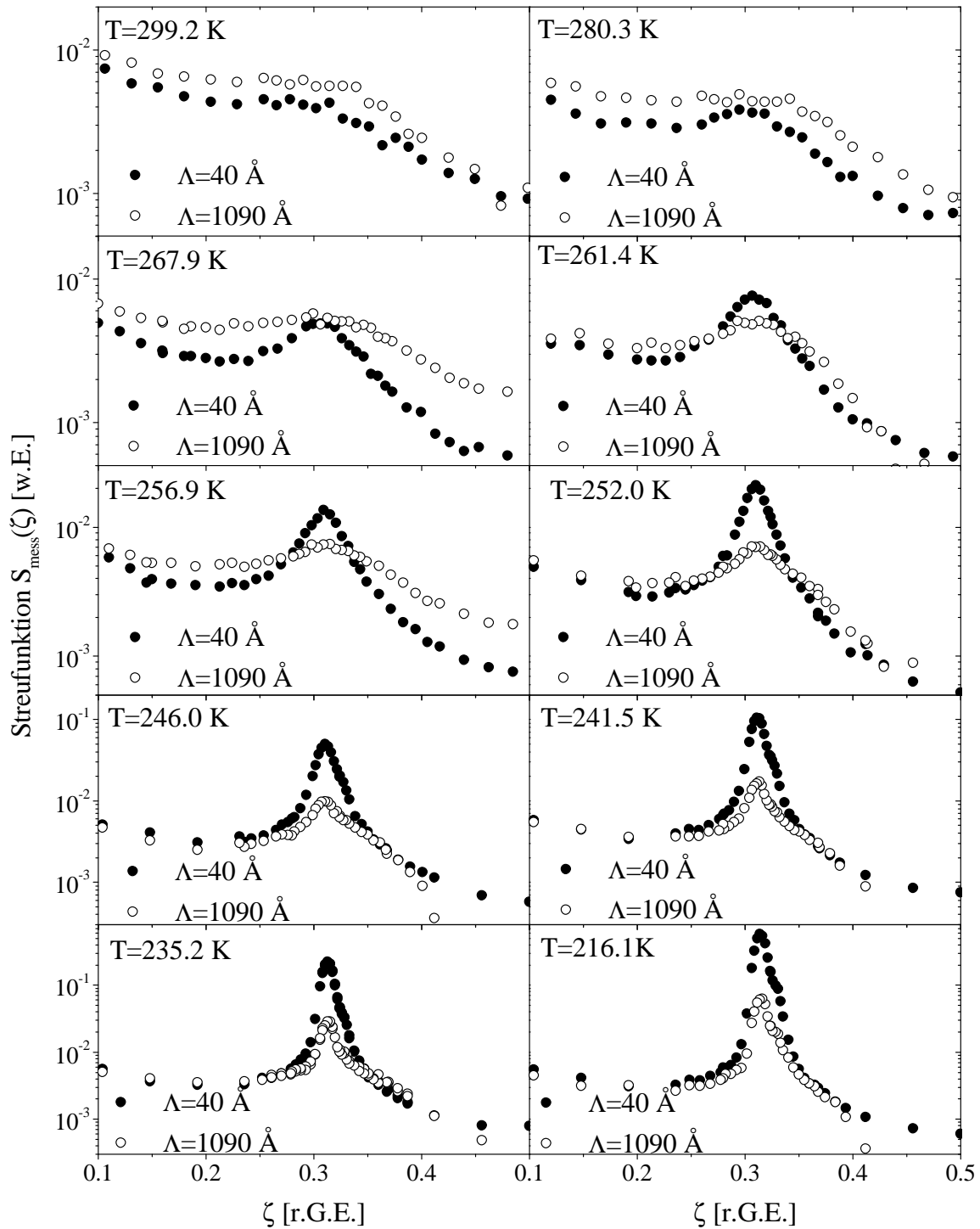


Abb. 5.30: Vergleich der gemessenen Verläufe der Streufunktion $S_{\text{mess}}(\zeta)$ entlang $[\bar{\zeta}\bar{\zeta}0]$ am $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflex bei $\Lambda = 40$ Å und bei $\Lambda = 1090$ Å nach Subtraktion des inkohärenten Untergrundes. Dargestellt sind die Verteilungen für ausgewählte Temperaturen zwischen 216.1 K und 300.7 K.

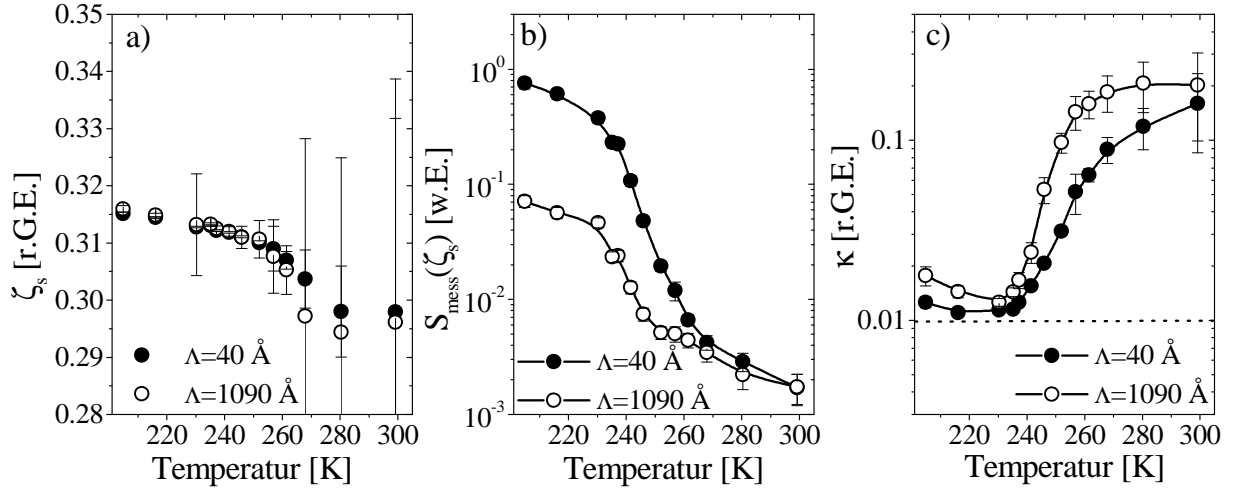


Abb. 5.31: Vergleich des temperaturabhängigen Verlaufes der Parameter der Lorentzanzpassung für die Informationstiefe $\Lambda = 40 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$: a) Position des Maximums ζ_s , b) maximaler Wert der Streufunktion $S_{\text{mess}}(\zeta_s)$ und c) Halbwertsbreite κ . Die Messungen erfolgten entlang $[\bar{\zeta}\bar{\zeta}0]$ in der Brillouinzone des $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflexes.

zu. Die Zunahme mit der Temperatur ist dabei für beide Informationstiefen nahezu gleich. Unterhalb von 230 K variiert dann der Maximalwert nur noch schwach mit der Temperatur. Der Wert bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ liegt um eine Größenordnung unter dem bei $\Lambda = 40 \text{ \AA}$. Auch die Halbwertsbreiten zeigen unterschiedliches Verhalten für die beiden Informationstiefen (siehe Abb. 5.31 c)). Bei 300 K stimmen sie noch im Rahmen des Fehlers überein. Unterhalb von 280 K ist die Halbwertsbreite des Verlaufes der Streufunktion für $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ größer als ihr Wert für $\Lambda = 40 \text{ \AA}$. Die Halbwertsbreite der Verteilung in Oberflächennähe nimmt bereits ab 270 K deutlich ab. Eine vergleichbar starke Abnahme bei der Informationstiefe von 1090 \AA setzt erst ab 255 K ein. Bei 235 K liegen die Halbwertsbreiten für beide Informationstiefen im Bereich der Auflösung des Experimentes von 0.01 r.G.E. entlang der $[\bar{\zeta}\bar{\zeta}0]$ -Richtung am $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflexes. Die Auflösung wurde aus der Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung des $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflexes entlang dieser Richtung bestimmt. Sie ist in Abbildung 5.31 c) durch eine gestrichelte Linie dargestellt.

Die quantitative Analyse zeigt, daß die Positionen des Maximums der Streufunktion für beide Informationstiefen gut übereinstimmen. Die Maximalwerte und die Halbwertsbreiten bei $\Lambda = 40 \text{ \AA}$ und bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ zeigen jedoch besonders zwischen 240 K und 280 K einen deutlich unterschiedlichen Verlauf mit der Temperatur.

Um zu überprüfen, ob die Streufunktion insbesondere auch bei einer Informationstiefe von 1090 \AA im Bereich von 250 K bis 300 K dem Soft-Mode-Gesetz gehorcht, ist in Abbildung 5.32 $\frac{T}{S_{\text{mess}}(\zeta_s)}$ gegen T für die beiden Informationstiefen aufgetragen. Die Daten für $\Lambda = 40 \text{ \AA}$ liegen zwischen 250 K und 300 K im Rahmen der Fehler gut auf einer Geraden. Dies gilt auch für die Werte bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$. Damit ist auch in großem Abstand von der Oberfläche das gemessene Signal konsistent mit der thermisch-diffusen Streuung der weichen Mode. Die Gerade bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ liegt dabei im interessanten Temperaturbereich deutlich oberhalb der

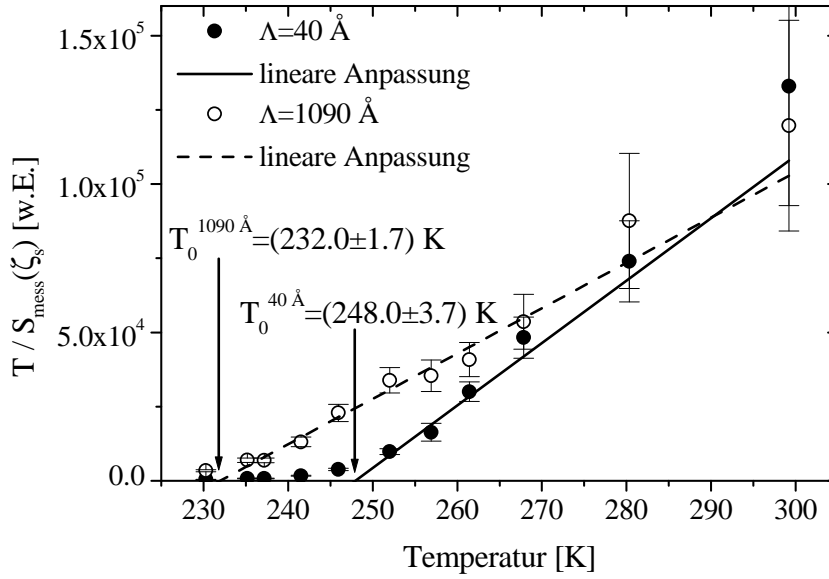


Abb. 5.32: Vergleich der Auftragung von $\frac{T}{S_{\text{mess}}(\zeta_s)}$ gegen T für die Informationstiefen $\Lambda = 40 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$. Die Werte der Streufunktion wurden aus der gemessenen Intensitätsverteilung entlang der $[\bar{\zeta}\bar{\zeta}0]$ -Richtung in der Brillouinzone des $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflexes bestimmt.

bei $\Lambda = 40 \text{ \AA}$. Die größeren Werte der Auftragung deuten dabei auf eine höhere Frequenz der weichen Mode bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ im Vergleich zu $\Lambda = 40 \text{ \AA}$ hin. Die niedrigere Frequenz in Oberflächennähe ist ein starkes Indiz dafür, daß die Mode an der Oberfläche bei gleicher Temperatur bereits weicher ist. Dieser Unterschied führt bei der linearen Extrapolation der Geraden durch die Datenpunkte daher auch zu unterschiedlichen Übergangstemperaturen. Bei einer Informationstiefe von $\Lambda = 40 \text{ \AA}$ beträgt $T_0 = (248.0 \pm 3.7) \text{ K}$. Der Wert bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ ist mit $T_0 = (232.0 \pm 1.7) \text{ K}$ deutlich kleiner.

Zur Überprüfung dieses signifikanten Unterschiedes zwischen den Übergangstemperaturen bei den beiden Informationstiefen sind in Abbildung 5.33 die Quadrate der Halbwertsbreite κ^2 gegen die Temperatur aufgetragen. Auch hier liegen die Datenpunkte für beide Informationstiefen jeweils auf einer Geraden. Die Gerade bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ verläuft dabei im Temperaturbereich von 250 K bis 300 K oberhalb der bei $\Lambda = 40 \text{ \AA}$. Die Auftragung der Quadrate der Halbwertsbreite gegen die Temperatur belegt ebenfalls, daß bei $\Lambda = 40 \text{ \AA}$ die Frequenz niedriger ist als bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$. Die aus der Extrapolation der linearen Anpassung bestimmte Übergangstemperatur ist mit $T_0 = (252.2 \pm 2.4) \text{ K}$ bei $\Lambda = 40 \text{ \AA}$ auch hier deutlich höher als bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ ($T_0 = (243.4 \pm 1.9) \text{ K}$).

Bereits der qualitative Vergleich der Streufunktion bei $\Lambda = 35, 40, 210$ und 1090 \AA zeigt für $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ bis $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ ein anderes temperaturabhängiges Verhalten der Intensitätsverteilung als bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$. Die Positionen des Maximums der thermisch-diffusen Streuung stimmen im Rahmen der Fehler für alle Informationstiefen gut mit der in Neutronenexperimenten ermittelten Position der weichen Mode von $\zeta_s = (0.33 \pm 0.01) \text{ r.G.E.}$ überein. Die Auftragnungen von $\frac{T}{S_{\text{mess}}(\zeta_s)}$ sowie den Quadraten der Halbwertsbreite κ^2 gegen die Tempera-

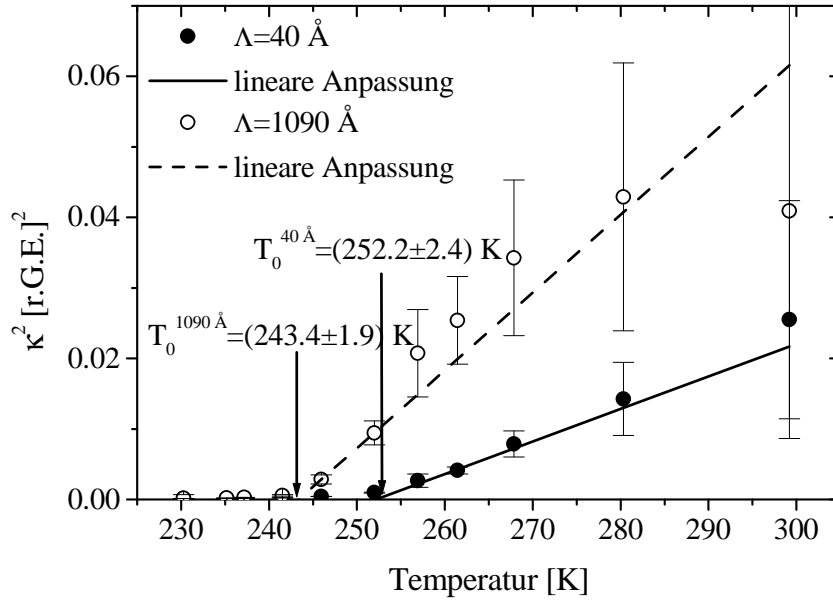


Abb. 5.33: Vergleich der Auftragung des Quadrates der Halbwertsbreite κ^2 gegen die Temperatur für die Informationstiefen $\Lambda = 40$ Å und $\Lambda = 1090$ Å. Die Halbwertsbreite der Streufunktion wurden aus der gemessenen Intensitätsverteilung entlang der $[\bar{\zeta}\bar{\zeta}0]$ -Richtung in der Brillouinzone des $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflexes bestimmt.

tur liegen zwischen 240 K und 300 K für alle untersuchten Informationstiefen einen linearen Verlauf. Dies belegt eindrucksvoll, daß das Signal konsistent mit der thermisch-diffusen Streuung einer weichen Mode ist. Die Übergangstemperaturen, die sich aus den Auftragungsarten für die verschiedenen Informationstiefen ergeben, sind in Tabelle 5.5 nochmals zusammengestellt. Für die Informationstiefen von 35 Å und 210 Å wird nur eine Übergangstemperatur angegeben, da der temperaturabhängige Verlauf der Anpassungsparameter für beide Informationstiefen identisch ist. Im Rahmen der Fehler stimmen die Übergangstemperaturen bei $\Lambda = 35, 40$ und 210 Å gut überein. Da die Messungen bei $\Lambda = 35$ Å während einer anderen Meßzeit als die bei $\Lambda = 40$ Å erfolgten, zeigt die Übereinstimmung der beiden Übergangstemperaturen, daß das Umwandlungsverhalten der Probe ebenso wie der Oberflächenzustand

Informationstiefe Λ [Å]	T_0 [K] aus $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ gegen T	T_0 [K] aus κ^2 gegen T
35	244.1 ± 4.0	246.0 ± 4.1
40	248.0 ± 3.7	252.2 ± 2.4
210	244.1 ± 4.0	246.0 ± 4.1
1090	232.0 ± 1.7	243.4 ± 1.9

Tabelle 5.5: Die aus den beiden Auftragungsarten ermittelten Übergangstemperaturen T_0 für die untersuchten Informationstiefen.

(siehe Kap. 4.3.3) vor jeder Meßzeit identisch und damit unabhängig von der UHV-Präparation ist. Erst bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ ist die Übergangstemperatur, die aus der Auftragung von $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ gegen T ermittelt wurde, deutlich niedriger als bei den kleineren Informationstiefen. Im Gegensatz dazu liegt die Übergangstemperatur, die aus der Auftragung der Quadrate der Halbwertsbreite gegen die Temperatur gewonnen wurde bei $\Lambda = 1090 \text{ K}$ im Bereich des Wertes für $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ bzw. $\Lambda = 210 \text{ \AA}$. Der Unterschied der entsprechenden Übergangstemperaturen bei $\Lambda = 40 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ fällt mit 10 K dennoch sehr deutlich aus. Die tendenziell höhere Übergangstemperatur der Auftragung der Quadrate der Halbwertsbreite im Vergleich zur Auftragung von $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ könnte darauf zurückzuführen sein, daß die parabolische Näherung des Verlaufes der Dispersionskurve an der Position der weichen Mode bei größeren Informationstiefen nicht mehr gut erfüllt ist.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß das gemessene Signal für alle Informationstiefen konsistent mit der thermisch-diffusen Streuung einer weichen Mode ist. Der Frequenzverlauf zeigt zwischen $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ im Rahmen der Fehler keine Variation. Bei einer Informationstiefe von $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ ist die Frequenz bei einer festen Temperatur größer als für kleinere Informationstiefen. Die Übergangstemperatur T_0 ist mindestens bis zu einer Informationstiefe von $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ höher als bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$. Gleichzeitig setzt auch der starke Anstieg der gemessenen Intensität für Informationstiefen bis zu $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ bereits bei 255 K ein. Im Gegensatz dazu steigt die maximale Intensität bei $\Lambda = 1090 \text{ K}$ erst bei 240 K stark an. Zur Diskussion dieser Beiträge im Temperaturbereich unterhalb und unmittelbar oberhalb der Übergangstemperaturen T_0 sei hier auf das Kapitel 6 verwiesen.

5.2.2 Debye-Waller-Faktor

Nachdem die thermisch-diffuse Streuung einer weichen Mode an einer freien Oberfläche ein signifikantes Streusignal liefert, soll im folgenden erstmals der Einfluß einer weichen Mode auf das kollektive Schwingungsverhalten an einer freien Ni_2MnGa -Oberfläche untersucht werden. Das kollektive Schwingungsverhalten spiegelt sich analog zum Volumen im thermischen Debye-Waller-Faktor wider. Bei der Beugung unter streifenden Winkeln wird der mittlere thermische Debye-Waller-Faktor eines Atoms bei der Informationstiefe Λ durch den Effektivwert in der Schicht mit der Dicke Λ beschrieben (siehe Kap. 3.2.2). Damit läßt sich die Änderung des kollektiven Schwingungsverhaltens in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche charakterisieren. Nach Gleichung 3.40 sind nur die Auslenkungskomponenten parallel zur Oberfläche zugänglich, da der Streuvektor \vec{Q} bei der Beugung unter streifenden Winkeln in der Oberfläche liegt. Analog zu den Messungen des Debye-Waller-Faktors im Volumen können die Debye-Waller-Faktoren $\langle W_\gamma \rangle_\Lambda$ der einzelnen Atompositionen durch einen mittleren Debye-Waller-Faktor der Verbindung $\langle W \rangle_\Lambda$ ersetzt werden. Dieser beschreibt das kollektive Schwingungsverhalten der Verbindung (siehe Kap. 5.1.2). Die integrierte Intensität eines Braggreflexes ist dann direkt proportional zu $\exp(-2\langle W \rangle_\Lambda)$.

Zur Analyse des tiefenabhängigen Verhaltens des thermischen Debye-Waller-Faktors wurde die integrierte Intensität am (040)- und am ($\bar{2}20$)-Oberflächenbraggreflex in Ni_2MnGa als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Informationstiefen bestimmt. Aus Zeitgründen

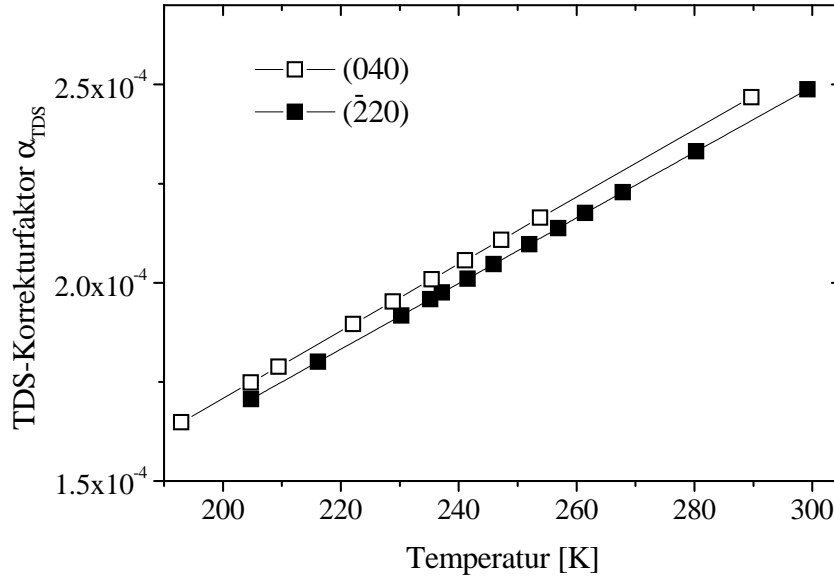


Abb. 5.34: TDS-Korrekturfaktor für die integrierte Intensität am (040)- und ($\bar{2}20$)-Oberflächenbraggreflex als Funktion der Temperatur zwischen 200 K und 300 K. Der geringe Unterschied im Korrekturfaktor ist durch die unterschiedlichen Blendenöffnungen des Detektors bei den verschiedenen Meßzeiten bedingt.

mußten die Daten während verschiedener Meßzeiten an unterschiedlichen Meßplätzen aufgenommen werden, so daß die absoluten Intensitäten der beiden Reflexe nicht vergleichbar sind. Die entlang der angularen Richtung integrierten Intensitäten wurden auf die Monitorzählrate normiert. Anschließend wurde die Intensität mit den geometrischen Korrekturfaktoren multipliziert, die sich bei Messungen unter streifenden Winkeln an einem sogenannten z-Diffraktometer ergeben [Vli97]. Die korrigierte integrierte Intensität I'_{int} ergibt sich aus der gemessenen I_{mess} wie folgt:

$$I'_{int} = I_{mess} P_{GID}^{-1} L_{GID}^{-1} C_{area}^{-1}. \quad (5.15)$$

P_{GID} ist der Polarisationsfaktor unter streifenden Winkeln. Bei Verwendung einer vertikalen Streugeometrie an den Meßplätzen W1 und BW2 (siehe Kap. 4.2.1) kann der Polarisationsfaktor unter streifenden Winkeln vernachlässigt werden [Dos92]. Der Lorentzfaktor für ein z-Diffraktometer hat unter streifenden Winkeln die Form $L = \frac{1}{\sin 2\theta \cos \alpha_i}$. Die Abhängigkeit des integrierten Signals von der ausgeleuchteten Fläche wird durch den Faktor $C_{area} = \frac{1}{\sin 2\theta}$ berücksichtigt. Zusätzlich zu den geometrischen Korrekturen muß auch unter streifenden Winkeln der Beitrag der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung berücksichtigt werden, der unter dem Braggreflex ein Maximum besitzt. Analog zum Vorgehen im Volumen wird der Korrekturfaktor α_{TDS} in Abhängigkeit von den Blendenöffnungen und dem überstrichenen Winkelbereich in angularer Richtung berechnet (siehe Kap. 5.1.2). Streng genommen müßten bei der Berechnung von α_{TDS} die elastischen Konstanten des Volumens durch die Werte an der Oberfläche ersetzt werden, da diese signifikant von den Volumenwerten abweichen können. Die Werte an der Oberfläche sind jedoch nicht bekannt. Da der Korrekturfak-

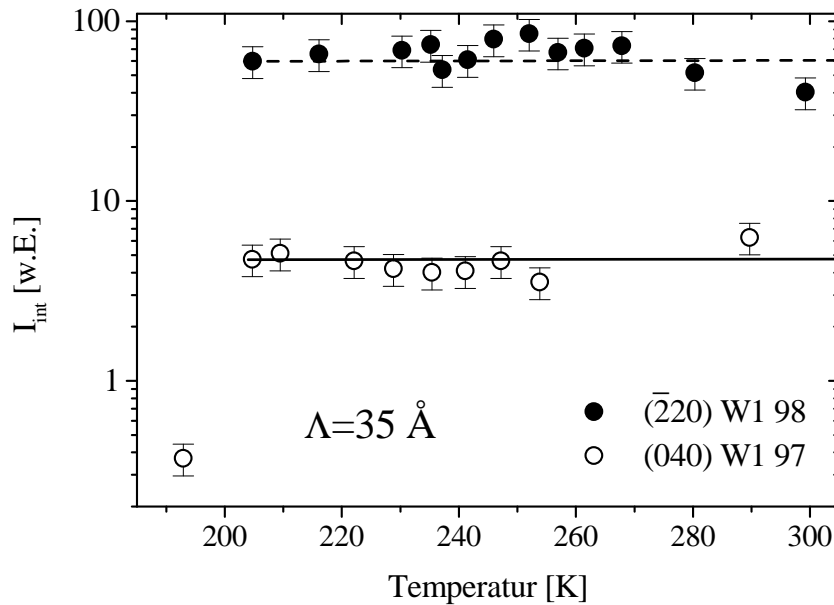


Abb. 5.35: Integrierte Intensitäten am (040)- und ($\bar{2}20$)-Oberflächenbraggreflex als Funktion der Temperatur zwischen 200 K und 300 K. Die Informationstiefe bei diesen Messungen beträgt 35 Å. Die waagerechten Linien dienen als Orientierungshilfe.

tor selbst im Volumen nur im Bereich eines Prozents liegt, kann der Unterschied zwischen Volumen- und Oberflächenwerten in diesem Fall vernachlässigt werden. Abbildung 5.34 zeigt die berechneten Werte für den (040)- und den ($\bar{2}20$)-Oberflächenbraggreflex als Funktion der Temperatur zwischen 200 K und 300 K. Die korrigierte integrierte Intensität I_{int} ergibt sich mit der Korrektur der thermisch-diffusen Streuung erster Ordnung zu

$$I_{int} = \frac{I'_{int}}{1 + \alpha_{TDS}}. \quad (5.16)$$

In Abbildung 5.35 sind die integrierten Intensitäten des (040)- und ($\bar{2}20$)-Oberflächenbraggreflexes als Funktion der Temperatur zwischen 180 K und 300 K dargestellt. Die Messungen erfolgten bei einem Einfallswinkel von $\alpha_i = 0.5\alpha_c$ und die Intensität wurde über alle Ausfallswinkel integriert. Die effektive Informationstiefe ergibt sich nach Gleichung 5.13 zu $\Lambda = 35$ Å. Im Rahmen der angegebenen Fehler variieren die integrierten Intensitäten nicht mit der Temperatur. Die Fehlerbalken sind im wesentlichen auf zwei Faktoren zurückzuführen. Zum einen ändert sich die gemessene Intensität unter streifenden Winkeln, wenn kleine Abweichungen des Einfallswinkels vom nominell eingestellten Wert auftreten, da sich dadurch die Werte der Transmissionsfunktionen ändern. Zum anderen kann durch eine leichte Verschiebungen der Probenposition ein anderer Bereich des Primärstrahls die Oberfläche treffen. Die damit verbundene Schwankung der Intensität zwischen 10 % bis 20 % und wird vom Monitor signal nicht detektiert.

Um das tiefenabhängige Verhalten des thermischen Debye-Waller-Faktors zu analysieren, wurde zusätzlich die integrierte Intensität an den beiden Oberflächenbraggreflexen bei einem

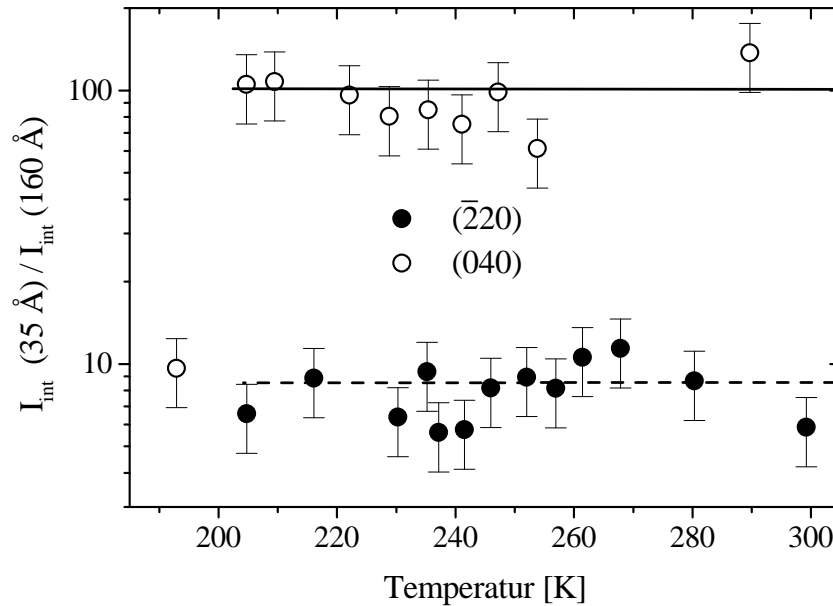


Abb. 5.36: Verhältnis der integrierten Intensitäten am (040)- bzw. ($\bar{2}20$)-Oberflächenbraggreflex zwischen einer Informationstiefe von $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 160 \text{ \AA}$ im Temperaturbereich von 180 K bis 300 K. Die durchgezogenen Linien dienen als Orientierungshilfe.

Einfallswinkel von $\alpha_i = 2\alpha_c$ gemessen. Die effektive Informationstiefe liegt bei $\Lambda = 160 \text{ \AA}$. Abbildung 5.36 zeigt den Quotienten aus den integrierten Intensitäten der beiden Reflexe bei $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 160 \text{ \AA}$ zwischen 180 K und 300 K. Die Quotienten sind zur besseren Unterscheidung gegeneinander versetzt. An beiden Oberflächenbraggreflexen bleibt der Quotient unabhängig von der Temperatur konstant.

Es ist somit keine temperaturabhängige Änderung des thermischen Debye-Waller-Faktors zwischen $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 160 \text{ \AA}$ zu beobachten. Lediglich bei 190 K bricht der Quotient am (040)-Oberflächenreflex ein, da die integrierte Intensität bei $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ stärker abgenommen hat als bei $\Lambda = 160 \text{ \AA}$. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß die Martensitumwandlung möglicherweise an der Oberfläche einsetzt.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß der thermische Debye-Waller-Faktor für Informationstiefen von $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 160 \text{ \AA}$ zwischen 200 K und 300 K nicht mit der Temperatur variiert. An einem Datenpunkt bei 190 K zeigt sich ein erster Hinweis auf ein mögliches Einsetzen der Martensitumwandlung an der Oberfläche.

5.2.3 Spekuläre Reflektivität

Mit der Methode der spekulären Reflektivität wurden bereits erfolgreich strukturelle Vorläufereffekte und das temperaturabhängige Auffalten des martensitischen Oberflächenreliefs an oxidierten $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$ und Ni_2MnGa Oberflächen charakterisiert [Kle98]. In dieser Arbeit wird die spekuläre Reflektivität zum ersten Mal eingesetzt, um eine freie Ni_2MnGa -Oberfläche auf Vorläufereffekte der Martensitumwandlung hin zu untersuchen. Das Hauptinteresse gilt dabei dem Einfluß der freien Oberfläche auf das Umwandlungsverhalten sowie der Auffaltung des Reliefs. Die spekuläre Reflektivität ist empfindlich auf die lateral gemittelte Elektronendichteverteilung senkrecht zur Probenoberfläche. Daher können Änderungen der Oberflächenmorphologie von der nanoskopischen bis zu mesoskopischen Skala detektiert werden (siehe Kap. 3.2.3). Insbesondere das Multiskalenverhalten der Reliefbildung bei martensitischen Umwandlungen läßt sich mit dieser Methode sehr gut erfassen.

Die Reflektivität der freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche wurde am Meßplatz D4 (siehe Kap. 4.2.2) mit einer Photonenenergie von 9 keV gemessen. Für jede Temperatur wurde die Oberflächennormale der Probe für die Drehwinkel $\omega = 0^\circ$ und $\omega = 90^\circ$ senkrecht zum Strahl ausgerichtet, indem der Einfallswinkel mit Hilfe von Rockingkurven kalibriert wurde. Dadurch werden thermisch bedingte Änderungen der Probenposition und damit der Einfallswinkelkalibration kompensiert. Die Justage bei den beiden Drehwinkeln gewährleistet, daß sich der Einfallswinkel bei Drehung um die Probennormale nicht ändert. Die Meßkurven wurden auf die einfallende Intensität normiert. Anschließend wurden sie ausleuchtungskorrigiert, da bei kleinen Winkeln nicht der gesamte Primärstrahl auf die Probe trifft. Bei Einfallswinkeln α_i unterhalb des Ausleuchtungswinkels $\alpha_a = \arcsin \frac{h}{l}$ der Probe, schneidet diese nur einen Anteil proportional zu $\frac{l}{h} \sin \alpha_i$ aus dem Primärstrahl heraus [Gib93]. l ist die Probenlänge und h die Höhe des Primärstrahls am Probenort. Letztere ist durch die Größe der Eingangsblende und durch die Divergenz bestimmt. Die Reflektivität ergibt sich nach der Korrektur der Werte für $\alpha_i < \alpha_a$ mit dem Faktor $\frac{\sin \alpha_a}{\sin \alpha_i}$. Der Ausleuchtungswinkel bei der Ni_2MnGa -Probe beträgt bei einer vertikalen Eingangsblendenöffnung von $100 \mu\text{m}$, einer Probenlänge von 7 mm und vernachlässigbarer Divergenz $\alpha_a = 0.82^\circ$.

Temperaturabhängiger Verlauf der Reflektivität

Die Reflektivitätskurven der $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche wurden im ersten und zweiten Temperaturzyklus nach der UHV-Präparation gemessen. In Abbildung 5.37 sind die Kurven bei ausgewählten Temperaturen während des ersten Kühlzyklus für Einfallswinkel zwischen 0.05° und 1.0° dargestellt. Die Probe befindet sich dabei in der Stellung $\omega = 90^\circ$. Zur besseren Übersicht sind die Kurven jeweils um eine Dekade gegeneinander versetzt. Während des Abkühlens von 299.2 K auf 195.3 K bleibt die Kurvenform unverändert. Die absolute Reflektivität auf dem Totalreflexionsplateau liegt in der Größenordnung von 30 % der einfallenden Intensität, was für Metallproben mit einem Krümmungsradius von einigen Metern noch ein guter Wert ist. Sie bleibt bis zu 195.3 K unverändert. Der Abfall, der durch die Rauigkeit auf der Nanometerskala bestimmt wird, zeigt in diesem Temperaturbereich ebenfalls keine Änderungen. Die ausgeprägte Verrundung im Bereich des kritischen Winkels und der schein-

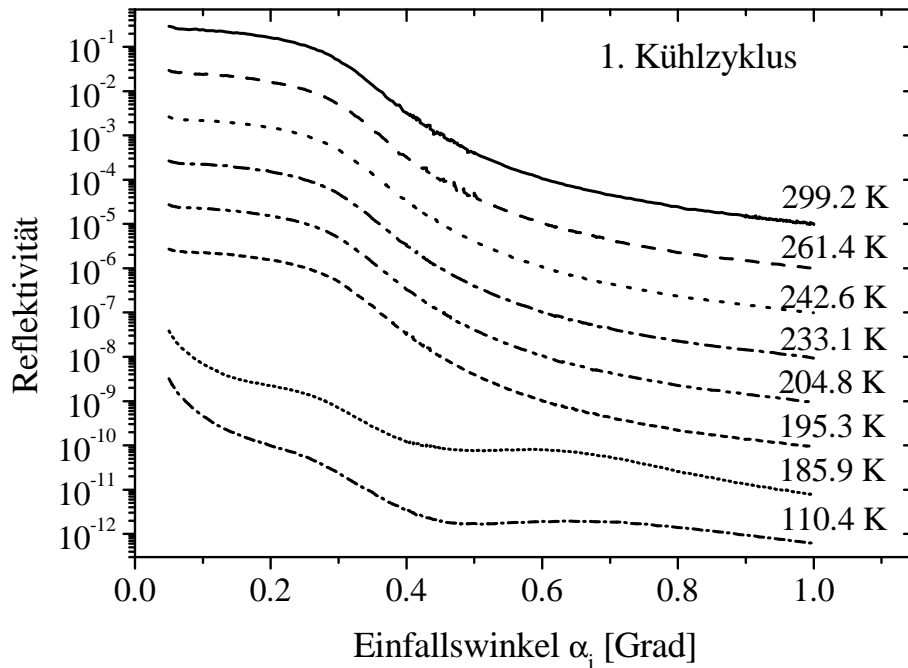


Abb. 5.37: Während des ersten Kühlzyklus nach der UHV-Präparation gemessene Reflektivitätskurven der Ni₂MnGa(001)-Oberfläche bei ausgewählten Temperaturen zwischen 299.2 K und 110.4 K. Die Kurven sind zur besseren Übersicht um jeweils eine Dekade gegeneinander versetzt.

bar viel zu kleine Wert des kritischen Winkels von $\alpha_c \approx 0.26^\circ$ im Vergleich zum theoretischen Wert von $\alpha_c = 0.348^\circ$ bei 9 keV sind auf die Probenkrümmung zurückzuführen. Trotz der erhöhten Probenkrümmung kann die mittlere quadratische Rauigkeit aus dem Abfall der spekulären Reflektivitätskurve hinter dem kritischen Winkel korrekt bestimmt werden (siehe Kap. 4.3.3). Bis zu 195.3 K bleiben somit die durch die Probenkrümmung bedingte Einfallswinkeldivergenz $\Delta\alpha_i$ und die mittlere quadratische Rauigkeit σ unabhängig von der Temperatur. Ihre Werte entsprechen denen der Raumtemperaturkurve von $\Delta\alpha_i = 0.18^\circ$ und $\sigma = (16 \pm 3) \text{ \AA}$.

Erst bei 185.9 K nimmt die reflektierte Intensität auf dem Totalreflexionsplateau um fast zwei Größenordnungen ab. Die Lage des kritischen Winkels der Hochtemperaturphase $\alpha_c \approx 0.26^\circ$ bleibt dabei nahezu unverändert. Im Bereich zwischen 0.3° und 0.8° bildet sich jedoch ein Minimum und ein Maximum aus. Der Verlauf der Kurve für Einfallswinkel oberhalb von 0.8° ist wieder identisch mit dem bei höheren Temperaturen. Weiteres Abkühlen auf 110.4 K reduziert die Intensität des Totalreflexionsplateaus nochmals leicht. Signifikante Änderungen des Kurvenverlaufes sind jedoch nicht mehr zu beobachten. Die Intensitätsüberhöhung bei kleinen Einfallswinkeln für Temperaturen unterhalb von 186.0 K ist auf die Ausläufer des Primärstrahls zurückzuführen.

Beim ersten Kühlen sind im Rahmen der Auflösung des Experimentes zwischen 299.2 K und 195.3 K keine temperaturabhängigen Änderungen der Morphologie senkrecht zur Probefläche zu beobachten, da die mittlere quadratische Rauigkeit σ und Probenkrümmung

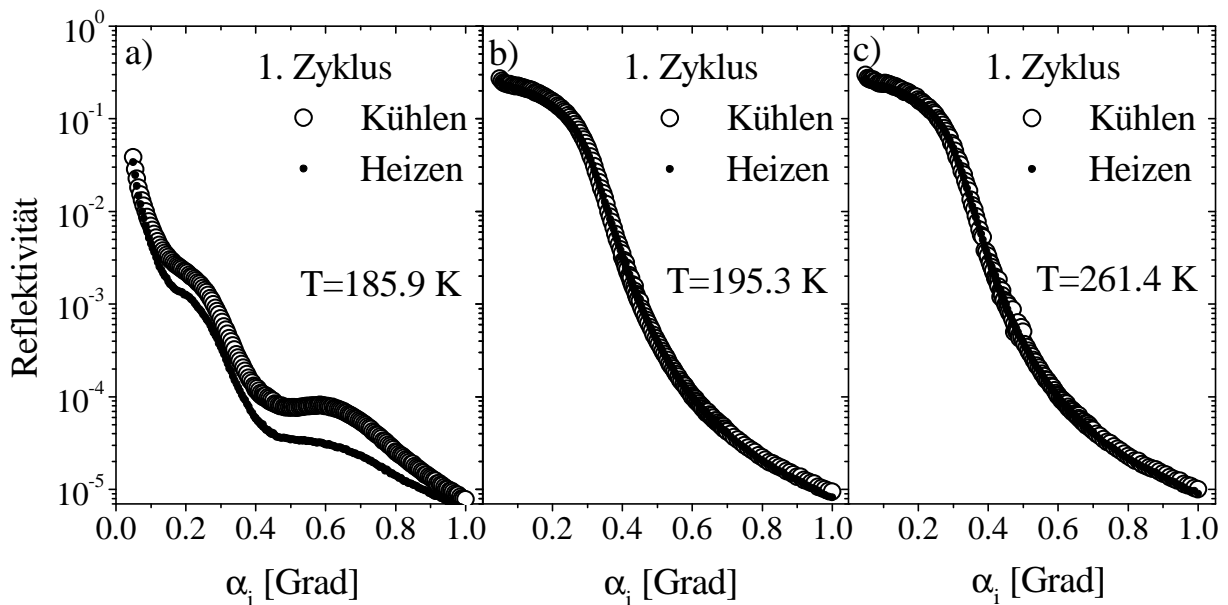


Abb. 5.38: Vergleich der Reflektivitätskurven der $Ni_2MnGa(001)$ -Oberfläche zwischen Kühlen und Heizen während des ersten Zyklus bei den ausgewählten Temperaturen a) 185.9 K, b) 195.3 K und c) 261.4 K.

konstant bleiben. Der Intensitätseinbruch auf dem Totalreflexionsplateau unterhalb von 186.0 K ist ein Hinweis auf eine stark erhöhte Rauigkeit auf der mesoskopischen Skala. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite der Rockingkurven zur Einfallswinkelkalibration bei dieser Temperatur von 0.13° auf 0.50° zu. Die erhöhte Halbwertsbreite zeigt an, daß die mittlere Oberfläche deutlicher schlechter definiert ist. Diese beiden Punkte deuten darauf hin, daß sich bei 185.9 K das Oberflächenrelief bereits auf der mesoskopischen Skala ausgebildet hat. Bevor die Struktur der Reflektivitätskurve unterhalb von 185.9 K genauer analysiert wird, soll zunächst die Reversibilität der Umwandlung und damit der Oberflächenmorphologie untersucht werden. In Abbildung 5.38 werden die Reflektivitätskurven beim Kühlen mit denen beim Heizen während des ersten Zyklus für a) 185.9 K, b) 195.3 K und c) 261.4 K verglichen. Bei 185.9 K liegt die Reflektivitätskurve beim Heizen noch deutlich unterhalb der beim Kühlen. Dies deutet auf eine Hysterese beim Übergang vom Martensit in die intermediäre Phase hin, wie für einen Phasenübergang erster Ordnung zu erwarten. Bereits bei 195.3 K sind die Kurvenverläufe wieder identisch. Diese sehr gute Übereinstimmung zeigt sich auch bei 261.4 K. Da sich die Reflektivität beim Kühlen zwischen 299.2 K und 195.3 K nicht ändert und die Kurven zwischen Kühlen und Heizen bei 195.3 K und 261.4 K perfekt übereinstimmen, verändert sich das lateral gemittelte Elektronendichteprofil senkrecht zur Oberfläche durch einen vollständigen Umwandlungszyklus nicht. Die Oberflächenmorphologie, d.h. die Rauigkeit auf der Nanometerskala und die Probenkrümmung, sind somit reversibel nach Durchlaufen des ersten Zyklus.

Auch bei der Untersuchung struktureller Vorläufereffekte stellt sich die Frage nach der Abhängigkeit von der Probenvorbehandlung und damit der Zahl der durchlaufenen Umwandlungszyklen. Deshalb wurde die spekuläre Reflektivität auch im zweiten Kühlzyklus

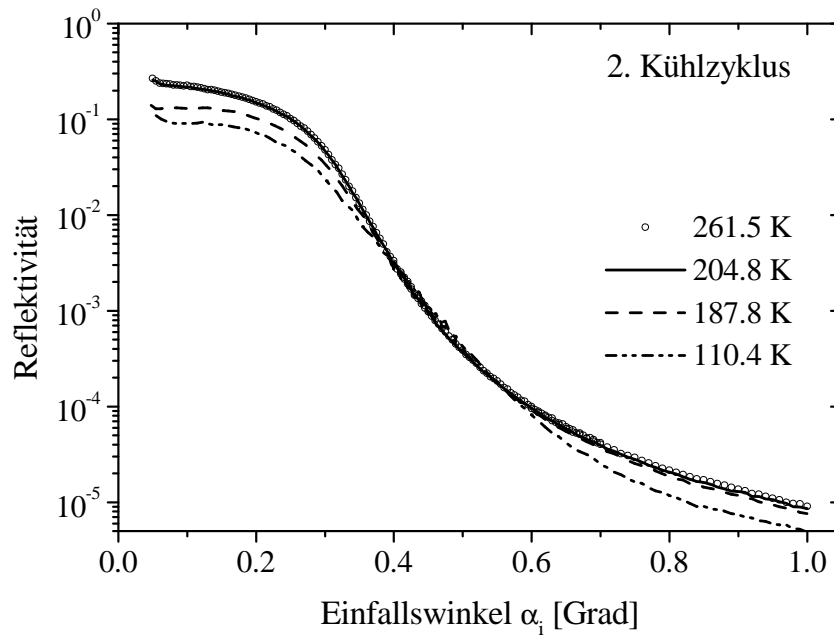


Abb. 5.39: Während des ersten Kühlzyklus nach der UHV-Präparation gemessene Reflektivitätskurven der $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche bei ausgewählten Temperaturen zwischen 261.4 K und 110.4 K.

nach der UHV-Präparation gemessen. Abbildung 5.39 zeigt Reflektivitätskurven bei $\omega = 90^\circ$ für ausgewählte Temperaturen. Auch hier variiert der Kurvenverlauf zwischen 261.4 K und 195.3 K nicht mit der Temperatur. Die Rauigkeit auf der Nanometerskala und die Probenkrümmung ändern sich in diesem Temperaturbereich analog zum ersten Kühlzyklus ebenfalls nicht. Bei 187.8 K nimmt die Intensität auf dem Totalreflexionsplateau um einen Faktor zwei ab. Weiteres Abkühlen auf 110.4 K reduziert sie nochmals um den gleichen Faktor. Der Abfall im Einfallswinkelbereich oberhalb des kritischen Winkels bleibt im zweiten Kühlzyklus im Vergleich zum ersten in der Martensitphase nahezu unverändert. Es bilden sich im zweiten Zyklus im Gegensatz zum ersten keine Extrema oberhalb des kritischen Winkels der Hochtemperaturphase aus. Der Intensitätseinbruch des Totalreflexionsplateaus zeigt jedoch auch hier an, daß sich das martensitische Oberflächenrelief auf der mesoskopischen Skala ausbildet. Die Intensitätsabnahme nach der Umwandlung in den Martensit ist im zweiten Zyklus allerdings deutlich schwächer als im ersten.

Der Vergleich der Kurven beim Kühlen im ersten und zweiten Zyklus bei 204.8 K (siehe Abb. 5.40 a)) belegt exemplarisch, daß das Elektronendichteprofil senkrecht zur Probenoberfläche im Temperaturbereich zwischen 299.2 K und 195.3 K unabhängig von der Zahl der durchlaufenen Umwandlungszyklen ist. Der Verlauf der Reflektivitätskurven in der Martensitphase hingegen zeigt eine ausgeprägte Diskrepanz zwischen dem ersten und dem zweiten Zyklus, wie in Abbildung 5.40 b) deutlich zu sehen. Der Einbruch der Intensität auf dem Totalreflexionsplateau ist im ersten Kühlzyklus fast zwei Größenordnungen größer als im zweiten Zyklus. Auch die Aufweitung der Halbwertsbreite der Kalibrationsrockingkurven von 0.13° auf 0.2° ist deutlich kleiner als im ersten Kühlzyklus. Die geringe Intensitätsabnahme und

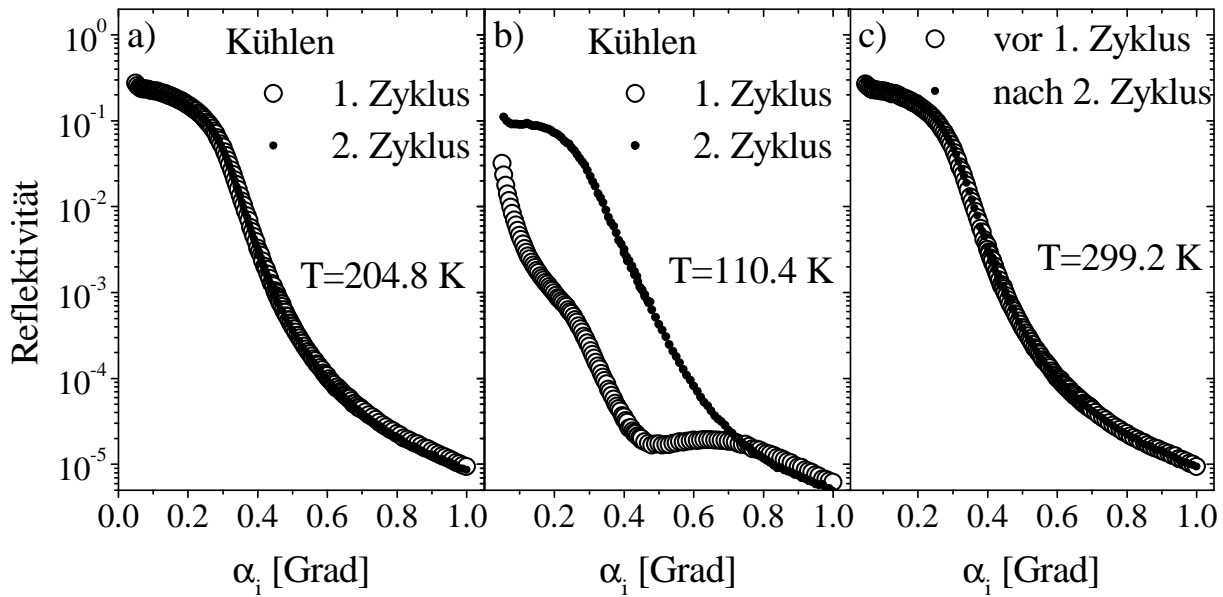


Abb. 5.40: Vergleich der Reflektivitätskurven der $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche zwischen dem ersten und zweiten Zyklus während des Kühlens bei den ausgewählten Temperaturen a) 204.8 K und b) 110.4 K . Graph c) zeigt den Vergleich der Reflektivität bei 299.2 K unmittelbar nach der UHV-Präparation und nach dem Durchlauf von zwei Umwandlungen.

Halbwertsbreite der Rockingkurven und die fehlenden Extrema im zweite Zyklus deuten darauf hin, daß die Morphologie des Reliefs an einer freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche von der Zahl der durchlaufenen Umwandlungszyklen abhängt.

Die Oberflächenmorphologie nach dem Durchlauf von zwei Umwandlungszyklen ist identisch mit der der frisch UHV-präparierten Oberfläche, was durch die perfekte Übereinstimmung der Reflektivitätskurven vor und nach den beiden Zyklen bei 299.2 K in Abbildung 5.40 c) eindrucksvoll belegt wird.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß oberhalb der martensitischen Umwandlung keine strukturellen Vorläufereffekte in der spekulären Reflektivität an einer freien Oberfläche zu beobachten sind. Insbesondere die Umwandlung in die intermediäre Phase läßt die spekuläre Reflektivität unverändert. Die Rauigkeit auf der Nanometerskala und die Probenkrümmung, die den Verlauf der Reflektivitätskurven bestimmen, sind in diesem Bereich temperaturunabhängig und in aufeinanderfolgenden Zyklen identisch. Im Gegensatz zu dieser perfekten Reproduzierbarkeit der Oberflächenmorphologie ist das martensitische Oberflächenrelief abhängig von der Zahl der durchlaufenen Umwandlungszyklen. In keinem Zyklus zeigt sich ein Einbruch bei einem ausgezeichneten Einfallswinkel auf dem Totalreflexionsplateau, wie er in den Messungen der Reflektivität an oxidierten Ni_2MnGa und $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$ -Proben zu beobachten war. Statt dessen nimmt die gesamte Intensität des Totalreflexionsplateaus ab. Die geringere Intensitätsabnahme auf dem Totalreflexionsplateau und die geringere Zunahme der Halbwertsbreite der Rockingkurven im zweiten Zyklus deuten darauf hin, daß das Relief im ersten Zyklus stärker ausgeprägt ist.

Spekuläre Reflektivität in der Martensitphase

Im folgenden wird die Struktur der Reflektivitätskurven in der Martensitphase in den beiden aufeinanderfolgenden Zyklen untersucht. Dazu wird im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal die spekuläre Reflektivität in Abhängigkeit vom Drehwinkel ω der Probe relativ zum Primärstrahl gemessen. Abbildung 5.41 zeigt die gemessenen, ausleuchtungskorrigierten Reflektivitätskurven für Drehwinkel der Probe zwischen 0° und 100° während des ersten Kühlzyklus bei 185.9 K. Die Reflektivitätskurven der Martensitphase besitzen den nahezu gleichen kritischen Winkel wie die Reflektivitätskurven der Hochtemperaturphasen von $\alpha_c \approx 0.26^\circ$ (siehe Abb. 5.43). Oberhalb dieses kritischen Winkels ist ein Minimum und ein Maximum zu beobachten. Die Winkelpositionen dieser Extrema variieren mit dem Drehwinkel ω . Der Wert der Intensität auf dem Totalreflexionsplateau nimmt mit zunehmendem Drehwinkel zunächst ab. Bei $\omega = 45^\circ$ erreicht er ein Minimum und wächst dann wieder an. Für Einfallswinkel zwischen $\alpha_i \approx 0.26^\circ$ und $\alpha_i \approx 0.4^\circ$ zerfällt die Reflektivitätskurve mit einem konstanten Exponenten unabhängig vom Drehwinkel. Dies bedeutet, daß die mittlere quadratische Rauigkeit σ weiterhin isotrop ist. Der qualitative Vergleich mit dem Zerfall in der Hochtemperaturphase zeigt, daß der Exponente nahezu identisch mit dem der Hochtemperaturphase ist, d.h. die mittlere quadratische Rauigkeit σ auf der Nanometerskala bleibt bei der Umwandlung nahezu unverändert. Die Reflektivität der freien Oberfläche zeigt in der Martensitphase im ersten Kühlzyklus ein ausgeprägtes anisotropes Verhalten. Im Gegensatz dazu sind die Kurven für verschiedene Drehwinkel in der Hochtemperaturphase bei 299.2 K vor dem Durchlauf der ersten Umwandlung identisch (siehe Kap. 4.3.3). Wie Abbildung 5.42 belegt, stimmen auch die Kurvenverläufe beim Heizen nach der ersten Umwandlung bei 261.4 K wieder perfekt überein. Diese Übereinstimmung ist bereits oberhalb von 195.3 K zu beobachten. Für verschiedene Drehwinkel wird über unterschiedliche Bereich der Probe

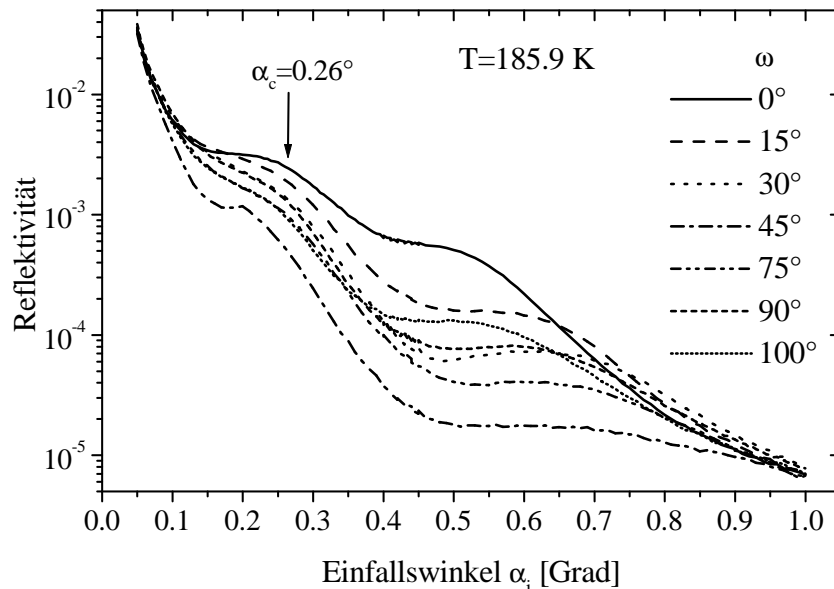


Abb. 5.41: Reflektivitätskurven in der Martensitphase bei $T = 185.9$ K für Drehwinkel der Probe relativ zum Primärstrahl von $\omega = 0^\circ$ bis $\omega = 100^\circ$.

gemittelt, da nicht die ganze Probe, sondern nur ein Streifen von 1 mm Breite ausgeleuchtet wird. Da die Probe zylindrisch ist, ist der Betrag der ausgeleuchteten Fläche jedoch für alle Drehwinkel gleich. Im Bereich zwischen 195.3 K und 300 K sind die Kurvenverläufe für beliebige Drehwinkel identisch, d.h. die vertikale Elektronendichteverteilung ist in diesem Temperaturbereich isotrop. Das anisotrope Verhalten der Reflektivitätskurven in der Martensitphase spiegelt somit die Anisotropie des mesoskopischen Oberflächenreliefs wider.

Die Anisotropie zeigt sich auch im zweiten Kühlzyklus in Form der mit dem Drehwinkel variierenden Intensität des Totalreflexionsplateaus. Der Exponent des Zerfalls der Reflektivitätskurven oberhalb des kritischen Winkels $\alpha_c \approx 0.26^\circ$ ist im zweiten Zyklus ebenfalls unabhängig vom Drehwinkel und im wesentlichen identisch mit dem Exponenten der Hochtemperaturphase. Somit ist auch hier die Rauigkeit auf der nanoskopischen Skala wie im ersten Zyklus isotrop und identisch mit der der Hochtemperaturphasen.

Die Frage ist nun, wie die beobachtete Anisotropie erklärt werden kann. Das Relief an einer oxidierten Oberfläche wird durch eine lateral homogene Schicht mit einem linearen Dichtegradienten senkrecht zur Oberfläche gut beschrieben [Fro99a]. Die mittlere Dichte der Reliefschicht ist dabei kleiner als die des Substrates und führt zur Ausbildung eines zweiten kritischen Winkels unterhalb des kritischen Winkels $\alpha_c^{Substrat}$ des Substrates (siehe Kap. 3.2.3). Dieser zeigt sich in einem Minimum auf dem Totalreflexionsplateau. Ein solches Minimum bei einem festen Einfallswinkel unterhalb von $\alpha_c^{Substrat}$ ist bei den Messungen an einer freien Oberfläche nicht zu beobachten. Statt dessen nimmt die Intensität des gesamten Totalreflexionsplateaus ab. Dies könnte durch eine Reliefschicht mit extrem geringer Dichte erklärt werden. Der kritische Winkel ist näherungsweise proportional zur Wurzel der Dichte der Schicht [Fro99a]. Ist die Dichte so gering, daß der kritische Winkel unterhalb von 0.05° liegt, kann der Einbruch experimentell nicht mehr aufgelöst werden. Die Tiefe des Einbru-

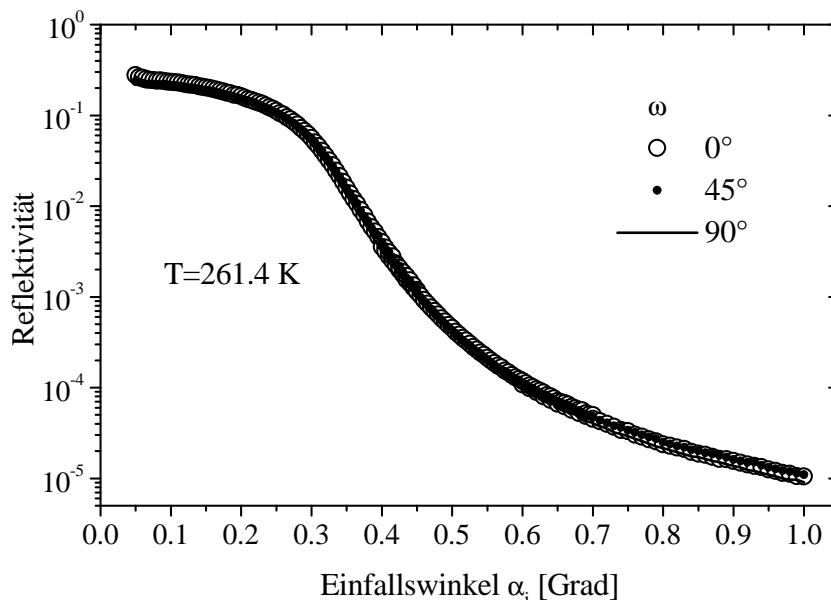


Abb. 5.42: Reflektivitätskurven in der Hochtemperaturphase bei 261.4 K für Drehwinkel der Probe relativ zum Primärstrahl von $\omega = 0^\circ$, 45° und 90° .

ches, die dann die Intensität auf dem gesamten Totalreflexionsplateau festlegen würde, wäre in diesem Modell ein Maß für die Höhe des Reliefs (siehe Kap. 3.2.3). Die Extrema der Reflektivitätskurve oberhalb des kritischen Winkels bei $\alpha_c \approx 0.26^\circ$ im ersten Zyklus könnten in diesem Modell als Schichtdickenoszillationen aufgefaßt werden. Die beobachtete Anisotropie läßt sich im Modell einer lateral homogenen Reliefschicht jedoch nicht apriori verstehen. Die unterschiedlichen Intensitäten des Totalreflexionsplateaus für verschiedene Drehwinkel entsprechen in diesem Modell einer Variation der Relieffhöhe. Die Abhängigkeit der Winkelpositionen des Minimums und des Maximums ließen sich ebenfalls als Schichtdickenvariation mit dem Drehwinkel interpretieren. Da für verschiedene Drehwinkel über unterschiedliche Bereiche der Probe gemittelt wird, könnte die Abhängigkeit der Relieffschichtdicke mit dem Drehwinkel durch eine lateral stark variierende Struktur des Oberflächenreliefs erklärt werden. Die Extrema können in einer Simulation mit Oszillationen einer Schicht der Dicke von 70 Å in Verbindung gebracht werden. Allerdings ist eine quantitative Anpassung nicht möglich, weil das gemessene Signal oberhalb des kritischen Winkels um einen Faktor 10 zu groß ist. Die Kurven lassen sich daher im Rahmen der Fresneltheorie mit einem Schichtmodell nicht beschreiben. Darüber hinaus liegt die Schichtdicke von 70 Å deutlich unterhalb der typischen Relieffhöhen von mehreren 1000 Å in Systemen von schwach erster Ordnung, wie z.B. Ni₂MnGa und Ni_{62.5}Al_{37.5} [Fro99a, Dav95]. Der an der freien Oberfläche beobachtete Intensitätseinbruch von mehr als zwei Größenordnungen auf dem Totalreflexionsplateau entspricht im Modell der lateral homogenen Schicht ebenfalls einer Schichtdicke von einigen 1000 Å (siehe Abb. 3.10).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß das Modell einer lateral homogenen Martensitreliefschicht nicht ausreichend ist, um die gemessenen spekulären Reflektivitätskurven an einer freien Ni₂MnGa(001)-Oberfläche vollständig zu beschreiben. Insbesondere die Verschiebung der Extrema oberhalb des kritischen Winkels in Abhängigkeit vom Drehwinkel können in diesem Modell nicht verstanden werden. Das Versagen dieses Modells kann darauf zurückgeführt werden, daß aufgrund großer Relieffhöhen Abschattungseffekte so dominant werden, daß die üblichen Fresnelgleichungen nicht mehr gültig sind und einer Verallgemeinerung bedürfen [Tol93]. Ein anderer Grund ist möglicherweise der Abstand zwischen einzelnen Reliefnadeln. Ist der Abstand größer als die laterale Kohärenzlänge ξ_p der Röntgenstrahlung, überlagern sich die Beiträge von verschiedenen Nadeln der Probe inkohärent. ξ_p ergibt sich aus der vertikalen Kohärenzlänge des Strahls ξ_\perp und dem Einfallswinkel zu $\xi_p = \frac{\xi_\perp}{\sin \alpha_i}$ [Sal94]. Am Meßplatz D4 liegt die vertikale Kohärenzlänge für 9 keV bei $\xi_\perp = 2.5 \mu\text{m}$. Für Einfallswinkel zwischen 0.2° und 0.5° liegt die laterale Kohärenzlänge bei einigen $100 \mu\text{m}$. Typische laterale Abstände zwischen den Reliefstegen in vergleichbaren Systemen wie Ni_{62.5}Al_{37.5} sind 50 bis $100 \mu\text{m}$ [Dav95]. Der Abstand der Stege und auch ihre Höhe liegen in einem Bereich, in dem geometrische Faktoren in der Reflektivität immer dominanter werden.

Ein anderer Ansatz zur Erklärung des Verlaufes der spekulären Reflektivitätskurven in der Martensitphase basiert daher auf rein geometrischen Überlegungen. Das zusätzliche Maximum im ersten Kühlzyklus könnte auch als inkohärente Überlagerung der Reflektivität der mittleren Probenoberfläche mit der einer großflächigen Facette aufgefaßt werden, die gegenüber der mittleren Oberfläche um wenige Zehntel Grad verkippt ist. Da die Einfallswinkel relativ zur mittleren Oberfläche kalibriert wurden, ist zu erwarten, daß der kritische Winkel

der mittleren Oberfläche nahezu konstant bleibt. Durch Drehung der Probe um ihre Normale ändert sich jedoch der effektive Verkippungswinkel zwischen der Facette und der mittleren Oberfläche. Das hätte zwei Folgen. Zum einen nähme mit zunehmendem Verkippungswinkel bei kleinen Einfallswinkeln die ausgeleuchtete Fläche ab, da die Facette abgeschattet wird. Der Abschattungseffekt würde erklären, warum die Intensität auf dem Totalreflexionsplateau mit dem Drehwinkel variiert. Zum anderen ändert sich auch der Winkelversatz zwischen den Reflektivitätskurven der mittleren Oberfläche und der Kurve der Facette mit dem Drehwinkel. Abbildung 5.43 zeigt die Winkelpositionen der Minima der ersten Ableitung der Reflektivitätskurven nach dem Einfallswinkel bei $T=185.9\text{ K}$ im ersten Kühlzyklus. Die Minima der ersten Ableitung sind nach [Fro99a] proportional zum kritischen Winkel der Reflektivitätskurve, falls keine Oxidoszillationen vorliegen. Der kritische Winkel der mittleren Oberfläche bleibt wie erwartet unverändert. Nur die Einfallswinkelposition des zweiten Minimums der ersten Ableitung variiert mit dem Probendrehwinkel ω . Da im Bereich von $\omega = 0^\circ$ bis 100° kein Minimum im Verlauf der Winkelpositionen des zweiten Minimums zu beobachten ist, besitzt die Oberfläche keine vierzählige Symmetrie. Der Kurvenverlauf der Meßpunkt des zweiten Minimums der ersten Ableitung wird daher mit einer Cosinusfunktion mit doppelter Periodizität der folgenden Form angepaßt: $\Psi_0 + \Delta\Psi \cos(2\omega + \phi)$. Der Verkippungswinkel $(\Psi_0 - \alpha_c)$ zwischen der mittleren Oberfläche und der Facette ergibt sich aus der Anpassung zu 0.37° . $\Delta\Psi$ gibt die maximale Variation des Verkippungswinkels an und liegt bei 0.16° . ϕ berücksichtigt den Offset zwischen dem Drehwinkel, bei dem der Verkippungswinkel maximal ist, und dem Nullpunkt der Drehwinkelkalibration. Die Anpassung liefert $\phi = -109^\circ$. Das Maximum des Verkippungswinkels liegt somit bei $\omega \approx 55^\circ$. In diesem Fall ist die Facette

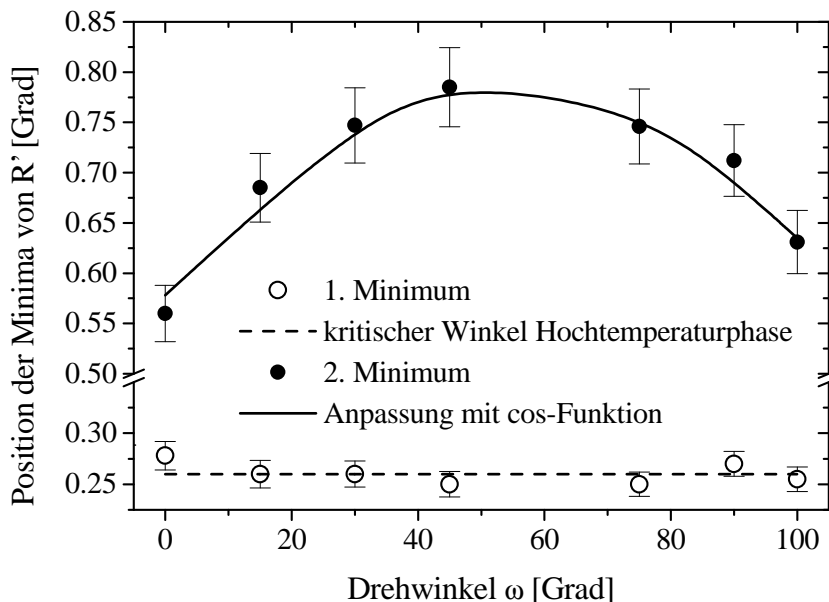


Abb. 5.43: *Minima der ersten Ableitung der spekulären Reflektivität bei $T = 185.9\text{ K}$ als Funktion des Drehwinkel zwischen $\omega = 0^\circ$ und 100° . Das Minimum ist in erster Näherung proportional zum kritischen Winkel, falls keine Oxidoszillationen vorliegen.*

um ca. 0.5° gegenüber der mittleren Oberfläche verkippt. Nach obigen Überlegungen müßte bei maximaler Verkipfung auch die ausgeleuchtete Fläche minimal sein, d.h. die Intensität auf dem Totalreflexionsplateau sollte minimal sein. Dies ist auch zwischen 45° und 75° zu beobachten. Diese geometrische Interpretation der Reflektivität im ersten Kühlzyklus wird auch durch die Rockingkurven bei einem Detektorwinkel von $2\theta = 0.9^\circ$ bestätigt. Die Kurve zeigt zwei Maxima, deren Winkeldifferenz mit dem Probendrehwinkel leicht im Bereich zwischen 0.3° und 0.6° variiert.

Bei maximaler Verkipfung der Facette ist eine [100]-Richtung senkrecht zum Strahl. Die Verkipfung erfolgt daher entlang einer Achse, die parallel zur [100]-Richtung ist. Entsprechend sind die Martensitstege ebenfalls entlang dieser Richtung angeordnet.

Die Diskrepanz zwischen erstem und zweitem Zyklus deutet auf das Fehlen einer solchen verkippten Facette hin, da keine Extrema oberhalb von $\alpha_c = 0.26^\circ$ auftreten. Dennoch variiert die Intensität auf dem Totalreflexionsplateau mit dem Drehwinkel. Abschließend bleibt festzuhalten, daß das Modell der lateral homogenen Schicht mit einem linearen Dichtegradienten die beobachtete Anisotropie der gemessenen spekulären Reflektivitätskurven nicht beschreibt. Das geometrische Modell dagegen reicht aus, um die Kurven qualitativ zu beschreiben und liefert Ergebnisse, die konsistent mit den Messungen der Rockingkurven als Funktion des Drehwinkels sind. Eine quantitative Beschreibung erfordert somit eine Modifizierung der Fresnelgleichungen.

5.2.4 Nicht-spekuläre Reflektivität

Die Methode der spekulären Reflektivität liefert ausschließlich Informationen über die lateral gemittelte Elektronendichteverteilung senkrecht zur Oberfläche. Damit können jedoch rein laterale strukturelle Vorläufereffekte im allgemeinen nicht detektiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird zum ersten Mal die nicht-spekuläre Reflektivität an einer freien Ni₂MnGa(001)-Oberfläche gemessen. Sie ist empfindlich auf die laterale Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion der Oberfläche (siehe Kap. 3.2.3) und somit auf laterale Änderungen der Oberflächenmorphologie durch strukturelle Vorläufereffekte.

Die nicht-spekuläre Reflektivität wurde bei einem festen Einfallswinkel von $\alpha_i = 1.25^\circ$ als Funktion des Ausfallswinkels α_f in der Ebene des einfallenden Strahls aufgenommen. Die ausgeleuchtete Fläche auf der Probe ist bei diesen Einstellungen konstant. Die Oberflächennormale wird für jede Temperatur für die Probendrehwinkel $\omega = 0^\circ$ und $\omega = 90^\circ$ neu einjustiert. Die Neujustage stellt sicher, daß der Einfallswinkel des Strahls, der sich durch die thermischen Einflüsse verändern kann, für alle Drehwinkel gleich bleibt. Die horizontale Blendenöffnung des Detektors parallel zur Oberfläche betrug bei diesen Messungen 25 mm. Damit wird in der Streufunktion (siehe Gl. 3.50) automatisch über die Q_y -Komponente des Streuvektors integriert.

Abbildung 5.44 zeigt die gemessenen Kurven der nicht-spekulären Reflektivität bei Annäherung an den martensitischen Phasenübergang für ausgewählte Temperaturen. Bei 299.2 K zeigt die Kurve ein Maximum bei $\alpha_f = \alpha_c$, das als Yoneda-Maximum [Yon63] oder Vineyard-Maximum [Vin82] bezeichnet wird. Dieses Maximum ist abgesehen von der Streufunktion

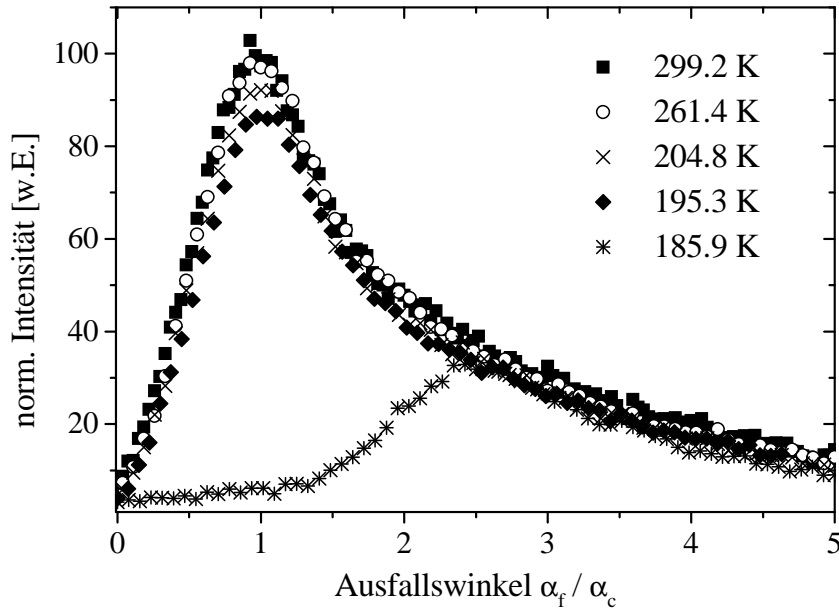


Abb. 5.44: Nicht-spekuläre Reflektivität der $Ni_2MnGa(001)$ -Oberfläche für ausgewählte Temperaturen bei Annäherung an den martensitischen Phasenübergang. Die Messungen erfolgten bei einem festen Einfallswinkel von $\alpha_i = 1.25^\circ$.

der nicht-spekulären Streuung im wesentlichen eine Folge der Überhöhung der Transmissionsfunktion in Gleichung 3.26 bei $\alpha_{i,f} = \alpha_c$. Da bei den Messungen α_i festgehalten wurde, tritt nur für $\alpha_f = \alpha_c$ ein Maximum auf. Im weiteren Verlauf der nicht-spekulären Kurven oberhalb des kritischen Winkels ist kein weiteres Maximum zu beobachten. Da ein spekulärer Beitrag bei $\alpha_f = 1.25^\circ$ somit nicht erkennbar ist, besitzt das Signal einen rein diffusen Charakter. Diese Beobachtung ist konsistent mit den Ergebnissen der Reflektivitätsmessungen der Oberfläche bei Raumtemperatur. Danach sind für Einfallswinkel oberhalb von $\alpha_i = 0.7^\circ$ keine spekulären Anteile mehr zu beobachten. Der Zerfall der Kurve für Ausfallswinkel oberhalb des kritischen Winkels wird im wesentlichen durch die mittlere quadratische Rauigkeit bestimmt (siehe Gl. 3.50). Der im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu identische Kurvenverlauf zwischen 299.2 K und 195.3 K deutet darauf hin, daß sich die mittlere quadratische Rauigkeit der Oberfläche in diesem Temperaturbereich nicht ändert. Die Messungen der nicht-spekulären Reflektivität bestätigen daher die Ergebnisse der Analyse der spekulären Reflektivität.

Die Meßkurven bei 299.2 K und 261.4 K sind nahezu identisch. Zwischen 261.4 K und 204.8 K nimmt jedoch die Intensität im Maximum bei $\alpha_f = \alpha_c$ um 8 % ab. Innerhalb der nächsten 10 K reduziert sich die Intensität um weitere 8 %. Bei 185.9 K ist das Maximum bei $\alpha_f = \alpha_c$ vollständig unterdrückt. Lediglich bei $\alpha_f > 2.5\alpha_c$ stimmt der Intensitätsverlauf mit dem bei höheren Temperaturen überein. Das Verschwinden des Maximums bei $\alpha_f = \alpha_c$ deutet auf Rauigkeiten auf der mesoskopischen Skala und eine nur noch schlecht definierte mittlere Oberfläche hin. Dies ist ein deutliches Indiz für die Auffaltung des martensitischen Oberflächenreliefs mit den typischen Reliefhöhen im Bereich von einigen 1000 Å. Die Temperatur, bei der das Maximum verschwindet, ist identisch mit der Temperatur, bei der auch in der

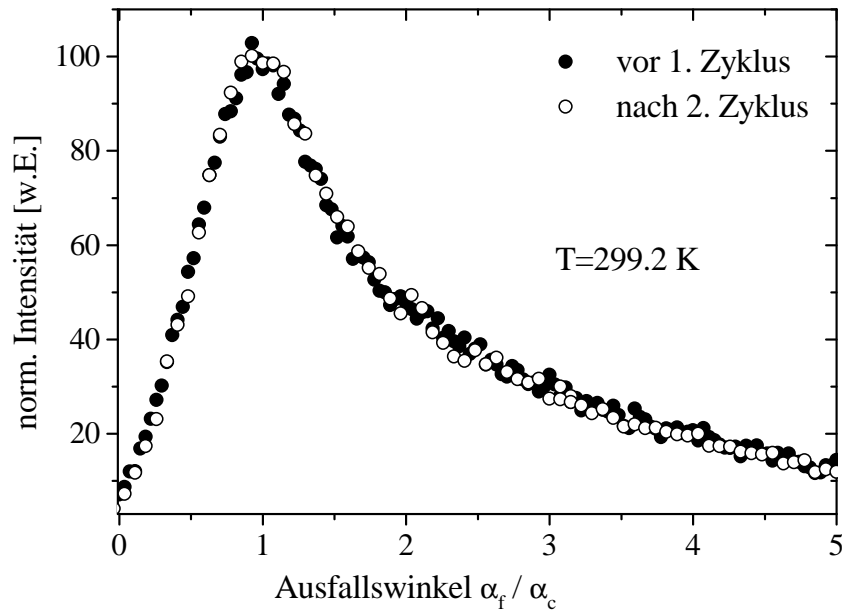


Abb. 5.45: Vergleich der nicht-spekulären Reflektivität bei 299.2 K vor und nach Durchlauf zweier Umwandlungszyklen.

spekulären Reflektivität die Intensität auf dem Totalreflexionsplateau einbricht und so die Reliefauffaltung widerspiegelt. Der Übergang in den Martensit wird also auch durch das Verschwinden des Maximums der nicht-spekulären Reflektivität bei $\alpha_f = \alpha_c$ angezeigt.

Im zweiten Zyklus ist ebenfalls eine Intensitätsabnahme oberhalb der Martensit-Starttemperatur zu beobachten. Unterhalb von 187.2 K verschwindet das Maximum der nicht-spekulären Reflektivität im zweiten Kühlzyklus im Gegensatz zum ersten nicht vollständig. Allerdings nimmt die Intensität signifikant ab und das Maximum wird deutlich breiter. Letzteres deutet auf eine Verschmierung der Einfallswinkel und damit ebenfalls eine schlechtere Definition der mittleren Oberfläche hin. Auch die nicht-spekuläre Reflektivität spiegelt die unterschiedliche Oberflächenmorphologie zwischen erstem und zweitem Zyklus wider, die auch in der spekulären Reflektivität zu beobachten ist.

Es bleibt festzuhalten, daß sich in der nicht-spekulären Reflektivität im Unterschied zur spekulären eine temperaturabhängige Variation des Streusignals in Form einer Intensitätsabnahme im Maximum oberhalb der Martensit-Starttemperatur zeigt.

Bevor diese Intensitätsabnahme bei Annäherung an den Übergang in den Martensit diskutiert wird, gilt es zu prüfen, ob der oberhalb von 185.9 K beobachtete Effekt reversibel ist. Abbildung 5.45 zeigt den Vergleich der nicht-spekulären Reflektivität bei 299.2 K vor dem ersten Kühlzyklus und nach dem zweiten Kühlzyklus. Die Kurvenverläufe stimmen im Rahmen der Zählstatistik perfekt überein. Damit bleibt die Rauigkeit auf der nanoskopischen Skala und die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion nach zwei Umwandlungszyklen unverändert. Die laterale Oberflächenstruktur im Hochtemperaturbereich ist somit reversibel und unabhängig von der Zahl der durchlaufenen Zyklen.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Frage nach der Abhängigkeit vom Drehwinkel der Probe. In Abbildung 5.46 sind die Meßkurven beim Kühlen im zweiten Zyklus bei 204.8 K für die

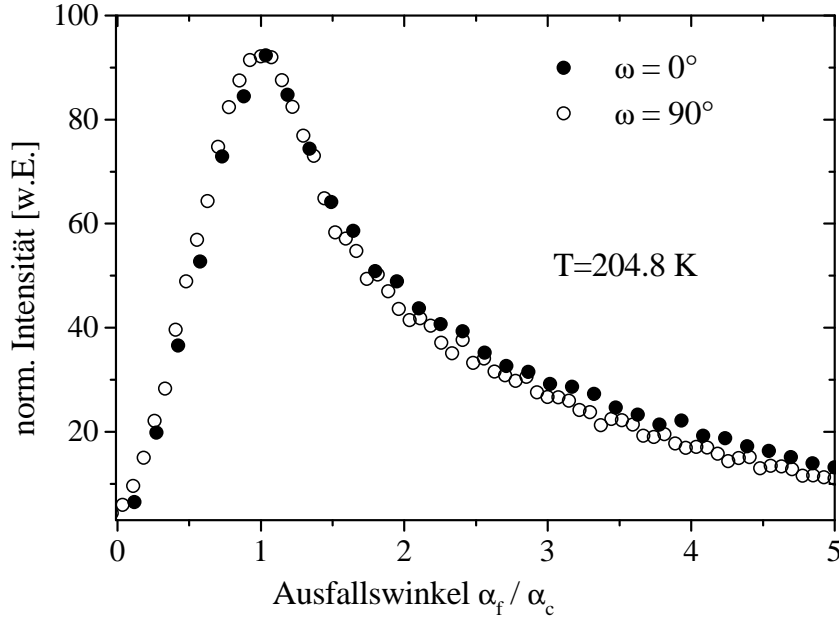


Abb. 5.46: Vergleich der nicht-spekulären Reflektivitätskurven für die Probendrehwinkel $\omega = 0^\circ$ und $\omega = 90^\circ$ bei 204.8 K.

Drehwinkel $\omega = 0^\circ$ und $\omega = 90^\circ$ dargestellt. Die Kurven stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein. Dies belegt, daß die Intensitätsabnahme unabhängig vom Drehwinkel der Probe ist. Da die Transmissionsfunktion isotrop ist, muß daher auch die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion isotrop sein für Temperaturen oberhalb von 185.9 K.

Im folgenden soll geklärt werden, durch welche physikalischen Parameter die Intensitätsabnahme beschrieben werden kann. Wie oben bereits ausgeführt, ist das Maximum in der nicht-spekulären Kurve durch das Maximum der Transmissionsfunktion und der Streufunktion der rauhen Oberfläche (siehe Gl. 3.49 und 3.50) bestimmt. Der Verlauf der Transmissionsfunktion wird durch die mittlere quadratische Rauigkeit und die Probenkrümmung beeinflusst. Die Reflektivitätsmessungen haben gezeigt, daß diese beiden Größen zwischen 299.2 K und 195.3 K unverändert bleiben. Die Intensitätszunahme ist damit alleine auf die Änderungen der Streufunktion der rauhen Oberfläche zurückzuführen, die durch die mittlere quadratische Rauigkeit und die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion bestimmt wird. Die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion ist isotrop und kann durch Gleichung 3.48 beschrieben werden. Aufgrund der großen Blendenöffnung parallel zur Oberfläche wird automatisch über die Q_y -Komponente entlang dieser Richtung integriert. Die Streufunktion der rauhen Oberfläche aus Gleichung 3.50 vereinfacht sich in diesem Fall nach [Web92] zu

$$S(Q_x, Q'_z) = \frac{e^{-\text{Re}\{Q'_z\}^2 \sigma^2}}{|Q'_z|^2} \int_0^\infty dx (e^{|Q'_z|^2 \sigma^2 C(x)} - 1) \cos(Q_x x). \quad (5.17)$$

Nach der Einführung dimensionloser Größen läßt sich die Streufunktion nach [Kle94] weiter vereinfachen zu

$$S(Q_x, Q'_z) = \frac{e^{-Re\{Q'_z\}^2 \sigma^2}}{|Q'_z|^2} \xi F(a, b, H) \quad (5.18)$$

$$\text{mit } F(a, b, H) = \int_0^\infty d\tau \cos(a\tau) \left[e^{b \exp(-\tau^{2H})} - 1 \right]$$

mit $\tau = \frac{x}{\xi}$, $a = \xi Q_x$ und $b = \sigma^2 |Q'_z|^2$. Da die mittlere quadratische Rauigkeit sich im Temperaturbereich zwischen 300 K und 195.3 K nicht ändert, wird die Streufunktion im wesentlichen durch die Korrelationslänge ξ bestimmt. Da die Messungen bei verschwindendem parallelem Impulsübertrag erfolgten, kann die Abhängigkeit der Funktion $F(a, b, H)$ von ξ vernachlässigt werden. Damit ist die Streufunktion direkt proportional zur Korrelationslänge. Eine Änderung von ξ ist wegen des Maximums der Transmissionsfunktion am kritischen Winkel dort am deutlichsten zu beobachten.

Die Intensitätsabnahme im Maximum der nicht-spekulären Reflektivität bei unveränderter mittlerer quadratischer Rauigkeit kann somit direkt auf eine Abnahme der Korrelationslänge der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion zurückgeführt werden.

Die Untersuchung der nicht-spekulären Reflektivität an einer freien Ni₂MnGa(001)-Oberfläche zeigt erstmals einen strukturellen Vorläufereffekt in der lateralen Oberflächenstruktur in Form einer abnehmenden Korrelationslänge. Die für einen Phasenübergang zunächst unverständliche Abnahme der Korrelationslänge wird in der Diskussion (siehe Kap. 6.2.2) ausführlich behandelt.

Kapitel 6

Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst die Leistungsfähigkeit und Grenzen der erstmals eingesetzten Methode der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln zur Charakterisierung phononischer Vorläufereffekte aufgezeigt. Anschließend werden die Ergebnisse der oberflächensensitiven Analyse der phononischen Vorläufereffekte der displaziven Phasenumwandlung an einer freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche denen der Volumenmessungen gegenübergestellt. Die beobachteten Unterschiede werden im Rahmen theoretischer Modelle zur phononengetriebenen Nukleation in Oberflächennähe kritisch diskutiert.

Die erstmalige Beobachtung struktureller Vorläufereffekte an einer freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche wird mit dem Stand der Literatur verglichen und im Hinblick auf die martensitische Nukleation diskutiert. Das Kapitel schließt mit einem Ausblick.

6.1 Leistungsfähigkeit und Grenzen der Methode

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln zum ersten Mal eingesetzt, um das Verhalten einer weichen Mode als Vorläufereffekt displaziver Umwandlungen beim Übergang von der Oberfläche ins Volumen zu verfolgen.

Im Volumen wurden phononische Vorläufereffekte überwiegend mit Neutronenstreuung untersucht. Wegen der Energieauflösung dieser Methode kann zwischen den bei displaziven Umwandlungen auftretenden inelastischen Beiträgen des weichen Phonons und den elastischen Beiträgen des sogenannten Central Peaks (siehe Kap. 2.2) unmittelbar am Phasenübergang unterschieden werden. [Shi69, Shi74, Sha81, Sha91, Zhe95]. Neben den Neutronenmessungen wurden auch Experimente mit Röntgenstrahlung durchgeführt [Dar76, And86, Fri94]. Das Fehlen einer quantitativen Auswertung dieser Messungen ist vermutlich auf die mangelnde Energieauflösung¹ der Methode zurückzuführen. In Kapitel 5.1.1 wurde am Modell-

¹Burkel et al. [Bur87] haben ein Instrument entwickelt, mit dem an Volumenproben mit Röntgenstrahlung eine Energieauflösung im meV-Bereich erreicht wird. Allerdings ist das inelastische Streusignal im Vergleich zur Neutronenstreuung schwach.

system Ni_2MnGa gezeigt, daß trotz der fehlenden Energieauflösung zwischen dem weichen Phonon (inelastisch) und dem Central Peak (elastisch) unterschieden werden kann. Dazu wird die Temperaturabhängigkeit der beiden Komponenten als zusätzlicher Freiheitsgrad berücksichtigt. Das Frequenzquadrat der weichen Mode ist nach der Soft-Mode-Theorie eine lineare Funktion der Temperatur in der Form $\omega_s^2 = a(T - T_0)$ (siehe Kap. 2.2). Wegen der Abhängigkeit der maximalen Intensität $I_{max}(\zeta_s)$ der thermisch-diffusen Streuung vom Frequenzquadrat der weichen Mode in der Form $I_{max}(\zeta_s) \propto \frac{T}{\omega_s^2}$ zeigt sich die Dominanz des Streusignals der weichen Mode an dem linearen Verlauf der Auftragung $\frac{T}{I_{max}(\zeta_s)}$ gegen T . Aus dem Schnittpunkt dieser extrapolierten Geraden mit der Temperaturachse läßt sich dann die Übergangstemperatur T_0 bestimmen, bei der das System dynamisch instabil wird. Koppelt die Auslenkung der Mode an externe Felder, z.B. Verzerrungsfelder oder Magnetfelder, wird T_0 renormiert [Kru89, Pla97].

Da der Ursprung des Central Peak in der Literatur nach wie vor ungeklärt ist, gibt es kein allgemeingültiges Temperatugesetz. In den Systemen $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$ [Sha91] und Ni_2MnGa [Stu97], die schwach erster Ordnung sind und phononische Vorläufereffekte besitzen, wurde experimentell beobachtet, daß die maximale Intensität der elastischen Streubeiträge proportional zu ω_s^{-4} ist. Die elastischen Beiträge weichen daher in der Auftragung von $\frac{T}{I_{max}(\zeta_s)}$ gegen T vom linearen Verlauf ab. Somit können anhand der Auftragung $\frac{T}{I_{max}(\zeta_s)}$ gegen T elastische und inelastische Beiträge unterschieden werden, sofern sie nicht in der gleichen Größenordnung liegen.

Neben der maximalen Intensität liefert die Halbwertsbreite der gemessenen Intensitätsverteilung der thermisch-diffusen Streuung unabhängige Informationen über die Frequenz der weichen Mode. Wird der Verlauf des Einbruchs der Dispersionskurve um den Wellenvektor der weichen Mode durch eine Parabel angenähert, ist die Halbwertsbreite κ proportional zur Frequenz ω_s (siehe Kap. 5.1.1). Damit liefert die Analyse des Intensitätsprofils der thermisch-diffusen Streuung zwei voneinander unabhängige Parameter, aus denen der Verlauf der Frequenz als Funktion der Temperatur bestimmt werden kann.

Der Vergleich der aus dem Verlauf der Dispersionskurve simulierten und der mit Röntgenstrahlen gemessenen thermisch-diffusen Streuung in Ni_2MnGa in Abhängigkeit von der Temperatur belegt eindrucksvoll, daß das Röntgensignal bis 10 K oberhalb von T_0 von den inelastischen Beiträgen der weichen Mode dominiert wird (siehe Abb. 5.10). Dies wird auch durch den linearen Verlauf der Auftragung von $\frac{T}{I_{max}(\zeta_s)}$ gegen T bis zu 240 K im Volumen der Ni_2MnGa -Probe bestätigt. Die Auswertung der aus der Dispersionskurve simulierten thermisch-diffusen Streuung in Ni_2MnGa zeigt, daß die Analyse der Röntgendaten die gleiche Übergangstemperatur liefert wie die Neutronenmessungen.

Die Methode der thermisch-diffusen Streuung ist somit hervorragend geeignet, das Verhalten eines ausgezeichneten weichen Phonons qualitativ und quantitativ im Hinblick auf seine tiefenaufgelöste Temperaturabhängigkeit zu analysieren. Die Unterscheidung der inelastischen und elastischen Beiträge anhand der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten funktioniert gut. Lediglich im Temperaturbereich, in dem beide Beiträge in der gleichen Größenordnung liegen, kann mit dieser Methode nicht zwischen ihnen unterschieden werden.

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses einer freien Oberfläche auf phononi-

sche Vorläufereffekte und das Umwandlungsverhalten displaziver Phasenübergänge. Phononische Vorläufereffekte an Oberflächen wurden bisher mit Helium-Atom-Rückstreuung [Ern87] oder hochauflösender Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie [Dau88] analysiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zum ersten Mal das Potential der thermisch-diffusen Streuung in der oberflächenempfindlichen Geometrie unter streifenden Winkeln eingesetzt, um phononische Vorläufereffekte in Oberflächennähe zu charakterisieren. Der thermisch-diffuse Ursprung des Streusignals in Oberflächennähe konnte anhand der Übereinstimmung der gemessenen Verteilungen in verschiedenen Brillouinzonen mit den Polarisationsregeln für thermisch-diffuse Streuung sowie der Position des Maximums bei $\zeta_s \approx \frac{1}{3}$ r.G.E. entlang der $\langle \zeta \zeta 0 \rangle$ -Richtungen belegt werden.

Ein wesentlicher Vorteil der Messung unter streifenden Winkeln ist die stufenlos einstellbare Informationstiefe Λ , die typischerweise zwischen einigen 10 \AA und einigen 1000 \AA liegt. Die Frequenz der weichen Mode, die sich aus der bei einer Informationstiefe Λ gemessenen thermisch-diffusen Streuung ergibt, wird als Effektivwert (siehe Kap. 3.2.2) in einer Schicht aufgefaßt, deren Dicke durch Λ festgelegt ist. Informationen über den Frequenzverlauf können analog zum Volumen aus der Auftragung von $\frac{T}{S_{max}(\zeta_s)}$ sowie dem Halbwertsbreitequadrat κ^2 gegen T gewonnen werden. Die Unterscheidung zwischen inelastischen und elastischen Beiträgen erfolgt analog zum Volumen, indem die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der beiden Komponenten ausgenutzt werden.

Die detaillierten Untersuchungen des Modellsystems Ni_2MnGa in Kapitel 5.2.1 belegen, daß die Methode der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln sehr gut geeignet ist, das Frequenzverhalten einer weichen Mode beim Übergang von zwei (Oberfläche) zu drei Dimensionen (Volumen) zu charakterisieren. Dies wird durch die Übereinstimmung zwischen den Volumenmessungen bei $\Lambda = 64000 \text{ \AA}$ und den Messungen unter streifenden Winkeln bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ besonders unterstrichen. Im Gegensatz zur Streuung unter streifenden Winkeln ist die Helium-Atomstreuung nur empfindlich auf die ersten Monolagen [Kre91]. Bei der hochauflösenden Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie hängt die Informationstiefe von dem Impulsübertrag parallel zur Oberfläche ab, der wiederum eine Funktion des Einfallswinkels und der Energie der Anregung ist [Lan95]. Somit läßt sich die Informationstiefe bei dieser Methode nicht frei variieren, wenn Energie und Impuls der Anregung festgelegt sind. Die Röntgenstreuung besitzt für die Charakterisierung phononischer Vorläufereffekte dabei im Gegensatz zu allen anderen Methoden den großen Vorteil, daß mit einer einzigen Sonde gleichzeitig der Oberflächenbereich ($10\text{-}1000 \text{ \AA}$) und das Volumen ($0.001\text{-}1 \text{ mm}$) untersucht werden können. Letzteres wurde durch die Experimente mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung von 100 keV zur Analyse der Phononenanomalie und zweiten Längenskala in SrTiO_3 unterstrichen [Neu95]. Volumen- und Oberflächeneigenschaften können mit Synchrotronstrahlung somit gleichzeitig in der gleichen Probenumgebung mit dem gleichen Temperaturmeßverfahren untersucht werden. Damit muß beim Vergleich der Übergangstemperaturen in Oberflächennähe und im Volumen im Gegensatz zu den herkömmlichen Methoden nicht die zusätzliche Ungenauigkeit der absoluten Temperaturskala berücksichtigt werden. Toennis et al. [Toe91] konnten in KMnF_3 wegen der zu kleinen Differenz zwischen der mit He-Atomstreuung bestimmten Übergangstemperatur an der Oberfläche von 191 K und der mit Neutronen bestimmten Volumenübergangstemperatur von 187.5 K , den Fall identischer,

absoluter Temperaturen nicht definitiv ausschließen, da sie Oberflächen- und Volumeneigenschaften nicht simultan messen konnten.

Die thermisch-diffuse Streuung unter streifenden Winkeln liefert neben dem temperaturabhängigen Verlauf der Frequenz der weichen Mode durch die Abhängigkeit vom Polarisationsfaktor $|\vec{Q} \cdot \vec{e}_{j,q}|^2$ (siehe Kap. 3.2.2) zusätzliche Informationen über die Polarisation der Mode. Da bei streifendem Einfall der Realteil der z-Komponente des Streuvektors (senkrecht zur Oberfläche) vernachlässigbar ist, liegt der Streuvektor im wesentlichen in der Oberfläche. Es lassen sich mit der thermisch-diffusen Streuung daher alle Phononenmoden untersuchen, deren Ausbreitungsrichtung in der Oberfläche liegen und deren Polarisation ebenfalls eine Komponente parallel zur Oberfläche besitzt. Die Polarisationskomponente \vec{e}_z senkrecht zur Probenoberfläche kann nicht detektiert werden, da für sie $\vec{Q} \cdot \vec{e}_z = 0$ gilt. Insbesondere Schermoden, die in der Oberfläche transversal zur Ausbreitungsrichtung polarisiert sind können unter streifenden Winkeln gut analysiert werden. Bei der He-Atomstreuung sind gerade diese Schermoden nicht beobachtbar, wenn die Streuebene senkrecht zur Probenoberfläche und parallel zur Ausbreitungsrichtung sowie gleichzeitig eine Spiegelebene ist. In diesem Fall können die He-Atome aus Symmetriegründen nicht an die Oberflächenmode koppeln [Bal92].

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die thermisch-diffuse Streuung unter streifenden Winkeln gut geeignet ist, das Verhalten einer weichen Mode beim Übergang von der Oberfläche ins Volumen zu untersuchen. Die Methode stellt dabei eine Alternative bzw. Ergänzung zu den Standard-Oberflächenmethoden der He-Atomstreuung und der hochauflösenden Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie zur Charakterisierung weicher Moden dar.

6.2 Das Modellsystem Ni₂MnGa

6.2.1 Weiche Mode: Vergleich Oberfläche - Volumen

Die wesentliche Zielsetzung dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses einer freien Oberfläche auf die phononischen Vorläufereffekte displaziver Umwandlungen am Beispiel der Heuslerlegierung Ni₂MnGa. Zur Analyse des Frequenzverhaltens der weichen Mode in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche wurde erstmals die thermisch-diffuse Streuung unter streifenden Winkeln an einer freien Ni₂MnGa(001)-Oberfläche gemessen.

Um das Oberflächenverhalten der untersuchten Probe dem des Volumens gegenüberstellen zu können, wurde zunächst die thermisch-diffuse Streuung im Volumen mit Weitwinkelbeugung bei einer Informationstiefe von 64000 Å bestimmt. Die Position des Maximums bei $\zeta_s = 0.34$ r.G.E. stimmt gut mit dem aus Neutronenmessungen bestimmten Wert von $\zeta_s = (0.33 \pm 0.01)$ r.G.E. überein. Der qualitative Verlauf der maximalen Intensität $I_{max}(\zeta_s)$ an der Position der weichen Mode läßt sich drei Bereich einteilen (siehe Kap. 5.1.1). Diese können den aus der Literatur bekannten drei Phasen zugeordnet werden, die die Probe beim Abkühlen in der Reihenfolge Austenit-, intermediäre und Martensitphase durchläuft (siehe Kap. 2.3). Die Auftragung von $\frac{T}{I_{max}(\zeta_s)}$ gegen T , die proportional zum Frequenzquadrat der

weichen Mode ist, zeigt bis 240 K einen linearen Verlauf, der belegt, daß die weiche Mode dem Soft-Mode-Temperaturgesetz $\omega_s^2 \propto (T - T_0)$ folgt. Die theoretische Übergangstemperatur T_0 ist die Temperatur, bei der das Gitter dynamisch instabil würde, wenn nicht bereits oberhalb von T_0 ein Phasenübergang in die intermediäre Phase aufgrund eines anderen Mechanismus auftritt. Die aus der linearen Extrapolation der Daten ermittelte Übergangstemperatur im Volumen beträgt $T_0 = (230.8 \pm 5.3)$ K.

Der Vergleich der gemessenen thermisch-diffusen Streuung und der aus der Dispersionskurve des [110]-TA₂-Zweiges der weichen Mode simulierten thermisch-diffusen Streuung belegt klar, daß die gemessene Intensität bis 10 K oberhalb von T_0 von den inelastischen Beiträgen der weichen Mode dominiert wird (siehe Abb. 5.10). Der starke Anstieg der maximalen Intensität und die Abweichung vom linearen Verlauf der Auftragung von $\frac{T}{I_{max}(\zeta_s)}$ gegen T ist auf elastische Beiträge an der Position der weichen Mode zurückzuführen, wie der qualitative Vergleich mit Neutronenmessungen zeigt. Aufgrund der Verbreiterung des elastischen Signals kann dabei jedoch weder mit Röntgenstreuung noch mit Neutronenstreuung unmittelbar am Phasenübergang unterschieden werden, ob der Central Peak oder die Beiträge von den Überstrukturreflexen der intermediären Phase dominieren.

Die Übergangstemperaturen, die sich aus der Auftragung von $\frac{T}{I_{max}(\zeta_s)}$ gegen T ($T_0 = (230.8 \pm 5.3)$ K) und aus dem Quadrat der Halbwertsbreite κ gegen T ($T_0 = (237.4 \pm 1.6)$ K) ergeben, weichen voneinander ab. Die Abweichung ist vermutlich auf die eingeschränkte Gültigkeit der Näherung zurückzuführen, in der der Verlauf der Dispersionskurve um den Wellenvektor der weichen Mode durch eine Parabel beschrieben wird.

Die Martensit-Starttemperatur im Volumen wird durch die Abnahme der Intensität der Braggreflexe der intermediären Phase und den Einbruch der Intensität an der Position der weichen Mode angezeigt und beträgt $M_s = (182 \pm 2)$ K.

Die in dieser Arbeit erstmals durchgeführte tiefenabhängige Analyse des Verlaufes der Streufunktion $S_{mess}(\zeta)$ entlang der weichen [110]-Richtung zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Volumenmessungen. Der temperaturabhängige Verlauf des Maximalwertes der Streufunktion läßt sich ebenfalls in drei Bereiche einteilen, die analog zum Volumen den drei Phasen zugeordnet werden können. Die tiefenaufgelöste quantitative Untersuchung des Temperaturverlaufes der maximalen Intensität zeigt jedoch, daß die Übergänge zwischen den Phasen von der Informationstiefe abhängen. Die Information über das mittlere Frequenzquadrat $\langle \omega_s^2 \rangle_\Lambda$ der weichen Mode innerhalb einer Schicht, deren Dicke der Informationstiefe Λ entspricht, ergibt sich wie im Volumen aus der Auftragung von $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ gegen T . Im Rahmen der Fehlerbalken variiert der temperaturabhängige Verlauf von $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ zwischen den Informationstiefen von $\Lambda = 35$ Å und $\Lambda = 210$ Å nicht. Die Punkte der Auftragung für $\Lambda = 1090$ Å liegen für Temperaturen unterhalb von 280 K oberhalb des Verlaufes für $\Lambda \leq 210$ Å. Diese Abweichung der aufgetragenen Werte ist ein Beleg dafür, daß die mittlere Frequenz unmittelbar an der Oberfläche niedriger ist. Der Verlauf der Halbwertsbreite κ , die für $\Lambda = 40$ Å in der Austenitphase kleiner ist als für $\Lambda = 1090$ Å, bestätigt aufgrund ihrer Proportionalität zur Frequenz ebenfalls, daß die Frequenz für kleine Informationstiefen niedriger ist. Die Frequenz der weichen Mode gehorcht dabei für alle Informationstiefen dem Soft-Mode-Temperaturgesetz, wie der lineare Verlauf der Auftragnungen von $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ und κ gegen die

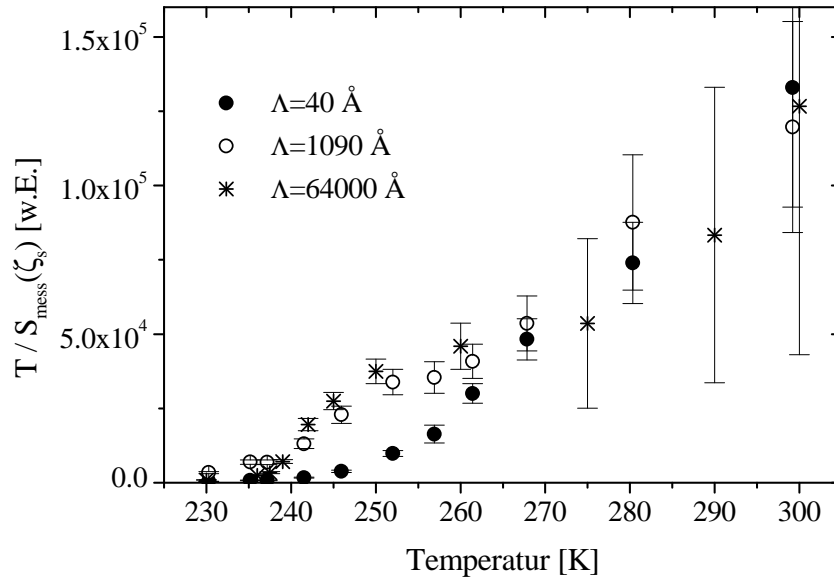


Abb. 6.1: Vergleich der Auftragung von $\frac{T}{S_{\text{mess}}(\zeta_s)}$ gegen T für die Informationstiefen $\Lambda = 40 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ unter streifenden Winkeln sowie für $\Lambda = 64000 \text{ \AA}$ bei den Volumenstreuexperimenten. Wegen der unterschiedlichen Monitornachweiswahrscheinlichkeiten der Volumen- und Oberflächenmessungen wurden die Werte der Volumenmessungen auf die der Oberflächenmessungen bei 300 K normiert. Das Ergebnis ist dabei unabhängig von der Normierung (siehe Text).

Temperatur für die untersuchten Informationstiefen zeigt.

Um zu überprüfen, ob bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ bereits Volumenverhalten vorliegt, wird der Verlauf der Auftragungen von $\frac{T}{S_{\text{mess}}(\zeta_s)}$ gegen T in Abbildung 6.1 für $\Lambda = 40, 1090$ und 64000 \AA verglichen. Die Datenpunkte der Streuung unter streifenden Winkeln sind direkt vergleichbar, da sie mit demselben experimentellen Aufbau gemessen wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Monitornachweiswahrscheinlichkeiten bei den Volumenmessungen im Vergleich zu den Messungen unter streifenden Winkeln müssen die Volumendaten auf die oberflächensensitiven Meßpunkte normiert werden. Dazu wurde der Funktionswert der extrapolierten Geraden, die die korrekte Volumenübergangstemperatur liefert, bei 300 K auf den Mittelwert der Meßpunkte unter streifenden Winkeln normiert. Eine analoge Normierung der Volumendaten bei 270 K liefert einen identischen Kurvenverlauf, so daß die Aussage der Darstellung in Abbildung 6.1 unabhängig von der Normierung ist. Daß die Datenpunkte, die bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ unter streifenden Winkeln und bei $\Lambda = 64000 \text{ \AA}$ mit Weitwinkelbeugung ermittelt wurden, sehr gut übereinstimmen, belegt eindrucksvoll, daß bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ bereits reines Volumenverhalten der weichen Mode vorliegt. Damit ist die Frequenz der weichen Mode an der Oberfläche bei fester Temperatur deutlich niedriger als im Volumen. Diese Beobachtung stimmt mit der theoretischen Vorhersagen von Antonyuk [Ant78] überein. Er hat gezeigt, daß die Frequenz einer Oberflächenmode gegenüber der zugehörigen weichen Volumenmode verringert ist. Demnach können phononengetriebene Phasenübergänge an der Oberfläche eher einsetzen als im Volumen.

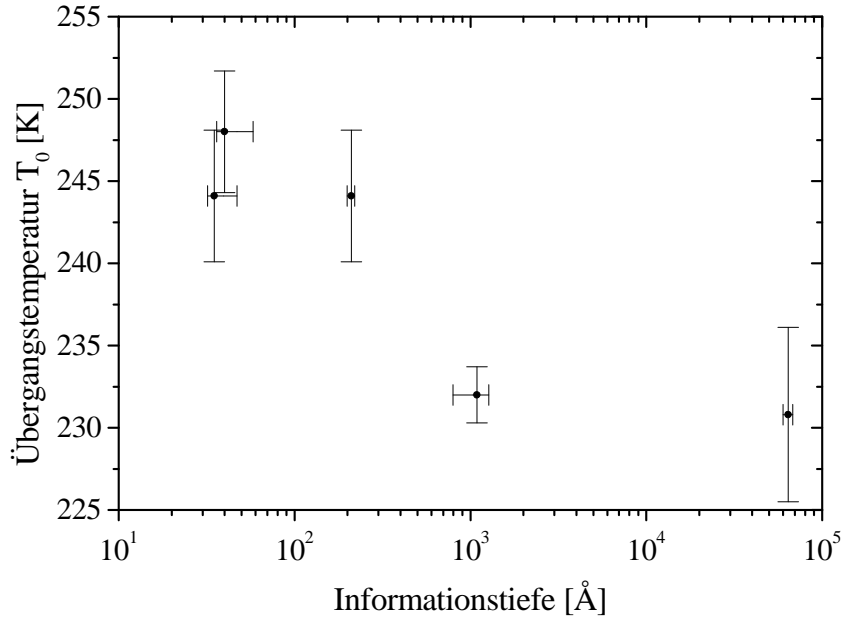


Abb. 6.2: Die aus der Auftragung von $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ gegen T ermittelten Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von den untersuchten Informationstiefen.

Um zu prüfen, ob die niedrigere Frequenz der weichen Mode an der Oberfläche zu einer Änderung des Umwandlungsverhaltens führt, wurden die Übergangstemperaturen T_0 für die verschiedenen Informationstiefen bestimmt. Abbildung 6.2 zeigt die aus der Auftragung von $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ gegen die Temperatur ermittelten Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Informationstiefe. Innerhalb der Fehlerbalken variieren die Übergangstemperaturen bis zu einer Informationstiefe von $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ nicht. Erst bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ ist die Übergangstemperatur mit $T_0 = (232.0 \pm 1.7) \text{ K}$ deutlich geringer als in den ersten 210 \AA . Sie stimmt im Rahmen der Fehler sehr gut mit der Übergangstemperatur im Volumen von $T_0 = (230.8 \pm 5.3) \text{ K}$ überein. Die Übergangstemperatur T_0 ist somit an einer freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche deutlich höher als im Volumen.

Dieses Ergebnis wird durch die Auftragungen der Quadrate der Halbwertsbreite gegen die Temperatur unterstrichen, da die daraus ermittelten Übergangstemperaturen (siehe Tabelle 5.5) zwischen $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ im Rahmen der Fehler nicht variieren und mit den Werten der Auftragung von $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ gegen T übereinstimmen. Bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ ist die aus der Halbwertsbreitenauftragung bestimmte Übergangstemperatur deutlich niedriger als bei $\Lambda = 40 \text{ \AA}$. Sie liegt mit $T_0 = (243.4 \pm 1.9) \text{ K}$ jedoch oberhalb der Übergangstemperatur von $T_0 = (232.0 \pm 1.7) \text{ K}$, die sich aus der Auftragung von $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ gegen T ergibt. Eine solche Diskrepanz zwischen den Übergangstemperaturen, die sich aus den beiden voneinander unabhängigen Auftragungsarten ergeben, ist auch bei den Volumenmessungen ($\Lambda = 64000 \text{ \AA}$) zu beobachten. In Analogie zum Volumenverhalten kann der Unterschied zwischen den Übergangstemperaturen auf die beschränkte Gültigkeit der parabolischen Näherung bei der Taylorentwicklung der Dispersionskurve um die Position der weichen Mode herum zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu ergibt sich die umgekehrte Proportionalität zwischen maxima-

ler Intensität und der Frequenz ohne zusätzliche Näherungen, so daß die Aussagekraft der Auftragung von $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ größer ist als die der Halbwertsbreiten. Abschließend bleibt festzuhalten, daß die Übergangstemperatur T_0 an der freien Ni₂MnGa(001)-Oberfläche nahezu 14 K oberhalb der des Volumens liegt.

Zusätzlich zur höheren Übergangstemperatur T_0 setzt auch die Umwandlung in die intermediäre Phase, die in Analogie zum Volumen an den Anstieg der elastischen Streubeiträge gekoppelt ist, in Oberflächennähe bei höheren Temperaturen ein. Der Maximalwert der Streufunktion als Funktion der Temperatur steigt zwischen $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 210 \text{ K}$ bereits bei 255 K an. Im Gegensatz dazu ist der Intensitätsanstieg und die Abweichung vom linearen Verlauf der Auftragung von $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ gegen T bei $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ erst unterhalb von 240 K zu beobachten, was wiederum konsistent mit dem Volumenverhalten ist. Zheludev et al. [Zhe96a] haben an einer Probe mit einer etwas anderen Stöchiometrie mit Neutronenstreuung ebenfalls den Übergang in die intermediäre Phase ca. 10 K oberhalb der Übergangstemperatur T_0 in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit gefunden. Die erhöhten Übergangstemperaturen T_0 zusammen mit dem bereits bei höheren Temperaturen einsetzenden Intensitätsanstieg belegen, daß der Phasenübergang in die intermediäre Phase an einer freien Ni₂MnGa(001)-Oberfläche eher einsetzt als im Volumen.

Die erstmalige experimentelle Beobachtung einer niedrigeren Frequenz in Oberflächennähe und des Einsetzens der Umwandlung in die intermediäre Phase bei höheren Temperaturen im System Ni₂MnGa ist konsistent mit den Kernaussagen der Theorien zu phononengetriebenen Umwandlungen in Oberflächennähe von Clapp [Cla73, Cla79], Antonyuk [Ant78] und Kokorin [Kok95]. Bevor auf Detailaussagen der konkreteren Modelle von Kokorin und Clapp eingegangen wird, sollen zunächst kurz andere mögliche Ursachen für eine erhöhte Übergangstemperatur in Oberflächennähe kritisch diskutiert werden. Insbesondere die Magnetisierung [Pla97, Zuo98] und die Stöchiometrie [Cas99] können die Übergangstemperatur T_0 verschieben.

Theoretische, auf der Landau-Theorie basierende Modelle [Pla97] und experimentelle Untersuchungen [Zuo98] des Volumenumwandlungsverhaltens von Ni₂MnGa zeigen, daß die Übergangstemperatur T_0 mit wachsender Magnetisierung abnimmt. Da die Oberflächenmagnetisierung sich im allgemeinen von der Magnetisierung im Volumen unterscheidet, könnte die erhöhte Übergangstemperatur T_0 somit durch eine geringere Oberflächenmagnetisierung hervorgerufen werden. In der Literatur wurden bisher keine Untersuchungen des Oberflächenmagnetismus im Ni₂MnGa-System veröffentlicht. Um die Größenordnung des zu erwartenden Effektes abzuschätzen, soll daher die gut untersuchte Ni(001)-Oberfläche als Referenz herangezogen werden. So zeigen experimentelle und theoretische Analysen einer freien Ni(001)-Oberfläche, daß die magnetischen Momente der Oberflächenatome um 20 % erhöht sind [Wim84]. Eine entsprechende Zunahme der Magnetisierung, die durch ein äußeres Magnetfeld hervorgerufen wird, führt nach Volumenmessungen von Zuo et al. [Zuo98] zu einer Verringerung der Übergangstemperatur T_0 im Ni₂MnGa-System. Selbst wenn die Oberflächenmagnetisierung im Ni₂MnGa-System im Gegensatz zum reinen Nickel niedriger als die Volumenmagnetisierung sein sollte, so ist eine vom Volumenwert abweichende Übergangstemperatur jedoch nur in Oberflächennähe zu erwarten. An der Ni(001)-Oberfläche

ist diese Abweichung auf die ersten Monolagen beschränkt [Wim84]. Selbst die Dicke der gallium-reichen Schicht in der Ni_2MnGa -Probe beträgt maximal 20 \AA , so daß ein deutlicher Unterschied der Übergangstemperaturen aufgrund einer vom Volumen abweichenden Magnetisierung zwischen einer Informationstiefe von $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ zu erwarten wäre. Im Gegensatz dazu ist eine signifikante Änderung der Übergangstemperatur T_0 erst zwischen $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ zu beobachten. Zusätzlich würde eine reine Änderung der Übergangstemperatur im Landau-Modell nach Planes [Pla97] zu einer Parallelverschiebung der Geraden in der Auftragung von ω_s^2 gegen T führen, die Steigung selbst ist unabhängig von der Magnetisierung. Die Steigungen der Geraden variieren jedoch in Abhängigkeit von der Informationstiefe. Der beobachtete Verlauf der Übergangstemperatur T_0 in Abhängigkeit von der Informationstiefe schließt somit die Magnetisierung als Ursache für die erhöhte Übergangstemperatur aus.

Neben der Magnetisierung beeinflusst auch die Stöchiometrie der Probe die Übergangstemperatur in die intermediäre und die martensitische Phase [Che95, Kok96, Cas99]. Die Stöchiometrie kann sich dabei durch die UHV-Präparation oder die Oberflächensegregation ändern. Wie in Kapitel 4.3.3 gezeigt, bildet sich nach der UHV-Präparation der Ni_2MnGa -Probe eine Ga-reiche Schicht an der Oberfläche. Untersuchungen der Abhängigkeit des Umwandlungsverhaltens von der Stöchiometrie in Ni_2MnGa haben gezeigt, daß die Martensit-Starttemperatur mit abnehmender Nickel-Konzentration ebenfalls abnimmt. Das Temperaturintervall der intermediären Phase und ihre Existenz ist stark mit M_s verbunden und somit auch abhängig von der Stöchiometrie [Kok96]. Die beobachtete Ga-Anreicherung läßt daher ebenfalls für die Umwandlung in die intermediäre Phase eine niedrigere Umwandlungstemperatur erwarten, anstatt - wie beobachtet - eine Erhöhung. Die Oberflächensegregation in Legierungssystemen ist im wesentlichen auf die ersten Atomlagen beschränkt. Daher wäre auch im Fall einer stöchiometrieabhängigen Übergangstemperatur der deutlichste Unterschied zwischen der Informationstiefe $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ zu erwarten. Die deutlichste Änderung der Übergangstemperatur T_0 wurde jedoch zwischen $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ beobachtet. Selbst eine mindestens 210 \AA dicke Schicht mit einer abweichenden Stöchiometrie kann ausgeschlossen werden, da die Position der weichen Mode, die sehr empfindlich auf die Stöchiometrie der Probe ist (s.u.) zwischen $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$ nicht variiert. Die Verlauf der Übergangstemperatur T_0 in Abhängigkeit von der Informationstiefe läßt sich somit auch nicht durch die Oberflächensegregation erklären.

Nachdem die Oberflächenmagnetisierung und Oberflächensegregation als Ursache für die erhöhte Übergangstemperatur T_0 in Oberflächennähe ausgeschlossen werden konnten, bleibt somit nur noch die niedrige Frequenz als mögliche Ursache.

Kokorin [Kok95] zeigte am Beispiel einer Rayleighwelle, daß die Frequenz einer weichen Mode an der Oberfläche geringer ist als im Volumen. Aufgrund der geringeren Rückstellkräfte bilden sich nach seiner Überlegung in Oberflächennähe bevorzugt Embryonen der Tieftemperaturphase. Insbesondere der gemischte Polarisationscharakter der Rayleighwelle begünstigt die Bildung von Embryonen der Tieftemperaturphase, wenn die Umwandlung mit einer Volumenänderung verbunden ist. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen in Übereinstimmung mit dieser Theorie bei einer festen Temperatur eine niedrigere Frequenz und ein früheres Einsetzen der Umwandlung in Oberflächennähe. Im Detail stimmen die Beobachtungen jedoch nicht

mit seinem Modell überein. So findet sich in den Daten der freien Ni₂MnGa(001)-Oberfläche kein Hinweis auf eine longitudinale Polarisationskomponente in Oberflächennähe, wie sie für die gemischte Polarisierung einer Rayleighwelle typisch ist. Die weiche Mode besitzt nach den Messungen nur einen rein transversalen Charakter. Außerdem zerfällt die Amplitude der Rayleighwelle exponentiell in die Probe, wobei die Zerfallslänge im wesentlichen vom Wellenvektor abhängt. Die Zerfallslänge läßt sich für die weiche Mode bei $\vec{q} = \frac{2\pi}{a}(\zeta\zeta 0)$ mit $\zeta = (0.33 \pm 0.01)$ r.G.E. abschätzen zu 7 \AA [Lüt97]. Eine solche Rayleighwelle ließe eine kontinuierliche Variation des Frequenzsignals mit der Informationstiefe erwarten. Die Messungen zeigen jedoch im Rahmen der Fehler keine beobachtbare Variation in den ersten 210 \AA der Probe. Bei der Datenanalyse ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Frequenzwerte und damit auch die Übergangstemperaturen T_0 Effektivwerte (siehe Kap. 3.2.2) in einer Schicht sind, deren Dicke durch die Informationstiefe gegeben ist. Der quantitative Frequenzverlauf als Funktion des Abstands z von der Oberfläche kann nur aus der Laplace-Rücktransformation der Meßdaten gewonnen werden. Diese ist jedoch wegen der Faltung mit den Realstruktureigenschaften der untersuchten Probe (Probenkrümmung) nicht sinnvoll durchführbar. Die Messungen der freien Ni₂MnGa(001)-Oberfläche sind zwar konsistent mit der konzeptionellen Idee des Kokorin-Ansatzes, daß das weichere Oberflächenphonon den Phasenübergang begünstigt. Die detaillierten Eigenschaften der Rayleighwelle konnten jedoch nicht beobachtet werden.

Die fehlende Variation des Frequenzverhaltens zwischen der Informationstiefe von $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 210 \text{ \AA}$ läßt sich im Rahmen der Theorie einer lokalisierten weichen Mode in verzerrten Bereichen des Kristalls von Clapp besser verstehen [Cla73, Cla79]. Die Ursache für die Verzerrung können Defekte, Grenzflächen und insbesondere die freie Oberfläche sein. Die verzerrungsinduzierte Modifikation der elastischen Eigenschaften führt dazu, daß eine weiche Phononenmode innerhalb des Bereiches zu einer gitterdynamischen Instabilität führt, die den Bereich umwandelt, der dann als Nukleationskeim der Tieftemperaturphase dienen kann (siehe Kap. 2.2). Solche mikromodulierten Bereiche in Ni₂MnGa oberhalb der Umwandlungstemperatur in die intermediäre Phase wurden auch schon in Elektronenmikroskopieaufnahmen beobachtet [Zhe96a]. Die laterale Ausdehnung dieser Bereiche lag zwischen 40 \AA und 60 \AA . Die Periodizität der Modulation innerhalb des Bereiches entspricht dabei der Wellenlänge der weichen Mode. Weitere Analysen der Vorläufereffekte weisen ebenfalls auf dynamische, lokalisierte Bereiche hin, in denen die Atome eine modifizierte Auslenkung besitzen [Kok97]. Da die Elektronenmikroskopieaufnahmen an dünnen Proben erfolgten, gibt es keine Anhaltspunkte über die vertikale Ausdehnung dieser Bereiche. Unter der Annahme, daß die Bereiche keine stark anisotrope Form besitzen, kann die Größenordnung der lateralen Ausdehnung als Abschätzung der vertikalen Ausdehnungen herangezogen werden, so daß Abmessungen in der Größenordnung von 100 \AA senkrecht zur Probenoberfläche durchaus denkbar sind.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit legen daher folgendes Szenario zum Ablauf displaziver Phasenübergänge mit ausgeprägten weichen Phononenmoden nahe:

Die Existenz der freien Oberfläche modifiziert die elastischen Konstanten innerhalb eines endlich ausgedehnten Bereiches, der sich bis zu einigen 100 \AA in die Probe erstrecken kann.

Die vertikale Ausdehnung des Bereiches liegt dabei in der Größenordnung der lateralen Abmessungen, die in Elektronenmikroskopie-Untersuchungen beobachtet wurden. Die starke Delokalisierung des Bereiches ist nach Olson [Ols95] für Keime displaziver Umwandlungen von schwach erster Ordnung zu erwarten. Innerhalb des Bereiches ist die Frequenz einer im gesamten Kristall weichen Mode niedriger, so daß der Bereich eher als der ihn umgebenden Kristall die Struktur der Tieftemperaturphase annimmt. Letzteres spiegelt sich in dem früher einsetzenden Anstieg der elastischen Streubeiträge und der erhöhten Übergangstemperatur T_0 in Oberflächennähe wider. Dieser Keim kann dann, wenn seine treibende Kraft groß genug ist, zu einem autokatalytischen Wachstum der Tieftemperaturphase in das Kristallvolumen führen. Dies ist für martensitische Übergänge von stark erster Ordnung typisch. Es ist jedoch auch ein schrittweises Wachstum der Grenze des umgewandelten Bereiches in die Tiefe möglich, was dem Verhalten der thermoelastischen Martensite entspricht.

Moderne theoretische Methoden wie die Landau-Ginzburg Theorie, Ab-initio-Berechnungen und Molekulardynamik sollten in der Lage sein, die oben skizzierten Abläufe mathematisch zu beschreiben. Allerdings wurden bisher noch keine theoretischen Modell-Rechnungen durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeiten könnten dabei vielleicht den Ausgangspunkt für neue theoretische Überlegungen bilden.

Eine experimentelle Entscheidung zwischen den beiden Wachstumsmöglichkeiten kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gefällt werden, da die Analyse der Meßdaten für Ausfallwinkel im Bereich des kritischen Winkels besonders große Fehler der Informationstiefe besitzt.

Als Fazit bleibt festzuhalten, daß die niedrigere Frequenz der weichen Mode, ihr rein transversaler Charakter und die erhöhte Umwandlungstemperatur in die intermediäre Phase in Oberflächennähe am besten im Clapp-Modell erklärt werden können.

Die mögliche Ursache für die anomal weiche Mode in Ni_2MnGa wurde von Zheludev et al. [Zhe96a] auf Elektronen-Phonon-Kopplung und Fermiflächeneffekte (Nesting) zurückgeführt. Der Einbruch der Dispersionskurve hängt von der Schärfe und Parallelität der Fermiflächen ab. Je größer die Verschmierung desto größer ist die Frequenz der weichen Mode. Da die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten solch scharfer Fermiflächenresonanzen mit abnehmender Dimension des Systems zunimmt, ist an einer Oberfläche eine niedrigere Frequenz der weichen Mode im Vergleich zum Volumen zu erwarten. Die Messungen dieser Arbeit sind konsistent mit diesem Erklärungsansatz. Zusätzlich haben Experimente [Sha89] und Ab-initio-Berechnungen [Zha92, Zha93] in den dem Ni_2MnGa verwandten Modellsystemen $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$ und NiTi gezeigt, daß die Position der weichen Mode empfindlich von der Zahl der Elektronen pro Einheitszelle und damit von der Stöchiometrie abhängt. Eine Abweichung von der Stöchiometrie sollte danach zu einer beobachtbaren Verschiebung der Position des weichen Phonons führen. Eine Modifikation der Topologie der Fermiflächen an der Oberfläche kann ebenfalls die Position der weichen Mode verschieben. Im Rahmen der Messungen dieser Arbeit konnte keine Abweichung von der mit Neutronen ermittelten Position bei $\zeta_s = (0.33 \pm 0.01)$ r.G.E. beobachtet werden.

Die ebenfalls in dieser Arbeit durchgeführten Messungen des thermischen Debye-Waller-Faktors in Oberflächennähe zeigen in der austenitischen und der intermediären Phase für verschiedene Informationstiefen und Reflexe keine Variation mit der Temperatur. Der Vergleich mit den Volumenmessungen belegt, daß das Temperaturverhalten in Oberflächennähe

und im Volumen identisch ist. Der thermische Debye-Waller-Faktor zeigt insbesondere an den untersuchten Reflexen keinen Hinweis auf den Übergang in die intermediäre Phase im Gegensatz zu den Untersuchungen der weichen Mode. Der Temperaturverlauf des Debye-Waller-Faktors kann dabei in Oberflächennähe analog zum Volumen im Rahmen von anharmonischen Effekten des Phasenübergangs oder einer Debye-Temperatur oberhalb von 300 K verstanden werden. Das kollektive Schwingungsverhalten an der Oberfläche wird trotz der niedrigeren Frequenz an der Oberfläche nicht signifikant von der weichen Mode beeinflusst. Damit ist die Untersuchung des thermischen Debye-Waller-Faktors in Ni₂MnGa nicht geeignet, die detaillierte Signatur einer ausgezeichneten weichen Mode zu detektieren.

Die Analyse der integrierten Intensität liefert über den thermischen Debye-Waller-Faktor hinaus auch Informationen über das Einsetzen der Martensitumwandlung. Am (040)-Oberflächenbraggreflex zeigt sich bereits bei 192 K eine Intensitätsabnahme, die den Start der Martensitumwandlung anzeigt. Daß die Intensität bei der Informationstiefe $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ stärker einbricht als bei $\Lambda = 160 \text{ \AA}$, ist ein erster Hinweis darauf, daß die Martensitumwandlung an einer freien Ni₂MnGa(001)-Oberfläche ebenfalls eher einsetzt als im Volumen. Dies wird durch die Messungen der spekulären und nicht-spekulären Reflektivität untermauert (siehe Kap. 6.2.2).

6.2.2 Strukturelle Vorläufereffekte und Martensitrelief

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine freie Ni₂MnGa(001)-Oberfläche zum ersten Mal auf strukturelle Vorläufereffekte mit spekulärer und nicht-spekulärer Reflektivität untersucht. Das Martensitrelief der freien Oberfläche wurde erstmals mit spekulärer Reflektivität charakterisiert.

Die Analyse der spekulären Reflektivitätskurven zeigt, daß die mittlere quadratische Rauigkeit und das Elektronendichteprofil senkrecht zur Oberfläche im Rahmen der experimentellen Auflösung bis zum Martensitübergang unverändert bleiben (siehe Kap. 5.2.3). Die Analyse der nach Ausfallswinkeln aufgelösten Spektren der Braggreflexe zeigt keine Variation der Kurvenform im Temperaturbereich oberhalb der Martensit-Starttemperatur. Die Kurvenform hängt von der Transmissionsfunktion ab (siehe Gl. 3.29), die wiederum im wesentlichen durch die Elektronendichte senkrecht zur Probenoberfläche bestimmt wird. Der temperaturunabhängige Kurvenverlauf untermauert daher die Ergebnisse der spekulären Reflektivität. Im Rahmen der experimentellen Auflösung sind an einer freien Ni₂MnGa(001)-Oberfläche somit keine Hinweise auf strukturelle Vorläufereffekte im Elektronendichteprofil senkrecht zur Probenoberfläche zu beobachten. Das gilt bei Annäherung an den Phasenübergang in die intermediäre Phase und in die Martensitphase.

Fromm et al. [Fro99b] konnten an einer oxidierten Ni₂MnGa-Oberfläche ebenfalls keine signifikante Variation der spekulären Reflektivität oberhalb der Martensitumwandlung beobachten. Weder an der freien Oberfläche noch an der oxidierten zeigen sich Hinweise auf strukturelle Vorläufereffekte mit Signatur senkrecht zur Probenoberfläche. Die Übereinstimmung des Verhaltens der spekulären Reflektivität mit und ohne Oxid deutet darauf hin, daß unabhängig vom Spannungszustand und der Variation der Stöchiometrie der Ni₂MnGa(001)-Oberfläche keine strukturellen Vorläufereffekte senkrecht zur Probenoberfläche auftreten.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die nicht-spekuläre Reflektivität an einer freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche untersucht. Die dabei beobachtete Intensitätsabnahme des Yoneda-Maximums unterhalb von 260 K ist ein Zeichen dafür, daß sich die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion ändert. Da die mittlere quadratische Rauigkeit unverändert bleibt, kann die Änderung auf eine Abnahme der lateralen Korrelationslänge ξ zurückgeführt werden (siehe Kap. 5.2.3). Aspelmeyer et al. [Asp99a] fanden an einer oxidierten $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ -Oberfläche deutliche Hinweise auf eine Änderung der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion in Form einer Reduktion der nicht-spekulären Intensität. Sie zeigten, daß sich die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion hauptsächlich aufgrund der Abnahme der Korrelationslänge ξ an der Oberfläche ändert. Aspelmeyer führte die Existenz martensitischer Embryonen in Oberflächennähe an, um die beobachtete Abnahme der Korrelationslänge zu erklären. Wächst die Dichte der Embryonen, ändert sie verstärkt die Rauigkeitsstruktur und somit die Korrelationen auf der Oberfläche. Die in dieser Arbeit beobachtete abnehmende Korrelationslänge ξ an einer freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche deutet in Analogie zu diesem Modell ebenfalls auf die Existenz von Embryonen an der freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche hin. Bei den Embryonen kann es sich um Bereiche in Oberflächennähe handeln, die bereits die Struktur der Tieftemperaturphase aufweisen.

Die beobachtete Intensitätsabnahme der nicht-spekulären Reflektivität ist an der oxidierten $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ -Oberfläche deutlich ausgeprägter als an der freien Ni_2MnGa -Oberfläche. Die Verspannung der Oberfläche durch die Oxidschicht könnte möglicherweise die Bildung von Embryonen begünstigen. Ihre Dichte wäre dann höher und die Abnahme der Korrelationslänge entsprechend stärker. Es ist jedoch auch denkbar, daß der Unterschied der lateralen Struktur zwischen Austenit bzw. der intermediären Phase und dem Embryo an der oxidierten Oberfläche deutlich höher ist als an einer freien. In diesem Fall wird die Korrelation an der freien Oberfläche durch die Embryonen weniger stark gestört, so daß die Korrelationslänge nur geringfügig reduziert wird. Bei der Diskussion des Unterschiedes zwischen $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ und Ni_2MnGa muß berücksichtigt werden, daß eine Abnahme der Korrelationslänge erst dann zu beobachten ist, wenn der mittlere Abstand der Embryonen in der Größenordnung der lateralen Korrelationslänge liegt. Der schwächere Effekt an einer freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche könnte daher möglicherweise auf eine kleinere Korrelationslänge in der Austenitphase oder eine geringere Dichte der Embryonen im Vergleich zum $\text{Ni}_{63}\text{Al}_{37}$ zurückgeführt werden. Obwohl die Abnahme erst deutlich unterhalb von 260 K beobachtet wird, kann die Existenz von Embryonen bei höheren Temperaturen daher nicht apriori ausgeschlossen werden. Die lateralen Gitterkonstanten, die am (040)-, (220)- und ($\bar{2}20$)-Oberflächenbraggreflex bestimmt wurden, stimmen im Rahmen der Meßfehler gut überein und zeigen keine Abweichung vom linearen Verlauf mit der Temperatur. Somit findet sich hier kein Hinweis auf größere lokal verzerrte Bereiche parallel zur Oberfläche.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß an einer freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche erstmals strukturelle Vorläufereffekte in der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion gefunden wurden. Diese deuten auf die Existenz von Embryonen in Oberflächennähe hin.

Die Messungen der spekulären Reflektivität dienten in der vorliegenden Arbeit neben der Untersuchung der strukturellen Vorläufereffekte der Charakterisierung des Oberflächenreliefs an einer freien Oberfläche. Die Auffaltung des Reliefs wird durch eine Intensitätsabnahme

auf dem gesamten Totalreflexionsplateau und eine nahezu vollständige Unterdrückung des Yoneda-Maximums der nicht-spekulären Reflektivität angezeigt. Die Martensit-Starttemperatur M_s an der Oberfläche, die durch das Auffalten des Reliefs bestimmt wird, liegt dabei zwischen 187.7 K und 195.3 K. Bei der gleichen Probe mit oxidiertem Oberfläche ergab sich eine Martensit-Starttemperatur von $M_s = 180$ K [Fro99a]. Die erhöhte Übergangstemperatur an der freien Oberfläche im Vergleich zur oxidierten Oberfläche ist ein erster Hinweis darauf, daß die Martensitumwandlung an einer freien Oberfläche eher einsetzt. Die spekuläre Reflektivität an der oxidierten Probe wurde jedoch in einer anderen Probenumgebung mit anderen Thermoelementen gemessen. Wegen der Ungenauigkeit von bis zu 5 K zwischen den beiden absoluten Temperaturskalen der verschiedenen Thermoelemente ist der beobachtete Unterschied kein eindeutiger Beleg für das frühere Einsetzen der martensitischen Umwandlung an der freien Oberfläche. Zusammen mit der erhöhten Intensität abnahme an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen am (040)-Oberflächenbraggreflex (siehe Kap 6.2.1), deutet die obige Beobachtung jedoch auch darauf hin, daß die Martensitumwandlung an einer freien Ni₂MnGa(001)-Oberfläche eher einsetzt.

An der freien Oberfläche bricht die Intensität auf dem Totalreflexionsplateau im ersten Zyklus um nahezu zwei Größenordnungen ein. Im Vergleich dazu ist der Einbruch an der oxidierten Oberfläche eine Größenordnung kleiner. Die Extrema oberhalb des kritischen Winkels in der spekulären Reflektivität der freien Oberfläche (siehe Abb. 5.37) sind an der oxidierten Oberfläche nicht zu beobachten. Im Gegensatz dazu zeigt sich an der oxidierten Oberfläche bei 150 K ein zweiter kritischer Winkel, der als Hinweis auf eine intermartensitische Umwandlung interpretiert wurde [Fro99a]. Eine solche Umwandlung konnte an der freien Oberfläche nicht detektiert werden. Die beobachteten Unterschiede zwischen der freien und der oxidierten Oberfläche zeigen, daß die Morphologie des martensitischen Oberflächenreliefs durch den Spannungszustand der Oberfläche und durch die Defektentwicklung aufgrund der Reliefaufaltung beeinflusst wird.

Die Oberflächenmorphologie des Reliefs an der freien Oberfläche im ersten Kühlzyklus unterscheidet sich deutlich von der im zweiten Zyklus (siehe Abb. 5.40 b)), was sich in der Form der Reflektivitätskurven widerspiegelt. An der oxidierten Oberfläche ist ebenfalls ein Unterschied zwischen erstem und zweitem Zyklus zu beobachten. Dieser ist jedoch nicht so ausgeprägt wie an der freien Oberfläche [Fro99a]. Die Unterschiede könnten darauf zurückzuführen sein, daß in aufeinanderfolgenden Zyklen jeweils eine andere der vier möglichen Martensitvarianten einer Oberfläche nach der Umwandlung dominiert [Yam92]. Welche Variante dominiert, ist wiederum eng mit dem Spannungszustand der Oberfläche und insbesondere dem des Volumens verknüpft.

Abschließend werden Modelle zur Beschreibung der spekulären Reflektivität einer freien Ni₂MnGa(001)-Oberfläche in der Martensitphase kritisch diskutiert. Die spekuläre Reflektivität der oxidierten Probe mit Relief konnte durch ein homogenes Schichtmodell mit linearem Dichtegradienten senkrecht zur Probenoberfläche gut beschrieben werden [Kle98]. Die Auswertung der Reflektivitätskurven für verschiedene Drehwinkel an der freien Oberfläche zeigt erstmals eine Anisotropie des Reliefs (siehe Abb. 5.41). Das Modell der homogenen Schicht reicht daher nicht mehr aus, die Reflektivität in der Martensitphase vollständig zu beschreiben (siehe Kap. 5.2.3). Mit dem Modell, in dem das Relief als gegeneinander verkippt-

te, großflächige Facetten aufgefaßt wird, können die an einer freien Oberfläche gemessenen Reflektivitätskurven und besonders die beobachtete Anisotropie qualitativ gut beschrieben werden (siehe Kap. 5.2.3). In diesem Modell ergibt sich die Verkipfung im wesentlichen entlang einer kristallographischen [100]-Richtung in der Oberfläche. Die Verkipfung großflächiger Facetten tritt dann auf, wenn der Anteil der Zwillingsbildung bei den Martensitplatten gering ist [Yan95]. Die Facette ist dabei um die Achse verkippt, die parallel zu den Martensitnadeln verläuft. Die Martensitnadeln sind in dem geometrischen Modell somit entlang einer [100]-Richtung orientiert. Dabei scheint eine der beiden im Prinzip äquivalenten Richtungen ausgezeichnet zu sein, da in der Reflektivität kein Hinweis auf eine vierzählige Symmetrie bezüglich des Drehwinkels gefunden wurde. Eine Orientierung der Martensitnadeln entlang nur einer ausgezeichneten [100]-Richtung wurde auch von Liu et al. [Liu92] an einem $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$ -Kubus beobachtet. Die Existenz einer ausgezeichneten Richtung führten sie auf eine spezielle Verzerrungsverteilung innerhalb des Kristalls zurück.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß das Modell der homogenen Reliefschicht mit einem linearen Dichtegradienten nicht ausreicht, um die beobachtete Anisotropie des Reliefs an einer freien Oberfläche zu beschreiben. Unter Berücksichtigung geometrischer Faktoren sowie der inkohärenten Überlagerung der Reflektivitätskurven der mittleren Oberfläche und der verkippten Facette, lassen sich die gemessenen Kurven gut beschreiben.

6.3 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Methode der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln sehr gut geeignet ist, das Frequenzverhalten phononischer Vorläufereffekte an einer freien Oberfläche zu untersuchen. Mit der in dieser Arbeit angewandten Methode kann zwischen elastischen und inelastischen Beiträgen aufgrund ihrer verschiedenen Temperaturabhängigkeiten unterschieden werden. Es gibt jedoch bereits Röntgenstreuexperimente an Volumenproben mit einer Energieauflösung von einigen meV, in denen experimentell inelastische und elastische Streubeiträge getrennt werden können [Bur87]. Trotz der hohen Photonendichten der heutigen Synchrotronstrahlungsquellen sind die Zählraten der inelastischen Beiträge im Volumen noch sehr niedrig. Da das Oberflächen-signal unter streifenden Winkeln um fünf Größenordnungen kleiner ist als das Signal der Volumenstreuung, kann die inelastische Röntgenstreuung noch nicht oberflächensensitiv angewandt werden. Dieses Problem könnte mit den zukünftigen Synchrotronstrahlungsquellen eventuell gelöst werden, da sie eine noch höhere Brillanz der Strahlung besitzen.

Ein weiterer Anwendungsbereich der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln sind ferroelektrische Heterostrukturen. Im Zuge der Miniaturisierung gewinnen dünne ferroelektrische Filme immer stärker an Bedeutung als nichtflüchtige Speicher und Dielektrika für Kondensatoren [Sco98]. Ihr technologischer Einsatz erfordert genaue Kenntnisse der ferroelektrischen Umwandlung und insbesondere des Einflusses eingeschränkter Geometrien. Da viele Ferroelektrika eine anomal weiche Phononenmode als Vorläufereffekt der Umwandlung besitzen, ist die in dieser Arbeit erstmals eingesetzte Methode wegen ihrer durchstimmbaren Informationstiefe sehr gut geeignet, das dynamische Verhalten der weichen Mode in dünnen

Schichten und an inneren Grenzflächen zu charakterisieren. Erste Experimente mit dieser Zielsetzung wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits durchgeführt.

Ein weiteres Anwendungsfeld der Methode sind die *intelligenten Materialien (Smart Materials)*, die aufgrund der Kombination von Sensor-, Aktuatoreigenschaften für mechanische Schalter immer mehr an Bedeutung gewinnen. Auch hier sind die dynamischen Eigenschaften und ihr Einfluß auf die displaziven Umwandlungen beim Übergang zwischen zwei und drei Dimensionen im wesentlichen noch ungeklärt.

Speziell die Klasse der martensitischen Umwandlungen von schwach erster Ordnung bietet ein weites Feld, in dem die Methode der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln Informationen über den Nukleationsmechanismus liefern kann. Weitere Untersuchungen an solchen Systemen mit unvollständig weichen Phononenmoden ohne intermediäre Phase können weitreichenden zusätzliche Erkenntnisse über die Rolle der weichen Phononenmode in martensitischen Phasenübergängen liefern. Darüber hinaus werfen die Ergebnisse dieser Arbeit die Frage auf, wie sich das weiche Phononen bei einem kontinuierlichen Übergang in Soft-Mode Systemen beim Übergang von zwei zu drei Dimensionen verhält. Erste Testexperimente an einer Oberfläche des Soft-Mode-Modellsystems SrTiO_3 wurden ebenfalls von unserer Arbeitsgruppe unter Ultrahochvakuumbedingungen am TROIKA-Meßplatz der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) durchgeführt.

Die ferromagnetische Heuslerlegierung Ni_2MnGa ist als Modellsystem besonders interessant, da ihre Umwandlungseigenschaften durch äußere Magnetfelder gesteuert werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verhalten der weichen Phononenmode an einer freien Oberfläche ohne äußere Magnetfelder charakterisiert. Mit der thermisch-diffusen Streuung unter streifenden Winkeln könnte das Verhalten der weichen Mode in Oberflächennähe und im Volumen in Abhängigkeit von äußeren Magnetfelder untersucht werden. Mit einem solchen Experiment ließen sich die Vorhersagen des theoretischen Modells von Planes [Pla97] zur Wechselwirkung zwischen der Magnetisierung der Probe und den Auslenkungen der weichen Mode experimentell beim Übergang zwischen zwei und drei Dimensionen untersuchen. In diesem Zusammenhang stellt die Untersuchung des Frequenzverhaltens in Abhängigkeit vom Spannungszustand der Oberfläche eine sicherlich umfangreiche aber vielversprechende Herausforderung dar. Interessante und für die Charakterisierung des Ni_2MnGa -Systems zusätzliche Informationen ließen sich auch aus der Analyse des Frequenzverlaufes der weichen Mode an Proben mit verschiedenen chemischen Zusammensetzungen gewinnen. Insbesondere der Einfluß der Stöchiometrie auf die Umwandlungstemperatur in die intermediäre Phase wurde bisher nicht in einer systematischen Studie untersucht.

Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Arbeit ist die Existenz struktureller Vorläufereffekte displaziver Umwandlungen von schwach erster Ordnung in der nicht-spekulären Reflektivität (siehe Kap. 5.2.4). Diese Vorläufereffekte lassen sich im Modell der sogenannten Embryonen verstehen, deren Dichte an der Oberfläche bei Annäherung an den Phasenübergang zunimmt und so die laterale Korrelationslänge an der Probenoberfläche reduziert. Hier stellt sich die interessante Frage, ob die Embryonen nur in Systemen von schwach erster Ordnung mit phononischen Vorläufereffekten oder auch in Systemen von stark erster Ordnung zu beobachten sind.

Das Potential der in dieser Arbeit erstmals eingesetzten oberflächenempfindlichen Röntgen-

streumethoden zur Untersuchung dynamischer Vorläufereffekte displaziver Umwandlungen zwischen zwei und drei Dimensionen läßt somit für die Zukunft insbesondere bei der fortschreitenden Entwicklung der Synchrotronstrahlungsquellen weitreichende Erkenntnisse erwarten.

Literaturverzeichnis

- [All71] R. E. Allen, G. P. Alldrege und F. W. de Wette: *Phys. Rev. B* **4**, 1648–1660 (1971).
- [And60] P. W. Anderson: *Fizika Dielektrikov* (Acad. Nauk. SSR, Moskau, 1960).
- [And86] S. R. Andrews: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 3721–3743 (1986).
- [Ant78] B. P. Antonyuk: *Sov. Phys. Solid State* **20**, 1323–1324 (1978).
- [Asp99a] M. Aspelmeyer, U. Klemradt, H. Abe, S. C. Moss und J. Peisl: *Mat. Sci. & Eng. A* **273-275**, 286–290 (1999).
- [Asp99b] M. Aspelmeyer, U. Klemradt, L. T. Wood, S. C. Moss und J. Peisl: *Phys. Stat. Sol. (a)* **174**, R9–R10 (1999).
- [Bal92] M. Balden, S. Lehwald, H. Ibach, A. Ormeci und D. L. Mills: *Phys. Rev. B* **46**, 4172–4179 (1992).
- [Ble74] J. R. Bledsoe und S. S. Fischer: *Surf. Sci.* **46**, 129–156 (1974).
- [Boe94] D. K. G. de Boer: *Phys. Rev. B* **49**, 5817–5820 (1994).
- [Bog64] A. J. Bogers und W. G. Burgers: *Acta Metall.* **12**, 255–261 (1964).
- [Bor54] M. Born und K. Huang: *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford University Press, Oxford, 1954).
- [Bor70] M. Born und E. Wolf: *Principles of Optics*. 4. Auflage (Pergamon Press, Oxford, 1970).
- [Bow54] J. C. Bowles und J. K. Mackenzie: *Acta Metall.* **2**, 129–137, 138–146, 224–234 (1954).
- [Bre84] S. Brennan und P. Eisenberger: *Nucl. Instr. Methods A* **222**, 164–167 (1984).
- [Bri78] D. Briggs (Hg.): *Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (Heyden & Son, London, 1978).
- [Bri94] F. Bridou: *J. Phys. III France* **4**, 1513–1522 (1994).

- [Bur87] E. Burkel, J. Peisl und B. Dorner: *Europhys. Lett.* **3**, 957–961 (1987).
- [Cah61] J. W. Cahn: *Acta Metall.* **9**, 795–801 (1961).
- [Car78] M. Cardona und L. Ley (Hg.): *Photoemission in Solids I, General Principles*. Topics in Applied Physics (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1978).
- [Cas99] T. Castán, E. Vives und P.-A. Lindgard: *Phys. Rev. B* **60**, 7071–7083 (1999).
- [Cec56] R. E. Cech und D. Turnbull: *Trans. AIME* **206**, 124–132 (1956).
- [Che93] V. A. Chernenko und V. V. Kokorin: *Proceedings of the ICOMAT 92* (Inst. Adv. Study, Monterey, 1993).
- [Che95] V. A. Chernenko, E. Cesari, V. V. Kokorin und I. N. Vitenko: *Scr. Met. & Mat.* **33**, 1239–1244 (1995).
- [Che98] V. A. Chernenko, C. Segui, E. Cesari, J. Pons und V. V. Kokorin: *Phys. Rev. B* **57**, 2659–2662 (1998).
- [Chr51] J. W. Christian: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **206**, 51–64 (1951).
- [Chr95] J. W. Christian, G. B. Olson und M. Cohen: *J. de Phys. IV, Colloque* **5**, 3–10 (1995).
- [Cla73] P. C. Clapp: *Phys. Stat. Sol. (b)* **57**, 561–569 (1973).
- [Cla79] P. C. Clapp: *Mat. Sci. & Eng.* **38**, 193–198 (1979).
- [Cla90] P. C. Clapp: *Mater. Sci. & Eng. A* **127**, 189–195 (1990).
- [Cla93] P. C. Clapp: *Physica D* **66**, 26–34 (1993).
- [Cla95] P. C. Clapp: *J. de Phys. IV, Colloque* **5**, 11–19 (1995).
- [Coc60] W. Cochran: *Adv. Phys.* **9**, 387–423 (1960).
- [Coh58] M. Cohen: *Trans. AIME* **212**, 171–183 (1958).
- [Coh79] M. Cohen, G. B. Olson und P. C. Clapp: *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations ICOMAT 79* (Dept. of Mat. Sci. and Techn., Cambridge (MA), 1979).
- [Com83] R. J. Comstock: *Pre-Transition Phenomena In An Iron-Nickel Alloy Prior To The Martensitic Transformation*. Dissertation, Northwestern University, Evanston, Illinois (1983).
- [Com85] R. J. Comstock, J. B. Cohen und H. R. Harrison: *Acta Metall.* **33**, 423–436 (1985).

- [Coo75a] H. E. Cook: *Acta Metall.* **23**, 1027–1040 (1975).
- [Coo75b] H. E. Cook: *J. Appl. Cryst.* **8**, 132–140 (1975).
- [Coo77] H. E. Cook: *Phys. Rev. B* **15**, 1477–1488 (1977).
- [Cow96] R. A. Cowley: *Phil. Trans. R. Soc. London A* **354**, 2799–2814 (1996).
- [Dar76] C. N. W. Darlington und D. A. O'Connor: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 3561–3571 (1976).
- [Dau88] W. Daum, C. Stuhlmann und H. Ibach: *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2741–2744 (1988).
- [Dav95] T. Davenport, C. Greyhofskey, M. Gonzalez, J. Worgull und J. Trivisonno: *J. de Phys. IV, Colloque* **5**, 1023–1028 (1995).
- [Deg89] D. Degenhardt, H. J. Lauter und R. Frahm: *Surf. Sci.* **215**, 535–554 (1989).
- [Del91] L. Delay: *Phase Transformations in Materials* (R. W. Cahn, P. Haasen und E. J. Kramer, Hg.), Band 5 von *Materials Science and Technology* (VCH Verlagsgesellschaft, 1991), Seiten 339–404.
- [Des96] M.-C. Desjonquères und D. Spannjaard: *Concepts in Surface Physics*. 2. Auflage (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1996).
- [Die84] S. Dietrich und H. Wagner: *Z. Phys. B* **56**, 207–215 (1984).
- [Dos86] H. Dosch, B. W. Batterman und D. C. Wack: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1144–1147 (1986).
- [Dos91] H. Dosch, T. Höfer, J. Peisl und R. L. Johnson: *Europhys. Lett.* **15**, 527–533 (1991).
- [Dos92] H. Dosch: *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*. Springer Tracts in Modern Physics (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [Dru95] W. Drube, H. Schulte-Schrepping, H. G. Schmidt, R. Treusch und G. Materlik: *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 1668–1670 (1995).
- [Eis81] P. Eisenberger und W. C. Marra: *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1081–1084 (1981).
- [Erb97] M. Erbudak, E. Wetli, M. Hochstrasser, D. Pescia und D. D. Vvedensky: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1893–1896 (1997).
- [Ern87] H. Ernst, E. Hulpke und J. P. Toennies: *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1941–1944 (1987).
- [Ert85] G. Ertl und J. Küppers: *Low Energy Elektrons and Surface Chemistry*. 2. Auflage (VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985).
- [Eve80] J. H. Everson, J. H. Chen und P. C. Clapp: *Phys. Stat. Sol. A* **59**, 795–803 (1980).

- [Fin] T. R. Finlayson: *private Mitteilungen*.
- [Fis49] J. C. Fisher, J. H. Hollomon und D. Turnbull: *Trans. AIME* **185**, 691–700 (1949).
- [Fri94] G. Fritsch, V. V. Kokorin und A. Kempf: *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, L107–L110 (1994).
- [Fri96] G. Fritsch, V. V. Kokorin, V. A. Chernenko, A. Kempf und I. K. Zasimchuk: *Phase Transitions* **57**, 233–240 (1996).
- [Fro99a] M. Fromm: *Untersuchung der martensitischen Phasenumwandlung in $Ni_{62.5}Al_{37.5}$ und Ni_2MnGa mit oberflächenempfindlichen Röntgenstreuungsmethoden*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München (1999).
- [Fro99b] M. Fromm, U. Klemradt, G. Landmesser und J. Peisl: *Mater. Sci. & Eng. A* **273-275**, 291–295 (1999).
- [Fuo84] P. H. Fuoss und I. K. Robinson: *Nucl. Instr. Methods A* **222**, 171–176 (1984).
- [Ges72] K. Gesi, J. D. Axe, G. Shirane und A. Linz: *Phys. Rev. B* **5**, 1933–1941 (1972).
- [Gib93] A. Gibau, G. Vignaud und S. K. Sinha: *Acta Cryst. A* **49**, 642–648 (1993).
- [Gon99] A. González-Comas, E. Obradó, L. Mañosa, A. Planes, V. A. Chernenko, B. J. Hattink und A. Labarta: *Phys. Rev. B* **60**, 7085–7090 (1999).
- [Gue95] G. Guenin: *Key Eng. Mater.* **101-102**, 339–392 (1995).
- [Hal76] B. I. Halperin und C. M. Varma: *Phys. Rev. B* **14**, 4030–4043 (1976).
- [Hor88] D. R. Horning und J.-L. Staudenmann: *Acta Cryst. A* **44**, 136–142 (1988).
- [Jam48] R. W. James: *Optical Principles of the Diffraction of X-rays* (Bell and Sons, London, 1948).
- [Joh83] R. L. Johnson und J. Reichardt: *Nucl. Instr. Methods* **208**, 791–796 (1983).
- [Joh85] R. L. Johnson, J. H. Fock, I. K. Robinson, J. Bohr, R. Feidenhans'l, J. Als-Nielsen und M. Toney: *The Structure of Surfaces* (Springer, Berlin, 1985).
- [Kak93] T. Kakeshita, K. Kuroiwa, K. Shimizu, T. Ikeda, A. Yamagishi und M. Date: *Mater. Trans. JIM* **34**, 423–428 (1993).
- [Kas67] J. S. Kasper und K. Lonsdale (Hg.): *International Tables for X-Ray Crystallography*, Band II. 2. Auflage (Kynoch Press, Birmingham, England, 1967).
- [Kau68] L. Kaufmann und M. Cohen: *Prog. Metal. Phys.* **7**, 165–246 (1968).

- [Kle94] U. Klemradt: *Charakterisierung epitaktischer GaAs/AlGaAs-Schichtsysteme mittels Streuung harter Röntgenstrahlung unter streifendem Einfall sowie Röntgenbeugung*. Dissertation, RWTH-Aachen, Forschungszentrum Jülich (1994).
- [Kle98] U. Klemradt, M. Fromm, G. Landmesser, H. Amschler und J. Peisl: *Physica B* **248**, 83–89 (1998).
- [Kok95] V. V. Kokorin: *Phase Transitions* **54**, 143–149 (1995).
- [Kok96] V. V. Kokorin, V. A. Chernenko, E. Cesari, J. Pons und C. Segui: *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 6457–6463 (1996).
- [Kok97] V. V. Kokorin, V. A. Chernenko, J. Pons, C. Segui und E. Cesari: *Sol. Stat. Comm.* **101**, 7–9 (1997).
- [Kre91] W. Kress und F. W. de Wette (Hg.): *Surface Phonons*. Springer Series in Surface Sciences (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1991).
- [Kri96] M. A. Krivoglaz: *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals* (Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1996).
- [Kro84] A. Krolzig, G. Materlik, M. Swars und J. Zegenhagen: *Nucl. Instr. Methods A* **219**, 430–434 (1984).
- [Kru89] J. A. Krumhansl und R. J. Gooding: *Phys. Rev. B* **39**, 3047–3053 (1989).
- [Kru90] J. A. Krumhansl und Y. Yamada: *Mater. Sci. & Eng. A* **127**, 167–181 (1990).
- [Kru92] J. A. Krumhansl: *Sol. Stat. Comm.* **84**, 251–254 (1992).
- [Lan69] L. D. Landau und E. M. Lifschitz: *Statistical Physics* (Pergamon Press, Oxford, 1969).
- [Lan95] G. Landmesser: *Elektronenspektroskopische Untersuchungen von Triallylamin auf Si(111)-(7x7) im Hinblick auf die Gasquellen-Molekularstrahlepitaxie von Gruppe-III-Nitriden*. Diplomarbeit, RWTH-Aachen (1995).
- [Lek87] J. Lekner: *Theory of Reflection of Electromagnetic and Particle Waves* (Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1987).
- [Len98] A. Lenzen: *Röntgenstreuung an Lipidmembranen*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München (1998).
- [Ley] Leybold: *Datenblatt Kälteleistung des RGS 20 (Sach Nr. 950.70.280)*. Leybold Vakuum GmbH.
- [Ley96] Leybold: *Gebrauchsanleitung Kälteköpfe RGS 20/120, RGD 20/510/580/1245*. Leybold Vakuum GmbH (1996).

- [Lin] U. Linke: *private Mitteilung*.
- [Liu92] M. Liu, T. R. Finlayson und T. F. Smith: *Mater. Sci. & Eng. A* **157**, 225–232 (1992).
- [Lüt97] H. Lüth: *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. 3. Auflage (Springer, Berlin, Heidelberg, 1997).
- [Mac52] E. S. Machlin und M. Cohen: *Trans. AIME* **194**, 489–500 (1952).
- [Mac68] C. H. Macgillavry, G. D. Rieck und K. Lonsdale (Hg.): *International Tables for X-Ray Crystallography*, Band III. 2. Auflage (Kynoch Press, Birmingham, England, 1968).
- [Mag70] C. E. Magee: *Phase Transformations* (American Society for Metals, Metals Park, 1970).
- [Man97] L. Manosa, A. Gonzales-Comas, E. Obrado, A. Planes, V. A. Chernenko, V. V. Kokorin und E. Cesari: *Phys. Rev. B* **55**, 11068–11071 (1997).
- [Mar79] W. C. Marra, P. Eisenberger und A. Y. Cho: *J. Appl. Phys.* **50**, 6927–6933 (1979).
- [Mar92] V. V. Martynov und V. V. Kokorin: *J. Phys. III France* **2**, 739–749 (1992).
- [Mar95] V. V. Martynov: *J. de Phys. IV Colloque* **5**, 91–99 (1995).
- [Mün97] C. Münster: *Untersuchung des martensitischen Phasenübergangs in Ni_2MnGa und $Ni_{62.5}Al_{37.5}$ mittels thermisch-diffuser Streuung*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München (1997).
- [Mor75] M. Mori, Y. Yamada und G. Shirane: *Acta Metall.* **30**, 109–123 (1975).
- [Neu95] H.-B. Neumann, U. Rütt, J. Schneider und G. Shirane: *Phys. Rev. B* **52**, 3981–3984 (1995).
- [Név80] L. Nénot und P. Croce: *Revue Phys. Appl.* **15**, 761–779 (1980).
- [Nil57] N. Nilsson: *Ark. Fysik* **12**, 247–257 (1957).
- [Nod88] Y. Noda und Y. Endoh: *J. Phys. Soc. Jap.* **57**, 4225–4231 (1988).
- [Obe70] J. A. Oberteuffer und J. A. Ibers: *Acta Cryst. B* **26**, 1499–1504 (1970).
- [Obr98] E. Obrado, A. Gonzales-Comas, L. Manosa und A. Planes: *J. of Appl. Phys.* **83**, 7300–7302 (1998).
- [Olm48] P. Olmer: *Bull. Soc. franc. Miner.* **71**, 145–241 (1948).
- [Ols76a] G. B. Olson und M. Cohen: *Met. Trans.* **7A**, 1897–1904 (1976).

- [Ols76b] G. B. Olson und M. Cohen: *Met. Trans.* **7A**, 1905–1914 (1976).
- [Ols76c] G. B. Olson und M. Cohen: *Met. Trans.* **7A**, 1915–1923 (1976).
- [Ols95] G. B. Olson: *J. de Phys. IV, Colloque* **5**, 31–40 (1995).
- [Paa74] T. Paakari: *Acta Cryst. A* **30**, 83–86 (1974).
- [Par54] L. G. Parrat: *Phys. Rev.* **95**, 359–369 (1954).
- [Pla97] A. Planes, E. Obrado, A. Gonzales-Comas und L. Manosa: *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3926–3929 (1997).
- [Ple95] A. Plech: *Beschreibung für das Michelsoninterferometer zur Welligkeitsbestimmung von Oberflächen*. Technischer Bericht, Ludwig-Maximilians-Universität, München (1995).
- [Rac48] W. A. Rachinger: *Jour. Sci. Inst.* **25**, 254 (1948).
- [Rob92] S. W. Robey, L. T. Hudson und R. L. Kurtz: *Phys. Rev. B* **46**, 11697–11704 (1992).
- [Rus90] T. P. Russel: *Mater. Sci. Rep.* **5**, 171–271 (1990).
- [Sal94] T. Salditt, H. Rhan, T. H. Metzger, J. Peisl, R. Schuster und J. P. Kotthaus: *Z. für Phys. B* **96**, 227–230 (1994).
- [San71] G. Sandrock, A. J. Perkins und R. F. Hehmann: *Met. Trans.* **2**, 2769–2781 (1971).
- [Sco98] J. F. Scott: *Ferroelectrics Review* **1**, 1–130 (1998).
- [Sea79] M. P. Seah und W. A. Dench: *Surface and Interface Analysis* **1**, 2–11 (1979).
- [Seg96] C. Segui, E. Cesari, J. Pons, V. A. Chernenko und V. V. Kokorin: *J. de Phys. IV, Colloque* **6**, 381–384 (1996).
- [Sha81] S. M. Shapiro: *Metall. Trans. A* **12**, 567–573 (1981).
- [Sha86] S. M. Shapiro, J. Z. Larese, Y. Noda, S. C. Moss und L. E. Tanner: *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3199–3202 (1986).
- [Sha89] S. M. Shapiro, B. X. Yang, Y. Noda und L. Tanner: *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1298–1301 (1989).
- [Sha91] S. M. Shapiro, B. X. Yang, Y. Noda, L. E. Tanner und D. Schryvers: *Phys. Rev. B* **44**, 9301–9313 (1991).
- [Shi69] G. Shirane und Y. Yamada: *Phys. Rev.* **177**, 858–863 (1969).
- [Shi74] G. Shirane: *Rev. Mod. Phys.* **46**, 437–449 (1974).

- [Sin88] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff und H. B. Stanley: *Phys. Rev. B* **38**, 2297–2311 (1988).
- [Sta79] J.-L. Staudenmann und L. R. Testardi: *Phys. Rev. Lett.* **43**, 40–43 (1979).
- [Sta92] F. Stanglmeier, B. Lengeler, W. Weber, H. Göbel und M. Schuster: *Acta Cryst. A* **48**, 626–639 (1992).
- [Ste98] T. E. Stenger und J. Trivisonno: *Phys. Rev. B* **57**, 2735–2739 (1998).
- [Stu97] U. Stuhr, P. Vorderwisch, V. V. Kokorin und P.-A. Lindgard: *Phys. Rev. B* **56**, 14360–14365 (1997).
- [Sue80] M. Suezawa und H. E. Cook: *Acta Metall.* **28**, 423–432 (1980).
- [Suz77] T. Suzuki, K. Kojima, K. Suzuki, T. Hashimoto und M. Ichihara: *Acta Metall.* **25**, 1151–1162 (1977).
- [Sze83] J. M. Szeftel, S. Lehwald, H. Ibach, T. S. Rahman, J. E. Black und D. L. Mills: *Phys. Rev. Lett.* **51**, 268 (1983).
- [Tan90] L. E. Tanner und M. Wuttig: *Mater. Sci & Eng. A* **127**, 137–144 (1990).
- [Toe91] J. P. Toennies und R. Vollmer: *Phys. Rev. B* **44**, 9833–9851 (1991).
- [Tol92] M. Tolan, G. König, L. Brügemann, W. Press und J. P. Kotthaus: *Europhys. Lett.* **20**, 223–228 (1992).
- [Tol93] M. Tolan: *Röntgenstreuung an strukturierten Oberflächen-Experiment und Theorie*. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel (1993).
- [Ull96] K. Ullakko, J. K. Juang, C. Kantner, R. C. O’Handley und V. V. Kokorin: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1966–1968 (1996).
- [Vas99] A. N. Vasil’ev, D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Sharov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi und J. Tani: *Phys. Rev. B* **59**, 1113–1120 (1999).
- [Vid84] B. Vidal und P. Vincent: *Appl. Optics* **23**, 1794–1801 (1984).
- [Vie70] L. J. Vieland: *Phys. Rev. B* **3**, 1804–1807 (1970).
- [Vin82] G. H. Vineyard: *Phys. Rev. B* **26**, 4146–4159 (1982).
- [Vli87] E. Vlieg, A. van’t Ent, A. P. Jongh, H. Neerings und J. F. van der Veen: *Nucl. Instr. Methods A* **262**, 522–527 (1987).
- [Vli97] E. Vlieg: *J. Appl. Cryst.* **30**, 532–543 (1997).

- [Wal56] C. B. Walker: *Phys. Rev.* **103**, 547–557 (1956).
- [Wal93] G. Wallner, C. Landesberger, H. Metzger, J. Peisl und S. Rugel: *Phys. Stat. Sol.(a)* **135**, 73–85 (1993).
- [War90] B. E. Warren: *X-ray diffraction* (Dover Publications, Inc., New York, 1990).
- [Way83] C. M. Wayman: *Physical Metallurgy* (R. W. Cahn und P. Haasen, Hg.), 3 Auflage (Elsevier Science, 1983), Seiten 1030–1074.
- [Web84] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town und M. S. Peak: *Phil. Mag. B* **49**, 295–310 (1984).
- [Web92] W. Weber und B. Lengeler: *Phys. Rev. B* **46**, 7953–7956 (1992).
- [Wec53] S. Wechsler, D. S. Liebermann und T. A. Read: *Trans. AIME* **197**, 1503–1515 (1953).
- [Wen75] H. Wenzl und G. Mair: *Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter* **21**, 95–98 (1975).
- [Wil75] B. T. M. Willis und A. W. Pryor: *Thermal Vibrations in Crystallography* (Cambridge University Press, 1975).
- [Wim84] E. Wimmer, A. J. Freeman und H. Krakauer: *Phys. Rev. B* **30**, 3113–3123 (1984).
- [Wol93] P. Wollants, J. R. Roos und L. Delay: *Prog. Mater. Sci.* **37**, 227–288 (1993).
- [Wor96] J. Worgull, E. Petti und J. Trivisonno: *Phys. Rev. B* **54**, 15695–15699 (1996).
- [Yam92] M. Yamamoto, T. Fujisawa, T. Saburi, T. Kurumizawa und K. Kusao: *Surf. Sci.* **266**, 289–293 (1992).
- [Yan95] Z.-G. Yang, H.-S. Fang, J.-J. Wang, C.-M. Li und Y.-K. Zheng: *Phys. Rev. B* **52**, 7879–7882 (1995).
- [Yon63] Y. Yoneda: *Phys. Rev. B* **131**, 2010–2013 (1963).
- [Özc97] A. Özcan: *Bestimmung des thermischen Debye-Waller-Faktors zur Untersuchung der martensitischen Phasenumwandlung in $Ni_{62.5}Al_{37.5}$ und Ni_2MnGa mittels energiedispersiver Röntgenstreuung*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München (1997).
- [Zen48] C. Zener: *Elasticity and Anelasticity* (University of Chicago Press, Chicago, 1948).
- [Zha92] G. L. Zhao und B. N. Harmon: *Phys. Rev. B* **45**, 2818–2824 (1992).
- [Zha93] G. L. Zhao und B. N. Harmon: *Phys. Rev. B* **48**, 2031–2036 (1993).

- [Zhe95] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall und L. E. Tanner: *Phys. Rev. B* **51**, 11310–11314 (1995).
- [Zhe96a] A. Zheludev und S. M. Shapiro: *Sol. Stat. Comm.* **98**, 35–39 (1996).
- [Zhe96b] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner und L. E. Tanner: *Phys. Rev. B* **54**, 15045–15050 (1996).
- [Zuo98] F. Zuo, X. Su und K. H. Wu: *Phys. Rev. B* **58**, 11127–11130 (1998).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Freie Energie für kontinuierliche und diskontinuierliche Übergänge	9
2.2	Gitterstruktur von Ni ₂ MnGa in der Hochtemperaturphase	13
2.3	Phononendispersionsrelationen in der Hochtemperaturphase von Ni ₂ MnGa .	14
2.4	Temperaturabhängige elastische Intensität und ihre Frequenzabhängigkeit . .	15
3.1	Nomenklatur der Ortsvektoren im Kristallgitter	19
3.2	Reflexion und Transmission an einer ebenen, glatten Grenzfläche	26
3.3	Transmissionfunktion und Reflektivität von Röntgenstrahlen	26
3.4	Eindringtiefe der evaneszenten Welle	27
3.5	Streugeometrie bei der Beugung unter streifenden Ein- und Ausfallswinkeln .	29
3.6	Realteil von Q'_z und Informationstiefe Λ	30
3.7	Reale Oberfläche	32
3.8	Einfluß der Realstruktureffekte auf das α_f -Profil eines Oberflächenbraggreflexes	33
3.9	Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die spekuläre Reflektivität	38
3.10	Abhängigkeit der spekulären Reflektivität von den Modellparametern des Reliefs	39
4.1	Transportable Miniatur-UHV-Kammer	44
4.2	Schematische Seitenansicht der Miniatur-UHV-Kammer	45
4.3	Schematische Zeichnung des Probenhalters	47
4.4	Kalibrationskurve der Temperatur am Probenort	48
4.5	Diffraktometer am Wigglermeßplatz W1 mit montierter Miniatur-UHV-Kammer	50
4.6	Diffraktometer am Ablenk magneten D4 mit montierter Miniatur-UHV-Kammer	52
4.7	Intensitätsverteilung am (00 $\bar{4}$)-Volumenbraggreflex in Ni ₂ MnGa	55
4.8	Michelson-Interferometer-Beugungsmuster der Ni ₂ MnGa(001)-Oberfläche. . .	56
4.9	Spekuläre Reflektivität der Ni ₂ MnGa(001)-Oberfläche mit Oxid	56
4.10	(1x1)-LEED-Bild der freien Ni ₂ MnGa(001)-Oberfläche	57
4.11	UP-Spektren der freien Ni ₂ MnGa(001)-Oberfläche	58
4.12	Spekuläre Reflektivität a) mit und ohne Oxid b) ohne Oxid bei $\omega = 0$ und 90°	60
4.13	Nicht-spekuläre Reflektivität der freien Ni ₂ MnGa(001)-Oberfläche	61
4.14	Intensitätsverteilung am (220)-Oberflächenbraggreflex der freien Oberfläche .	62
4.15	α_f -Profil des (220)-Oberflächenbraggreflexes der freien Oberfläche	63
5.1	Lage der zwölf äquivalenten Positionen der weichen Mode in Ni ₂ MnGa	66

5.2	Thermisch-diffuse Streuung entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Volumenbraggreflex . . .	67
5.3	Mittlere thermische Energie der Phononen zwischen 100 K und 300 K	70
5.4	Thermisch-diffuse Streuung $S^{(1)}(\zeta)$ und $S^{(1)}(\zeta) + S^{(2)}(\zeta)$ in Debye-Näherung	71
5.5	Anpassung von $S^{(1)}(\zeta) + S^{(2)}(\zeta)$ an den gemessenen Intensitätsverlauf	73
5.6	Gemessene Intensitätsverteilung und Anpassung entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Reflex	74
5.7	Maximalen Intensität entlang $[\bar{\zeta}0\bar{\zeta}]$ am $(00\bar{4})$ -Reflex als Funktion von T . . .	75
5.8	Auftragung von $\frac{T}{I_{max}(\zeta_s)}$ gegen T zwischen 225 K und 300 K.	76
5.9	Dispersionsrelation der weichen Mode und daraus simulierte TDS 1. Ordnung	77
5.10	Vergleich der maximalen Intensität der gemessenen und simulierten TDS . .	78
5.11	Auftragung von $\frac{T}{S^{(1)}(\zeta_s)}$ gegen T für simulierte TDS 1. Ordnung	79
5.12	Halbwertsbreite κ der gemessenen TDS 1. Ordnung und κ^2 als Funktion von T	80
5.13	Quadrat der Halbwertsbreite κ der Intensitätsverteilung der simulierten TDS	81
5.14	TDS-Korrekturfaktor α_{TDS} für den $(00\bar{4})$ - und $(02\bar{6})$ -Volumenbraggreflex . .	84
5.15	Integrierte Intensität des $(00\bar{4})$ - und $(02\bar{6})$ -Volumenbraggreflexes	85
5.16	Informationstiefe und Realteil von Q_z in Ni_2MnGa bei 8 keV	87
5.17	Mit 8 keV zugängliche Oberflächenbraggreflexe in der $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche	89
5.18	Intensitätsverlauf entlang $[\zeta\zeta0]$ am (040) -Oberflächenbraggreflex	90
5.19	Intensitätsverlauf entlang der vier $\langle 110 \rangle$ -Richtungen am (040) - und (220) -Reflex	93
5.20	Vergleich der Intensitätsverteilungen entlang $[\zeta\bar{\zeta}0]$ und $[\zeta\zeta0]$ am (040) -Reflex.	94
5.21	Vergleich der Intensitätsverteilungen entlang $[\zeta\bar{\zeta}0]$ am (040) - und (220) -Reflex	95
5.22	Exemplarische Meßkurven mit den angepaßten theoretischen Kurvenverläufen	97
5.23	Vergleich der temperaturabhängigen Anpassungsparameter bei F und G . . .	98
5.24	Vergleich der temperaturabhängigen Anpassungsparameter bei F und B . . .	99
5.25	Intensitätsverlauf entlang der radialen Richtungen am (220) - und $(\bar{2}20)$ -Reflex	101
5.26	Vergleich des Intensitätsverlaufes in zwei aufeinanderfolgenden Kühlzyklen. .	102
5.27	Vergleich der gemessenen Streufunktion bei $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 210 \text{ \AA}$	104
5.28	Vergleich der temperaturabhängigen Anpassungsparameter bei 35 \AA und 210 \AA	105
5.29	Vergleich der Auftragung von $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ bzw. κ^2 gegen T bei 35 \AA und 210 \AA . .	106
5.30	Vergleich der gemessenen Streufunktion bei $\Lambda = 40 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 1090 \text{ \AA}$	108
5.31	Vergleich der temperaturabhängigen Anpassungsparameter bei 40 \AA und 1090 \AA	109
5.32	Vergleich der Auftragung von $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ gegen T bei 40 \AA und 1090 \AA	110
5.33	Vergleich der Auftragung von κ^2 gegen T bei 40 \AA und 1090 \AA	111
5.34	TDS-Korrekturfaktor für den (040) - und den $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflex .	113
5.35	Integrierte Intensität am (040) - und $(\bar{2}20)$ -Oberflächenbraggreflex	114
5.36	Verhältnis der integrierten Intensitäten zwischen $\Lambda = 35 \text{ \AA}$ und $\Lambda = 160 \text{ \AA}$. .	115
5.37	Reflektivitätskurven der freien Ni_2MnGa -Oberfläche (1. Kühlzyklus)	117
5.38	Vergleich der Reflektivitätskurven zwischen Kühlen und Heizen (1. Zyklus) .	118
5.39	Reflektivitätskurven der freien $\text{Ni}_2\text{MnGa}(001)$ -Oberfläche (2. Kühlzyklus) . .	119
5.40	Vergleich der Reflektivitätskurven zwischen erstem und zweitem Zyklus . . .	120
5.41	Reflektivitätskurven in der Martensitphase für verschiedene Drehwinkel . . .	121

5.42	Reflektivitätskurven in der Hochtemperaturphase für verschiedene Drehwinkel	122
5.43	Minima der ersten Ableitung der spekulären Reflektivität	124
5.44	Nicht-spekuläre Reflektivität der freien Ni ₂ MnGa(001)-Oberfläche (Kühlzyklus)	126
5.45	Reproduzierbarkeit der nicht-spekulären Reflektivität der freien Oberfläche .	127
5.46	Vergleich der nicht-spekulären Reflektivität für verschiedene Drehwinkel . . .	128
6.1	Vergleich der Auftragung $\frac{T}{S_{mess}(\zeta_s)}$ zwischen Volumen- und Oberflächendaten	135
6.2	Übergangstemperaturen T_0 in Abhängigkeit von der Informationstiefe	136

Danksagung

An dieser Stelle gilt mein Dank allen, die durch ihre Mithilfe und Unterstützung zu dieser Arbeit beigetragen haben.

- An erster Stelle bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. J. Peisl, daß er mir als Quereinsteiger in die Röntgenstreuphysik die Möglichkeit gegeben hat, die vorliegende Arbeit bei weitgehender Freiheit und dem erforderlichen Rückhalt in schwierigen Phasen in einer angenehmen Arbeitsatmosphäre an seinem Lehrstuhl durchzuführen.
- Meinem Betreuer Herrn Dr. U. Klemradt danke ich besonders herzlich für die gute und produktive Zusammenarbeit, die interessanten Diskussionen über das weite Gebiet der Martensite und natürlich besonders für seinen Einsatz bei den Synchrotron-Meßzeiten sowie für die sorgfältige und kritische Durchsicht des Manuskripts.
- I am grateful to Prof. Dr. T. R. Finlayson (Monash University, Monash) for his invaluable long-time experience in martensites, the stimulating discussions of the experimental results and especially of the “Australian way of life” as well as his support and encouragement during the beamtimes.
- Mein ganz besonderer Dank geht an Prof. Dr. R. L. Johnson (Universität Hamburg / HASYLAB) für die perfekte Präparation der Oberfläche der Ni₂MnGa-Legierung, die LEED- und UPS-Messungen sowie für die vielen wertvollen Ratschläge rund ums UHV.
- An dieser Stelle bedanke ich mich ganz herzlich bei Herrn Oliver Bunk (HASYLAB, Hamburg) für die unkomplizierte und erfolgreiche Zusammenarbeit quer durch Deutschland beim Bau zweier Miniatur-UHV-Kammern und für seine vielen großen und kleinen Hilfestellungen als “Bodenstation” während der Meßzeiten am HASYLAB.
- I would like to thank Prof. Dr. S. C. Moss for his interest in the present work and his ideas and discussions.
- Herrn U. Linke (IGV, FZ-Jülich) danke ich für die Herstellung der ausgefallenen, aber für das Gelingen der Experimente wesentlichen Probenform und die hervorragende chemomechanische Politur der Oberfläche.
- I thank Prof. Dr. V. V. Kokorin (Akademie der Wissenschaften, Kiew) for kindly providing the Ni₂MnGa-single crystal.
- Mein Dank geht an die Meßplatzverantwortlichen Dr. W. Drube, Dr. H. Schulte-Schrepping am BW2 (HASYLAB, Hamburg), Dr. W. Caliebe am W1 (HASYLAB, Hamburg), Prof. Dr. I. K. Robinson am X16 A (NSLS, Brookhaven) und Dr. C. Detlefs an der TROIKA 10a (ESRF, Grenoble) für ihre Unterstützung im Vorfeld und während der Meßzeiten.

- Ganz besonders bedanke ich mich bei meinem ehemaligen Mit-Doktoranden Dr. Matthias Fromm für die sehr angenehme Zusammenarbeit, die anregenden und fruchtbaren Diskussionen, die weit über die Physik hinausgingen, und seine tatkräftige Unterstützung bei den Experimenten zu Beginn meiner Arbeit.
- Meinen Bürokollegen Christian Münster und Anton Plech danke ich für die anregenden fachübergreifenden Diskussionen und die damit verbundene äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre sowie ihre jeweilige Unterstützung bei einer Meßzeit.
- Markus Aspelmeyer danke ich für sein Engagement bei den gemeinsamen erfolgreichen und interessanten Nachtschichten in Brookhaven und Hamburg.
- Besonders bedanken möchte ich mich bei unseren Ingenieuren Christoph Singer und Stefan Manus für die unkomplizierte Unterstützung sowie die sofortige Verfügbarkeit bei größeren Problemen mit Technik, Hard- und Software.
- Den Mitarbeitern der Werkstatt und insbesondere Herrn Wolf möchte ich meinen Dank aussprechen für ihr Engagement, ihre gute Arbeit und die schnelle und unkonventionelle Hilfe bei auftretenden Problemen.
- Oft schwer beladen: herzlichen Dank an Herrn R. Satzkowski für den immer zuverlässigen und pünktlichen Transport der umfangreichen High-Tech-Ausrüstung zu den Synchrotronstrahlungsmeßplätzen in Hamburg und Grenoble.
- Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Lehrstuhl Peisl danke ich an dieser Stelle nochmals ganz herzlich für die gute kollegiale Atmosphäre während meiner Zeit am Lehrstuhl.

Lebenslauf

Georg Landmesser
Leipziger Str. 4
82008 Unterhaching
deutsch
ledig

- 19.04.1970 geboren in Erkelenz als Sohn von Walter und Ingrid Landmesser,
geb. Poetke
- 1976-1980 Gemeinschaftsgrundschule Hückelhoven-Ratheim
1980-1989 Cusanus Gymnasium Erkelenz
27.5.1989 Abschluß: allgemeine Hochschulreife
- 10/1989-7/1995 Physikstudium an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hoch-
schule Aachen
10/1991 Vordiplom
4/1994-6/1995 Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. H. Lüth am Institut für Schicht-
und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich
6.7.1995 Abschluß: Diplom in Physik
- seit 10/1995 wissenschaftlicher Angestellter der Sektion Physik der Ludwig-
Maximilians-Universität München, Promotion bei Herrn Prof. Dr.
J. Peisl am Lehrstuhl für Röntgen- und Neutronenstreuung