

Strukturuntersuchungen amorpher
Phasenwechselmaterialien $\text{Ge}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Te}_{50}$
mittels Streuung und Absorption von
Röntgenstrahlung

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Benedict Paulus, M. Sc.
aus Berlin

Marburg, 2023

Originaldokument gespeichert auf dem Publikationsserver der
Philipps-Universität Marburg
<http://archiv.ub.uni-marburg.de>



Dieses Werk bzw. Inhalt steht unter einer
Creative Commons
Namensnennung
Weitergabe unter gleichen Bedingungen
3.0 Deutschland Lizenz. Die vollständige Lizenz finden Sie unter:

<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>

Die vorliegende Dissertation wurde von 11/2017 bis 11/2022 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von apl. Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim angefertigt. Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschul-kennziffer 1180) als Dissertation angenommen am: 21.11.2022

Erstgutachter:	apl. Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Florian Kraus
Tag der Disputation:	31.01.2023

Memento mori.

Repetitio est mater studiorum.

-Cassiodor

Für meinen Vater

Zusammenfassung

Die amorphe Struktur der Phasenwechselmaterialien (PCM) GCT-9110 ($\text{Ge}_{45}\text{Cu}_5\text{Te}_{50}$), GCT-7310 ($\text{Ge}_{35}\text{Cu}_{15}\text{Te}_{50}$) und GCT-112 ($\text{Ge}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Te}_{50}$) auf der pseudo-binären Linie zwischen GeTe und CuTe wurden mittels anomaler Röntgenstreuung (AXS) und Röntgen-Absorptionsfeinstruktur (XAFS) untersucht. Mit Hilfe von Simulationen der Nahkantenabsorption (XANES) und experimentellen Daten als Randbedingungen wurden mittels reverser Monte-Carlo Simulationen (RMC) dreidimensionale Modelle dieser Zusammensetzungen erzeugt. Bei niedrigen Cu-Konzentrationen, GCT-9110 und GCT-7310, bilden sich Cu-Cluster, die in die amorphe Matrix eingebettet sind und mit dieser über Cu-Te Bindungen verbunden sind. Dadurch ergibt sich eine mit der Cu-Konzentration steigende relative Te-Konzentration in der die Cluster umgebenden amorphen Matrix, wodurch die in diesem Konzentrationsbereich gefundene steigende Kristallisationstemperatur erklärt werden kann. Die amorphe Matrix besitzt eine bimodale Topologie, es bilden sich tetraedrische und defekt-oktaedrische Bindungseinheiten. Dadurch ergibt sich eine schwach ausgeprägte Ordnung auf höheren Längenskalen. Mit steigender Cu-Konzentration nimmt der Anteil der defekt-oktaedrischen Einheiten ab. Im Gegensatz dazu ist GCT-112 durch ein Ge-Cu-Te Netzwerk charakterisiert, dass sich ausschließlich über tetraedrische Strukturen beschreiben lässt und eine deutlich langreichweitigere Ordnung aufweist als GCT-9110 und GCT-7310.

Abstract

The amorphous structure of the phase change materials (PCM) GCT-9110 ($\text{Ge}_{45}\text{Cu}_5\text{Te}_{50}$), GCT-7310 ($\text{Ge}_{35}\text{Cu}_{15}\text{Te}_{50}$) and GCT-112 ($\text{Ge}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Te}_{50}$) located on the pseudo-binary tie line between GeTe and CuTe are investigated using anomalous x-ray scattering (AXS) and x-ray absorption fine structure (XAFS) measurements. Supported by x-ray near edge structure (XANES) simulations and constrained by the experimental data, large three dimensional models of these compositions are generated using reverse Monte-Carlo simulations (RMC). In the low Cu-concentration regime (GCT-9110 and GCT-7310) the Cu atoms agglomerate to clusters, embedded into the amorphous matrix and linked via Cu-Te bonds. The resulting relative Te-enrichment of the amorphous matrix increases with the Cu-concentration which explains the rising crystallization temperature in this Cu-concentration regime. Additionally, the amorphous matrix exhibits a dualistic topology, tetrahedral and defect-octahedral sites coexist resulting in weak extended range ordering. With rising Cu concentration the number of defect-octahedral sites diminishes. Contrary to this, in the high Cu concentration regime (GCT-112) an amorphous Ge-Cu-Te network is formed which is solely characterized by tetrahedral-like sites shaping a distinct extended range ordering compared to the low Cu concentration regime.

Abbildungsverzeichnis

1.	(a) Ternäres Diagramm von GeCuTe mit Pseudobinärer Linie GeTe-CuTe. (b) Phasendiagramm von $\text{Ge}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Te}_{50}$	18
2.	Schematischer Vergleich kristalliner und amorpher Strukturen.	19
3.	Definition des Streuvektors \mathbf{Q}	23
4.	(a) Formfaktoren $f_0(Q)$ von Ge, Cu und Te. (b) Anomale bzw. resonante Formfaktoren $f'(E)$ und $f''(E)$ für Ge, Cu und Te.	33
5.	Schematische Darstellung der Streuung an zwei Atomen.	35
6.	Signalbreite und EXAFS in der RMC.	61
7.	EXAFS Phasenverschiebung durch (a) den Rückstreuer und (b) den Ab- sorber.	62
8.	EXAFS Rückstreuamplitude (a), mittlere freie Weglänge (b) und daraus resultierende Amplitude (c).	62
9.	Korrektur der mittleren freien Weglänge durch ein zusätzliches HEDIN- LUNDQVIST Potential.	63
10.	Schematische Darstellung der RF-Sputter-Kammer.	66
11.	Schematische Darstellung der Messzelle für Streumessungen.	70
12.	Schematische Darstellung eines Streu-Experimentes.	71
13.	2D-Detektorbilder eines Streuexperimentes an der ESRF.	72
14.	Schematische Darstellung eines Absorptions-Experimentes.	75
15.	COMPTON Intensität für Ge, Cu und Te.	80
16.	Energieauflösung eines Analysator-Kristalls.	81
17.	Integralweiten der COMPTON-Profile.	84
18.	Effekt des FOURIER-Filters in der Datenkorrektur.	88
19.	Reduktion von XAFS-Daten.	90
20.	FOURIER-Transformation der EXAFS.	91
21.	Festsetzung der homopolaren DW-Faktoren in der EXAFS-Auswertung.	93
22.	Normierte XAFS-Spektren von GCT.	95
23.	Cu EXAFS Spektren von GCT.	96
24.	EXAFS Fits von GCT.	101
25.	Verschiedene mögliche Cu Clustergeometrien.	102
26.	XANES MST Simulationen der Cu Cluster.	104
27.	RMC Simulationsbox mit Clustern.	105
28.	Konvergenz von amorphen XANES Simulationen.	108

29.	Cu Cluster XANES mit Ge-Cu Bindung.	111
30.	Cu XANES mit Ge-Cu Bindung in GCT-112.	113
31.	Kantenverknüpfter Tetraederbruchstücke.	114
32.	Cu XANES mit Ge-Cu Nähe in GCT-112.	115
33.	Vergleich EXAFS Ge-Te und Ge-Cu.	116
34.	Cu Cluster XANES mit Ge-Cu Nähe.	117
35.	Ge XANES in GCT-7310.	119
36.	Ge- bzw. Ge-Cu-Ketten.	120
37.	Ge XANES in GCT-112.	121
38.	XANES FDM Simulationen der möglichen Cluster.	123
39.	Cu XANES in GCT-112.	126
40.	RMC-Anpassungen an die Daten.	130
41.	Partielle Paarkorrelationsfunktionen der RMC Konfiguration.	133
42.	Paarkorrelation und Bindungswinkel in der Ge-Te Korrelation.	136
43.	Bindungswinkel zwischen (a) Te-Ge-Te und (b) Te-Cu-Te.	140
44.	Dihedrale Stellung von Te-Ge-Ge-Te.	141
45.	Ringgrößenverteilung von GCT-9110 und GCT-7310.	144
46.	Kristallstruktur von GCT-123 mit angedeutetem Mechanismus der Amorphisierung.	146
47.	Ringgrößenverteilung von GCT-112.	147
48.	Cu EXAFS von kristallisiertem GCT-9110 und GCT-7310.	150
49.	Phasenwechsel von GeTe mit <i>umbrella flip</i>	152
50.	Kristallstruktur von CuTe.	155
51.	Simulierte XANES um Ge in GCT-112.	156
52.	BHATIA-THORNTON partielle Strukturfaktoren.	159
53.	(a) $S_{\text{GeTe}}(Q)$ und (b) simulierte Ge-Te Ketten.	161
54.	Effekt des Analysator-Kristalls auf die COMPTON-Intensität.	169
55.	Stärke von Mehrfachstreuung.	169
56.	Partielle FABER-ZIMAN Strukturfaktoren von GCT.	170
57.	Bindungswinkelverteilung von Te-Ge-Te <i>short</i> und <i>long</i>	171

Tabellenverzeichnis

1.	Für diese Arbeit durchgeführte Experimente.	68
2.	Verwendete Energien für FAR- und NEAR-Streuexperimente.	73
3.	Verwendete Streupfade zur EXAFS Anpassung.	97
4.	Zusammenfassung der EXAFS Ergebnisse.	98
5.	Für die EXAFS Anpassungen verwendete Datenfenster.	99
6.	Qualität der RMC Anpassung an die verschiedenen Cluster.	125
7.	Fit-Qualitäten der RMC-Simulationen.	129
8.	Zusammenfassung der Koordinationszahlen und der Abstände der RMC Anpassungen.	143
9.	Position und Breite der FSDP und PP.	161

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	15
1.1. Phasenwechselmaterialien	15
1.2. Strukturuntersuchung amorpher Materialien	18
2. Theorie	23
2.1. Streuung	23
2.1.1. Elastische Streuung	25
2.1.2. Inelastische Streuung (Compton-Effekt)	43
2.2. Absorptionsfeinstruktur XAFS	48
2.2.1. XANES	50
2.2.2. EXAFS	54
2.3. Reverse Monte-Carlo Simulationen	58
3. Experimente	65
3.1. Probenherstellung	65
3.2. Streuexperimente	68
3.3. Absorptionsexperimente	74
4. Datenkorrektur	76
4.1. Streudaten	76
4.1.1. Absorption und Hintergrund	76
4.1.2. Inelastische Beiträge	79
4.1.3. Mehrfachstreuung	85
4.1.4. Normierung	86
4.1.5. Fourier-Filter	86
4.1.6. A2D2	89
4.2. Absorptionsfeinstruktur	89
5. Ergebnisse	95
5.1. EXAFS und XANES	95
5.1.1. XANES	95
5.1.2. EXAFS	96
5.1.3. MST XANES Simulation	100
5.2. XANES in amorpher Umgebung	104
5.2.1. Existenz von Cu-Ge Bindungen	110

Inhaltsverzeichnis

5.2.2. Ge Umgebung	118
5.2.3. Cu Umgebung	122
5.3. RMC	126
5.4. Ring-Statistik	143
6. Diskussion	149
6.1. Phasenwechsel	149
6.2. Mehr als Nahordnung	157
6.3. Struktur und Materialeigenschaften	162
6.3.1. Dichte und Reflektivität	162
6.3.2. Eignung als PCM	164
7. Zusammenfassung und Ausblick	166
A. Anhang	169
Literatur	175

1. Einleitung

1.1. Phasenwechselmaterialien

Der Fortschritt der Menschheit basierte schon immer darauf, dass die vorhergehende Generation ihr Wissen und Können an die nächste weitergibt und diese dann darauf aufbauend das Wissen erweitert und verfeinert. Während in früherer Zeit die mündliche Weitergabe des Wissens ausreichte, um die über Generationen gewonnenen Kenntnisse nicht untergehen zu lassen, so wurde mit steigender Population auch das Wissen der Menschheit immer größer. Das Wissen wurde auf Papier oder ähnlichem niedergeschrieben, somit *gespeichert*, und wurde so auch für spätere Generationen zur Basis weiteren Fortschritts. Inzwischen werden weltweit so viel Wissen und Daten erzeugt, dass der Mensch weitere effektive Speichermöglichkeiten erfunden hat, um so die Kenntnisse für die Nachwelt weiterzugeben.

Mit dem Aufkommen der Computertechnologie wurden Speichermöglichkeiten gesucht, die der Computer auslesen und beschreiben kann. Die Informationen mussten also in der Sprache des Computers, binär als 0 und 1, gespeichert werden. So können z.B. hartmagnetische Materialien verwendet werden, um darin eine dauerhafte Magnetisierung zu erzeugen. Über entsprechende Abtastung wird erkannt, ob das Material magnetisiert ist oder eben nicht. Beide Zustände werden dann als 0 und 1 kodiert und somit für den Computer nutzbar gemacht. Da die Magnetisierung wieder rückgängig gemacht werden kann, ist das Speichermedium wiederbeschreibbar. Materialien, die in zwei sehr gut unterscheidbaren Zuständen vorliegen und reproduzierbar zwischen beiden Zuständen wechseln können, sind somit potentiell für den Einsatz in einem wiederbeschreibbaren Speichermedium interessant.

Phasenwechselmaterialien (*phase change material* PCM) sind Stoffe, die in zwei deutlich unterscheidbaren strukturellen Phasen, amorph und kristallin, vorliegen können. Amorphe und kristalline Phase zeigen in der Regel deutliche Unterschiede in Reflektivität oder auch im elektrischem Widerstand.^[1,2] Auf Grund der geordneten Struktur sind kristalline Phasen wesentlich besser in der Lage Elektronen zu transportieren als die entsprechende ungeordnete amorphe Phase. Wird also der Widerstand eines PCMs gemessen, kann klar unterschieden werden, in welcher der beiden Phasen es gerade vorliegt. Es liegt somit eine binäre Information vor, die der Computer verarbeiten kann.

Der amorphe Zustand ist metastabil und bei ausreichender Aktivierungsenergie wechselt das Material in den thermodynamisch günstigeren kristallinen Zustand, es kristallisiert. Technisch wird die Aktivierungsenergie für die Kristallisation über einen langen

1. Einleitung

Laserpuls oder elektrisches Aufheizen auf das amorphe Material übertragen. Entscheidend dabei ist die Stabilität der amorphen Phase, die mit der Kristallisationstemperatur T_c beschrieben werden kann. Der Wechsel vom kristallinen in den amorphen Zustand erfolgt über das Schmelzen mittels eines intensiven kurzen Laserpulses und schnellem Abkühlen des Materials (*melt-quenching* MQ). Das Material verharrt somit in einer der flüssigen Phase ähnlichen Struktur. Hierbei ist die Schmelztemperatur T_m des Materials wichtig, sowie die Möglichkeit das Material sehr schnell abkühlen zu können. Kleine, durch eine Maske abgetrennte Volumina bestehend aus dem PCM sind sinnvoll, um die Wärme schnell abführen zu können und um viele kleine Informationseinheiten nebeneinander anzuordnen und somit große Speicherkapazitäten zu generieren. Die Größe der Spots geht dabei bis in den Nanometer-Bereich.

Um PCMs für den technologischen Einsatz interessant zu machen, müssen verschiedenste Kriterien erfüllt sein. Eine wichtige Eigenschaft ist die Kristallisationsgeschwindigkeit der amorphen Phase, die kritisch für die Geschwindigkeit des Schreibprozesses ist. Zusammensetzungen, die auf der quasi-binären Linie zwischen GeTe und Sb_2Te_3 liegen (GeSbTe, GST), weisen sehr schnelle Kristallisationsgeschwindigkeiten auf und wurden somit als erstes für den Einsatz in wiederbeschreibbaren Medien wie CDs, DVDs und BluRays eingesetzt.^[1,3] Hohe Unterschiede in der Reflektivität im sichtbaren Bereich werden zum Lesen der Informationen genutzt. Die Wellenlänge, bei der der Leseprozess stattfindet, bestimmt auch die Speicherdichte. Je geringer die Wellenlänge, desto größer die Dichte. So wird für eine CD mit einer Kapazität von 500 MB eine Wellenlänge von 780 nm verwendet, für eine BluRay Disc mit einer Kapazität von 50 GB eine Wellenlänge von 405 nm. Diese Wellenlänge liegt am unteren Bereich des sichtbaren Spektrums und entsprechende intensive Lichtquellen für noch kleinere Wellenlängen unterhalb des sichtbaren Bereichs sind nicht vorhanden.

Um die Speicherkapazität durch hohe Skalierbarkeit weiter zu erhöhen wurde der sogenannte *phase change random access memory* PCRAM erfunden. Hierbei wird der Phasenwechsel nicht durch einen Laserpuls getrieben sondern durch elektrische Pulse mit entsprechender Stromstärke. Wenn amorphe und kristalline Phase ausreichend große Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit aufweisen, kann der Zustand über einen schwachen Strompuls ausgelesen werden. Dieser Strompuls muss aber natürlich so schwach sein, dass kein Phasenwechsel provoziert wird. Durch hohe Betriebstemperaturen wird allerdings eine höhere Kristallisationstemperatur nötig, um Datenverlust durch ungewollte Kristallisation zu vermeiden. Da die GST Familie relativ geringe Kristallisationstemperaturen um 150 °C aufweist, kann keine Datensicherheit garantiert werden.

Eine geringe Schmelztemperatur des PCMs ist wünschenswert, um den Energieverbrauch zu senken. Auch hier weisen die GST Zusammensetzungen hohe Schmelztemperaturen im Bereich von etwa 630 °C auf.

Eine neue Materialklasse, die sich im ternären Diagramm von Ge, Cu und Te auf der pseudo-binären Linie zwischen GeTe und CuTe ($\text{Ge}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Te}_{50}$ GCT) befindet (Abbildung 1 (a)), wurde daraufhin untersucht.^[4] Besonders $\text{Ge}_{17}\text{Cu}_{33}\text{Te}_{50}$ (oder auch gekürzt $\text{Ge}_1\text{Cu}_2\text{Te}_3$ bzw. in Kurzschreibweise GCT-123) zeigt vielversprechende Eigenschaften für den Einsatz als PCM.^[5–8] Die Kristallisationstemperatur ist deutlich höher als im GST-System, die Schmelztemperatur hingegen geringer.^[5] Bei systematischer Variation des Cu Gehalts hat sich allerdings gezeigt, dass die Kristallisationstemperatur bei geringeren Cu Konzentrationen ($x \approx 15$) noch höher ist als im GCT-123,^[4] dessen Struktur mehrfach experimentell^[9–11] sowie theoretisch^[12,13] untersucht wurde. Die Kristallisationsgeschwindigkeit vom GCT-123 ist ähnlich schnell wie in GeTe (≈ 40 ns), das allerdings nur eine Kristallisationstemperatur von etwa 180 °C aufweist. Die schnelle Kristallisationsgeschwindigkeit ist damit zu erklären, dass es eine entsprechende stöchiometrische Kristallstruktur von GCT-123 gibt.^[14] Die Kristallisation bei nicht-stöchiometrischen Zusammensetzungen zwischen $x = 0$ (GeTe) und $x = 33$ (GCT-123) verläuft deutlich langsamer, aber immer noch im ns-Bereich. Für eine Cu-Konzentration von etwa $x = 5$ wurden die PCM Eigenschaften untersucht und als vorteilhaft gegenüber binärem GeTe ermittelt.^[15] Mit steigendem Cu-Gehalt in binärem GeTe steigt zunächst die Kristallisationstemperatur bis $x \approx 15$, um dann wieder leicht abzufallen. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich zumal für Te-reiche GeCuTe Zusammensetzungen ($\text{Ge}_{20-x}\text{Cu}_{x+y}\text{Te}_{80-y}$) bekannt ist, dass eine Erhöhung der Cu-Konzentration direkt zu einer Erniedrigung von T_c führt.^[16] Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Tatsache, dass bis zu einer Cu-Konzentration von etwa $x = 20$ die amorphe Phase in eine GeTe-Kristallstruktur kristallisiert.^[4] Das Phasendiagramm fasst die meisten Informationen über $\text{Ge}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Te}_{50}$ zusammen und ist in Abbildung 1 (b) dargestellt. Strukturelle Untersuchungen des hier vorgestellten GCT Systems bei niedrigen und mittleren Cu-Konzentrationen sind bis auf wenige theoretische Studien bisher nicht bekannt gewesen.^[17,18]

Wieso steigt die Kristallisationstemperatur im GCT bei niedrigen Cu-Konzentrationen an und weist ein Maximum auf? Wie kann es sein, dass sich trotz hoher Cu-Konzentrationen bis $x \approx 20$ eine GeTe-Kristallstruktur ausbildet? Diese Fragen können beleuchtet werden, wenn die amorphe Struktur verschiedener Zusammensetzungen des GCT Systems in diesem Konzentrationsbereich bekannt ist. Aber auch mittlere Konzentrationen weisen interessante Eigenschaften auf. So kristallisiert die amorphe Phase bei $x \approx 25$

1. Einleitung

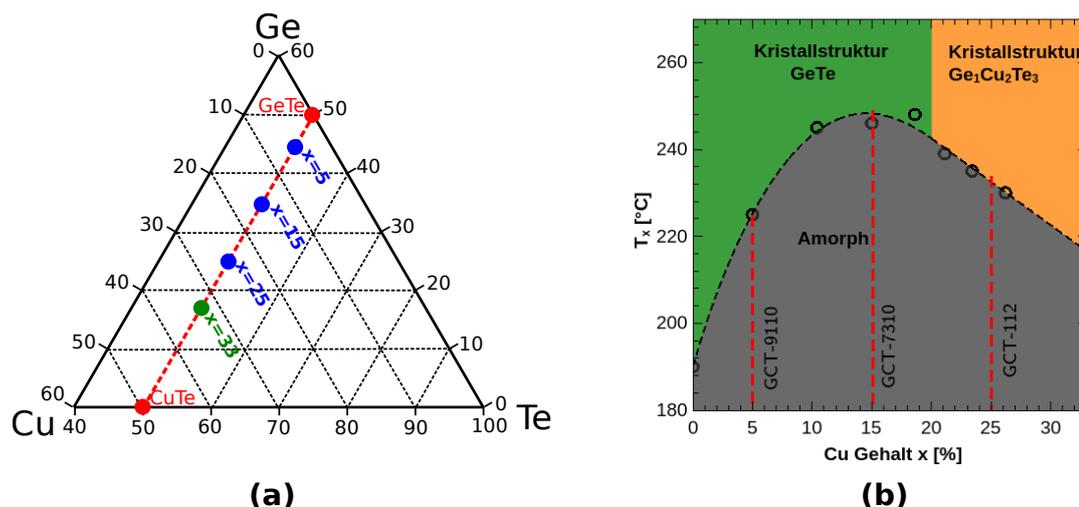


Abbildung 1: (a) Ternäres Diagramm der Zusammensetzung Ge-Cu-Te. Die Pseudobinäre Linie zwischen GeTe und CuTe ist rot eingezeichnet. Die blau markierten Zusammensetzungen werden in dieser Arbeit untersucht. (b) Phasendiagramm von $\text{Ge}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Te}_{50}$, adaptiert von Saito et al.^[4]

in zwei Schritten in die GeTe- und GCT-123-Kristallstruktur. In dieser Arbeit sollen deshalb drei GCT Zusammensetzungen bei $x = 5, 15$ und 25 auf ihre amorphe Struktur untersucht werden (s. rote gestrichelte Linien in Abbildung 1 (b)).

1.2. Strukturuntersuchung amorpher Materialien

Die Struktur von Materialien auf atomarer Ebene ist die Grundlage für viele makroskopische Eigenschaften des jeweiligen Materials. So ist z.B. Quarz (SiO_2) in seiner α -Konfiguration über regelmäßig angeordnete Tetraeder SiO_4 so aufgebaut, dass die Kristallstruktur keine Punktsymmetrie aufweist. Durch Dehnung oder Stauchung entlang einer bestimmten Achse des Kristalls entsteht eine Polarisation entlang dieser Achse, was makroskopisch als Spannung auftritt. Dieser Effekt wird als Piezoelektrizität bezeichnet.

Die Bestimmung der atomaren Struktur ist also von enormer Wichtigkeit für das Verständnis von Eigenschaften und Verhalten von Materialien. Der atomare Aufbau kondensierter Materie kann zunächst grob in zwei Klassen unterteilt werden: Atome die sich über lange Reichweiten regelmäßig anordnen und somit eine sogenannte Langordnung aufweisen und zweitens Atomverbände, die diese Langordnung nicht aufweisen. Erstere werden Kristalle genannt und letztere Gläser, Flüssigkeiten oder allgemein Materialien mit amorpher Struktur. Die Realität ist natürlich komplexer und so wird in dieser Einteilung vernachlässigt, dass es auch eine Nahordnung und intermediäre Ordnung gibt. So sind im Quarz alle Si-Atome von 4 Sauerstoff-Atomen umgeben. Selbst wenn sich alle

SiO_4 -Tetraeder gänzlich willkürlich anordnen würden, hätten wir zwar die Langordnung verloren, nicht jedoch die Nahordnung um die Si-Atome herum.^[19]

In der Theorie lassen sich beide Extremfälle (mit und ohne Langordnung/Fernordnung) durch entsprechende Modelle beschreiben. So kann ein ideales Gas als Substanz ohne jegliche Langordnung beschrieben werden. Hier herrscht keinerlei Ordnung und die Anordnung der Atome ist rein statistischer Natur. So ein Fall ist schematisch in Abbildung 2 (a) gezeigt. Es gibt noch nicht einmal eine Nahordnung, da kein Potential zwischen den Atomen herrscht, das zu einer Anhäufung von Atomen (der Nahordnung) führen würde. Das andere Extrem ist ein perfekter Kristall, der unendlich weit ausgedehnt ist. Aus der Sicht eines Atoms kann exakt bestimmt werden ob und wenn ja, welches Atom sich in einer bestimmten Richtung und Distanz aufhält. Dieser Fall ist in Abbildung 2 (c) dargestellt. Existiert eine Nahordnung aber keine Fernordnung ergibt sich beispielhaft eine Struktur wie in Abbildung 2 (b) gezeigt.

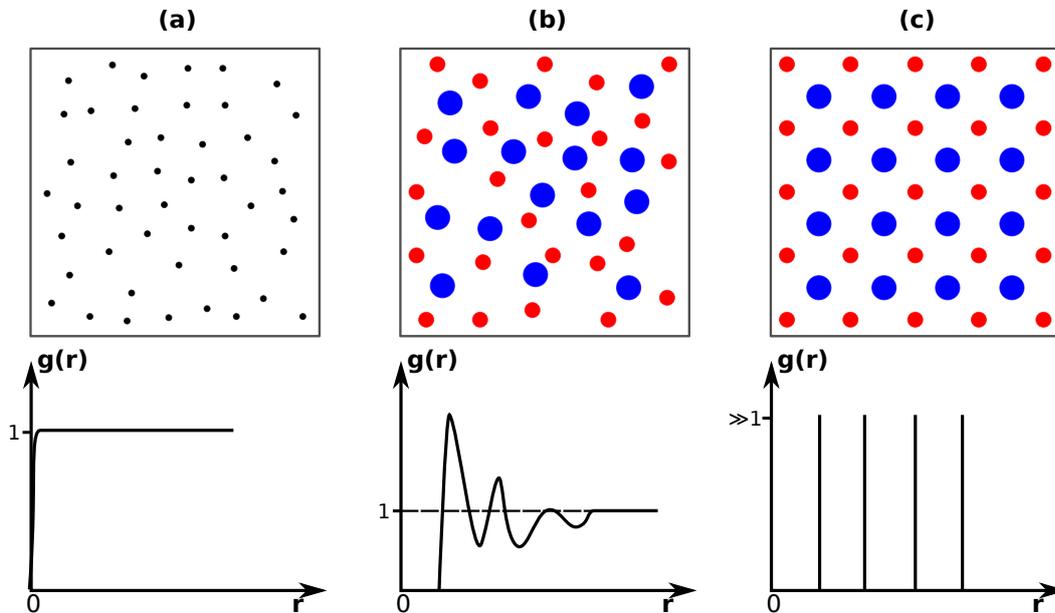


Abbildung 2: Beispielhafte Darstellung von Atomanordnungen mit unterschiedlichem Ausmaß an Ordnung und dazugehöriger schematischer Darstellung der Paar-Korrelationsfunktionen $g(r)$. (a) Rein statistische Anordnung der Atome, ähnlich einem idealen Gas. Da sich hier die Atome unendlich nahe kommen können, fällt das $g(r)$ erst bei $r = 0$ auf $g(r) = 0$ ab. (b) Eine gewisse Nahordnung besteht zwischen den blauen und roten Atomen. Die blauen Atome umgeben sich im Wesentlichen mit mehreren roten Atomen. Diese Ordnung entspricht etwa einem Glas oder amorphem Material. (c) Eine absolut regelmäßige Anordnung der Atome. Jedes blaue Atom ist von 4 roten Atomen in der ersten Koordinationssphäre umgeben. Die Atom-Atom Distanzen sind scharf definiert. Dieser Fall entspricht einem (perfektem) Kristall.

Zwischen diesen beiden Extremen gibt es unendlich viele Abstufungen, mit denen reale Strukturen beschrieben werden können. Die wichtigste Methode zur Bestimmung der

1. Einleitung

Struktur eines Materials ist die Streuung, die in Kapitel 2 beschrieben wird, wobei hier Streuung mit Wellenlängen im Bereich interatomarer Distanzen ($\approx 1 \text{ \AA}$) gemeint ist. Bei dieser Methode wird die Häufigkeit einer bestimmten Atomanordnung mit entsprechenden Atom-Distanzen ermittelt. Je häufiger eine bestimmte Atom-Anordnung vorkommt, desto intensiver wird das entsprechende Signal. Da in Kristallen die Atome sehr geordnet mit definierten Distanzen vorliegen, ergeben sich bei Streuexperimenten mit Kristallen sehr starke scharfe Signale (BRAGG-Signale genannt). Je geringer die Ordnung des Systems ist, desto schwächer und unschärfer werden die Streu-Signale. Dementsprechend wurde das Phänomen der Röntgen-Streuung zunächst bei Kristallen und später dann bei ungeordneten Systemen wie z.B. Flüssigkeiten entdeckt. Im Gegensatz zum kristallinen Zustand können ungeordnete Materialien nicht wie eine Kristallstruktur *gelöst* werden. Die amorphe Struktur kann vielmehr nur mit statistischen Methoden beschrieben werden. Es können Mittelwerte ermittelt oder die Breite und Form einer Verteilung charakterisiert werden, um dominante Struktur motive darzulegen. Eine wichtige Darstellung dieser statistischen Struktur ist die sogenannte Paarverteilungsfunktion (oder auch Paarkorrelationsfunktion) $g(r)$, die ebenfalls in Kapitel 2 genauer eingeführt wird und elementar für die Auswertung der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist. Die Paarkorrelationsfunktion beschreibt wie häufig Atome bei r gefunden werden, wenn im Ursprung bei $r = 0$ ein Zentralatom vorliegt. Ein Wert von $g(r) = 1$ bedeutet, dass sich bei r genauso viele Atome befinden, wie es durch die makroskopische Dichte zu erwarten wäre.

Für die schematischen Strukturdarstellungen in Abbildung 2 sind die Paarverteilungsfunktionen ebenfalls vereinfacht dargestellt. In einem idealen Gas (Abbildung 2 (a)) gibt es keinerlei Ordnung (nur einen vernachlässigbaren Atomradius in den andere Atome nicht eindringen dürfen). Da es keine bevorzugte energetisch favorisierte Anordnung gibt (kein attraktives Potential zwischen den Atomen), existiert im $g(r)$ kein Signal, das eine Anhäufung von Atomen über die gemäß der Dichte des Materials zu erwartende Anzahl der Nachbarn anzeigt. Existiert eine Nahordnung und eine gewisse intermediäre Ordnung (Abbildung 2 (b)) ergeben sich mehrere breite recht schwache Signale, die aber eine Anhäufung von Atomen auf eine gewisse Art und Weise charakterisieren. Diese Signale werden aber mit größer werdendem Abstand immer schwächer, was bedeutet, dass die Anzahl der gefundenen Atome zunehmend der nach Dichte zu erwartenden Anzahl entspricht. In einem (perfekten) Kristall (Abbildung 2 (c)) existiert eine Langordnung, was sich entsprechend im $g(r)$ als regelmäßiges Auftauchen von Signalen niederschlägt,

die selbst bei langen Abständen nicht schwächer werden.¹ Da die Distanzen zwischen den Atomen sehr regelmäßig sind, ergeben sich scharfe Signale im $g(r)$, die deutlich größer als 1 sind.

Während es für viele Kristalle oft ausreichend ist, die Lage der Streusignale zu kennen, um Strukturinformationen zu erhalten, ist dies für ungeordnete oder komplexe kristalline Strukturen nicht ausreichend. Für ungeordnete Systeme muss die Intensität der Streusignale mit ausreichend hoher statistischer Genauigkeit ermittelt werden, um belastbare Strukturinformationen zu erhalten. Da die Streusignale einer ungeordneten Probe zusätzlich im Vergleich zum Kristall schwach ausgeprägt sind, können nur an Großforschungsanlagen wie Synchrotrons gute Messungen in akzeptabler Zeit durchgeführt werden. Hier sind die Strahlintensitäten um viele Größenordnungen höher als in Diffraktometern, die mit Röntgenröhren betrieben werden. Die für diese Arbeit notwendigen Experimente wurden an der ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility* in Grenoble, Frankreich), SPring-8 (*Super Photon Ring 8 GeV*, Hyogo, Japan) und DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron, Hamburg, Deutschland) durchgeführt.

Für Proben, die mehrere Elemente enthalten, sind allerdings einfache Streumessungen nicht ausreichend. Um die Struktur ausreichend zu beschreiben, müssen elementspezifische Informationen ermittelt werden. Für diese Arbeit wurden zwei elementspezifische Methoden angewendet. Die Erstere ist die anomale Röntgenstreuung (*anomalous x-ray scattering* AXS), deren Prinzip in Kapitel 2.1.1 beschrieben wird. Es sei hier nur erwähnt, dass bei dieser Methode Differenzen aus Streumessungen berechnet werden, so dass hier sogar eine noch höhere statistische Genauigkeit erforderlich ist als für normale Streumessungen. Die zweite Methode basiert nicht auf Streuung sondern auf Absorption der Röntgenstrahlung durch die Atome in der Nähe einer ihrer Absorptionskanten (*x-ray absorption fine structure* XAFS), wobei, wie später beschrieben, XAFS eine Zusammenfassung von EXAFS (*extended XAFS*) und XANES (*x-ray absorption near edge structure*) ist. Für XAFS wird eine intensive ausreichend monochromatische Röntgenquelle benötigt, deren Energie schnell und einfach über einen Bereich von 1 keV variiert werden kann. Auch dafür kommen nur Synchrotrons in Betracht.

Alle diese gesammelten Informationen über ein amorphes System können dann in einer sogenannten reversen MONTE-CARLO Simulation (RMC) vereinigt werden, um

¹Nur bei einem theoretischen Modell eines perfekten Kristalls würden die Signale im $g(r)$ nicht schwächer werden. In einem Experiment an einem realen Kristall würden die begrenzte Ausdehnung des Kristalls sowie vor allem die Positionsunsicherheit der Atome (und die Ausdehnung der Elektronendichte im Falle von Röntgenstreuung) zu einem Abfallen der Signal-Intensität im $g(r)$ bei hohen r führen, sodass für $r \rightarrow \infty$ das $g(r) = 1$.

1. Einleitung

ein Strukturmodell der Probe zu erzeugen, das allen gemessenen Daten entspricht. Aus diesem Modell können dann Struktur-Informationen erhalten werden, die zur Erklärung makroskopischer Eigenschaften verwendet werden können.

2. Theorie

Die wichtigsten Mechanismen, über die Photonen mit Materie wechselwirken sind Streuung (elastisch und inelastisch), der Photoelektrische Effekt (also Absorption) und Paarbildung. Die Positron-Elektron Paarbildung wird erst relevant, wenn die Photonenenergie mindestens die zweifache Ruheenergie eines Elektrons (1.022 MeV) aufweist. Von diesen Energien sind wir in der vorliegenden Arbeit weit entfernt, sodass dieser Effekt in dieser Arbeit keine Rolle spielt.

Für die Strukturaufklärung auf atomarer Ebene mit Röntgenstrahlung können Streuung und Absorption genutzt werden. In beiden folgenden Unterkapiteln soll dargelegt werden, welche relevanten Gleichungen diese beiden Phänomene beschreiben und inwiefern entsprechende Experimente strukturelle Informationen enthalten.^[20-27]

2.1. Streuung

Vor der Herleitung der wichtigen Formeln sollen hier ein paar Grundbegriffe dargestellt werden. Wenn eine elektromagnetische Welle eine Wellenlänge λ aufweist, dann kann der Welle ein Wellenvektor \mathbf{k} zugeordnet werden. Der Betrag des Vektors ist dann $|\mathbf{k}| = k = 2\pi/\lambda$. Trifft die Welle auf ein Objekt, kann sie im Winkel 2θ oder in Richtung \mathbf{k}' gestreut werden, was in Abbildung 3 dargestellt ist. Verliert die Welle bei dem Streuprozess keine Energie, wird von elastischer Streuung gesprochen. Wird hingegen Energie auf das Streuobjekt übertragen, erhöht sich die Wellenlänge nach dem Streuprozess auf $\lambda' = \lambda + \Delta\lambda$, es wird von inelastischer Streuung gesprochen.

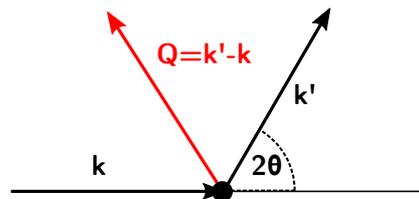


Abbildung 3: Definition des Streuvektors \mathbf{Q} .

In beiden Fällen, kann ein sogenannter Streuvektor $\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ definiert werden. Für den elastischen Fall gilt $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, sodass sich folgender Zusammenhang für den Betrag von \mathbf{Q} ergibt:

$$|\mathbf{Q}| = Q = 2k \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right). \quad (2.1)$$

2. Theorie

Für den inelastischen Fall gilt $|\mathbf{k}| \neq |\mathbf{k}'|$ und es folgt für Q

$$Q = \sqrt{k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(2\theta)}. \quad (2.2)$$

In einem Experiment werden immer nur reale Intensitäten gemessen, sodass wir auch dafür einen theoretischen Rahmen einführen müssen. Hierfür wird der sogenannte differentielle Streuquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ definiert:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \frac{W_{\text{sc}}}{J_0 \Delta\Omega}. \quad (2.3)$$

Hierbei ist W_{sc} die Anzahl der Photonen pro Zeiteinheit, die in den Detektor, gelangen, der einen Winkelbereich von $\Delta\Omega$ abdeckt. Diese Größe wird dann auf den auf die Probe einfallenden Photonenfluss J_0 normiert. Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit $p_{i \rightarrow f}$, dass ein Übergang vom Initialzustand $|i\rangle$ in den Final-Zustand $\langle f|$ stattfindet, kann mit Hilfe der zeitabhängigen Störtheorie beschrieben werden:

$$p_{i \rightarrow f} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2\pi t^2}{\hbar^2} |M_{if}|^2 \rho(E_f) \delta[(E_f - E_i)t/\hbar] dE_f. \quad (2.4)$$

Das Übergangsmatrixelement M_{if} beschreibt die Fähigkeit der Photonen an das System, also Elektronen (frei oder im Atom gebunden) zu koppeln und somit den Initialzustand mit Energie E_i in den Final-Zustand mit Energie E_f zu überführen. Der Final-Zustand muss für das Photon allerdings auch existieren, was durch die Zustandsdichte der Photonen im Endzustand $\rho(E_f)$ im Intervall dE_f beschrieben wird (Anzahl der möglichen Zustände: $\rho(E_f)dE_f$). Die Delta-Funktion sorgt dafür, dass nur Übergänge erlaubt sind, die die Energieerhaltung erfüllen. Bei elastischer Streuung ist $E_i = E_f$, sodass also nur Übergänge ohne Energieübertragung erlaubt sind. Die Übergangsrate ist gerade $W_{\text{sc}} = p_{i \rightarrow f}/t$. Die Integration muss, wie wir später sehen werden, nur über die δ -Funktion durchgeführt werden, sodass wir folgenden Ausdruck erhalten, der als FERMIS Goldene Regel bekannt ist:²

$$\begin{aligned} W_{\text{sc}} &= p_{i \rightarrow f}/t \\ &= \frac{2\pi t}{\hbar^2} |M_{if}|^2 \rho(E_f) \int_{-\infty}^{+\infty} \delta[(E_f - E_i)t/\hbar] dE_f \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \rho(E_f). \end{aligned} \quad (2.5)$$

²Im letzten Schritt wurde ausgenutzt, dass $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(ax) dx = 1/a$.

2.1.1. Elastische Streuung

Zur Herleitung der relevanten Gleichungen der Streuung sind prinzipiell zwei Wege möglich: die klassische Betrachtung und die quantenmechanische. Beide Wege liefern die für diese Arbeit notwendigen Gleichungen. In dieser Arbeit soll die quantenmechanische Herleitung bemüht werden, die schon im vorigen Kapitel mit der Aufstellung von FERMIs goldener Regel (2.5) begonnen wurde, wobei wir uns zunächst auf die Störtheorie 1. Ordnung beschränken.

Streuung an einem Atom Zunächst soll hier das Übergangsmatrixelement M_{if} für elastische Streuung berechnet werden, was in Gl. (2.6) zunächst formal beschrieben ist, wobei \hat{H}_I den Wechselwirkungsoperator 1. Ordnung zwischen Photon und Elektron im Rahmen der Störungstheorie darstellt:

$$M_{if} = \langle f | \hat{H}_I | i \rangle. \quad (2.6)$$

Der Initialzustand $|i\rangle$ ist dadurch definiert, dass ein einfallendes Photon existiert (1), aber kein gestreutes Photon (0), was als $|1,0\rangle$ beschrieben werden soll. Zusätzlich existiert das Elektron, an dem gestreut werden soll, in einem Grundzustand $|\phi\rangle$. Zusammen ergibt sich für den Anfangszustand $|i\rangle = |1,0\rangle |\phi\rangle$. Da es sich hier um elastische Streuung handelt, wird durch den Streuprozess das Elektron nicht angeregt, sodass auch im finalen Zustand das Elektron als $\langle\phi|$ beschrieben werden kann. Für die Photonen ergibt sich nun nach dem Streuprozess, dass das einfallende Photon vernichtet und dafür ein gestreutes Photon generiert wurde, was mit $\langle 0,1|$ notiert wird. Zusammen ergibt sich also $\langle f| = \langle\phi| \langle 0,1|$ und damit

$$M_{if} = \langle 0,1| \langle\phi| \hat{H}_I |\phi\rangle |1,0\rangle. \quad (2.7)$$

Der Wechselwirkungsoperator \hat{H}_I kann über folgende Überlegungen ermittelt werden. Ohne Wechselwirkung zwischen den Elektronen im System und dem elektromagnetischen Feld (EM) der Photonen, wird das System über $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{Elektron}} + \hat{H}_{\text{Photon}}$ beschrieben. Der Elektronenoperator $\hat{H}_{\text{Elektron}}$ ist hier der klassische HAMILTON-Operator $\hat{p}^2/2m$. Durch die Wechselwirkung zwischen dem EM-Feld und den Elektronen ändert sich jedoch der Impulsoperator zu $\hat{p} + e\hat{A}$ mit der elektrischen Ladung e und dem Vektor-Potential \hat{A} .

2. Theorie

Der Elektronenoperator mit Wechselwirkung \hat{H}_{WW} wird also zu

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{WW}} &= \frac{(\hat{p} + e\hat{A})^2}{2m} \\ &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{e\hat{p}\hat{A}}{m} + \frac{e^2\hat{A}^2}{2m} \\ \hat{H}_{\text{WW}} &= \hat{H}_{\text{Elektron}} + \hat{H}_{\text{I}}, \\ \hat{H}_{\text{I}} &= \frac{e\hat{p}\hat{A}}{m} + \frac{e^2\hat{A}^2}{2m}.\end{aligned}\tag{2.8}$$

Gemäß Gl. (2.8) existieren also zwei mögliche Wechselwirkungen zwischen dem Photon und den Elektronen im System (magnetische Wechselwirkungen werden hier komplett vernachlässigt). Der erste Term ist linear in \hat{A} , im direkten Übergang vom Initial- in den Finalzustand ist also nur ein Photon involviert. Dieser Term beschreibt also einen Absorptions- bzw. Emissionsprozess (ein Photon wird absorbiert/emittiert) und wird in Abschnitt 2.2 näher beleuchtet. Der zweite Term, der quadratisch in \hat{A} ist, beschreibt einen Übergang in dem zwei Photonen beteiligt sind: das einfallende und das gestreute Photon. Dieser Term beschreibt somit den direkten kohärenten Streuprozess. Zur weiteren Beschreibung muss also das Vektor-Potential \hat{A} weiter ausformuliert werden, was in Gl. (2.9) als FOURIER-Reihe mit Amplituden $A_{0,\mathbf{k}}$ geschehen ist:³

$$\hat{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} A_{0,\mathbf{k}} \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp[-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] \right\}.\tag{2.9}$$

Hierbei ist $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ der Vernichtungsoperator und $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ der Erzeugungsoperator für den \mathbf{k} -Zustand. Für zwei verschiedene \mathbf{k} -Zustände (oder auch Moden genannt) \mathbf{k} und \mathbf{k}' (über die in Gl. (2.9) summiert wird) sind die Kommutatoren jeweils gegeben durch

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'},\tag{2.10}$$

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{k}'}] = [\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger, \hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger] = 0.\tag{2.11}$$

³Es ist anzumerken, dass in dem gesamten Theorie-Kapitel der Polarisationszustand der Photonen ϵ (einfallend) und ϵ' (gestreut) nicht berücksichtigt wird, da alle in dieser Arbeit durchgeführten Streu-Experimente mit ausreichend linear polarisierter Strahlung erfolgt sind und der experimentelle Aufbau so gewählt ist, dass der relevante Polarisationsfaktor $P = |\epsilon \cdot \epsilon'| \approx 1$.

Die Anwendung von $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ und $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ auf einen Zustand mit $n_{\mathbf{k}}$ Photonen in der Mode \mathbf{k} ist definiert durch Gl. (2.12) und (2.13):

$$\hat{a}_{\mathbf{k}} |n_{\mathbf{k}}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}}} |n_{\mathbf{k}} - 1\rangle, \quad (2.12)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger |n_{\mathbf{k}}\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}} + 1} |n_{\mathbf{k}} + 1\rangle. \quad (2.13)$$

Aus Gl. (2.8) wird klar, dass der Operator (2.9) quadriert werden muss, wobei wir hier, wie unserer Definition des Übergangsmatrixelements (2.7) andeutet, nur zwei Moden \mathbf{k} und \mathbf{k}' betrachten müssen. Diese sollen als $A_{\mathbf{k}}$ und $A_{\mathbf{k}'}$ bezeichnet werden, sodass $\hat{A}(\mathbf{r}, t) = A_{\mathbf{k}} + A_{\mathbf{k}'}$. Bei der Quadrierung entstehen somit drei Terme: je ein quadratischer Term in \mathbf{k} und \mathbf{k}' sowie ein Mischterm⁴ aus \mathbf{k} und \mathbf{k}' . Konkret ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned} \hat{A}(\mathbf{r}, t)^2 &= A_{\mathbf{k}}^2 + A_{\mathbf{k}'}^2 + 2A_{\mathbf{k}'}A_{\mathbf{k}} \\ &= A_{0,\mathbf{k}}^2 \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp[-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] \right\}^2 \\ &\quad + A_{0,\mathbf{k}'}^2 \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k}'\mathbf{r} - \omega't)] + \hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger \exp[-i(\mathbf{k}'\mathbf{r} - \omega't)] \right\}^2 \\ &\quad + A_{0,\mathbf{k}}A_{0,\mathbf{k}'} \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k}'\mathbf{r} - \omega't)] + \hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger \exp[-i(\mathbf{k}'\mathbf{r} - \omega't)] \right\} \\ &\quad \cdot \left\{ \hat{a}_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] + \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \exp[-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] \right\}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die reinen quadratischen Terme führen zu Summanden in denen Operator-Produkte der Form $\hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{a}_{\mathbf{k}}$, $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ sowie $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{a}_{\mathbf{k}}$ bzw. $\hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ vorkommen (für die \mathbf{k}' Mode entsprechend). Die ersten beiden Prozesse implizieren entweder die Vernichtung oder Erzeugung von zwei Photonen. Diese Prozesse verletzen die Energieerhaltung und sind somit unwahrscheinlich und können vernachlässigt werden. Die letzten beide Prozesse ergeben die Erzeugung und Vernichtung eines Photons einer Mode wieder. Dieser Prozess ist also irrelevant, da das System unverändert bleibt. Die reinen quadratischen Beiträge können somit komplett vernachlässigt werden und nur die Mischterme werden relevant $\hat{A}(\mathbf{r}, t)^2 \approx 2A_{\mathbf{k}'}A_{\mathbf{k}}$. Auch im Mischterm gibt es Operatorprodukte $\hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{a}_{\mathbf{k}'}$, $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger$. Analog zu oben, können diese Terme vernachlässigt werden. Es bleiben also nur die gemischten Operatorprodukte $\hat{a}_{\mathbf{k}}\hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger$ und $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{a}_{\mathbf{k}'}$ übrig. Für den Prozess, bei dem ein Photon in der Mode \mathbf{k}' erzeugt wird,

⁴Eigentlich zwei Mischterme: $A_{\mathbf{k}'}A_{\mathbf{k}}$ und $A_{\mathbf{k}}A_{\mathbf{k}'}$. Auf Grund der Kommutatoren (2.10) sind beide Terme gleich.

2. Theorie

benötigen wir somit den Term $\hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}}$:

$$\begin{aligned}\hat{A}(\mathbf{r}, t)^2 &\approx 2A_{0,\mathbf{k}}A_{0,\mathbf{k}'}\hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger\hat{a}_{\mathbf{k}}\exp\{i[(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}-(\omega-\omega')t]\}, \\ \hat{A}(\mathbf{r}, t)^2 &\approx 2A_{0,\mathbf{k}}A_{0,\mathbf{k}'}\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{a}_{\mathbf{k}}\exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}]\exp[-i(\omega-\omega')t], \\ \hat{A}(\mathbf{r}, t)^2 &\approx 2A_{0,\mathbf{k}}A_{0,\mathbf{k}'}\hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger\hat{a}_{\mathbf{k}}\exp\{i\mathbf{Q}\mathbf{r}\}.\end{aligned}\quad (2.15)$$

In der letzten Umformung wurde die elastische Streu-Bedingung $\omega = \omega'$ verwendet. Über die Gesamtenergie des elektromagnetischen Feldes im freien Raum mit Volumen V , kann das Vektorpotential normiert werden, sodass sich für die FOURIER Amplituden $A_{0,\mathbf{k}}$ der Ausdruck

$$A_{0,\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\epsilon_0 V \omega_{\mathbf{k}}}} \quad (2.16)$$

ergibt. Wird der Vektor-Potential Operator (2.15) zusammen mit der Normierung (2.16) in das Übergangsmatrixelement (2.7) eingesetzt, ergibt sich

$$\begin{aligned}M_{if} &= \frac{\hbar e^2}{2m\epsilon_0 V \omega} \langle 0,1 | \langle \phi | \hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}} \exp\{i\mathbf{Q}\mathbf{r}\} | \phi \rangle | 1,0 \rangle \\ M_{if} &= \frac{\hbar e^2}{2m\epsilon_0 V \omega} \sqrt{1 \cdot 1} \langle \phi | \exp\{i\mathbf{Q}\mathbf{r}\} | \phi \rangle.\end{aligned}\quad (2.17)$$

Das Übergangsmatrixelement kann nun in die Übergangsrate (2.5) eingesetzt werden, wobei die Frequenz ω in eine Energie $\omega = E_f/\hbar$ umgewandelt wird.

$$W_{sc} = \frac{2\pi\hbar^3}{V^2 E_f^2} \left(\frac{e^2}{2m\epsilon_0} \right)^2 |f(\mathbf{Q})|^2 \rho(E_f) \quad (2.18)$$

$$\text{mit } f(\mathbf{Q}) = \langle \phi | \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) | \phi \rangle. \quad (2.19)$$

Die Anzahl möglicher Endzustände $\rho(E_f)dE_f$ soll nun berechnet werden. Dafür wird die Zustandsdichte in der Energiedomäne in eine Zustandsdichte im inversen Raum, die sogenannte k -Raumdichte, umgewandelt. Diese beschreibt wie viele k_f -Zustände im Bereich k_f bis $k_f + dk_f$ in einer Kugel mit Radius k_f vorliegen. Da es sich bei den Photonen um ein kontinuierliches Spektrum handelt gilt

$$\rho(E_f)dE_f = \frac{V}{(2\pi)^3} d\mathbf{k}_f. \quad (2.20)$$

Der Faktor $V/(2\pi)^3$ resultiert aus der Tatsache, dass nur ganze Wellenlängen der Photonen im Kubus mit Kantenlänge L zugelassen werden. Das Volumen im k -Raum ist dann $(2\pi)^3/L^3 = (2\pi)^3/V$. Zur weiteren Vereinfachung muss der Term $d\mathbf{k}_f$ bewertet werden, welcher gleichbedeutend ist mit einem differentiellen Volumenelement in einer Kugel (im inversen Raum) $d\mathbf{k}_f = k_f^2 dk_f d\Omega$ im Winkelbereich $d\Omega$. Gleichzeitig ist aber auch $k_f = E_f/\hbar c$. Es folgt

$$\begin{aligned} dk_f &= \frac{dE_f}{\hbar c}, \\ d\mathbf{k}_f &= \frac{E_f^2 dE_f}{\hbar^3 c^3} d\Omega. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Wird der Ausdruck in Gl. (2.21) nun in Gl. (2.20) eingesetzt, erhalten wir für die Zustandsdichte folgende Gleichung:

$$\rho(E_f) = \frac{V E_f^2}{8\pi^3 \hbar^3 c^3} d\Omega. \quad (2.22)$$

Eingesetzt in Gl. (2.18) ergibt sich dann für die Übergangsrate W_{sc} :

$$W_{sc} = \frac{1}{V c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi m \epsilon_0} \right)^2 |f(\mathbf{Q})|^2 d\Omega. \quad (2.23)$$

Gehen wir davon aus, dass das gesamte betrachtete Volumen V von Photonen durchflossen wird, so ist der einfallende Photonenfluss J_0 (in Anzahl Photonen pro Zeit und pro Flächenelement $1/s \text{ m}^2$) gerade $J_0 = c/V$. Geht weiterhin $d\Omega \rightarrow \Delta\Omega$, so ergibt sich für den differentiellen Streuquerschnitt (2.3) der Ausdruck

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \left(\frac{e^2}{4\pi m c^2 \epsilon_0} \right)^2 |f(\mathbf{Q})|^2. \quad (2.24)$$

Der erste Term in der Klammer in Gl. (2.24) ist der klassische Elektronenradius r_e , dessen Wert 2.82 fm beträgt. Dieser Wert ist grundlegend für die Streuamplitude eines Elektrons und wird wegen seiner Dimension als Streulänge bezeichnet. Das Quadrat r_e^2 ergibt eine Streuintensität, sodass Intensitäten in der Regel auf diesen Wert skaliert sind (genannt *electron units* e.u.). Der zweite Term in Gl. (2.24) soll nun nochmal genauer betrachtet werden, da er eine essenzielle Größe für die Streuung ist. Wie schon weiter oben erwähnt, ändert sich während des elastischen Streuprozesses der Zustand des Elektronensystems nicht und kann im Anfangszustand und Endzustand über die ent-

2. Theorie

sprechende Wellenfunktion ϕ beschrieben werden. Der Integrand ist aber nicht anderes als das Betragsquadrat der Grundzustandswellenfunktion des Elektronensystem, FOURIERtransformiert in den inversen Raum. Dieser Ausdruck wird Formfaktor genannt:

$$\begin{aligned}\langle \phi | \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) | \phi \rangle &= \int \phi^*(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int |\phi(\mathbf{r})|^2 \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \rho_e(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d\mathbf{r}.\end{aligned}\tag{2.25}$$

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion ist aber die Wahrscheinlichkeit ein Elektron bei \mathbf{r} anzutreffen, ist also die Anzahldichte $\rho_e(\mathbf{r})$ der Elektronen im System. Für $Q = 0$ wird der Formfaktor zu einem einfachen Integral über die Elektronendichte und gibt somit die Gesamtzahl der Elektronen wieder.

Wird an einem freien lokalisierten Elektron gestreut, kann die Anzahldichte als δ -Funktion $\delta(\mathbf{r})$ angenommen werden und die schon häufig bemerkte Fähigkeit der δ -Funktion im Integral führt dazu, dass der gesamte Formfaktor zu $\exp(0) = 1$ wird und der differentielle Streuquerschnitt (2.24) damit zu dem klassischen Ergebnis r_e^2 .

Wird nun aber an einem Atom gestreut, muss die Elektronendichte des gesamten Atoms für die Streuamplitude berücksichtigt werden, was als Summation der Formfaktoren aller k Elektronen im Atom ausgedrückt werden kann:

$$f(\mathbf{Q}) = \sum_k f_k(\mathbf{Q}).\tag{2.26}$$

Für $Q = 0$ ergibt sich die Gesamtzahl der Elektronen im Atom. Die starke \mathbf{r} -Abhängigkeit der Elektronendichte führt dazu, dass der Formfaktor Q -abhängig ist. Für eine sphärische Symmetrie der Elektronendichte, kann der Formfaktor vereinfacht werden zu Gl. (2.27):

$$f(Q) = \int 4\pi r \frac{\sin(Qr)}{Q} \rho_e(r) dr.\tag{2.27}$$

Die Wellenfunktionen ϕ für alle Atome bis Ordnungszahl 92 können leicht über klassische theoretische Methoden berechnet werden. WAASMEIER und KIRFEL haben aus den Wellenfunktionen die Formfaktoren berechnet und an eine Summe aus GAUSS-Kurven angepasst.^[28] Für Ge, Cu und Te sind die Formfaktoren in Abbildung 4 (a) dargestellt. Es ist wichtig zu erwähnen, dass es sich dabei immer um freie Atome handelt, die also in keiner Bindungssituation sind. Für schwere Atome ist diese Annahme gerechtfertigt,

da nur relativ wenige Elektronen (eben die Valenzelektronen) in der Bindung involviert sind. Je leichter das Element wird, desto ungerechtfertigter wird die Näherung des freien Atoms und die Bindung zu anderen Atomen müsste in der Berechnung der Elektronendichte einbezogen werden. In dieser Arbeit ist Kupfer (Ordnungszahl 29) das leichteste Element und die Näherung als freies Atom für die Berechnung der Formfaktoren wird als gerechtfertigt angenommen.

Anomale/Resonante Streuanteile Zusammengefasst kann gesagt werden, dass der Prozess der Streuung von Röntgenstrahlung an Atomen mittels der Störtheorie 1. Ordnung beschrieben werden kann. Das Resultat ist ein Streuquerschnitt, der allein vom Impulsübertrag Q abhängt. Es ist allerdings bekannt, dass der Streuquerschnitt auch eine gewisse Energieabhängigkeit aufweist, die besonders bei Energien um Absorptionskanten eines Atoms herum stark wird. Um diesen Prozess quantenmechanisch zu beschreiben, muss die Störtheorie um den nächsten Term (2. Ordnung) erweitert werden. Die Störtheorie 1. Ordnung behandelt direkte Übergänge (also ohne Umweg über intermediäre Zustände), sodass die Bindungssituation der Elektronen an das Atom unberücksichtigt bleibt. Erst die Störtheorie 2. Ordnung kann die aus der Elektronenstruktur des Atoms resultierenden Energieniveaus einschließen, die auch zu Streuprozessen führen können und dann aber energieabhängig sind. Die Herleitung würde zu weit führen, sodass wir hier nur das Resultat in Form des modifizierten Übergangsmatrixelements M_{if} zeigen und diskutieren (Gl. (2.28)).

$$M_{if} = \underbrace{\langle f | \hat{H}_I | i \rangle}_{1. \text{ Ordnung}} + \sum_v \underbrace{\frac{\langle f | \hat{H}_I | v \rangle \langle v | \hat{H}_I | i \rangle}{E_i - E_v}}_{2. \text{ Ordnung}}. \quad (2.28)$$

Da wir hier im Term 2. Ordnung zwei Prozesse haben ($\langle f | \hat{H}_I | v \rangle$ und $\langle v | \hat{H}_I | i \rangle$) führt im Wechselwirkungsoperator \hat{H}_I Gl. (2.8) schon der in \hat{A} lineare Term zu einem Streuprozess. Wie schon erwähnt, kann der lineare Term $\hat{p}\hat{A}$ als ein Absorptions- oder Emissionsprozess verstanden werden, da \hat{A} immer nur linear in den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ist. Der Term 2. Ordnung in Gl. (2.28) kann somit als eine Kombination von Absorption und Emission betrachtet werden. Hierbei führt die Absorption eines Photons zu einer Anregung des Elektrons in einem intermediären virtuellen Zustand $|v\rangle$ mit Energie E_v .⁵ Anschließend kann das Elektron unter Emission wieder in seinen Grund-

⁵Es sei hier nochmal angemerkt, dass beim Term 1. Ordnung Gl. (2.17) das Elektron im Grundzustand verbleibt, woraus dann der Formfaktor resultiert.

2. Theorie

zustand übergehen. Das aus der Emission resultierende Photon ist dann das gestreute Photon.

Die Summe in Gl. (2.28) läuft über alle möglichen virtuellen Zustände und sobald die Energie des Initialzustandes (Photon + Elektron im Grundzustand = $E_i + \hbar\omega$) dem des virtuellen Zustandes E_v entspricht, dass also die Energie des Photons gerade das Elektron vom Grund- in den virtuellen Zustand heben kann, wird der Nenner sehr klein und der Streuprozess über den Term 2. Ordnung relevant. Da die Energie also gerade passen muss, um den Prozess zu aktivieren, wird dieser Streuprozess resonant genannt.

Die Frage ist jetzt, was es mit den virtuellen Zuständen auf sich hat, bzw. wo sie liegen. Da Elektronen Fermionen sind und somit pro Zustand nur maximal zwei Elektronen vorhanden sein können, müssen die virtuellen Zustände unbesetzt sein, also energetisch gesehen oberhalb der Valenzelektronen liegen. Das heißt, sobald ausreichend Energie vom Photon geliefert wird, das Elektron aus seinem im Atom gebundenen Zustand zu reißen, werden noch vor dem Erreichen des Kontinuums unbesetzte virtuelle Zustände besetzt. Der Term 2. Ordnung wird also immer relevant, wenn die Photon-Energie etwa die Bindungsenergie eines Elektrons besitzt. Da wir hier nur von Röntgenstrahlung ausgehen, sind die 1s Elektronen (eventuell auch die 2s/2p Elektronen bei schweren Elementen) eines Atoms relevant. In der Nähe einer K-Kante eines Elements laufen demnach resonante Prozesse ab, die zusätzlich zum nicht resonanten Streuprozess Gl. (2.17) eine Streuamplitude produzieren, die im allgemeinen komplex ist. Wir können also den Formfaktor aus Gl. (2.19) erweitern. Dafür benennen wir diesen in $f_0(Q)$ um und addieren einen Realteil f' und einen Imaginärteil f'' , sodass wir zu einem Gesamt-Formfaktor $f(Q,E)$ in Gl. (2.29) gelangen, wobei die Energieabhängigkeit der resonanten Terme explizit angegeben ist:

$$f(Q,E) = f_0(Q) + f'(E) + if''(E). \quad (2.29)$$

Prinzipiell besitzen f' und f'' auch eine gewisse Q -Abhängigkeit, die jedoch im Fall der K-Elektronen auf Grund der geringen räumlichen Ausdehnung des 1s-Orbitals vernachlässigbar ist. Es sei auch angemerkt, dass der Formfaktor-Term f_0 als Grundlage die Existenz einer Elektronenwolke hat, die aus allen Elektronen eines Atoms besteht und somit jedes Elektron zur Streuamplitude beiträgt. Die resonanten Terme hingegen werden alleine durch Elektronen verursacht, die in die diskutierten virtuellen Zustände gehoben werden können. Naturgemäß sind das maximal zwei Elektronen an einer Kante, sodass absolut gesehen die resonanten Terme deutlich kleiner sind als der f_0 -Beitrag.

Dieser Effekt ist stärker, je schwerer die Atome sind. Bei hohen Q -Werten allerdings nimmt f_0 ab, wohingegen die resonanten Terme stabil bleiben, sodass bei hohen Q der f_0 -Term mit den resonanten Termen vergleichbar wird.

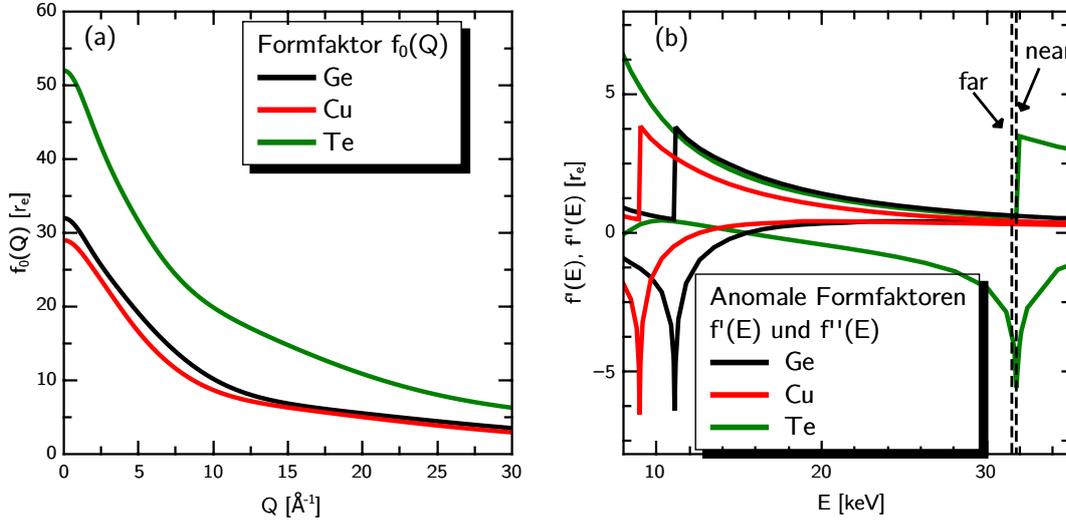


Abbildung 4: (a) 'Normaler' Formfaktor $f_0(Q)$ für Ge, Cu und Te nach WAASMEIER und KIRFEL.^[28] (b) Anomale bzw. resonante Formfaktoranteile $f'(E)$ und $f''(E)$ für Ge, Cu und Te nach CHANTLER.^[29] Die Position von $E_{\text{near}}^{\text{Te}}$ und $E_{\text{far}}^{\text{Te}}$ sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Die Diskussion der resonanten oder auch anomalen Formfaktoren f' und f'' hat gezeigt, dass die Prozesse, die zu den resonanten Termen führen, auf Absorption/Emission basieren. Über einen Vergleich mit dem Brechungsindex kann der Imaginärteil f'' mit dem Absorptionsquerschnitt σ_a in Verbindung gebracht werden (2.30).

$$\sigma_a = r_e \frac{4\pi}{k} \text{Im} [f(Q=0)] = r_e \frac{4\pi\hbar c}{E} f''(E). \quad (2.30)$$

Diese Gleichung wird auch optisches Theorem genannt und kann so verstanden werden, dass die Streustrahlung in Vorwärtsrichtung ($Q=0$) mit der Strahlung interferiert, die ohne Wechselwirkung mit der Materie durch die Probe getreten ist. Diese Interferenz führt zu einer Verminderung des Photonennflusses in $Q=0$ was mit Absorption gleichbedeutend ist.

Weiterhin sind f' und f'' über die KRAMERS-KRONIG-Relation in Verbindung zu bringen Gl. (2.31).

$$f'(E) = -\frac{2}{\pi} \left[\lim_{\epsilon^- \rightarrow 0} \int_0^{E-\epsilon^-} \frac{E' f''(E')}{E'^2 - E^2} dE' + \lim_{\epsilon^+ \rightarrow 0} \int_{E+\epsilon^+}^{\infty} \frac{E' f''(E')}{E'^2 - E^2} dE' \right]. \quad (2.31)$$

2. Theorie

Es gibt also zwei Möglichkeiten, die resonanten Terme zu erhalten. Der erste Weg ist die Berechnung von Absorptionsquerschnitten freier Atome und damit von f'' , die dann über Gl. (2.31) in f' umgerechnet werden kann. Dieses Verfahren wurde von z.B. CHANTLER^[29] oder CROMER und LIBERMAN^[30] angewendet und deren Ergebnisse für Ge, Cu und Te sind in Abbildung 4 (b) dargestellt. Die andere Möglichkeit besteht darin die Absorption einer realen Probe konkret zu messen, daraus f'' zu extrahieren und analog mittels Gl. (2.31) in f' umzurechnen. In dieser Arbeit werden ausschließlich die Werte von CHANTLER verwendet.

Streuung an einem Ensemble von Atomen Nachdem die Streuung eines einzelnen Atoms beschrieben werden kann, ist es nun möglich die Streuung einer Ansammlung von Atomen zu untersuchen. Betrachten wir ein Ensemble von N Atomen, die jeweils durch eine Phase $\exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i)$ mit Positionsvektor \mathbf{r}_i und einer Streustärke $f_i(\mathbf{Q}, E)$ beschrieben werden können, so ergibt sich als Gesamtstreuamplitude die Superposition F aller gestreuten Wellen Gl. (2.32), wobei wir die als normiert auf r_e , den klassischen Elektronenradius ansehen.

$$F = \sum_i^N f_i(\mathbf{Q}, E) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i). \quad (2.32)$$

Der differentielle Streuquerschnitt muss dann analog zu Gl. (2.24) das Betragsquadrat von F sein:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) &= |F|^2 \\ &= \sum_i^N f_i(\mathbf{Q}, E) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i) \sum_j^N f_j^*(\mathbf{Q}, E) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j) \\ \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) &= \sum_{i,j}^N f_i f_j^* \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}) \quad \text{mit } \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Die \mathbf{Q} - und E -Abhängigkeit des Formfaktors sind hier und im Folgenden nicht angegeben. Die Definition der Positionsvektoren suggeriert, dass die Atome fest auf einem Platz sitzen und sich nicht bewegen. Dies ist natürlich nicht der Fall, vielmehr schwingen die Atome oder bewegen sich je nach Aggregatzustand der Probe unterschiedlich schnell durch das Material. Die Geschwindigkeit der Photonen, also Lichtgeschwindigkeit, ist weiterhin sehr viel größer als die Geschwindigkeit, mit der sich die Atome und damit die daran gebundenen Elektronen bewegen. Der Streuprozess der Photonen sieht somit

ein Standbild der momentanen Atomkonfiguration. Später ankommende Photonen sehen eventuell eine andere Konfiguration. Um dieses Dilemma zu lösen, kann die sogenannte Ergoden-Hypothese angewendet werden.^[31] Diese besagt, dass bei einem Ensemble von Atomen die Mittlung über die Atompositionen gleichbedeutend ist mit der zeitlichen Mittlung. Wenn wir also lange genug messen (lange im Sinne von Atombewegungen), dann erhalten wir somit auch ein Mittel über die Atompositionen des Ensembles. Um diese Mittlung in den Gleichungen anzudeuten, wird häufig eine $\langle \rangle$ -Klammer verwendet, wie es hier in Gl. (2.34) gezeigt ist:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) = \left\langle \sum_{i,j}^N f_i f_j^* \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}) \right\rangle. \quad (2.34)$$

Im Folgenden wird diese Klammer weggelassen, trotzdem werden alle Gleichungen als ergodisch angenommen.

Gleichung (2.33) kann verstanden werden als eine Interferenzfunktion, die beschreibt wie jede von Atom i gestreute Welle mit allen anderen gestreuten Wellen j interferiert. Dies soll an Hand eines Beispiel-Systems deutlich gemacht werden. Dafür betrachten wir das diatomare System in Abbildung 5. Die einfallenden Röntgenphotonen mit Wellenvektor \mathbf{k} werden an beiden Atomen 1 und 2 in Richtung \mathbf{k}' elastisch gestreut. Der Bindungsvektor beider Atome ist $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Der Gangunterschied Δ der beiden Wel-

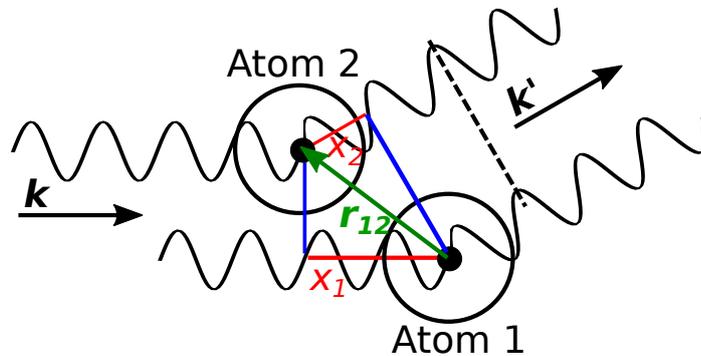


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Streuung an zwei Atomen. Die gestrichelte Linie deutet an, dass beide Wellen nach dem Streuprozess konstruktiv interferieren.

len gestreut an Atom 1 und Atom 2 ist gerade die Differenz aus x_1 und x_2 , welche beide als Projektion (blau) von \mathbf{r}_{12} auf den Einheitsvektor von \mathbf{k} ($\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$) und \mathbf{k}' ($\mathbf{e}_{\mathbf{k}'}$) formuliert werden können. Es ergibt sich somit als Phase $k\Delta$ der beiden Wellen der Ausdruck in

2. Theorie

Gl. (2.35):

$$\begin{aligned}\Delta &= x_2 - x_1 = \mathbf{r}_{12} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k}'} - \mathbf{e}_{\mathbf{k}}), \\ k\Delta &= k\mathbf{r}_{12} \cdot (\mathbf{e}_{\mathbf{k}'} - \mathbf{e}_{\mathbf{k}}) \\ k\Delta &= (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{r}_{12} = \mathbf{Q}\mathbf{r}_{12}.\end{aligned}\tag{2.35}$$

Die gestrichelte Linie in Abbildung 5 zeigt an, dass beide gestreuten Wellen in dieser Konstellation konstruktiv interferieren und somit ein Intensitätsmaximum erzeugen. Die messbare Intensitätsverteilung enthält somit Informationen über die betrachtete Struktur. Gleichung (2.33) kann aufgeteilt werden in Summanden, die das Gleiche Atom $i = j$ beschreiben und in Summanden für die $i \neq j$ gilt, sodass wir

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \sum_i |f_i|^2 + \sum_{i,j \neq i} f_i f_j^* \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij})\tag{2.36}$$

erhalten. Der zweite Term in Gl. (2.36) beschreibt dann die Interferenzen der gestreuten Wellen, während der erste Term keine Strukturinformation enthält und somit inkohärent ist.

Für Systeme mit unterschiedlichen Element-Spezies ist es sinnvoll statt über alle Atome zu summieren wie in Gl. (2.33) über alle Atome der Spezies a und b und deren Positionsvektoren \mathbf{r}_a und \mathbf{r}_b zu summieren, sodass wir analog zu Gl. (2.33) nun folgende Schreibweise erhalten:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{a,b} = f_a f_b^* \sum_{\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b}^{N_a, N_b} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ab}) \quad \text{mit } \mathbf{r}_{ab} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b.\tag{2.37}$$

Hierbei sind $N_a = x_a N$ und $N_b = x_b N$ die Anzahl der Atome der Sorte a bzw. b und x_a und x_b die Konzentrationen der Sorte a bzw. b . Im Gegensatz zu Gl. (2.36) können wir hier die Formfaktoren f_a und f_b^* vor die Summe ziehen, da wir nur die Atome der Spezies a und b des System betrachten und somit für alle Summanden $f_a f_b^*$ wahr ist. Wir können die Summanden in Gl. (2.37) nun wieder so arrangieren, dass wir zwei Terme erhalten (Gl. (2.38)): der erste Term beschreibt den Fall das es sich um ein einziges Atom handelt, also $\mathbf{r}_a = \mathbf{r}_b$ und $a = b$. Dies wird durch die δ -Funktion $\delta(\mathbf{r}_{ab})$ erreicht. Der zweite Term beschreibt dann analog zu Gl. (2.36) die Interferenz zwischen unterschiedlichen Atomen

der Sorten a und b :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{a,b} = f_a f_b^* \left[\sum_{\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b}^{N_a, N_b} \delta(\mathbf{r}_{ab}) + \sum_{\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b \neq \mathbf{r}_a}^{N_a, N_b} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ab}) \right]. \quad (2.38)$$

Nun wird die Interferenzfunktion $S_{ab}(\mathbf{Q}) - 1$ nach FABER und ZIMAN definiert als

$$\begin{aligned} S_{ab}(\mathbf{Q}) - 1 &= \frac{1}{\sqrt{N_a N_b x_a x_b}} \sum_{\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b \neq \mathbf{r}_a}^{N_a, N_b} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ab}) \\ S_{ab}(\mathbf{Q}) - 1 &= \frac{1}{N x_a x_b} \sum_{\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b \neq \mathbf{r}_a}^{N_a, N_b} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ab}), \end{aligned} \quad (2.39)$$

wobei der Faktor vor der Summe als Normierung auf die mittlere Anzahl und Konzentration der Atomsorten a und b verstanden werden kann.^[32] Somit können wir Gl. (2.38) umformulieren zu:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{a,b} &= f_a f_b^* [N x_a \delta_{ab} + N x_a x_b (S_{ab}(\mathbf{Q}) - 1)], \\ \frac{1}{N} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{a,b} &= f_a f_b^* [x_a \delta_{ab} + x_a x_b (S_{ab}(\mathbf{Q}) - 1)]. \end{aligned} \quad (2.40)$$

$S_{ab}(\mathbf{Q}) - 1$ beschreibt dann die Streu-Interferenzen und wird partieller Strukturfaktor genannt, da nur die Korrelationen der Atomsorten a und b berücksichtigt werden und nicht die ganze Probe. Für eine Probe mit nur einer Atomsorte ($x_a = x_b = 1$) geht der FABER-ZIMAN-Strukturfaktor (FZ) über in den klassischen Strukturfaktor $S(\mathbf{Q}) - 1$, der sich ergibt, wenn durch die monoatomare Probe in Gl. (2.36) die Formfaktoren f_i und

2. Theorie

f_j faktorisiert werden können, da $f_i f_i^* = |f|^2$ und $f_i f_j^* = |f|^2$:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) &= |f|^2 \sum_i^N + |f|^2 \sum_{i,j \neq i}^{N,N} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}) \\
 &= |f|^2 \left(N + \sum_{i,j \neq i}^{N,N} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}) \right) \\
 &= N|f|^2 \left(1 + \frac{1}{N} \sum_{i,j \neq i}^{N,N} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}) \right) \\
 &= N|f|^2 S(\mathbf{Q})
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

$$\text{mit } S(\mathbf{Q}) - 1 = \frac{1}{N} \sum_{i,j \neq i}^{N,N} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}). \tag{2.42}$$

Der FZ-Strukturfaktor ist somit eine allgemeine Darstellung für komplexere Proben. Gl. (2.40) kann weiter entwickelt werden, wenn nun die Summation über alle verschiedenen Elementkombinationen $a - b$ durchgeführt wird (2.43). Das Subskript a, b am differentiellen Streuquerschnitt in Gl. (2.40) kann dann weggelassen werden, da nun die gesamte Probe berücksichtigt wird:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{N} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) &= \sum_{a,b} f_a f_b^* [x_a \delta_{ab} + x_a x_b (S_{ab}(\mathbf{Q}) - 1)] \\
 &= \sum_{a,b} x_a f_a f_b^* \delta_{a,b} - \sum_{a,b} x_a x_b f_a f_b^* + \sum_{a,b} x_a x_b f_a f_b^* S_{ab}(\mathbf{Q}) \\
 &= \sum_a x_a |f_a|^2 - \sum_{a,b} x_a x_b f_a f_b^* + \sum_{a,b} x_a x_b f_a f_b^* S_{ab}(\mathbf{Q}).
 \end{aligned} \tag{2.43}$$

Der erste Term kann verstanden werden als eine Mittlung der Streuintensität über die Elemente und wird als $\overline{f^2}$ bezeichnet. Der zweite Term hingegen mittelt über die Streuamplitude (nicht Intensität!) und wird als \overline{f}^2 bezeichnet. Der dritte Term kann mit \overline{f}^2

erweitert werden, um einen dimensionslosen Gewichtungsfaktor $w_{a,b}$ zu erzeugen.

$$\overline{f^2} = \sum_a x_a |f_a|^2, \quad (2.44)$$

$$\overline{f}^2 = \sum_{a,b} x_a x_b f_a f_b^*, \quad (2.45)$$

$$\sum_{a,b} x_a x_b f_a f_b^* S_{ab}(\mathbf{Q}) = \overline{f}^2 \sum_{a,b} w_{a,b} S_{ab}(\mathbf{Q}) = \overline{f}^2 S(\mathbf{Q}) \quad (2.46)$$

$$\text{mit } w_{a,b} = \frac{x_a x_b f_a f_b^*}{\overline{f}^2}. \quad (2.47)$$

Es ergibt sich somit ein totaler Strukturfaktor $S(\mathbf{Q})$, der als gewichtete Summe aus partiellen Strukturfaktoren $S_{a,b}(\mathbf{Q})$ beschrieben werden kann, wobei die Gewichtung durch die Anzahl und Streustärke des jeweiligen Elements bestimmt wird.

$$S(\mathbf{Q}) = \sum_{a,b} w_{a,b} S_{a,b}(\mathbf{Q}). \quad (2.48)$$

Gleichung (2.43) kann dann mit Hilfe von Gl. (2.44)-(2.47) nach dem totalen Strukturfaktor $S(\mathbf{Q})$ umgestellt werden zu Gl. (2.49):

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{\frac{1}{N} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) - (\overline{f^2} - \overline{f}^2)}{\overline{f}^2}. \quad (2.49)$$

Elementar ist nun, dass der differentielle Streuquerschnitt über die elastische und kohärente gestreute Strahlung definiert ist. Inkohärente unelastische Strahlung jeglicher Art muss vor der Berechnung des Strukturfaktors mit Gl. (2.49) abgezogen werden. Außerdem muss die kohärente Intensität I_{coh} auf eine absolute Skala normiert werden, die gerade der mittleren Streuintensität der Probe $\overline{f^2}$ entspricht, sodass wir statt dem differentiellen Streuquerschnitt in Gl. (2.49) den Term αI_{coh} einfügen. Der Faktor α sorgt dann für die Normierung der kohärenten Intensität. Weiterhin lassen wir ab jetzt die Vektoreigenschaft des Streuvektors \mathbf{Q} fallen und benutzen nur noch seinen Betrag Q . Dies ist gerechtfertigt, wenn wir über Proben sprechen die als räumlich isotrop angenommen werden können. Das gilt für alle Flüssigkeiten und Pulverproben (amorph und polykristallin).

$$S(Q) = \frac{\alpha I_{\text{coh}} - (\overline{f^2} - \overline{f}^2)}{\overline{f}^2}. \quad (2.50)$$

2. Theorie

Differentieller Strukturfaktor Wie schon diskutiert wurde, besitzen die resonanten Terme des Formfaktors in Gl. (2.29) eine starke Energieabhängigkeit in der Nähe von Absorptionskanten des entsprechenden Elements. Werden zwei Strukturfaktoren der gleichen Probe bei zwei verschiedenen Photonenenergien gemessen, so resultiert näherungsweise eine Nulllinie wenn die beiden Energien weit weg von Absorptionskanten der in der Probe enthaltenen Elemente ist. Liegen die beiden Energien aber in der Nähe einer Kante, die eine Energie näher als die andere, so ergibt sich auf Grund der starken Energieabhängigkeit ein Unterschied in der Streustärke für beide Messungen und die Differenzbildung ergibt wiederum einen Strukturfaktor, der demgemäß differentieller Strukturfaktor $\Delta S(Q)$ genannt wird. Elementar ist nun, dass die Differenz der Streustärke nur für das Element gilt, an dessen Kante gemessen wurde. Streubeiträge von Atompaaaren, die dieses Element nicht enthalten, fallen bei der Differenzbildung nahezu heraus. Der Beitrag der Atome, an dessen Kante gemessen wurde, zum differentiellen Strukturfaktor wird hingegen verstärkt. Der differentielle Strukturfaktor wird dementsprechend mit dem Element ζ indiziert, an dessen Kante gemessen wird und ist analog zu Gl. (2.50) definiert als

$$\Delta_{\zeta} S(Q) \equiv \frac{\Delta_{\zeta} \alpha I_{\text{coh}} - \Delta_{\zeta} (\overline{f^2} - \overline{f}^2)}{\Delta_{\zeta} \overline{f^2}}, \quad (2.51)$$

wobei das Δ die Differenzbildung andeutet. Über diese Definition ist gewährleistet, dass die Oszillationen in der Stärke vergleichbar sind zum 'normalen' Strukturfaktor $S(Q)$. Die Messung sehr nahe an der Kante (typischerweise 20-30 eV unterhalb der Kante) wird als *near*-Messung bezeichnet, die Messung weiter weg von der Kante (typischerweise 200-300 eV unterhalb der Kante) als *far* (s. Abbildung 4 (b)), sodass der Intensitäts-Term in Gl. (2.51) definiert ist als

$$\Delta_{\zeta} \alpha I_{\text{coh}} = \alpha_{\text{far}} I_{\text{coh}}^{\text{far}} - \alpha_{\text{near}} I_{\text{coh}}^{\text{near}}, \quad (2.52)$$

und die Formfaktor-Terme analog dazu. Entsprechend werden die differentiellen Gewichtungsfaktoren $\Delta w_{a,b}$ gebildet.

$$\Delta_{\zeta} w_{a,b} = \frac{x_a x_b \Delta_{\zeta} f_a f_b^*}{\Delta_{\zeta} \overline{f^2}}. \quad (2.53)$$

Daraus ergibt sich, dass der differentielle Strukturfaktor ebenso wie der normale Strukturfaktor als gewichtete Summe der partiellen Strukturfaktoren S_{ab} definiert werden

kann:

$$\Delta_{\zeta} S(Q) = \sum_{a,b} \Delta_{\zeta} w_{a,b} S_{a,b}(\mathbf{Q}). \quad (2.54)$$

Paarkorrelation im Realraum Die Strukturfaktoren enthalten die Strukturinformationen über die Probe, jedoch indirekt als Interferenzmuster im inversen Raum. Um Aussagen über den Realraum machen zu können, muss der Strukturfaktor FOURIERtransformiert werden in den Realraum. Die Funktion, die Aussagen im Realraum zulässt, ist die sogenannte Paarkorrelationsfunktion $g(r)$. Diese Funktion beschreibt, wie häufig ein Atom jeglichen Elements auftaucht, wenn man sich radial (r) von einem zentralen Atom im Ursprung $r = 0$ entfernt. Eine Definition der Paarkorrelationsfunktion ist in Gl. (2.55) gegeben, wobei wir zunächst die vektoriellen Eigenschaften von \mathbf{Q} und \mathbf{r} wieder aufnehmen:

$$g(\mathbf{r})\rho_N = \frac{1}{N} \sum_{i,j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,j}). \quad (2.55)$$

Die Paarkorrelationsfunktion ist somit normiert auf die mittlere Anzahl an Atomen pro Volumenelement $\rho_N = N/V$. Immer wenn ein Atom bei $\mathbf{r}_{i,j}$ existiert, wird der Wert von $g(\mathbf{r})$ erhöht. Um die Paarkorrelationsfunktion mit dem Strukturfaktor in Gl. (2.42) in Verbindung zu bringen, formulieren wir den Phasenterm des Strukturfaktors über die δ -Funktion:

$$\exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{ij}) = \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,j}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (2.56)$$

Gleichung (2.56) kann in die Definition des Strukturfaktors Gl. (2.42) eingesetzt werden um Gl. (2.57) zu erhalten:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{Q}) - 1 &= \frac{1}{N} \sum_{i,j \neq i}^{N,N} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,j}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N} \int \sum_{i,j \neq i}^{N,N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,j}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\ &= \rho_N \int g(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Der Strukturfaktor ist somit wie gewollt die FOURIER-Transformation der Paarkorrelationsfunktion. Wir müssen allerdings berücksichtigen, dass der Strukturfaktor nicht über

2. Theorie

den ganzen \mathbf{Q} -Bereich zugänglich ist. Insbesondere bei $\mathbf{Q} = 0$, also der Vorwärtstreuung, kann nicht gemessen werden, da nicht zwischen Streuung und Primärstrahl unterschieden werden kann. Gerade aber bei der Vorwärtsstreuung sind alle gestreuten Photonen in Phase, sodass die Intensität sehr groß ist im Vergleich zu höheren \mathbf{Q} -Werten. Wir können einfach in Gl. (2.42) $\mathbf{Q} = 0$ einsetzen und erhalten $S(\mathbf{Q} = 0) \approx N^2/N = N$. Wir müssen also N bei $\mathbf{Q} = 0$ von Gl. (2.57) subtrahieren, was über Gl. (2.58) als Integral formuliert werden kann:

$$N\delta_{\mathbf{Q},0} = \rho_N \int \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (2.58)$$

Damit folgt nach Subtraktion von Gl. (2.58) für Gl. (2.57):

$$S(\mathbf{Q}) - 1 = \rho_N \int (g(\mathbf{r}) - 1) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (2.59)$$

Es ergibt sich dann die Definition der Paarkorrelationsfunktion über die FOURIER Rücktransformation von Gl. (2.59). Hierbei wird als Faktor für die Rücktransformation im dreidimensionalen $(2\pi)^n$ mit $n = 3$ verwendet:

$$g(\mathbf{r}) - 1 = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_N} \int (S(\mathbf{Q}) - 1) \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}) \, d\mathbf{Q}. \quad (2.60)$$

Wird nun wieder eine isotrope Struktur angenommen, kann analog zu Gl. (2.27) der Integrand in Gl. (2.59) umformuliert werden zu Gl (2.61).

$$S(Q) - 1 = \frac{4\pi\rho_N}{Q} \int (g(r) - 1)r \sin(Qr)dr. \quad (2.61)$$

Umgestellt wird daraus die Rücktransformation (2.62), wobei wieder der Faktor $(2\pi)^3$ berücksichtigt wird:

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2\rho_N r} \int (S(Q) - 1)Q \sin(Qr)dQ. \quad (2.62)$$

Ein interessanter Aspekt ergibt sich, wenn in die Definition des Strukturfaktors über $g(\mathbf{r})$ ((2.59)) $\mathbf{Q} = 0$ eingesetzt wird:

$$S(\mathbf{Q} = 0) = \rho_N \int (g(\mathbf{r}) - 1)d\mathbf{r} + 1. \quad (2.63)$$

Der Term auf der rechten Seite entspricht auch der auf die Teilchenzahl N normierten Teilchen-Fluktuation (Varianz) $\overline{\Delta N^2}$ eines großkanonischen Ensembles, nämlich

$$\rho_N \int (g(\mathbf{r}) - 1) d\mathbf{r} + 1 = \frac{\overline{\Delta N^2}}{N} = \rho_N k_B T \kappa_T. \quad (2.64)$$

Hierbei ist κ_T die isothermale Kompressibilität des makroskopischen Systems. Der Strukturfaktor $S(\mathbf{Q})$ tendiert also im Limit $\mathbf{Q} \rightarrow 0$ zum Wert $\rho_N k_B T \kappa_T$.^[26,27] Diese Beziehung gilt nur, weil wir oben die Vorwärtsstreuung (s. Gl. (2.58) und (2.59)) subtrahiert haben (ansonsten würde im Integral $g(\mathbf{r})$ und nicht $g(\mathbf{r}) - 1$ stehen). Die Vorwärtsstreuung zeigt sich für jedes System mit N Streuobjekten in $S(\mathbf{Q})$ als eine δ -Funktion bei $\mathbf{Q} = 0$ mit Ordinaten-Wert N und enthält damit keinerlei Information über die Struktur des Systems. Um eine Paarkorrelationsfunktion aus einem gemessenen Strukturfaktor berechnen zu können, darf also die Vorwärtsstreuung dort nicht mehr enthalten sein. Der Strukturfaktor würde dann (nach Subtraktion von $N\delta_{\mathbf{Q},0}$) in Gl. (2.59) den Wert 0 annehmen $S(\mathbf{Q} = 0) = 0$. Auf Grund der Fluktuation der Teilchen in einem statistischen System (in dem Fall einem großkanonischen Ensemble) ist der Wert aber gerade nicht null, sondern wird durch das Ausmaß der Fluktuation und somit über die Kompressibilität bei einer gewissen Temperatur bestimmt.

Analog zu den Gleichungen (2.61) und (2.62) können FOURIER-Transformationen zwischen partiellen Strukturfaktoren $S_{ab}(Q)$ und partiellen Paarkorrelationsfunktionen g_{ab} sowie auch zwischen differentiellen Strukturfaktoren $\Delta_\zeta S(Q)$ und differentiellen Paarkorrelationsfunktionen $\Delta_\zeta g$ gebildet werden.

Ziel einer jeden Strukturuntersuchung ist es nun möglichst gut die partiellen Paarkorrelationsfunktion g_{ab} für alle Elementkombinationen zu finden. Eine Möglichkeit dies zu tun, ist die Durchführung von reversen Monte-Carlo Simulationen, die in Kapitel 2.3 genauer beschrieben wird.

2.1.2. Inelastische Streuung (Compton-Effekt)

Bis jetzt haben wir immer elastische Streuprozesse angenommen ($|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$), was aber genau genommen nur ein Grenzfall für sehr kleine Streuwinkel $2\theta \rightarrow 0$ ist. Wird ein ruhendes Elektron mit Ruheenergie mc^2 als Streuzentrum angenommen, so muss auf Grund der Energieerhaltung gelten, dass die Ruheenergie des Elektron plus der Photonenenergie vor der Streuung $\hbar\omega$ gerade der Summe aus der neuen Energie des Elektrons

2. Theorie

$\sqrt{(mc^2)^2 + (\hbar\omega - \hbar\omega')^2}$ plus der Energie des Photons nach der Streuung $\hbar\omega'$ sein muss:

$$mc^2 + \hbar\omega = \sqrt{(mc^2)^2 + (\hbar\omega - \hbar\omega')^2} + \hbar\omega' \quad (2.65)$$

Über $\omega = ck$ und Teilen durch die Ruheenergie kann Gl. (2.65) umgeschrieben werden zu

$$\Leftrightarrow 1 + \lambda_c k = \sqrt{1 + \lambda_c^2 Q^2} + \lambda_c k' \quad \text{mit} \quad \lambda_c = \frac{\hbar}{mc}, \quad (2.66)$$

$$1 + \lambda_c(k - k') = \sqrt{1 + \lambda_c^2 Q^2}$$

$$Q^2 = \frac{2(k - k')}{\lambda_c} + (k - k')^2. \quad (2.67)$$

Gleichung (2.67) kann nun mit der quadrierten Form von Gl. (2.2) gleichgesetzt werden, sodass wir folgenden Ausdruck erhalten:

$$k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(2\theta) = \frac{2(k - k')}{\lambda_c} + k^2 - 2kk' - k'^2,$$

$$\frac{E}{E'} = 1 + \frac{\lambda_c E}{\hbar c} [1 - \cos(2\theta)],$$

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{mc^2} [1 - \cos(2\theta)]}. \quad (2.68)$$

Mit Gl. (2.68) kann dann die neue Energie E' des inelastisch gestreuten Photons berechnet werden und es ist direkt ersichtlich, dass $E = E'$ nur gilt, wenn $2\theta = 0$. Diese Formel ist auch eine gute Näherung für an ein Atom gebundene Elektronen, falls die Photonen-Energie E sehr viel größer ist als die Bindungsenergie des Elektrons, sodass das Elektron als frei angenommen werden kann.

Um die COMPTON-Streuung zu beschreiben, muss neben der Energie des gestreuten Photons auch die Intensität, bzw. der differentielle Streuquerschnitt dieses Prozess betrachtet werden. Für ein einzelnes freies Elektron ergibt sich aus der quantenmechanischen Betrachtung von inelastischen Streuprozessen der sogenannte KLEIN-NISHINA Streuquerschnitt in Gl. (2.69):

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{KN}} = \frac{r_e^2}{4} \left(\frac{E'}{E}\right)^2 \left[\frac{E}{E'} + \frac{E'}{E} - 2 + 4 \cos^2(\varphi)\right]. \quad (2.69)$$

Der Winkel φ ist hier der Winkel zwischen der Polarisationssebene des einfallenden und gestreuten Strahls. Ist die Polarisationssebene des einfallenden Strahls senkrecht

zur Streuebene ist $\varphi = 0$. Liegt die Polarisationssebene des einfallenden Strahls in der Streuebene, so ist $\varphi = 2\theta$.

Der KN-Streuquerschnitt ist eine verallgemeinerte Formel für den Streuquerschnitt in Gl. (2.24), wobei eben nicht nur elastische sondern auch inelastische Prozesse in der Herleitung berücksichtigt wurden. Für den elastischen Fall $k = k'$ eines einzelnen freien Elektrons geht die KN-Formel in Gl. (2.24) mit $f(Q) = 1$ über, wenn $\varphi = 2\theta = 0$. Wirklich elastische Streuung gibt es also, wie schon erwähnt, nur im Grenzfall für $2\theta \rightarrow 0$.

Für ein Atom mit Z Elektronen muss neben dem KN-Streuquerschnitt jedes Elektron als Streuzentrum berücksichtigt werden. Der inelastische Streuprozess kann als Übergang vom atomaren Grundzustand ϕ_0 in den angeregten Zustand ϕ_ϵ aufgefasst werden, wobei ein Elektron angeregt und dabei aus dem Atom herausgeschlagen wird. Wir müssen also in dem Sinne einen Formfaktor $f_\epsilon(Q)$ für inelastische Streuung finden. Störungstheoretisch befinden wir uns also im \hat{A}^2 -Term der 1. Ordnung (s. Gl. (2.8)). Dafür kann die Definition des Formfaktors Gl. (2.19) umformuliert werden zu Gl. (2.70), wobei die Summe analog zu Gl. (2.26) über alle Elektronen i im Atom läuft:

$$f_\epsilon(\mathbf{Q}) = \sum_i^Z \langle \phi_\epsilon | \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i) | \phi_0 \rangle. \quad (2.70)$$

Der inelastische Streuquerschnitt $C(Q)$ ist dann die Summe aller inelastischen Beiträge ϵ , d.h. der Betragsquadrate von f_ϵ . Lassen wir die Summe von $\epsilon = 0$ an laufen, müssen wir dafür den Grundzustand wieder subtrahieren. Die \mathbf{Q} -Abhängigkeit wird der Übersicht halber weggelassen.

$$\begin{aligned} C(\mathbf{Q}) &= \sum_{\epsilon > 0} |f_\epsilon|^2 \\ &= \sum_{\epsilon=0} |f_\epsilon|^2 - |f_{\epsilon=0}|^2 \\ &= \sum_{\epsilon=0} \langle \phi_0 | \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j) | \phi_\epsilon \rangle \langle \phi_\epsilon | \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i) | \phi_0 \rangle - |f_{\epsilon=0}|^2. \end{aligned} \quad (2.71)$$

Nun können wir die Normierungsbedingung für die angeregten Zustände $\sum_{\epsilon=0} |\phi_\epsilon\rangle \langle \phi_\epsilon| = 1$ (*closure property*) ausnutzen:

$$C(\mathbf{Q}) = \sum_{i,j}^{Z,Z} \langle \phi_0 | \exp(i\mathbf{Q}[\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j]) | \phi_0 \rangle - \left| \sum_i^Z \langle \phi_0 | \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i) | \phi_0 \rangle \right|^2. \quad (2.72)$$

Somit haben wir einen Ausdruck für den inelastischen Streuquerschnitt eines Atoms be-

2. Theorie

schrieben mit dem Grundzustand des Atoms ϕ_0 . Unter der Annahme, dass die atomaren Zustände mit Hilfe von Kombinationen von Eielektronen-Wellenfunktion ψ_i beschrieben werden können und die Wechselwirkung zwischen den Elektronen als gemittelttes Feld betrachtet wird (HARTREE-FOCK Näherung) haben HARTREE und WALLER^[33] Gleichung (2.72) umformuliert zu

$$C(\mathbf{Q}) = Z - \sum_{i,j}^Z |f_{ij}|^2 \quad \text{mit} \quad f_{ij} = \langle \psi_i | \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) | \psi_j \rangle. \quad (2.73)$$

Aus Gl. (2.73) ist ersichtlich, dass für den Grenzfall $Q \rightarrow 0$ die inkohärente Intensität gegen null geht, da der Summenterm gerade Z ergibt. Im Gegenzug wird der rechte Term für hohe Q immer kleiner, sodass für den Grenzfall $Q \rightarrow \infty$ der inkohärente Streuquerschnitt eines Atoms gerade gegen die Anzahl der Elektronen Z geht. Der gesamte inkohärente differentielle Streuquerschnitt ergibt sich dann als Produkt aus Gl. (2.69) und (2.73):

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{incoh}} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{KN}} \cdot C(Q). \quad (2.74)$$

Werte für $C(Q)$ wurden für sphärische freie Atome von CROMER und MANN berechnet und Q -abhängig tabelliert.^[62] Wie schon erwähnt, kann der atomare inelastische Streuprozess aufgefasst werden als eine Anregung eines Elektrons im Atom und sobald dessen Bindungsenergie E_B durch den Energieübertrag $\delta E = E_0 - E'$ des Photons übertroffen wird, wird das Atom ionisiert. Auf Grund von Gl. (2.68) könnte man erwarten, dass die inelastische Streuung zu einem scharfen Signal im Spektrum führt, da nur ein bestimmter Energiewert übertragen wird, der vollständig durch die einfallende Energie und den Streuwinkel bestimmt ist. Für ein freies oder stationäres streuendes Elektron mit einem scharfen Impuls, wäre dies auch der Fall. Wie allerdings DUMOND gezeigt hat, beeinflusst die Geschwindigkeitsverteilung eines Elektrons die Energie-Verschiebung in Folge des inelastischen Streuprozesses.^[34] Die Impuls-Verteilung der Elektronen im Atom führt somit zu einer starken Verbreiterung der COMPTON-Linie im Spektrum um die eigentliche COMPTON Energie E' . Es entsteht ein sogenanntes COMPTON-Profil (CP). Nach DUMOND kann die spektrale Verbreiterung als Doppler-Verbreiterung erklärt werden, die durch das sich bewegende Elektron entsteht. Wenn der Energieübertrag in Folge des Streuprozesses sehr viel größer ist als die Bindungsenergie des Elektrons im Atom, also $\delta E \gg E_B$, können experimentelle Daten allein über die Impuls-Verteilung des Elektrons im Atom erklärt werden. Diese Näherung ist die sogenannte *Impulse Approxima-*

tion (IA).^[35,36] In dieser Näherung hängt die Breite des CP eines bestimmten Elektrons allein vom Streuwinkel und der Energie des einfallenden Photons E_0 oder λ_0 ab. Die Breite des CP hängt aber ebenso davon ab, aus welchem Orbital ein Elektron angeregt wird. Kerennahe Elektronen sind stärker lokalisiert als die Valenzelektronen, was im Impulsraum zu einer Verbreiterung führt. Kerennahe Elektronen erzeugen also breitere CP als Valenzelektronen.

Die IA verliert ihre Gültigkeit, wenn $\delta E \approx E_B$ (i) oder $\delta E < E_B$ (ii), d.h. wenn das Elektron nicht mehr als frei angesehen werden kann und die Bindung an das Atom relevant wird. Für (i) können resonante Prozesse erwartet werden, bei denen die Elektronen in freie Zustände angeregt werden (sogenannte COMPTON-RAMAN Streuung).^[37,38] Für (ii) wird ein rascher Abfall der COMPTON-Linie zu geringeren Energieüberträgen erwartet, da die Energie nicht ausreicht, um das Elektron anzuregen. Für Energien des einfallenden Photons und Streuwinkel, die typischerweise in Streuexperimenten verwendet werden, ist der Energieübertrag δE zu klein, um die IA auf alle Elektronen der Atome anzuwenden. So haben die L-Elektronen des Cu-Atoms etwa eine Bindungsenergie von 1 keV. Bei einer einfallenden Energie von 8.779 keV ergibt sich selbst bei Rückstreuung ($2\Theta = 180^\circ$) nur ein Energieübertrag von etwa 0.3 keV. Die kernnahen Elektronen können also nicht angeregt werden. Der dadurch entstehende Fehler zwischen IA und Realität ist allerdings vergleichsweise gering, da die Anzahl und damit der Intensitätsbeitrag der kernnahen Elektronen gering ist.^[34,35] Bei Gültigkeit der IA ist die Integralweite der COMPTON-Linie konstant wenn die Abszisse auf $\sin(\Theta)\lambda_0$ normiert wird. Experimentell wird allerdings trotz Normierung der Abszisse zu kleinen Streuwinkeln hin, und somit zu kleinen Energieüberträgen, eine zunehmende Verjüngung der COMPTON-Linie beobachtet. Die IA wird also immer ungerechtfertigter mit sinkendem Streuwinkel.

Es kann auch passieren, dass die vom Photon auf das Elektron übertragene Energie $\hbar\omega$ dazu führt, dass das Elektron in einen virtuellen gebundenen Zustand angeregt wird. Von dort regt das Elektron wiederum ein anderes gebundenes Elektron mit der Bindungsenergie W in das Kontinuum an. Beim Relaxieren in den Grundzustand emittiert das erste Elektron dann Strahlung der Energie $\hbar\omega - W$. Da hier gebundene Zustände angeregt werden, wird dieser Prozess erneut resonant genannt und da er inelastisch erfolgt (vgl. den resonanten elastischen Streuprozess) wird dieser Prozess resonante RAMAN (RR) Streuung genannt.^[39] Da die Bindungsenergie des zweiten Elektrons W gut definiert ist, führt dieser Prozess zu einer scharfen Linie im Spektrum. Ebenso wie der elastische, resonante Streuprozess kann die resonant-RAMAN Streuung mit Hilfe der Störungstheorie 2. Ordnung beschrieben werden.

2.2. Absorptionsfeinstruktur XAFS

Photonen mit Energien E im Röntgenbereich sind in der Lage kernnahe Elektronen von Atomen anzuregen oder sie aus dem Atom zu schlagen, d.h. das Atom zu ionisieren. Bei diesem Prozess wird das Photon vernichtet und ein Photoelektron (das aus dem Atom geschlagene Elektron) erzeugt, das als Materiewelle mit einer gewissen kinetischen Energie betrachtet werden kann und mit den umliegenden Atomen interagiert. Wird also die Strahlintensität vor und nach Durchdringen der Probe gemessen, kann eine scharfe Abnahme der Intensität mit steigender Photonenenergie beobachtet werden, die Probe absorbiert Intensität, der Absorptionskoeffizient μ_a steigt. Die Energie, bei der dieser Prozess beginnt, wird dementsprechend als Absorptionskante bezeichnet. Je nachdem aus welchem Grundzustand das Elektron im absorbierenden Atom herausgeschlagen wird, wird die Kante als K-Kante (1s Orbital) oder L-Kante (2s oder 2p) bezeichnet, wobei hier nur die am häufigsten untersuchten, da im Röntgenbereich liegenden Kanten, erwähnt werden sollen. Die energetische Lage E_0 der Kanten ist charakteristisch für das untersuchte Element.

Bei dem Vergleich von Absorptionsspektren von freien Atomen mit kondensierter Materie zeigt sich ein Unterschied. In dichter Materie weist das Absorptionsspektrum nach der Kante Oszillationen (Feinstruktur) auf, die im freien Atom nicht vorhanden sind. Um dieses Phänomen zu erklären, muss betrachtet werden, welche Prozesse das Photoelektron in dichter Materie durchlaufen kann. Hierbei kann zunächst zwischen zwei Bereichen im Absorptionsspektrum unterschieden werden.

Je nachdem wie groß die kinetische Energie $E - E_0$ der Photoelektronen ist, wird der Bereich nahe an der Kante (geringe kinetische Energie bis etwa 40 eV) als *x-ray absorption near edge structure* (XANES) bezeichnet. Sehr nahe an der Kante werden die Elektronen zunächst in unbesetzte atomare Zustände angehoben. Aufgrund der Drehimpulserhaltung ($\Delta l \pm 1$) wird das 1s Elektron im Falle der K-Kante maßgeblich in p-Zustände angehoben. Die Besetzung dieser Zustände ist unter Umständen sehr stark von den umgebenden Atomen abhängig, da z.B. durch kovalente Bindungen Elektronendichte in die unbesetzten Zustände verschoben wird. Der Nahkantenbereich ist also in gewissen Maßen sensibel gegenüber der Bindungssituation zwischen den Atomen. Elementar ist, dass das Photoelektron an den umliegenden Atomen gestreut werden kann. Mit Streuung ist gemeint, dass das Photoelektron nach der Streuung wieder zum Absorberatom zurückkehrt und dort die Absorptionswahrscheinlichkeit moduliert. Bei niedriger kinetischer Energie kann das Elektron nicht als frei angesehen werden sondern teilweise noch an das Absorberatom gebunden. Mehrfachstreuung ist hier ein domi-

nanter Beitrag. Bei kinetischen Energien des Photoelektrons >40 eV (typischerweise bis etwa 1000 eV) wird von *extended x-ray absorption fine structure* (EXAFS) gesprochen. Die kinetische Energie ist dann so groß, dass das Elektron als frei betrachtet werden kann und Einfachstreuereignisse dominant sind.

Elementar ist es, zu verstehen, dass das Photoelektron selbst mit hoher kinetischer Energie auf Grund von inelastischen Prozessen mit der umgebenden Materie eine stark begrenzte Lebenszeit hat. Das Loch am Kern hat ebenfalls ein begrenzte Lebenszeit, sodass das Photoelektron während seiner Zeit nur die nächste Umgebung zum Absorbieratom sieht und somit nur die lokale Struktur abtastet. Mit EXAFS kann keine langreichweitige Ordnung gesehen werden wie mit Röntgenstreuung.

Grundlegend für XAFS ist FERMIS goldene Regel Gl. (2.5), die für Photoabsorption in Gl. (2.75) gezeigt ist. Bei der Absorption wird ein Photon vernichtet, weshalb ein linearer Term in \hat{A} die Wechselwirkung in der Störungstheorie 1. Ordnung beschreibt:

$$\begin{aligned}\mu_a &\propto \sum_f |\langle f | \hat{p} \cdot \hat{A} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \\ \mu_a &\propto \sum_f |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega).\end{aligned}\quad (2.75)$$

Hierbei sind $|i\rangle$ und $|f\rangle$ die Wellenfunktionen des Grundzustandes (also vor dem Prozess der Absorption) und des Endzustandes mit den Energien E_i und E_f . Die Summe läuft über alle möglichen Endzustände $|f\rangle$. Der Hamilton-Operator, der die Wechselwirkung zwischen Photon und Elektron beschreibt ist $\hat{H}_I \propto \hat{p} \cdot \hat{A}$, wobei \hat{p} der Impulsoperator und \hat{A} das Vektorpotential des einfallenden Photons ist (s. Gl. (2.8)). Auf Grund der sehr geringen räumlichen Ausdehnung von kernnahen Zuständen im Vergleich zur Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung, kann angenommen werden, dass der Wechselwirkungsoperator $\hat{A} \propto \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \approx 1$ ist (Dipol Näherung). Daraus ergibt sich das Übergangsmatrixelement in der Dipol-Näherung als

$$M_{fi} = \langle f | \hat{r} | i \rangle. \quad (2.76)$$

Die δ -Funktion in (2.75) zeigt an, dass es sich um einen resonanten Prozess handelt: die einfallende Energie $\hbar\omega$ muss gerade der Energiedifferenz des Initial- und Endzustandes $E_f - E_i$ sein, damit das Übergangsmatrixelement zur Absorption beiträgt.

In der Form entspricht \hat{H}_I der Ein-Elektronen Näherung. Prinzipiell müsste die Zustandsänderung aller anderen Elektronen mit berücksichtigt werden. Es kann allerdings angenommen werden, dass die Emission des betrachteten Elektrons sehr viel

2. Theorie

schneller von staten geht als die Restrukturierung der restlichen Elektronen (*sudden-approximation*).

2.2.1. XANES

Wie im nächsten Unterkapitel zu sehen sein wird, kann für den EXAFS-Bereich ein einfacher analytischer Ausdruck gefunden werden, der ausreichend genau die Absorptionsfeinstruktur beschreibt. Die Näherung liegt darin, dass das Photoelektron wegen seiner hohen kinetischen Energie unempfindlich gegenüber dem Potential ist, in dem es sich bewegt. In der Nähe der Kante, also dem XANES-Bereich, haben die Elektronen eine so geringe kinetische Energie, dass das Umgebungspotential einen wesentlich Einfluss auf das Photoelektron und seine Zustände hat. Generell können Berechnungen der Absorptionsfeinstruktur im inversen oder im Realraum stattfinden. Hier sollen nur Methoden vorgestellt werden, die eine Struktur im Realraum als Eingabe benötigen.

Um die Absorption gemäß Gl. (2.75) zu berechnen, müssen der Grundzustand sowie die angeregten Finalzustände des Systems berechnet werden. Als Grundzustand können leicht zu berechnende atomare Grundzustände angenommen werden. Sehr viel aufwendiger ist die Berechnung der finalen Zustände. Hier gibt es wiederum zwei unterschiedliche Herangehensweisen, die aber formal zum gleichen Ergebnis kommen.

Die erste Methode ist die sogenannte Mehrfachstreuungstheorie (*multiple scattering theory* MST). Hierbei werden die Eigenschaften der GREENSchen Funktion G des Photoelektrons ausgenutzt, deren spektrale Darstellung in Gl. (2.77) gegeben ist^[40-42] und eine formale Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für ein angeregtes System ist:

$$G(E) = \frac{1}{E - h' + i\Gamma} = \sum_f |f\rangle \frac{1}{E - E_f + i\Gamma} \langle f|. \quad (2.77)$$

Der Hamilton-Operator für dieses System h' der finalen Zustände wird als eine Überlagerung eines freien Photoelektrons, eines Coulomb-Potentials V_C und einer energieabhängigen Selbst-Energie $\Sigma(E)$ dargestellt $h' = \hat{H}_{\text{Elektron}} + V_C + \Sigma(E)$. G wird auch Propagator genannt, da er beschreibt, wie sich das Elektron in einem System mit gegebener Potentiallandschaft bewegt und somit gestreut wird.

Im Coulomb-Potential V_C ist das ionisierte Absorberatom inbegriffen (*core hole*). Die komplexe Selbst-Energie $\Sigma(E)$ hingegen kann als das Analogon zur Austauschkorrelation im Grundzustand verstanden werden und berücksichtigt inelastische Amplitudenverluste des Photoelektrons. Klassischerweise wird hier die sogenannte HEDIN-LUNDQVIST (HL) Energie verwendet.^[43,44] Die Lebenszeit des *core hole* ist durch Γ gegeben. Dadurch

kann (2.75) umgeschrieben werden in eine Form, die nur noch indirekt von den finalen Zuständen abhängt Gl. (2.78), wobei hier die Dipol-Näherung verwendet wird:

$$\mu \propto -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle i | \hat{r}' G(\hat{r}', \hat{r}, E) \hat{r} | i \rangle. \quad (2.78)$$

Die durch die Atome aufgebaute Potentiallandschaft, in der sich das Elektron bewegt, kann als eine Überlagerung einzelner Streu-Potentiale v_n am Streuzentrum n (also einem Atom) aufgefasst werden:

$$V_C + \Sigma(E) = \sum_n v_n. \quad (2.79)$$

Während die MST prinzipiell mit Potentialen umgehen kann, die zwischen den einzelnen Streuzentren nicht konstant sind, so wird doch in der Praxis überwiegend ein sogenanntes *muffin-tin potential* (MT) verwendet. Bei diesem Potential geht ein sphärisch symmetrisches Potential am Streuzentrum in ein konstantes Potential zwischen den benachbarten Streuzentren über. Daraus ergibt sich ein MT-Radius, ab dem ein konstantes Potential vorliegt, oder das atomare Potential eines Streuzentrums.

Entscheidend zur Berechnung der Absorption ist somit die Berechnung des Propagators G , der in einen freien intraatomaren Anteil G_0 (also ohne Nachbaratome) und einen streuenden Anteil G_{sc} aufgeteilt werden kann:^[40-42]

$$G = G_0 + G_{sc} \quad (2.80)$$

Der freie Propagator G_0 beschreibt das Fortschreiten des Photoelektrons in Anwesenheit des *core hole*, das im Absorberatom durch die Ionisation entsteht und somit die Potentiallandschaft verändert.

Der Streuanteil G_{sc} steht in Verbindung mit der sogenannten kompletten T -Streu-matrix, die den freien Elektronen-Propagator G_0 mit der Potentiallandschaft aller Streuzentren in Verbindung setzt:^[45-47]

$$G_{sc} = G_0 T G_0. \quad (2.81)$$

Die komplette T -Matrix kann unter Verwendung der Streumatrix τ für ein einzelnes Streuzentrum als Reihe dargestellt werden $T = \tau + \tau G_0 \tau + \tau G_0 \tau G_0 \tau + \dots$, sodass sich

2. Theorie

für G_{sc} folgende Reihendarstellung ergibt:

$$G_{\text{sc}} = G_0\tau G_0 + G_0\tau G_0\tau G_0 + \dots \quad (2.82)$$

Gleichung (2.82) kann so verstanden werden, dass die Häufigkeit von τ in einem Summand angibt, wie häufig das Photoelektron gestreut wird, bevor es wieder am Absorberatom ankommt.^[47] Der erste Reihenterm in Gl. (2.82) beschreibt also die Aussendung des Photoelektrons und Wanderung zum ersten und einzigen Streuzentrum (erstes G_0), die Streuung am Streuzentrum (τ) und dann wieder das Fortschreiten zum Absorberatom zurück (zweites G_0). Es handelt sich also um einen Einzelstreuungspfad (*single scattering path*). Alle weiteren Reihenterme beschreiben dann die Mehrfachstreuung des Photoelektrons mit steigendem Grad (Zweifachstreuung, Dreifachstreuung...). Für den EXAFS-Anteil, wo das Photoelektron eine hohe kinetische Energie aufweist, konvergiert die Reihe Gl. (2.82) sehr schnell. Für den XANES-Anteil ist, wie schon oben erwähnt, der Anteil der Mehrfachstreuung sehr hoch und die Reihe konvergiert langsamer.

Anstatt G_{sc} in einer Reihe zu entwickeln, kann auch eine Matrixinversion Gl. (2.83) durchgeführt werden, um somit die exakte Lösung von G_{sc} zu erhalten (*full multiple scattering FMS*):

$$G_{\text{sc}} = (1 - G_0\tau)^{-1}G_0 \quad (2.83)$$

Die Größe der Matrix hängt von der Anzahl der Atome und der Energie des Photoelektrons E ab, sodass dieser Ansatz nur für den XANES-Bereich sinnvoll ist.

Gleichung (2.80) spiegelt schon die Aufteilung der Absorption in einen Hintergrund ($G_0 \hat{=} \mu_0$) und eine Feinstruktur χ wieder, die den Streuanteil G_{sc} und somit die strukturelle Umgebung des Absorberatoms enthält (s. Gl. (2.84)).

Entscheidend für die Berechnung der Absorption im Rahmen der MST mit einem MT Potential ist die Wahl des MT-Radius. Einige Methoden zur Wahl des MT-Radius werden von Rehr beschrieben.^[40] In dieser Arbeit wird, wenn die MST genutzt wird, die Methode nach Norman zur Berechnung des MT-Radius angewendet.^[48]

Die zweite Methode zur Berechnung der Absorptionsfeinstruktur im Realraum ist die sogenannte *finite difference method* FDM.^[49,50] Im Gegensatz zur MST werden die Finalzustände f des Photoelektrons nicht indirekt berechnet, sondern direkt über die diskrete Lösung der entsprechenden SCHRÖDINGER-Gleichung für angeregte Zustände. Hierfür muss der entsprechende Operator h' konstruiert werden, wobei diesmal das Potential nicht als *muffin-tin* Potential angenommen wird. Vielmehr wird zunächst die

Wellenfunktion des Grundzustandes i als Überlagerung von Grundzuständen der zu berechnenden Atome erzeugt. Hierbei wird die Elektronendichte an den Atomen variiert bis die Energie der Atomkonfiguration konvergiert (*self-consistency*). Die Atomkonfiguration muss ausreichend groß sein, um Selbstkonsistenz zu erreichen. Um das vorherrschende Potential im angeregten ionisierten Zustand zu berechnen, wird angenommen, dass das angeregte Elektron am Absorberatom im vorher ersten unbesetzten Orbital ist. Die aus diesem Zustand resultierende Ladungsdichte wird verwendet, um das COULOMB-Potential zu berechnen. Ebenso wie in der MST wird das Austausch-Potential von HEDIN-LUNDQVIST hinzuaddiert. Mit diesem Potential wird dann die SCHRÖDINGER-Gleichung diskret gelöst und die Endzustände f erhalten. Um die Lebenszeit des angeregten Zustandes zu simulieren, wird die Feinstruktur mit einer CAUCHY-Funktion gefaltet deren Breite durch die Lebenszeit $\Gamma(E - E_0)$ des *core-hole* und der spektralen Breite der finalen Zustände bestimmt ist.^[49]

Der große Vorteil der FDM gegenüber der MST ist die größere Flexibilität des Potentials zwischen den Atomen. Ein konstantes Potential zwischen den Atomen ist eine gute Näherung, wenn die Atome sehr dicht gepackt sind und die Bindungssituation durch eine hohe Symmetrie dominiert wird. Entsprechend kann die XAFS von dichten Metallpackungen sehr gut durch die MST angenähert werden.^[50] Ist die Bindungssituation allerdings durch unregelmäßige und somit weniger dichte Packungen bestimmt, verliert die MST zunehmend ihre Gültigkeit. Ein großer Nachteil der FDM ist der enorm hohe Rechenaufwand, weswegen MST-Rechnungen wann immer möglich bevorzugt werden sollten.

Für amorphe Strukturen sollte allerdings die FDM angewendet werden, um die Feinheiten des interatomaren Potentials zu berücksichtigen. Für Kristallstrukturen mit regelmäßiger Packung reichen hingegen MST-Rechnungen aus.

Zwei wichtige Programme zur Berechnung der XANES im Realraum sind FEFF aus dem Vereinigten Staaten und FDMNES (*finite difference method near edge structure*) vom Institut Néel.^[50,51] Während FEFF nur die MST verwendet, kann in FDMNES zwischen der MST und der FDM Methode gewählt werden. FDMNES ist stärker auf die Berechnung der XANES Region ausgelegt, während FEFF stark in der Berechnung der EXAFS Region ist, wo der MST Ansatz mehr Gültigkeit besitzt. In dieser Arbeit wird daher FDMNES ausschließlich zur Berechnung der XANES Region verwendet, während FEFF als Implementierung im EXAFS Fit-Programm Artemis (im Demeter Software Paket) und zur Berechnung der $\chi(k)$ -Kurven für die RMC verwendet wird.^[52]

2. Theorie

2.2.2. EXAFS

Das isolierte EXAFS Signal $\chi(E)$ wird klassischerweise als Überlagerung mit der Absorption eines freien Atoms μ_0 verstanden (2.84). Umgestellt ergibt sich dann Gl. (2.85).

$$\mu_a(E) = \mu_0(E) [1 + \chi(E)] \quad (2.84)$$

$$\Leftrightarrow \chi(E) = \frac{\mu_a(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}. \quad (2.85)$$

Weiterhin wird das EXAFS Signal in der Regel in Abhängigkeit des Betrags des Wellenvektors $k = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ dargestellt. Dieser lässt sich aus der kinetischen Energie des Photoelektrons berechnen (2.86):

$$k = \frac{\sqrt{2m_e(E - E_0)}}{\hbar}. \quad (2.86)$$

Für die Herleitung der klassischen EXAFS-Gleichung (2.96) wird hier nur das Betragsquadrat des Übergangsmatrixelements $|M_{fi}|^2$ in Gl. (2.75) benötigt. Die Herleitung ist eher unformal und phänomenologisch zu verstehen.

Der Grundzustand und der Hamilton-Operator hängen beide nicht von den umgebenden Atomen ab. EXAFS-Oszillationen müssen also ausschließlich durch eine Veränderung des Endzustandes $|\Delta f\rangle$ im Vergleich zum freien Atom $|f_0\rangle$ verursacht werden. Das Matrixelement M_{fi} kann also umgeschrieben werden zu Gl. (2.87):

$$|M_{fi}|^2 = |\langle f_0 + \Delta f | \hat{H}_w | i \rangle|^2 \quad (2.87)$$

$$\begin{aligned} &\approx |\langle f_0 | \hat{H}_w | i \rangle|^2 + [\langle f_0 | \hat{H}_w | i \rangle^* \langle \Delta f | \hat{H}_w | i \rangle + \langle f_0 | \hat{H}_w | i \rangle \langle \Delta f | \hat{H}_w | i \rangle^*] \\ &= |\langle f_0 | \hat{H}_w | i \rangle|^2 \left[1 + \left\{ \frac{\langle f_0 | \hat{H}_w | i \rangle^* \langle \Delta f | \hat{H}_w | i \rangle}{|\langle f_0 | \hat{H}_w | i \rangle|^2} + \frac{\langle f_0 | \hat{H}_w | i \rangle \langle \Delta f | \hat{H}_w | i \rangle^*}{|\langle f_0 | \hat{H}_w | i \rangle|^2} \right\} \right]. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Von der ersten zur zweiten Gleichung wurde angenommen dass der Term

$$\langle \Delta f | \hat{H}_w | i \rangle \langle \Delta f | \hat{H}_w | i \rangle^* \approx 0.$$

Gl. (2.88) kann interpretiert werden als die Absorption, die durch ein freies Atom entsteht ($|\langle f_0 | \hat{H}_w | i \rangle|^2$), überlagert mit weiteren Signalen in den geschweiften Klammern,

die wir als EXAFS Oszillation $\chi(k)$ identifizieren, die proportional ist zu

$$\chi(k) \propto \langle \Delta f | \hat{H}_w | i \rangle + \langle \Delta f | \hat{H}_w | i \rangle^* . \quad (2.89)$$

Es wurde schon gesagt, dass die EXAFS Oszillationen auf das zum Absorberatom zurückgestreute Photoelektron zurückzuführen ist, wobei das Absorberatom im Zentrum liegt. Die Veränderung des Endzustandes Δf entspricht somit der Wellenfunktion des rückgestreuten Photoelektrons $\psi_{\text{back}}(\mathbf{r})$.

Der Grundzustand kann auf Grund der geringen räumlichen Ausdehnung der kernnahen Elektronen als Delta-Funktion $\delta(\mathbf{r})$ angenähert werden, sodass sich aus Gl. (2.89) Gl. (2.90) ergibt:

$$\chi(k) \propto \int \psi_{\text{back}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \psi_{\text{back}}^*(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.90)$$

Die Delta-Funktion ist hier nur für $\mathbf{r} = 0$ ungleich null, sodass die Lösung des Integrals die Wellenfunktion des rückgestreuten Photoelektrons bei $\mathbf{r} = 0$ ist:

$$\chi(k) \propto \psi_{\text{back}}(0) + \psi_{\text{back}}^*(0). \quad (2.91)$$

Das Photoelektron breitet sich vom Absorberatom als Kugelwelle aus, die mit Gl. (2.92) beschrieben werden kann:

$$\psi_{\text{Sph}}(r) = -i \frac{\exp(i[kr + \delta_{\text{abs}}])}{kr} \quad (2.92)$$

Hierbei gibt es eine Phasenverschiebung δ_{abs} , die durch das Absorberatom verursacht wird. Befindet sich nun ein anderes Atom in der Nachbarschaft im Abstand R , kann die Kugelwelle an dem Atom mit der Streustärke $t(k)$ zurückgestreut werden. Am Nachbaratom erfährt die Welle eine weitere Phasenverschiebung δ_{sc} und kehrt dann wieder zum Absorberatom zurück.

Die Amplitude der Welle auf dem Rückweg zum Absorberatom ist also gegeben durch das Produkt der auf das Nachbaratom einfallenden Wellenfront $\psi_{\text{Sph}}(R)$ multipliziert mit dessen Streustärke $t(k)$. Die Wellenfunktion die zum Absorberatom zurückkehrt ist dann gegeben durch Gl. (2.93):

2. Theorie

$$\psi_{\text{back}}(r) = -it(k) \cdot \frac{\exp(i[kR + \delta_{\text{abs}}])}{kR} \cdot \frac{\exp(i[k(R-r) + \delta_{\text{sc}}])}{R-r}. \quad (2.93)$$

Am Absorberatom $r = 0$ ergibt sich dann, zusammen mit der komplex konjugierten Wellenfunktion (s. Gl. (2.91)) und einer erneuten Phasenverschiebung δ_{abs} ein gesamt Phasenverschiebung von $\phi = 2\delta_{\text{abs}} + \delta_{\text{sc}}$ folgender Ausdruck:

$$\psi_{\text{back}}(0) + \psi_{\text{back}}^*(0) = t(k) \cdot \frac{-i \exp(i[2kR + \phi]) + i \exp(-i[2kR + \phi])}{kR^2} \quad (2.94)$$

$$= t(k) \frac{\sin(2kR + \phi(k))}{kR^2}. \quad (2.95)$$

Beim Übergang von Gl. (2.94) zu Gl. (2.95) wird die EULERSche Identität ausgenutzt sowie die k -Abhängigkeit der Phasenverschiebung explizit angegeben. Die Phasenverschiebung $\phi(k)$ sowie die Rückstreustärke des Nachbaratoms $t(k)$ sind atomspezifisch, d.h. es kann zwischen verschiedenen Elementen in der Nachbarschaft unterschieden werden. Gleichung (2.95) berücksichtigt noch verschiedene Aspekte nicht:

(i) Es kann mehrere Nachbaratome verschiedener Elemente bei gleichem Abstand R_j geben, weswegen eine Koordinationszahl N_j des Elements j eingeführt wird.

(ii) Die Atome schwingen um ein Gleichgewichtsabstand und können eine statische Unordnung aufweisen. Während die statische Unordnung unabhängig von der Temperatur ist, wird der Effekt der Schwingung mit zunehmender Temperatur stärker. Für beide Effekte wird hier ein gemeinsamer Dämpfungsfaktor $\exp(-k^2\sigma_j^2)$ eingeführt, der auf Grund seiner Ähnlichkeit zum entsprechenden Faktor bei der Röntgenbeugung DEBYE-WALLER-Faktor (DW) genannt wird. Er darf aber mit dem DW aus der Röntgenstreuung nicht verwechselt werden, da dieser eine isotrope Abweichung von der Gleichgewichtsposition angibt, während der DW im EXAFS Signal entlang des Streupfades definiert ist. Über temperaturabhängige Messungen kann die statische von der dynamischen Unordnung getrennt werden. Der Dämpfungsfaktor sorgt dafür, dass die EXAFS-Oszillationen mit k abfallen. Niedrige Temperaturen verringern die Unordnung bzw. die Größe von σ_j^2 , sodass die Oszillationen bei sehr hohen k deutlicher zu Tage treten.

(iii) Aufgrund der Näherungen in der Herleitung des EXAFS Signals ist die theoretische EXAFS-Amplitude zu groß. Verschiedene Prozesse führen zu einer Amplitudenreduktion, sodass Korrekturen der EXAFS-Amplitude eingeführt werden. Hierbei muss unterschieden werden zwischen extrinsischen und intrinsischen Prozessen, die zu be-

rücksichtigen sind. Auf dem Weg durch die Materie kann das Photoelektron Plasmonen, Elektronen-Loch Paare anregen oder inelastisch gestreut werden. Bei all diesen Prozessen verliert das Photoelektron Energie, was häufig durch die komplexe, energieabhängige Selbst-Energie $\Sigma(E)$ (*self energy*) beschrieben wird. Der Realteil $\text{Re}(\Sigma(E))$ beschreibt dabei die Energieabhängigkeit der Austausch-Korrelation zwischen dem Photoelektron und dem umgebenden System. Der Imaginärteil $\text{Im}(\Sigma(E))$ beschreibt nun die extrinsischen Energieverluste des Photoelektrons. Die extrinsischen Prozesse werden zusammengefasst in eine mittlere freie Weglänge $\lambda_{\text{mfp}}(k)$ des Photoelektrons, wobei der Imaginärteil der Selbst-Energie und die mittlere freie Weglänge über $\lambda_{\text{mfp}}(k) \propto k/|\text{Im}(\Sigma(E))|$ mit einander in Verbindung stehen. Eine gute Näherung für die Selbst-Energie und somit die mittlere freie Weglänge ist die schon erwähnte HEDIN-LUNDQVIST Selbst-Energie.^[43] Der Korrekturfaktor für die Amplitude in der EXAFS-Gleichung ist dann $\exp(-2R_j/\lambda_{\text{mfp}}(k))$.

Intrinsische Prozesse (d.h. am Absorberatom selber), die die Amplitude reduzieren, sind Anregungen der restlichen Elektronen im Atom. Formal ist das auf die *sudden approximation* zurückzuführen, wo wir davon ausgegangen sind, dass die restlichen Elektronen nicht auf das neue System (Photoelektron und ionisiertes Atom) reagieren. In der Realität relaxiert das System jedoch und sogenannte *shake*-Prozesse laufen ab, wobei zwischen *shake-up* und *shake-off* unterschieden wird.^[40,53] Im ersten Fall wird ein Elektron der äußeren Schalen in ein gebundenen Zustand angehoben während im zweiten Fall dieses Elektron ebenfalls aus dem Atom geschlagen wird und ein doppelt ionisiertes Atom hinterlässt. Um diese Prozesse zu berücksichtigen wird ein Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 eingeführt, der als konstant über den gesamten experimentellen Energiebereich angenommen wird, in Realität jedoch eine leichte Energieabhängigkeit aufweist.^[54,55] Der Amplitudenreduktionsfaktor hängt im wesentlichen vom Absorberatom alleine ab, jedoch kann die chemische Umgebung einen Einfluss haben, der auf 10-15% geschätzt wird.^[56]

Werden die Korrekturen aus (i)-(iii) in Gl. (2.95) eingefügt, ergibt sich die klassische EXAFS Gleichung (2.96):

$$\chi(k) = \frac{S_0^2}{k} \sum_j t_j(k) N_j \frac{\sin(2kR_j + \phi_j(k))}{R_j^2} \exp(-k^2\sigma_j^2) \exp(-2R_j/\lambda_{\text{mfp}}(k)). \quad (2.96)$$

Rückstreustärken $t_j(k)$ und Phasenverschiebungen $\phi_j(k)$ sowie λ_{mfp} können über die MST berechnet werden. Der Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 wird dagegen in der Re-

2. Theorie

gel mit Hilfe von Standard-Proben ermittelt. Werden all diese Informationen in einem Modell zusammengefügt, können durch Anpassung an die experimentellen Daten Werte für N_j , R_j und σ_j^2 erhalten werden und somit die lokale Struktur um das untersuchte Element ermittelt werden. Wie schon im vorigen Unterkapitel beschrieben, wird zur Anpassung das Programm Artemis im Demeter Software Paket verwendet.^[52] Neben der Anpassung an N_j , R_j und σ_j^2 , wird zusätzlich eine Energieverschiebung ΔE im Argument des Sinus von Gl. (2.96) angepasst, um leichte Verschiebungen der berechneten Phase zur Phase der experimentellen Daten zu berücksichtigen. Entsprechend sollte der Wert von ΔE klein sein ($|\Delta E| < 6$ eV).

2.3. Reverse Monte-Carlo Simulationen

Eine RMC Simulation ist eine Möglichkeit eine dreidimensionale Anordnung von Atomen zu generieren, die experimentellen Daten genügt.^[57] Die Atome werden als harte Kugeln simuliert, die eine gewisse Größe aufweisen, sodass sich die Atome nicht beliebig nah kommen können. Simuliert werden in der Regel Anordnungen in der Größe von 10000 Atomen. Aus dieser Anordnung lassen sich durch Zählen für jede Atomsorte die entsprechenden partiellen Histogramme $n_b(r)$ und damit die Paarkorrelationsfunktionen $g_{ab}(r)$ Gl. (2.97) berechnen:

$$g_{ab}(r) = \frac{n_b(r)}{4\pi r^2 \Delta r \rho_b}. \quad (2.97)$$

In Gl. (2.97) ist $n_b(r)$ die Anzahl der Atome (Histogramm) des Typs b in einer Distanz r bis $r + \Delta r$, sodass Δr die Bingeröße ist. Außerdem ist ρ_b die Anzahldichte des Typs b . Durch Gl. (2.60) ergibt sich der dazugehörige partielle Strukturfaktor $S_{ab}(Q)$. Der quadratische Unterschied χ^2 zwischen dem berechneten Strukturfaktor $S_{\text{RMC}}(Q)$ (die entsprechend gewichtete Summe der partiellen Strukturfaktoren) und dem experimentellen Strukturfaktor $S_{\text{Exp}}(Q)$ wird über Gl. (2.98) berechnet:

$$\chi^2 = \frac{\sum_i (S_{\text{RMC}}(Q_i) - S_{\text{Exp}}(Q_i))^2}{\sigma^2}. \quad (2.98)$$

Hierbei wird der experimentelle Datensatz mit einem Wert (σ) gewichtet, der als Fehler-toleranz interpretiert werden kann. Die Atome der Anfangsanordnung (Startkonfiguration) werden zufällig bewegt und aus der neuen Konfiguration wird ein neues $S_{\text{RMC}}(Q)$ berechnet. Sinkt χ^2 durch die Bewegung wird diese Bewegung auch akzeptiert. Ist der neue Wert χ_{nach}^2 höher als der alte Wert χ_{vor}^2 , wird die Bewegung nur mit einer Wahr-

scheinlichkeit von $\exp[-(\chi_{\text{nach}}^2 - \chi_{\text{vor}}^2)]$ akzeptiert. Auf diese Art und Weise ist eine RMC-Simulation immer bestrebt das globale χ^2 zu verringern und somit die Atomanordnung den experimentellen Datensätzen gemäß anzupassen. Hilfreich ist hier die Möglichkeit den experimentellen Datensatz $S_{\text{Exp}}(Q)$ etwas zu modifizieren, vor allem was die Amplitude angeht (Renormalisierung genannt). Hierbei wird der Datensatz mit einem Faktor multipliziert. Dieser Faktor sollte bei 1 ± 0.3 liegen, da zu große Unterschiede von 1 auf eine suboptimale Auswertung der Daten hinweisen. Prinzipiell ist es auch möglich einen polynomischen Hintergrund hinzuzufügen. Alle diese Parameter werden während der Simulation angepasst und sollen kleine Charakteristika der Daten ausgleichen, die nur schlecht durch die RMC reproduziert werden können. Der renormalisierte Datensatz soll hier mit $S_{\text{Exp}}^{\text{RN}}(Q)$ bezeichnet werden. Neben dem χ^2 wird auch der in der Kristallographie bekannte R_w -Wert berechnet:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sigma^2 \chi^2}{\sum_i S_{\text{Exp}}^{\text{RN}}(Q_i)^2}}. \quad (2.99)$$

Neben Datensätzen, die aus Streuexperimenten stammen (Röntgenstreuung, Neutronenstreuung, Elektronenstreuung), können auch EXAFS-Daten als Randbedingung für eine RMC-Simulation genutzt werden.^[58] Da EXAFS nur sehr lokale Strukturinformationen mit geringer Reichweite enthält, muss der r -Bereich, der mit den EXAFS-Daten angepasst werden soll, entsprechend gewählt werden. Häufig ist in der EXAFS nur die erste Koordinationssphäre um das Absorberatom herum sichtbar (2-3 Å, je nach Elementkombination). Um die EXAFS, die sich aus der momentanen RMC Atomanordnung ergibt, zu berechnen, wird das Programm FEFF genutzt. Für alle möglichen partiellen Paarkorrelationen des Absorberatoms, werden $\chi(k)$ Listen (nicht zu verwechseln mit χ^2 , der quadratischen Abweichung!) für den entsprechenden r -Bereich berechnet. Soll also in GeTe die EXAFS an der Ge-K Kante für den r -Bereich 2.0-3.0 Å mit einem $\Delta r = 0.1$ Å simuliert werden, müssen für die Korrelation Ge-Ge und Ge-Te $\chi(k)$ -Kurven für $r = 2.0, 2.1, 2.2 \dots 3.0$ Å berechnet werden. Diese Kurven ergeben zusammen die sogenannte Koeffizientendatei für Ge als Absorberatom. Wie weiter oben erwähnt, sind die Koordinationszahl, der Abstand und die relative Abweichung der Atome entlang der Bindung N_{ab} , R_{ab} und σ_{ab}^2 die relevanten Strukturinformationen in der EXAFS. Durch Summation der $\chi(k)$ -Kurven, gewichtet mit der Koordinationszahl (der Histogrammwert n_{ab} normiert auf die Gesamtzahl der Absorberatome N_a) für jedes r_i im vordefinierten r -Bereich, ergibt sich dann ein partielles $\chi_{ab}(k)$. Durch Aufsummieren aller partiellen

2. Theorie

$\chi_{ab}(k)$ ergibt sich dann die EXAFS für das Absorberatom a $\chi_a(k)$:

$$\chi_a(k) = \sum_b \sum_i \frac{w \cdot n_{ab}(r_i)}{N_a} \chi_{ab}(r_i, k). \quad (2.100)$$

Da in der RMC für reine partielle Korrelationen a - a die Bindung nur einmal gezählt wird (obwohl beide Atome jeweils eine Koordinationszahl von 1 hätten), wird $n_{ab}(r_i)$ in diesen Fällen noch mit $w = 2$ multipliziert. Für gemischte Korrelationen a - b ist $w = 1$.⁶ Analog zu Gl. (2.98) kann dann die quadratische Abweichung zwischen RMC-Konfiguration und experimentellem Datensatz ermittelt werden. Es seien hier noch zwei RMC spezifische Probleme zu Anpassung an EXAFS Daten, speziell die Amplitude, erwähnt. Auf Basis der klassischen EXAFS Gleichung (2.96) fällt die Amplitude der Oszillation mit k ab, was maßgeblich auf zwei Faktoren basiert: (i) der Positionsunsicherheit entlang der Bindung zwischen dem Absorberatom und dem Rückstreuatom σ_{ab}^2 und (ii) der begrenzten Lebensdauer des Photoelektrons in Materie ausgedrückt durch λ_{mfp} .

Zu (i): In der klassischen EXAFS Gleichung (2.96) ist die Positionsunsicherheit (*mean square relative displacement* MSRD) entlang der Bindung durch einen DEBYE-WALLER Faktor implementiert, d.h. es wird eine symmetrische Unsicherheit angenommen, die zu einem GAUSS-förmigen Amplitudenabfall mit k führt. Mit ausreichend guter Datenqualität lässt sich in modernen EXAFS-Fit Programmen auch eine Asymmetrie in der MSRD anpassen. In der RMC wird die MSRD durch Überlagerung von $\chi(k)$ -Kurven bei verschiedenen r_i erreicht. Die Phase von $\chi(k)$ ändert sich mit r_i , sodass eine Überlagerung effektiv zu einer destruktiven Interferenz führt und die Amplitude mit k abnimmt. Dieser Umstand ist in Abbildung 6 dargestellt. Der Vorteil ist sicherlich, dass die MSRD nicht auf eine symmetrische Form beschränkt ist. Problematisch ist aber die starke Abhängigkeit von der Bingröße Δr . Ist nämlich die MSRD im Datensatz kleiner oder ähnlich groß wie die Bin-Größe, ist es der RMC nicht möglich den Datensatz sinnvoll anzupassen. Das sei an einem Beispiel näher dargelegt: Ist die reale MSRD in einem Datensatz für eine bestimmte Korrelation z.B. 0.075 \AA aber die verwendete Bin-Größe 0.1 \AA , so ist es der RMC unmöglich das EXAFS-Signal mit mehr als einer $\chi(k)$ Kurve anzupassen, was jedoch darin resultiert, dass der beste Fit mit steigendem k nicht abfällt sondern vielmehr steigt. Die Amplitude des Datensatzes kann also nur sehr schlecht angepasst werden, was in falschen Koordinationszahlen resultiert. Um die Amplitude der EXAFS Daten zu verstärken und somit sinnvoll anpassen zu können (RMC oder Standard-Ansatz) ist es

⁶In älteren RMC-Versionen war hier im Quellcode ein Fehler zu finden. Die Multiplikation mit $w = 2$ ist dort nicht erfolgt, sodass bei Simulationen mit diesen Versionen die homopolare Koordinationszahl N_{aa} überschätzt wird. In neueren Versionen ab RMC POT 1.8.1 wurde dieser Fehler behoben.

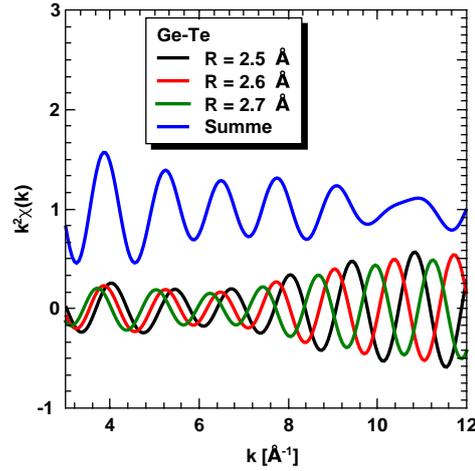


Abbildung 6: Überlagerung von drei $k^2\chi(k)$ Kurven für ein Ge-Te Paar an der Ge-K Kante bei drei verschiedenen Abständen (schwarz, rot, grün). Auf Grund der Phasenverschiebung ergibt sich eine destruktive Überlagerung, sodass die Amplitude der Summe (blau) mit k abfällt, während die Amplitude einer Kurve mit k weiter steigt.

allerdings unter Umständen notwendig durch Kühlen der Probe die Bewegung der Atom und damit die MSRD zu reduzieren. Somit kann es notwendig werden die verwendete Bin-Größe der Datenlage anzupassen.

Zu (ii): Um die in Abbildung 6 gezeigten Kurven mit FEFF berechnen zu können, müssen entsprechende Modelle erzeugt werden. Da die Distanz zwischen dem Absorberatom und dem Rückstreuatome frei wählbar sein muss, kann kein bekanntes kristallines System als Modell verwendet werden. Ein einfacher Ansatz ist die Verwendung von Atompaaren, also z.B. GeTe als diatomares Molekül in der Gasphase. Daraus ergibt sich die Frage, inwiefern sich die von FEFF berechneten Faktoren in Gl. (2.96), also $t(k)$, $\phi(k)$ und $\lambda_{\text{mfp}}(k)$ zwischen dem Gasphasen-Modell und einem realistischen kondensierten Modell unterscheiden. Um dies zu beurteilen kann z.B. ein Ge-Te Streupfad in kristallinem GCT-123 (Cluster Größe 6 Å) mit einer Bindungslänge von 2.63 Å mit einem Ge-Te Streupfad derselben Bindungslänge in der Gasphase verglichen werden. In Abbildung 7 sind die Verläufe beider Modelle für die Phasenverschiebung des Rückstreuers (Te, (a)) und die Phasenverschiebung des Absorbers (Ge, (b)) für einen k -Bereich von 3-14 Å⁻¹ dargestellt. Dieser k -Bereich wird in der Regel für die Anpassung mit der EXAFS-Gleichung (2.96) verwendet. Der Unterschied beider Phasenverschiebungen zwischen den beiden Modellen nimmt offensichtlich mit k ab. Insgesamt ist aber die Diskrepanz zwischen beiden Modellen in der Phase verursacht durch den Rückstreuer stärker ausgeprägt als in der Absorberphase. Dieser Umstand deutet daraufhin, dass bei Benutzung des Gasphasen-Modells in der RMC Probleme mit der Phase im niedrigen

2. Theorie

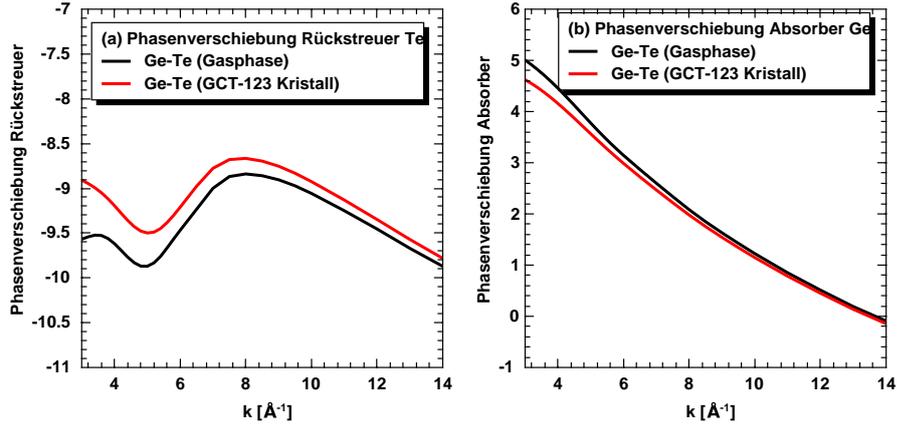


Abbildung 7: (a) Phasenverschiebung, die durch das Rückstreuatom (hier Te) verursacht wird, schwarz Gasphasen-Modell, rot Kristall-Modell. (b) Phasenverschiebung, die durch den Absorber (hier Ge) verursacht wird, schwarz Gasphasen-Modell, rot Kristall-Modell.

k -Bereich auftreten können, bzw. die Anpassung dort nur sehr schlecht funktioniert.

In Abbildung 8 sind die Verläufe der für die Amplituden relevanten Parameter $t(k)$ (a) und $\lambda_{\text{mfp}}(k)$ (b) dargestellt. Zusätzlich wurde die mittlere freie Weglänge in die Exponentialform $\exp(-2R/\lambda_{\text{mfp}}(k))$ (wie sie auch in Gl. (2.96) steht) umgerechnet (c), um den Effekt auf die Amplitude besser abschätzen zu können. Es ist deutlich erkennbar, dass der

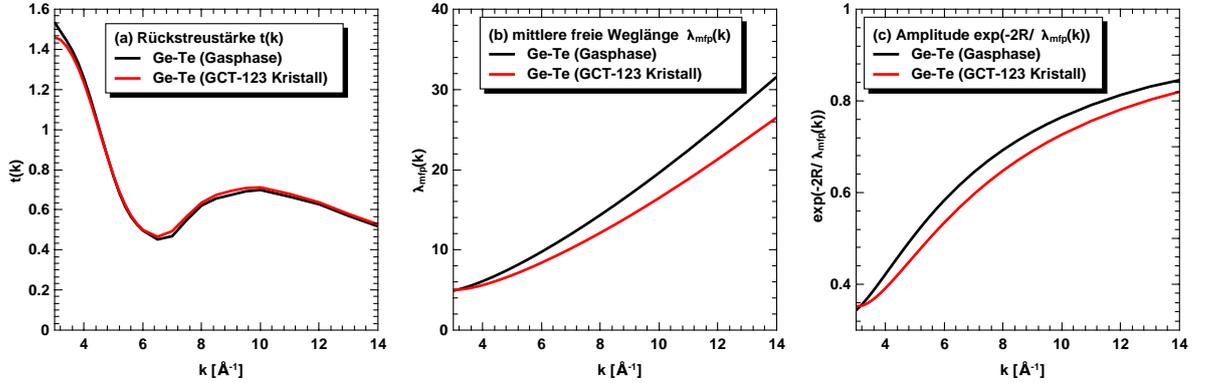


Abbildung 8: (a) Rückstreustärke $t(k)$, schwarz Gasphasen-Modell, rot Kristall-Modell. (b) Mittlere freie Weglänge $\lambda_{\text{mfp}}(k)$, schwarz Gasphasen-Modell, rot Kristall-Modell. (c) Amplitude $\exp(-2R/\lambda_{\text{mfp}}(k))$, schwarz Gasphasen-Modell, rot Kristall-Modell.

Unterschied in der Rückstreustärke $t(k)$ zwischen beiden Modellen nur gering ist. Bei $k = 3 \text{\AA}^{-1}$ zeichnet sich eine stärkere Abweichung voneinander ab, die sich für $k < 3 \text{\AA}^{-1}$ noch weiter verstärkt, hier aber nicht dargestellt ist. Bei der mittleren freien Weglänge zeigt sich jedoch eine mit k steigende Diskrepanz zwischen dem Gasphasen-Modell und dem realistischeren kristallinen Modell ab. Auf Grund der dichteren Umgebung

im Kristall-Modell ist $\lambda_{\text{mfp}}(k)$ hier deutlich kleiner als im Gasphasen-Modell. Das wirkt sich auf die Amplitude des Gasphasen-Modells im Vergleich zum Kristall-Modell aus, in dem Sinne, dass eine über den gesamten k -Bereich relativ konstante Erhöhung der Amplitude um etwa 0.05 zu beobachten ist. Dieser Effekt kann allerdings kompensiert werden, indem das HEDIN-LUNDQVIST Potential, das wie weiter oben erwähnt die externen inelastischen Amplitudenverluste beschreibt, um einen konstanten Betrag verändert wird. So kann eine Veränderung des HL-Potentials um 0.75 eV die Amplitude so verändern wie sie in Abbildung 9 dargestellt ist. Über fast den gesamten k -Bereich ist die

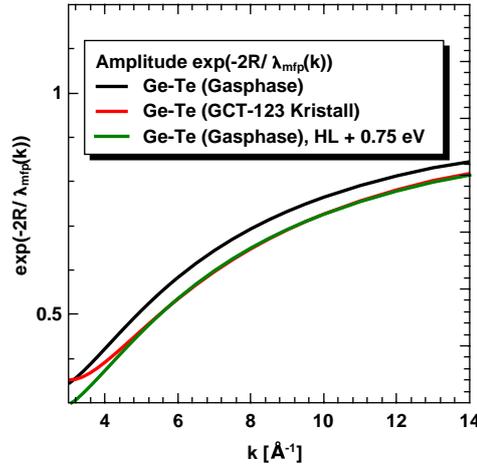


Abbildung 9: Amplitude $\exp(-2R/\lambda_{\text{mfp}}(k))$, schwarz Gasphasen-Modell, rot Kristall-Modell, grün Gasphasen-Modell mit zusätzlichem HEDIN-LUNDQVIST Potential von 0.75 eV.

Amplitude $\exp(-2R/\lambda_{\text{mfp}}(k))$ des Gasphasen-Modells mit verändertem HL-Potential deckungsgleich mit der Amplitude des Kristall-Modells. Erst bei niedrigen k -Werten unterhalb von etwa 4 \AA^{-1} ergibt sich eine Diskrepanz, die aber nicht größer ist als 0.05.

Zusammengefasst kann also gesagt werden, dass es durchaus möglich und sinnvoll ist das Gasphasen-Modell zu verwenden. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Amplitude des $\chi(k)$ im Gasphasen-Modell zu groß ist und die Phase vor allem im niedrigen k -Bereich mit Vorsicht behandelt werden muss. Eine Möglichkeit die Diskrepanz in der Phase zu umgehen bzw. zu reduzieren, ist die richtige Wahl des k -Bereichs, was vor allem darauf hinaus läuft den Datensatz erst ab k -Werten von etwa $> 4\text{-}5 \text{ \AA}^{-1}$ in der RMC Simulation anzupassen. Eine weitere Möglichkeit, die es erst ab der RMC_POT Version 1.8.1 gibt, ist die Anpassung einer Phasenverschiebung in Form einer Verschiebung der kinetischen Energie ΔE $((E - E_0) + \Delta E)$ für jeden Absorber. Der Zusammenhang zwischen ΔE und der daraus resultierenden Phasenverschiebung in k ist in Gl. (2.101)

2. Theorie

dargelegt:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta k}{\Delta E} &= \frac{\sqrt{m_e}}{\sqrt{2\hbar}} \frac{1}{\sqrt{E - E_0}} \\ \Leftrightarrow \Delta k &= \sqrt{\frac{m_e}{2(E - E_0)}} \frac{\Delta E}{\hbar}.\end{aligned}\tag{2.101}$$

Die Phasenverschiebung Δk nimmt also bei gegebenem ΔE mit k ab. Dieses ΔE ist auch ein wichtiger Fit-Parameter im Standard-Ansatz zur Auswertung von EXAFS Daten mit z.B. dem Demeter Software-Paket.^[52]

Nicht zu vergessen ist auch, dass der Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 berücksichtigt werden muss, indem entweder der Datensatz um diesen korrigiert wird (also jeden Datenpunkt durch den Wert von S_0^2 teilen), oder S_0^2 direkt in der Berechnung der $\chi(k)$ Kurven mit FEFF implementiert wird.

3. Experimente

3.1. Probenherstellung

Zur Herstellung von amorphen Festkörpern gibt es drei prinzipielle Verfahren.

- *Melt-Quenching* (MQ)
- Mahlen in einer Kugelmühle
- Kathodenzerstäubung (Sputtern)

Beim MQ wird die Schmelze der Probe so schnell abgekühlt, dass die Atome nicht genug Zeit haben, sich in der thermodynamisch günstigsten Form, der entsprechenden Kristallstruktur, anzuordnen. Die Probe wird somit amorph und umgeht die Kristallisation. Der zweite Ansatz beinhaltet die mechanische Behandlung von kristallinen Substraten. In einer Kugelmühle wird in einem langen Prozess die Kristallstruktur der Probe zerstört. Die Wärmeentwicklung durch Reibung der Kugeln hilft bei diesem Prozess. Beide vorgestellten Methoden haben den Nachteil, dass die amorphe Struktur stark von den gewählten Parametern abhängt. Wie schnell wurde die Probe abgekühlt? Wie lang wurde die Probe in einer Kugelmühle bei welcher Temperaturentwicklung gemahlen? Ist die gesamte Probe homogen amorph oder existieren kleine Kristallite? All diese Parameter und Fragen machen es schwierig, amorphe Proben herzustellen, die in ihren Eigenschaften und ihrer Struktur miteinander verglichen werden sollen. Ein Verfahren, das diese Probleme umgeht ist die Kathodenzerstäubung oder aus dem englischen eingedeutscht das *Sputtern*. Hierbei bombardieren Plasma-Ionen (hier Ar-Ionen) die kristalline Probe (Target, auf Kathodenseite) und lösen dabei Atome heraus. Diese lassen sich dann auf der Anoden-Oberfläche (Substrat) nieder und bilden einen dünnen Film (niedriger μm Bereich). Wenn das Substrat selbst amorph ist (wie z.B. Quarz-Glas), können sich die abgeschiedenen Atome nicht zu einer kristallinen Schicht arrangieren und bilden einen amorphen Festkörper. Dieses Verfahren wurde in dieser Arbeit genutzt, um amorphe Dünnschichten verschiedener Zusammensetzung herzustellen. Für Halbleiter oder Isolatoren als Probe ist es zusätzlich notwendig die Stromrichtung periodisch zu ändern, da sich sonst auf der Target-Oberfläche Ladungen ansammeln können und die Ar-Ionen nicht mehr auf das Target beschleunigt werden. Durch die Polarisationsumkehr werden Elektronen auf das Target beschleunigt und neutralisieren die Atome, somit wird die Target-Oberfläche von Ladungen befreit. Die Frequenz der Richtungsänderung liegt im MHz-Bereich, sodass dieses Verfahren als Radiofrequenz-Sputtern (RF) bezeichnet wird.

3. Experimente

Um die Sputter-Rate zu erhöhen wird zusätzlich die Kathode mit einem Magnetron versehen. Die Magnete sorgen dafür, dass Elektronen in der Nähe der Kathode eingefangen werden und somit mehr Ar-Ionen auf das Target einschlagen. Für diese Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit der TU Darmstadt eine Sputter-Kammer aufgebaut, die schematisch in Abbildung 10 zu sehen ist. Für die Herstellung der amorphen Dünnschichten

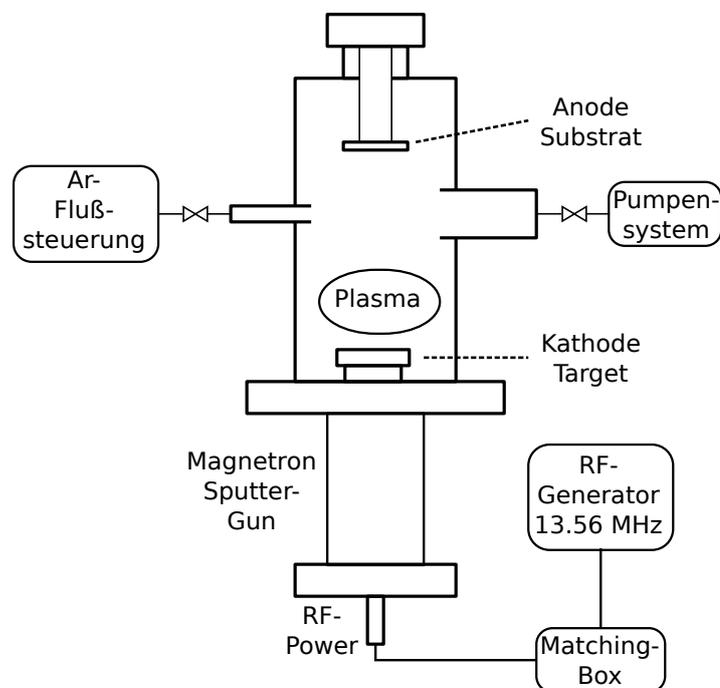


Abbildung 10: Schematische Darstellung der RF-Sputter-Kammer.

sind folgende Schritte notwendig.

1. Evakuieren der Kammer auf einen Druck von etwa 10^{-6} mbar. Hierfür steht ein Pumpstand bestehend aus einer Drehschieber- und eine Turbomolekularpumpe zur Verfügung.
2. Einlass von Ar-Gas unter Druckerhöhung auf etwa 10^{-3} mbar. Um einen kontinuierlichen Gas-Fluss zu gewährleisten, steht ein Fluss-Kontrollsystem zur Verfügung.
3. Die RF-Leistung wird angeschaltet, um das Plasma zu zünden. Durch ein Fenster kann die erfolgreiche Zündung (hell-violett leuchtendes Plasma) beobachtet werden.
4. Zur Reinigung der Target-Oberfläche von oxidierten Spezies wird der Sputter-Prozess für einige Zeit (etwa 10 min) unter Abschirmung des Substrats durchge-

führt (*Presputtern*).

5. Der eigentliche Sputter-Prozess beginnt, nachdem die Abschirmung entfernt wurde und dauert etwa 6 h.

Um die Dichte der amorphen Dünnschicht zu bestimmen, wird sie mittels Röntgenreflektometrie (XRR) an einem Siemens D5000 Diffraktometer untersucht. Das Diffraktometer ist mit einer Mo-Röntgenröhre und einem Göbelspiegel ausgestattet, um kollimierte und monochromatisierte Strahlung im Bereich der $\text{Mo}K_\alpha$ Energie (17.44 keV) zu erzeugen. Unterhalb eines kritischen Einfallswinkels θ_c findet Totalreflexion der Röntgenstrahlung statt. Oberhalb von θ_c fällt die Intensität rasch ab. Der kritische Winkel ist mit der Elektronendichte des Materials verbunden (Gl. (3.1)), sodass die makroskopische Dichte ρ aus dem Wert von θ_c berechnet werden kann:

$$\rho = \frac{\theta_c^2 \pi}{r_e \lambda_0^2 N_A M}. \quad (3.1)$$

Hierbei ist λ_0 die einfallende Wellenlänge, in diesem Fall 0.7107 Å. M ist materialspezifisch und in Gl. (3.2) definiert:

$$M = \frac{\sum_i x_i (Z_i + f_i)}{\sum_i M_i x_i}. \quad (3.2)$$

Die Summen laufen über alle Elemente der Probe. Im Zähler wird der Realteil des Formfaktors bei $Q = 0$ entsprechend gewichtet aufsummiert. Im Nenner steht die Summe der molaren Massen aller enthaltenen Elemente. Alle Konstanten zusammenfassend und in die übliche Einheit g/cm^3 gebracht, ergibt sich Formel (3.3), wobei die eckigen Klammern anzeigen in welcher Einheit der entsprechende Zahlenwert angegeben werden muss:

$$\rho[\text{g}/\text{cm}^3] = 56.3914 \text{ g}/\text{cm}^3 \cdot \frac{\theta_c[\text{degree}]^2}{\lambda_0[\text{Å}]^2 \cdot M[\text{mol}/\text{g}]}. \quad (3.3)$$

Die realen Zusammensetzungen der Proben wurden mittels Mikrowellenplasma Atomemissionsspektroskopie (MP-AES) ermittelt. Für die drei untersuchten Proben ergaben sich folgende Werte:

- $x = 5$ (GCT-9110) $\text{Ge}_{42.0}\text{Cu}_{3.4}\text{Te}_{54.6}$
- $x = 15$ (GCT-7310) $\text{Ge}_{36.0}\text{Cu}_{12.3}\text{Te}_{51.7}$
- $x = 25$ (GCT-112) $\text{Ge}_{23.3}\text{Cu}_{29.8}\text{Te}_{46.9}$

3. Experimente

Insgesamt weichen die realen Zusammensetzungen um maximal 5% von der nominalen ab. Für GCT-9110 und GCT-7310 wurde über XRR-Experimente jeweils $\theta_c = 0.139 \pm 0.002^\circ$ und $\theta_c = 0.142 \pm 0.002^\circ$ gefunden. Mit den genannten realen Zusammensetzungen ergeben sich daraus $5.2 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$ als Dichte für GCT-9110 und $5.4 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$ für GCT-7310. Als Referenz wurde auch nach gleicher Methodik gesputtertes amorphes GeTe untersucht. Hier ergab sich ebenfalls eine Dichte von $5.2 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$. In der Literatur wird für binäres $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ eher eine Dichte von 5.5 g/cm^3 gefunden.^[59] Dort wurde ebenfalls XRR als Methode verwendet, jedoch mit einer Winkelgenauigkeit von 0.01° . Bei den hier durchgeführten XRR-Messungen wurde eine Winkelgenauigkeit von 0.001° verwendet, sodass hier die Werte verwendet werden, die aus den Messungen der vorliegenden Arbeit resultieren.

Für GCT-112 wird eine Dichte von 6.0 g/cm^3 angenommen, da diese Zusammensetzung in die GCT-123 Kristallstruktur kristallisiert. Für kristallines GCT-123 wird in der Literatur eine Dichte von 5.8 g/cm^3 gefunden, für amorphes GCT-123 eine Dichte von 6.1 g/cm^3 .^[8] Unsere Zusammensetzung für GCT-112 liegt jedoch zwischen den GCT-123- und GCT-112-Zusammensetzungen von Saito et al., sodass ein Wert zwischen 5.8 und 6.1 g/cm^3 sinnvoll erscheint.^[8]

Alle weiteren Streu- und Absorptionsexperimente wurden an Synchrotrons durchgeführt und sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Hinter den Datensätzen steht jeweils für welche Zusammensetzung die Messung durchgeführt wurde. Die AXS-Daten von GCT-112 wurden schon im Rahmen einer vorangegangenen Master-Arbeit gemessen und teilweise ausgewertet.^[60]

Tabelle 1: Für diese Arbeit durchgeführte Experimente. a = GCT-9110, b = GCT-7310, c = GCT-112.

Synchrotron/Experiment	Beamline	Datensatz
ESRF HC-2213	BM02	$\Delta_{\text{Ge}}S$ (c), $\Delta_{\text{Cu}}S$ (c)
ESRF HC-3146	BM02	$\Delta_{\text{Ge}}S$ (bc), $\Delta_{\text{Cu}}S$ (bc)
ESRF HC-4686	BM02	totales S (a), $\Delta_{\text{Te}}S$ (a), $\Delta_{\text{Ge}}S$ (ab), $\Delta_{\text{Cu}}S$ (ab)
SPring-8 2016B1192	BL13XU	totales S (c), $\Delta_{\text{Te}}S$ (c)
SPring-8 2017A1234	BL13XU	totales S (b), $\Delta_{\text{Te}}S$ (b)
SPring-8 2018A1654	BL01B1	amorph-EXAFS (abc)
DESY 20190122	P65	kristallin-EXAFS (ab)

3.2. Streuexperimente

Um Streuexperimente am abgeschiedenem amorphen Material durchführen zu können, gibt es verschiedene Probengeometrien, die diskutiert werden können. Eine wichtige

Kenngroße für diese Diskussion ist die Absorptionslänge des Probenmaterials. Diese sagt aus, wie dick die Probe sein muss, damit die Intensität auf $1/e$ abfällt. Um ausreichend Streuintensität zu erzeugen, sollte die Dicke der Probe etwa 1-3 mal der Absorptionslänge entsprechen. Für GCT-7310 ist die Absorptionslänge bei einer Energie von 10 keV etwa $16 \mu\text{m}$. Eine Probendicke von etwa 20-40 μm ist also wünschenswert für diesen Energiebereich. Für höhere Energien wie etwa 30 keV beträgt die Absorptionslänge 210 μm .

Prinzipiell kann die Dünnschicht auf dem Substrat direkt in Reflektionsgeometrie gemessen werden. Da sich die Dicke der Dünnschicht allerdings im niedrigen μm Bereich bewegt, wird ein signifikanter Teil der Strahlung durch die Dünnschicht auf den Träger, also das Substrat, fallen und dort gestreut werden. Das würde zu einem Untergrund im Spektrum führen, der so stark ist, dass die Auswertung erheblich erschwert wird. Deswegen wird die Reflektionsgeometrie in der Regel nur bei 'unendlich' dicken Proben angewendet. Die zweite Möglichkeit ist eine Kapillar-Messung. Hierbei muss der Kapillar-Durchmesser etwa der gewünschten Probendicke entsprechen. Kapillaren mit einem Durchmesser von 100-200 μm existieren, sind allerdings schwierig zu befüllen. Für hohe Energien im 30 keV Bereich wären also Kapillarmessungen möglich, für niedrige Energien aber nicht.

Zuletzt gibt es noch die Transmissionsgeometrie, die auch für diese Arbeit bemüht wird. Diese Mess-Geometrie hat den Vorteil, dass über ausgestanzte Folien definierter Dicke (z.B. Pb), die Probendicke ausreichend gut im gewünschten Bereich eingestellt werden kann. Für diese Arbeit wurden Proben mit nomineller Dicke von 50 μm sowie 200 μm hergestellt. Als Messfenster wird Kapton-Folie verwendet, die den Vorteil hat, dass sie trotz geringer Dicke (75 μm) mechanisch stabil ist und außerdem nur aus leichten Elementen (H, C, N, O) besteht. Im Gegensatz zum dicken Glas-Substrat (SiO_2) in der Reflektionsgeometrie, wird also der Hintergrund der Probenumgebung einen geringeren Beitrag zur Messung darstellen. Die Dünnschichtproben können von dem Glas-Substrat als feines Pulver abgeschabt und in die Messzelle eingefüllt werden. Der Aufbau der Messzelle (aus Messing gefertigt) ist in Abbildung 11 dargestellt. Es muss beachtet werden, dass die reale Probendicke, wie sie in der Datenauswertung verwendet wird, nicht mit der nominellen Dicke übereinstimmt. Je nach Korngröße des Pulvers wird es ein interpartikuläres Volumen geben, dass nicht mit Probe ausgefüllt ist. Wenn eine Packungsdichte von etwa 60% angenommen wird, muss die nominelle Dicke um diesen Faktor reduziert werden.

Für die Transmissionsgeometrie ist der experimentelle Aufbau für Streuexperimente in Abbildung 12 dargestellt. Die primäre Synchrotronstrahlung wird über zwei Si-Spiegel im

3. Experimente

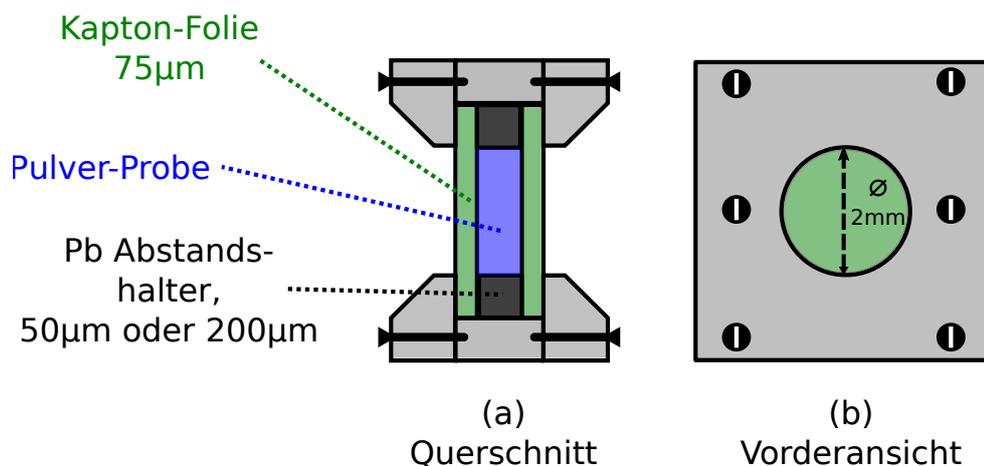


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Messzelle für Streumessungen in der Transmissionsgeometrie. Das Verhältnis aus Durchmesser des Fensters (2 mm) und Gesamtgröße der Messzelle ist hier übertrieben dargestellt. Die echte Größe der Messzelle ist 2 cm im Quadrat.

Optik-Raum monochromatisiert (Energieauflösung etwa 1 eV) und über Blenden auf die entsprechende Größe gebracht. Die Primärstrahlung fällt dann auf die Probe im Goniometerzentrum. Für die Messung der Streuintensität bei einem Winkel 2θ wird die Probe um den halben Winkel θ gedreht ($\theta/2\theta$ -Geometrie). Dadurch ist der Weg der Strahlung durch die Probe bei jedem Streupunkt innerhalb der Probe gleich (das gilt ebenso auch für die Kapton-Folie). Das Detektorsystem besteht aus einem Analysator-Kristall und dem Detektor. Die Streustrahlung fällt unter einem Winkel ϕ auf den Analysator-Kristall und wird unter BRAGG-Bedingung auf den Detektor gestreut. Der Winkel ϕ wird also für jede Primärstrahlenergie E_0 eingestellt und während des gesamten Streuexperimentes nicht verändert. Das gesamte Detektorsystem wird dann im Winkel 2θ um das Goniometerzentrum bewegt. Der gesamte Strahlweg, vom Austreten aus dem Optik-Raum bis zur Probe und von der Probe zum Auftreffen auf den Detektor, wird evakuiert. Die Probe selber in einer evakuierbaren Kapton- oder Be-Kuppel platziert. Auf diese Weise wird Luftstreuung derart reduziert, dass diese nicht mehr von den Daten subtrahiert werden muss. Der Analysator-Kristall dient der Energie-Diskriminierung der von der Probe inelastisch ausgehenden Strahlung. Während Fluoreszenz-Strahlung ausreichend weit von der Primärenergie entfernt ist und vom Analysator-Kristall diskriminiert wird, gilt das nicht für COMPTON- oder resonante RAMAN-Strahlung. Wenn die inelastische Strahlung um ΔE von E_0 verschoben ist, wird diese Strahlung am Analysator-Kristall

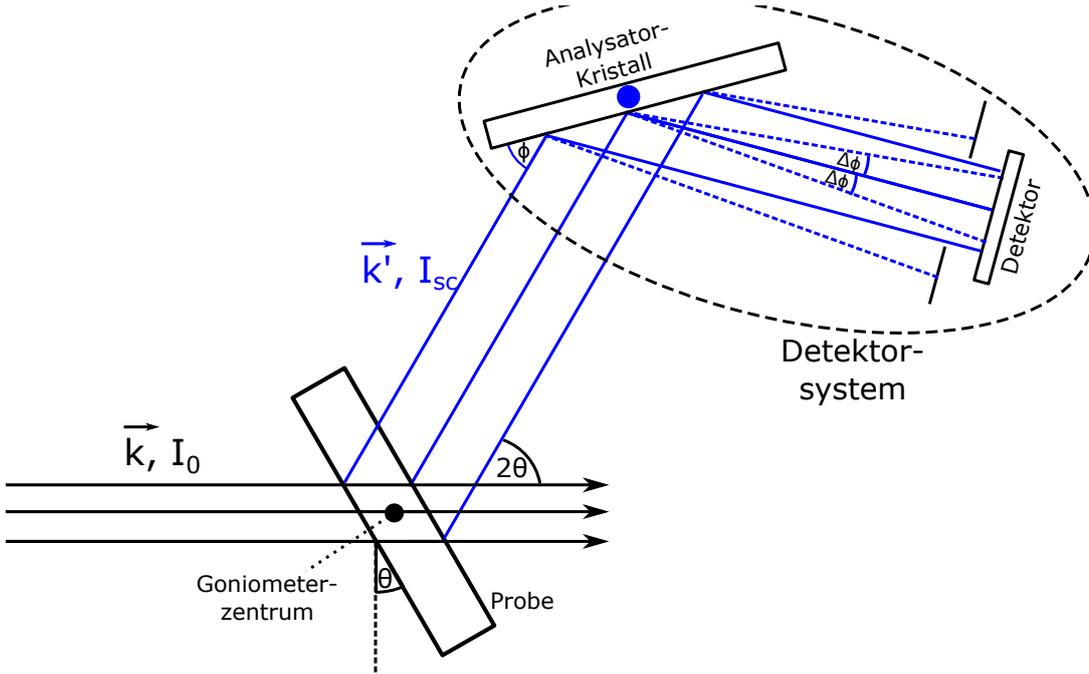


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines Streu-Experimentes in Transmissionsgeometrie unter Verwendung eines Analysator-Kristalls. Der schwarze Punkt ist das Goniometerzentrum und wird als θ -Achse beschrieben. Der blaue Punkt am Analysator-Kristall ist die Dreh-Achse (ϕ) des Analysator-Kristalls.

in einem Winkel $\phi + \Delta\phi$ gestreut. ΔE und $\Delta\phi$ stehen über Gl. (3.4) in Zusammenhang:

$$\Delta E = E \frac{\Delta\phi}{\tan(\phi)}. \quad (3.4)$$

Hier muss nun unterschieden werden, welche Art von Detektor verwendet wird. Wird ein 2D-Pixeldetektor verwendet (XPAD S70, Beamline BM02, ESRF), dann wird inelastisch gestreute Strahlung (bei einem Winkel $\phi + \Delta\phi$) bei einem anderen Pixel n auftreffen als das elastische Signal ($n = 0$). Besonders die COMPTON-Streuung kann als ein mit 2θ aus dem elastischen Signal herauswanderndes zweites Signal erfasst werden. Über den Abstand L zwischen Analysator-Kristall und Detektor sowie der Pixel-Größe ΔP ($130 \mu\text{m}$) kann mit Hilfe von Gl. (3.5) ein $\Delta\phi$ berechnet werden, was wiederum mit Gl. (3.4) in eine Energieverschiebung ΔE umgewandelt werden kann:

$$\Delta\phi_n = \arctan\left(\frac{n \cdot \Delta P}{L}\right). \quad (3.5)$$

Für einen niedrigen und einen hohen Streuvektor Q sind die Detektor-Bilder von GCT-

3. Experimente

9110 an der *Ge-near* Energie (11.083 keV) in Abbildung 13 (a) und (b) dargestellt. Bei (a) und (b) ist die Skalierung gleich, sodass bei (a) $Q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$, das beim Strukturfaktormaximum aufgenommen wurde, das Signal sehr viel stärker und breiter wirkt als in (b) bei $Q = 8.65 \text{ \AA}^{-1}$. Während in (a) scheinbar nur ein großes Signal vorliegt, ist in (b) deutlich zu sehen, dass nach rechts verschoben ein breites schwaches Signal (COMPTON) entstanden ist. Das Zentrum des elastischen Signals ist in (a) und (b) mit einer grünen gestrichelten Linie gekennzeichnet. Nach rechts verringert sich gemäß Gl. (3.5) die Energie der detektierten Photonen. In Abbildung 13 (c) sind die beiden

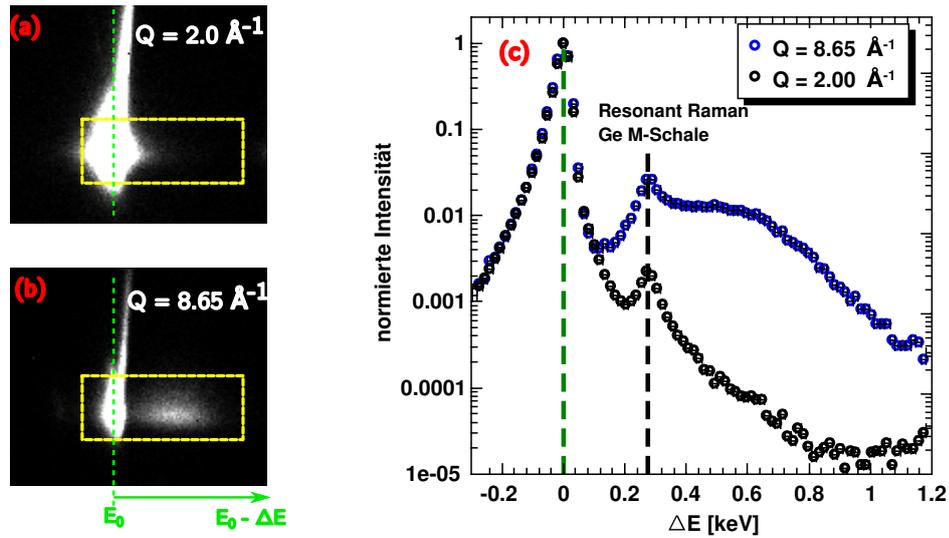


Abbildung 13: (a) und (b) 2D-Detektor-Bilder, gemessen an GCT-9110 mit einer Energie von 11.083 keV (*Ge-near*). (a) wurde gemessen bei $Q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$, (b) bei $Q = 8.65 \text{ \AA}^{-1}$. Die grüne gestrichelte Linie kennzeichnet das Zentrum des elastischen Signals. Auf Basis der gelben ROI werden die Profile entlang der Horizontalen in einer Energie-Skala gemäß Gl. (3.5) berechnet, welche in (c) dargestellt sind. Das nun erkennbare resonante RAMAN Signal (RR) ist mit einer schwarzen gestrichelten Linie gekennzeichnet. In der blauen Kurve ($Q = 8.65 \text{ \AA}^{-1}$) ist deutlich das in (b) herausgewanderte COMPTON-Signal erkennbar, das sich mit dem RR-Signal überlagert.

Profile über die Fläche (ROI), die in (a) und (b) gelb eingezeichnet ist, dargestellt. Die Intensitäten sind zur besseren Übersicht normiert. Das elastische Signal ist wieder grün gekennzeichnet. Zu niedrigeren Energien taucht bei beiden Kurven ein relativ scharfes Signal bei $\Delta E \approx 0.27 \text{ keV}$ auf, was durch den resonanten RAMAN-Prozess (RR) entsteht. Auf Grund der logarithmischen Skalierung in (c) wirken die RR-Signale übermäßig stark oder sind so stark mit dem COMPTON-Signal verschmolzen, dass sie in den Bildern (a) und (b) nicht mit bloßem Auge erkennbar sind. Die RR-gestreuten Photonen haben eine Energie, die um die Bindungsenergie W eines Elektrons, das im RR-Prozess beteiligt ist, verringert ist. Da die Kurven nahe der Ge-K Kante aufgenommen wurden, spielen

nur die Bindungsenergien der Elektronen im Ge-Atom eine Rolle. Die L-Elektronen von Ge weisen eine Bindungsenergie von über 1 keV auf. Das Signal ist davon weit entfernt. Die M-Elektronen haben Bindungsenergien um 180 eV (3s) und 120 eV (3p) und liegen somit in der Nähe der gemessenen Energieverschiebung, auch wenn der Fehler etwa 100 eV beträgt. Eine Erklärung für diesen Fehler konnte nicht abschließend gefunden werden. Den größten Einfluss auf die Berechnung der Energie-Skala hat allerdings die Pixel-Größe. Mit einer Pixel-Größe von 85 μm , würde das RR-Signal bei $\Delta E = 180$ eV liegen. Einen nur schwer zu quantifizierenden Einfluss hat die Tatsache, dass der Strahl vom Analysator-Kristall auf den Detektor fokussiert wird, nachdem er von der Probe zum Analysator-Kristall divergiert ist. Während bei $Q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ in Abbildung 13 die Kurve zu hohen ΔE schnell abflacht, ist in der blauen Kurve bei $Q = 8.65 \text{ \AA}^{-1}$ das sehr breite COMPTON-Signal zu erkennen. In Kapitel 4.1.2 werden die COMPTON-Signale genauer untersucht.

Bei einem Punkt-Detektor (Szintillations-Detektor, BL13XU SPring-8) ohne Ortsauflösung müssen Analysator-Kristall Scans durchgeführt werden, um den gleichen Informationsgehalt zu bekommen. Ein Analysator-Kristall Scan wird durchgeführt, indem bei festem 2θ -Winkel der Analysator-Kristall um ϕ und der Detektor um 2ϕ um die ϕ -Achse (blauer Punkt in Abbildung 12) gedreht wird. In beiden Fällen (Flächen-Detektor oder Punktdetektor mit Analysator-Kristall Scan) kann das elastische Signal bei kleinen $\Delta\phi$ als Energie-Auflösungsfunktion des Analysator-Kristalls aufgefasst werden und gemäß Gl. (3.4) eine Energieauflösung ΔE berechnet werden.

An der ESRF-Beamline BM02 wird als Analysator-Kristall ein gekrümmter Graphit-Kristall verwendet ((002)-Ebene mit Ebenenabstand 3.35 \AA bzw. ein Ge-Kristall (111) mit Ebenenabstand 3.27 \AA), da der Primärstrahl auf die Probe fokussiert ist und somit hinter der Probe leicht divergiert. Auf diese Art und Weise wird die divergente Strahlung am Analysator-Kristall auf den Detektor fokussiert. An der BL13XU-Beamline in SPring-8 wird ein flacher LiF-Kristall (ebenfalls (002)-Ebene mit Abstand 2.04 \AA) verwendet, da hier der Primärstrahl parallel und somit nicht auf die Probe fokussiert ist.

Tabelle 2: Verwendete Energien für FAR- und NEAR-Streuexperimente in der Nähe der K-Kante des jeweiligen Elements in GCT.

ζ	E_{far}^{ζ} [keV]	E_{near}^{ζ} [keV]
Ge	10.903	11.083
Cu	8.779	8.959
Te	31.513	31.783

Die Energien, die für die Streuexperimente an den jeweiligen Kanten verwendet wur-

3. Experimente

den, sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Energieauflösung durch die Monochromator-Optik vor der Probe ist allgemein im Bereich $\Delta E/E \approx 10^{-4}$. Die Energie kann also auf etwa 1 eV genau eingestellt werden. Die konkrete Position der Energie wird aber durch Fluoreszenz-Messungen der Proben nochmals überprüft.

3.3. Absorptionsexperimente

Zur Messung von XANES/EXAFS muss die Probenabsorption energieabhängig gemessen werden. Die Primärenergie E_0 muss also variiert werden. Im Gegensatz zum Streuexperiment werden die Si-Monochromatoren im Optik-Raum stetig verändert, um so die gewünschte Primärenergie mit ausreichender Energieauflösung von etwa 1 eV zu erhalten. Die Absorption kann prinzipiell auf zwei Arten gemessen werden: direkt oder indirekt. Eine direkte Messung der Absorption wird in der Transmissionsgeometrie durchgeführt, wie sie in Abbildung 14 (a) dargestellt ist. Bevor der Strahl die Probe durchläuft wird die Intensität I_0 des Strahls über eine erste Ionenkammer IC1 (*Ion chamber* IC) gemessen. In der Ionenkammer befindliches Gas wird durch die Strahlung ionisiert und durch zwei Kondensatorplatten elektronisch erfasst. Das Gas(gemisch) wird der Primärenergie entsprechend so eingestellt, dass die Absorption in der gesamten Kammer etwa 20% beträgt. Genauso wird in der zweiten Ionenkammer IC2 verfahren, um die Intensität nach Durchlaufen der Probe I_1 zu messen. Das Absorptionsspektrum $\mu(E)$ wird dann über Gl. (3.6) berechnet:

$$\mu(E) = \ln \left(\frac{I_0}{I_1} \right). \quad (3.6)$$

Da die korrekte Kenntnis der Energie in einem Absorptionsexperiment sehr wichtig ist, wird nach der Messung von I_1 die Absorption eines Standards gemessen $\ln(I_1/I_2)$. Die Absorptionskante dieses Standard ist sehr genau bekannt, sodass Verschiebungen der Absorptions-Kante der Probe akkurat identifiziert werden können. In der Regel wird als Standard das reine Element, an dessen Absorptions-Kante gemessen wird, verwendet.

Im Fluoreszenz-Modus (Abbildung 14 (b)) wird nicht die direkte Absorption gemessen. Vielmehr wird die Tatsache ausgenutzt, dass auf die Absorption eines Primärstrahl-Photons die Emission eines Fluoreszenz-Photons mit Energie E_{fluo} folgt, wobei in dieser Arbeit nur die K_α Fluoreszenz gemessen wird. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Fluoreszenz-Photon erzeugt wird, ist also proportional zur Absorption und somit auch die Intensität der Fluoreszenz-Strahlung I_{fluo} bezogen auf die Primärstrahlintensität I_0 (Gl. (3.7)).

$$\mu(E) \propto \frac{I_{\text{fluo}}}{I_0} \quad (3.7)$$

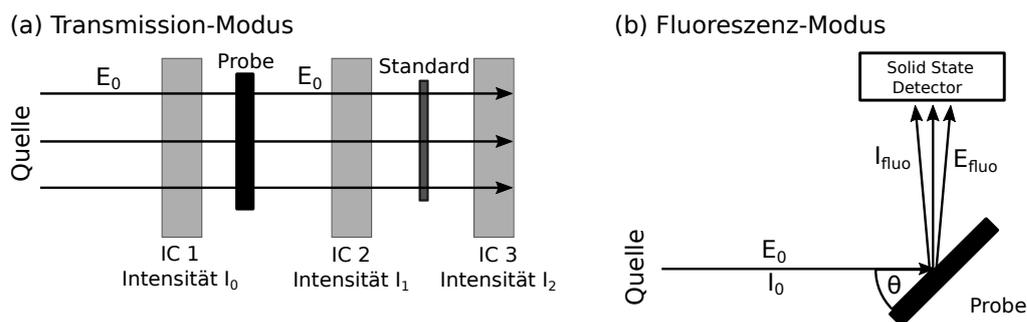


Abbildung 14: Schematische Darstellung eines Absorptions-Experimentes in Transmissionsgeometrie (a) oder in Fluoreszenz-Geometrie (b).

Die Energie der Fluoreszenz muss selektiv gemessen werden, wofür ein *Solid State Detector* SSD verwendet wird. In diesem Fall handelt es sich um einen Ge-SSD Detektor. Andere Fluoreszenzstrahlung wie die K_{β} -Strahlung des selben Elements oder die Fluoreszenz der anderen Elemente der Probe sowie die elastische Streustrahlung kann so diskriminiert werden. Die Probe wird im Experiment um $\theta = 45^\circ$ gedreht, der Detektor steht entsprechend orthogonal zur Primärstrahlrichtung. Wie schon in Kapitel 2.2 beschrieben wurde, sind niedrige Temperaturen hilfreich, um die dynamische Unordnung zu reduzieren. Da besonders bei amorphen Materialien die statische Unordnung groß ist und somit der auch Dämpfungseffekt, muss jeder weitere Beitrag zur Unordnung vermieden werden. Deshalb werden die Proben mit einem He-Kryostat auf 10 K gekühlt. Die EXAFS-Oszillationen bei hohen k werden somit intensiver und die σ_j^2 -Werte, die sich aus der Modellierung der Daten ergeben, sind maßgeblich durch die statische Unordnung bestimmt.

4. Datenkorrektur

4.1. Streudaten

4.1.1. Absorption und Hintergrund

Die experimentellen Daten enthalten verschiedene Beiträge, die herausgerechnet werden müssen, um am Ende die kohärente, Strukturinformationen enthaltende Intensität zu erhalten. Dafür ist es wichtig zu wissen, welche Prozesse die elektromagnetische Strahlung in der Probe durchläuft und wie diese Prozesse die detektierte Intensität beeinflussen.

Ein wichtiger Prozess ist die Absorption, die schon im Theorie-Kapitel eingeführt wurde. Durch die Absorption wird die Strahlung, vor und nach dem Streuprozess, in der Probe (und auch der Messzelle) abgeschwächt, sodass im Detektor eine geringere Intensität erfasst wird, als die Streuung verursacht. Zusätzlich finden alle (Streu)-Prozesse auch in der Messzelle statt, sodass eine Messung der Messzelle ohne Probe (Leermessung) notwendig ist.

Die Absorption wird über den schon im Theoriekapitel erläuterten linearen Schwächungskoeffizienten $\mu(E)$ beschrieben, der die Dimension einer reziproken Längeneinheit hat. Für ein Material beliebiger Zusammensetzung kann $\mu(E)$ über Gl. (4.1) berechnet werden. Hierbei ist ρ die makroskopische Dichte des Materials, M_i die molare Masse des i -ten Elements der Zusammensetzung, x_i der molare Anteil von i und $(\mu/\rho)_i$ der (nicht lineare) Massenschwächungskoeffizient des i -ten Elements mit Dimension cm^2/g :

$$\mu(E) = \frac{\rho}{\sum_i x_i M_i} \sum_i x_i M_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i. \quad (4.1)$$

Für freie Atome wurden energieabhängig Werte von (μ/ρ) berechnet und können über die NIST Datenbank bzw. bei der dazugehörigen Publikation von Chantler abgerufen und interpoliert werden.^[29] Es sei hier angemerkt, dass der einzige Unterschied zwischen der Absorption eines freien Atoms und eines Atoms in dichter Materie die Absorptionsfeinstruktur (XANES/EXAFS) aus Kapitel 2.2 ist.

Das Maß der Absorption kann nun anhand der Messgeometrie berechnet, und somit die Intensität um die Absorption korrigiert werden. Dafür werden sogenannte Absorptionsfaktoren $A(2\theta)$ eingeführt, welche im Allgemeinen vom Streuwinkel 2θ abhängen. Der Übersicht halber wird die 2θ -Abhängigkeit im Weiteren nicht explizit erwähnt. Die Absorptionsfaktoren sollen in dieser Arbeit dergestalt definiert sein, dass sie berücksich-

tigen, wie stark die Strahlung durch Absorptionsprozesse geschwächt wird, aber auch wie viele Streuzentren überhaupt zur Streuintensität beitragen und sie somit auf das Streuvolumen normiert sind. Die Absorptionsfaktoren werden generell in verschiedenen mögliche Strahlengänge eingeteilt, je nachdem wo sich das Streuzentrum befindet:

1. Es findet Streuung in der Probe statt (s für *sample*) und es findet Absorption in der Probe und der Messzelle statt (s, c für *cell*). Zusammengesetzt also s,sc $\Rightarrow A_{s,sc}$.
2. Es findet Streuung in der Messzelle statt und es wird in der Probe und der Messzelle absorbiert $\Rightarrow A_{c,sc}$.
3. Es findet Streuung in der Messzelle statt und es wird nur in der Messzelle absorbiert $\Rightarrow A_{c,c}$.

Der letzte Fall kann in der hier verwendeten Transmissionsgeometrie nur stattfinden, wenn die Messzelle leer ist, wird also nur auf die Leermessung angewendet.

Weiterhin finden inelastische Streuprozesse statt, die ebenfalls im Theorie-Kapitel beschrieben wurden. Das prinzipielle Verfahren, wie die inelastischen Beiträge korrigiert werden, soll in diesem Unterkapitel beschrieben werden. Wie die inelastische Intensität ($C(Q)$ in (2.74)) konkret berechnet wird, soll dann im nächsten Unterkapitel beschrieben werden.

Die inelastisch gestreute Strahlung durchläuft ebenfalls den Prozess der Absorption. Da das Maß der Absorption bei sonst gleichen Bedingungen im Wesentlichen von der Energie der Strahlung abhängt, wird die inelastisch gestreute Strahlung demgemäß immer stärker absorbiert werden als die elastisch gestreute Strahlung. Es muss also generell unterschieden werden zwischen Absorptionsfaktoren für elastisch (A^e) und inelastisch (A^i) gestreute Strahlung. Die experimentelle Intensität ist also bis hierher die Summe von elastisch und inelastischer Intensität von Probe und Messzelle, gewichtet mit dem jeweiligen Absorptionsfaktor. Es können nun zwei Gleichungen für zwei experimentelle Messungen aufgestellt werden:

- Die Probenmessung (s) mit Intensität I_s^{exp} :

$$I_s^{\text{exp}} = A_{s,sc}^e I_s^e + A_{c,sc}^e I_c^e + A_{s,sc}^i I_s^i + A_{c,sc}^i I_c^i. \quad (4.2)$$

- die Leermessung (c) mit Intensität I_c^{exp} :

$$I_c^{\text{exp}} = A_{c,c}^e I_c^e + A_{c,c}^i I_c^i. \quad (4.3)$$

4. Datenkorrektur

Am Ende der Korrektur soll ein Ausdruck stehen, der uns die kohärente, elastische Streuintensität aus den experimentellen Daten errechnen lässt, wir suchen also einen Ausdruck für I_s^e . Wir können Gl. (4.3) nach I_c^e umstellen und in Gl. (4.2) einsetzen, um dann Gl. (4.4) zu erhalten:

$$I_s^{\text{exp}} = A_{s,sc}^e I_s^e + \frac{A_{c,sc}^e}{A_{c,c}^e} \left(I_c^{\text{exp}} - A_{c,c}^i I_c^i \right) + A_{s,sc}^i I_s^i + A_{c,sc}^i I_c^i. \quad (4.4)$$

Nach weiterem umstellen und sortieren, finden wir folgenden Ausdruck für die elastische Streuintensität der Probe:

$$I_s^e = \frac{1}{A_{s,sc}^e} \left[I_s^{\text{exp}} - \frac{A_{c,sc}^e}{A_{c,c}^e} I_c^{\text{exp}} \right] - \frac{1}{A_{s,sc}^e} \left[A_{s,sc}^i I_s^i + I_c^i \left(A_{c,sc}^i - \frac{A_{c,sc}^e}{A_{c,c}^e} A_{c,c}^i \right) \right]. \quad (4.5)$$

Gleichung (4.5) besteht aus zwei Termen: der erste allseits bekannte Term beschreibt die elastische Absorptionskorrektur und kann zusammengefasst werden zu $I_{e, \text{abs}}^{\text{exp}}$. Der zweite Term beschreibt die inelastische Intensität zusammen mit der dazugehörigen Absorptionskorrektur für die Probe und Zelle. Besteht die Zelle/Folie nur aus leichten Atomen die schwach streuen und somit sehr schwach inelastisch streuen (wie es meistens der Fall ist), so wird I_c^i sehr klein, sodass der Zell-Anteil im zweiten Term vernachlässigt werden kann:

$$I_s^e \approx \frac{1}{A_{s,sc}^e} \left[I_s^{\text{exp}} - \frac{A_{c,sc}^e}{A_{c,c}^e} I_c^{\text{exp}} \right] - \frac{A_{s,sc}^i}{A_{s,sc}^e} I_s^i. \quad (4.6)$$

Dieser inelastische Beitrag wird zu $I_{i, \text{abs}}^{\text{exp}}$ zusammengefasst und muss dann vom elastischen, absorptionskorrigierten Anteil subtrahiert werden:

$$I_s^e = I_{e, \text{abs}}^{\text{exp}} - I_{i, \text{abs}}^{\text{exp}}. \quad (4.7)$$

Wie die inelastischen Intensitäten berechnet werden, soll im nachfolgenden Unterkapitel näher beleuchtet werden. Im Folgenden soll die Berechnung der Absorptionsfaktoren erläutert werden.

Für die in dieser Arbeit genutzte Transmissionsgeometrie ($\theta/2\theta$ Messungen) ist der Weg der Strahlung durch die Probe bzw. die die Probe umgebende Messzellen-Folie unabhängig vom Ort des Streuzentrums immer $d_s/\cos(\theta)$ bzw. $2d_c/\cos(\Theta)$, wobei d_s die Dicke der Probe und d_c die Dicke einer Folien-Schicht ist. Berücksichtigen wir noch die Tatsache, dass mit steigendem Streuwinkel auch das bestrahlte Streuvolumen mit $\cos(\theta)$ steigt (und somit auch die Streuintensität, da die Zahl der Streuer steigt), können die

drei Absorptionsfaktoren über Gl. (4.8) - (4.10) beschrieben werden:

$$A_{s,sc} = \frac{1}{\cos(\theta)} \exp\left(-\frac{\mu_s(E)d_s + 2\mu_c(E)d_c}{\cos(\theta)}\right), \quad (4.8)$$

$$A_{c,sc} = \frac{1}{\cos(\theta)} \exp\left(-\frac{\mu_s(E)d_s + 2\mu_c(E)d_c}{\cos(\theta)}\right), \quad (4.9)$$

$$A_{c,c} = \frac{1}{\cos(\theta)} \exp\left(-\frac{\mu_c(E)d_c}{\cos(\theta)}\right). \quad (4.10)$$

Für die Energie der Primär-Röntgenstrahlung E_0 , bei der die Experimente durchgeführt werden, ergibt sich dann der streuwinkelabhängige Absorptionsfaktor für die elastischen Beiträge $A_{s,sc}^e$, $A_{c,sc}^e$ und $A_{c,c}^e$. Für die inelastischen Beiträge muss für jeden Streuwinkel die dazugehörige COMPTON-Energie E' gemäß Gl. (2.68) berechnet werden, um daraus den neuen Wert für $\mu(E')$ zu erhalten. Zusätzlich muss beachtet werden, dass die inelastisch gestreute Strahlung diese Energie E' erst nach dem Streuprozess besitzt, davor aber E_0 . Der Gesamtweg durch die Probe verändert sich nicht. In der hier diskutierten Transmissionsgeometrie für flache Proben wird im Mittel die Hälfte der Strecke 'elastisch' ($\mu(E_0)$) zurückgelegt, die andere Hälfte 'inelastisch' ($\mu(E')$), da, wie oben schon erwähnt, die Gesamtstrecke durch die Probe unabhängig vom Ort des Streuprozesses ist. Insgesamt kann dann ein Massenschwächungskoeffizient von $\mu'(E') = (\mu(E_0) + \mu(E'))/2$ angenommen werden.

4.1.2. Inelastische Beiträge

Aus Kapitel 2.2 wissen wir, dass die inkohärente COMPTON-Intensität gemäß Gl. (2.74) berechnet werden kann. Der KLEIN-NISHINA Streuquerschnitt für ein einzelnes Elektron kann über Gl. (2.69) berechnet werden, die Probenzusammensetzung bestimmt das $C(Q)$:

$$C(Q) = \sum_i x_i C_i(Q). \quad (4.11)$$

Für Ge, Cu und Te sind die COMPTON-Intensität $C_i(Q)$ gemäß CROMER in Abbildung 15 dargestellt.^[61,62] Bei niedrigen Q -Werten ist die COMPTON-Intensität wie erwartet sehr klein, steigt aber mit Q an. Da gleichzeitig der Formfaktor eines jeden Atoms mit Q sinkt, wird mit steigendem Q der Anteil der inkohärenten Intensität immer größer.

Bei Experimenten an einem Synchrotron wird, wie schon in Kapitel 3.2 erwähnt, die Streustrahlung kurz vor dem Detektor energetisch diskriminiert. So soll verhindert werden, dass inelastische, inkohärente Streustrahlung zum Detektor gelangt und nur

4. Datenkorrektur

ein gewisser Energiebereich ΔE um die Energie der Primär-Strahlung erfasst wird. Die Energieauflösung eines Analysator-Kristalls beträgt in der Nähe der Te-Kante (≈ 32 keV) etwa 1 keV (SPring-8 Experimente). In der ESRF wird ein 2D-Pixel Detektor verwendet, bei dem im Nachhinein die Pixel-Region (*region of interest*) so ausgewählt wird, dass die Energieauflösung eher etwa 100 eV entspricht.

Im Falle der COMPTON-Streuung ergibt sich somit insbesondere für die SPring-8 Experimente ein Problem. Gemäß Gl. (2.68) verändert sich die Energie der COMPTON-Strahlung kontinuierlich mit dem Streuwinkel. Bei niedrigen Streuwinkel ist also die Energie der COMPTON-Strahlung so geringfügig kleiner als die elastische Streustrahlung, dass die Energiediskriminierung vor dem Detektor diesen inelastischen Anteil nicht herausfiltern kann. Das gilt für den SPring-8 Messaufbau als auch für den ESRF Aufbau. Bei kleinen Streuwinkeln, also kleine Q ist aber die COMPTON-Intensität sehr

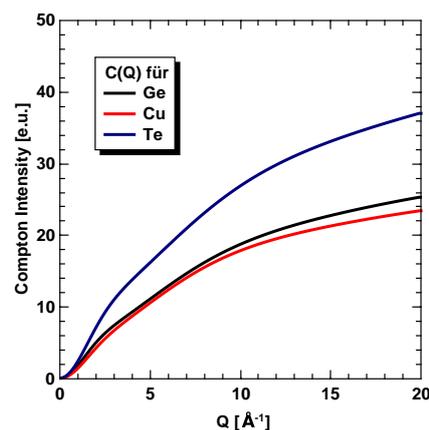


Abbildung 15: COMPTON Intensität $C_i(Q)$ für Ge, Cu und Te.

gering, sodass dieser Umstand keine Probleme verursacht. Im Fall der ESRF kann jetzt allerdings die Energieauflösung durch die Wahl der verwendeten Pixel so erhöht werden, dass die COMPTON-Strahlung schnell mit steigendem Q aus dieser Region herauswandert. Für die SPring-8 Daten ist das nicht der Fall. Hier ist die Energieauflösung des Analysator-Kristalls geringer, sodass noch bis zu sehr hohen Streuwinkeln COMPTON-Strahlung in den Detektor gelangt. Bei hohen Primärnergien wie sie in den SPring-8 Experimenten verwendet werden ($E_0 = 31.513$ keV), ergeben sich entsprechend hohe Q -Werte, und somit auch hohe COMPTON-Intensitäten. Nun kommt noch ein weiterer Aspekt hinzu, der schon in Kapitel 2.1.2 erwähnt wurde. Aufgrund der Impuls-Verteilung der Elektronen im Atom führt der COMPTON-Streuprozess nicht zu einer monochromatischen Linie im Energiespektrum sondern vielmehr zu einer breiten Verteilung, dem sogenannten COMPTON-Profil (CP). Das CP wandert unter Verwendung eines Analysator-Kristalls mit steigendem Q aus dem Detektorfeld heraus wobei die Breite des CPs selber auch Q abhängig ist. Das bedeutet, dass selbst wenn die COMPTON-Energie nach Gl. (2.68) aus dem Energiefenster des Analysator-Kristalls gewandert ist und nicht mehr voll vom Detektor erfasst werden sollte, kann ein Teil des CP in diesem Energiefenster liegen und zur Intensität am Detektor beitragen. Diese Situation ist in Abbildung 16 dar-

gestellt. Um in einer solchen Situation die COMPTON-Intensität kontinuierlich von der

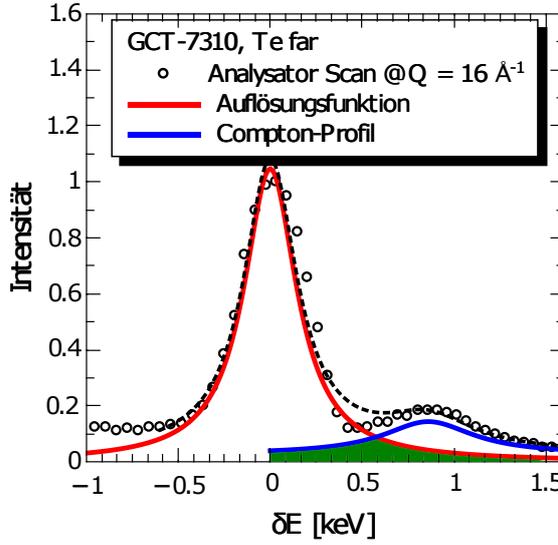


Abbildung 16: Auf das elastische Signal normierter Analysator-Kristall Scan von GCT-7310 bei $E_0 = 31.513$ keV und $Q = 16 \text{ \AA}^{-1}$ mit dem COMPTON-Energieübertrag δE als Abszisse. Die Analysator-Kristall Auflösungsfunktion in der Energiedomäne $M(E)$ (vgl. Gl. (4.13)) ist als rote Linie dargestellt ($\Gamma = 0.4$ keV). Das CP als blaue Linie überlappt mit $M(E)$. Das resultierende Überlappungsintegral (grüne Fläche) wird vom Detektor noch erfasst und muss von der Gesamtintensität subtrahiert werden.

gemessenen Intensität subtrahieren zu können, wird die Methode angewendet, die von RULAND entwickelt wurde und auf der Faltung der Auflösungsfunktion des Analysator-kristalls $M(\lambda)$ bzw. $M(E)$ ⁷ und der Wellenlängenverteilung des CPs $h(Q, \lambda)$ beruht:^[63]

$$L(Q) = \frac{\int M(\lambda)h(Q, \lambda)d\lambda}{\int h(Q, \lambda)d\lambda}. \quad (4.12)$$

Hierbei wird ein Verlust-Faktor $L(Q)$ berechnet, der angibt wie groß der Anteil der COMPTON-Streuung ist, die noch vom Detektorfeld erfasst wird. Hierfür ist es zunächst nötig, die Energiediskriminierung durch den Analysator-Kristall oder die Pixel Auswahl als Funktion $M(\lambda)$ darzustellen. Für einen Analysator-Kristall kann eine normierte CAUCHY Verteilungsfunktion um 0 herum (Gl. (4.13)) angenommen werden, die eine gewisse Breite (*full width at half maximum*) Γ besitzt und eine Integralweite⁸ $W_M = \Gamma\pi/2$ aufweist:

$$M(\lambda) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{\lambda^2 + \Gamma^2/4}. \quad (4.13)$$

⁷RULAND leitet in seiner Arbeit alle Formeln in der Wellenlängendomäne her.

⁸Die Integralweite ist definiert als das Verhältnis aus integraler Fläche der Verteilung und dem Wert der Verteilung im Peak λ_{Peak} , also $W_M = \int_{-\infty}^{\infty} M(\lambda)d\lambda/M(\lambda_{\text{Peak}})$.

4. Datenkorrektur

Die Passband-Funktion $M(\lambda)$ muss für jede Primärenergie E_0 und Messgeometrie neu bestimmt werden. Weiterhin ist es nötig zu wissen, wie sich die Integralweite des COMPTON-Profiles W_{cp} mit Q verhält. Dafür hat RULAND eine empirische Funktion eingeführt, die über zwei Parameter $W_{\text{cp}}^{\text{max}}$ und a_{cp} an experimentelle CP angepasst werden kann:

$$W_{\text{cp}}(Q) = W_{\text{cp}}^{\text{max}} \frac{Q^2}{Q^2 + a_{\text{cp}}^2}. \quad (4.14)$$

Hierbei müssen, wie in Kapitel 2.1.2 bereits erwähnt, die Abszisse in eine dimensionslose Größe $q = c\delta\lambda/2\lambda_0 \sin(\Theta)$ umgewandelt werden. Es ist c die Lichtgeschwindigkeit in atomaren Einheiten (≈ 137 a.u.) und $\delta\lambda = \lambda - \lambda_c$ die Verschiebung um den mittleren Wert der COMPTON-Wellenlänge λ_c ($\hat{=} E'$, s. Gl (2.68)) herum, sodass das Maximum des COMPTON-Signals bei $q = 0$ liegt. Da die Abszisse dimensionslos ist, ist es auch die Integralweite $W_{\text{cp}}(Q)$.

Für hohe Q und somit steigende Energieüberträge beschreibt die *impulse approximation* (IA, Kap. 2.1.2) zunehmend besser die Integralweite, sodass $W_{\text{cp}}(Q)$ für $Q \rightarrow \infty$ gegen $W_{\text{cp}}^{\text{max}}$ tendiert. Die Impulsverteilung $J(q)$ und somit auch die Integralweite $W_{\text{cp}}(Q)$ wurde für freie Atome für jedes besetzte Orbital berechnet und tabelliert.^[64] Über die Bindungsenergien jedes einzelnen Orbitals lässt sich berechnen ab welchem Q -Wert der Energieübertrag δE dieses Elektron anregen kann (das Atom also ionisiert wird) und somit zum CP voll beiträgt, also gemäß der IA. Für die hier untersuchten GCT-Zusammensetzungen sind die resultierenden theoretischen Integralweiten in Abbildung 17 (a) dargestellt. Die blaue Kurve gibt den Energieübertrag δE in Abhängigkeit von Q an. Es ist deutlich, dass δE bei $Q \approx 20 \text{ \AA}^{-1}$ bis auf etwa 1500 eV steigt, sodass nur die Valenzelektronen und die jeweilige erste bzw. zweite Sub-Valenz-Schale durch inelastische Streuung angeregt werden kann. Für Te bedeutet das, dass neben den Valenzelektronen (VE) 5p und 5s auch die Elektronen der 4. und 3. Periode aktivierbar sind. Bei Ge können neben den VE (4s & 4p) auch die Elektronen der 3. und 2. Periode angeregt werden und bei Cu ebenso. Bei Cu und Ge werden also im hohen Q -Limit bis auf die 1s-Elektronen alle anderen Elektronen angeregt. Wie aus Abbildung 17 (a) ersichtlich ist, steigt $W_{\text{cp}}(Q)$ mit Q an und erreicht für alle drei Zusammensetzungen einen ähnlichen Wert von $W_{\text{cp}}^{\text{max}} = 4.5$. Es ist auch erkennbar, dass der Großteil der Integralweite schon für $Q < 10 \text{ \AA}^{-1}$ erreicht ist und die Elektronen der 2. Periode (für Ge & Cu) und der 3. Periode (für Te) für $Q > 12 \text{ \AA}^{-1}$ nur noch vergleichsweise wenig zur Integralweite beitragen. Gleichzeitig ist der größte Anstieg der Integralweite im Bereich $Q < 5 \text{ \AA}^{-1}$ zu erwarten. Das entspricht etwa einem Energieübertrag von $\delta E < 100$ eV

und ist somit in der Messung nur schwer aufzulösen.

Der maximale Wert $W_{\text{cp}}^{\text{max}} = 4.5$ basiert auf dem Modell freier Atome und ist somit nur bedingt anwendbar für kondensierte Materie. Es ist bekannt, dass kondensierte Materie deutlich höhere $W_{\text{cp}}^{\text{max}}$ Werte aufweist. So wird für ein Kohlenstoffatom ein Wert von $W_{\text{cp}}^{\text{max}} = 2.1$ erwartet.^[64] Für Diamant wird aber ein Wert von 3.4 gemessen,^[63] was eine Erhöhung von $W_{\text{cp}}^{\text{max}}$ um 60% darstellt. Ähnliches gilt für Be (140%) wie DUNCANSO und COULSON berichten.^[65] Der Grund für diese Diskrepanzen liegt in den konkreten Bindungssituationen und somit der Bandstruktur, in denen die VE in kondensierter Materie (oder Molekülen) vorliegen.

Wie schon in Kapitel 3.2 gezeigt wurde, können aus den 2D-Pixel Detektor-Daten der ESRF Experimente oder den Analysator-Kristall Scans in SPring-8, Energieprofile erstellt werden (s. Abbildung 16), die dann genutzt werden können, um die CP zu erhalten. Hierbei wird so vorgegangen, dass das elastische Signal an eine Pearson IV Funktion angepasst wird. Anschließend wird von der Intensität das angepasste elastische Signal subtrahiert, um den COMPTON-Beitrag zu erhalten. Über numerische Integration kann dann die Integralweite $W_{\text{cp}}(Q)$ bestimmt werden. $W_{\text{cp}}(Q)$ hängt nur von Q ab und ist einzigartig für das untersuchte Material, da die konkrete Elektronenstruktur abgetastet wird. Extrahierte Werte von $W_{\text{cp}}(Q)$ aus den jeweiligen Ge- und Cu-*far* Messungen sind für die untersuchten Zusammensetzungen in Abbildung 17 (b) als Datenpunkte dargestellt ($3 \text{ \AA}^{-1} < Q < 9 \text{ \AA}^{-1}$). Für GCT-7310 und GCT-112 liegen außerdem einige Punkte aus den Te-*far* Messungen vor, die auch bei noch höheren Q -Werten ($\approx 15 \text{ \AA}^{-1}$) gemessen wurden. Zusätzlich zu den Messwerten von $W_{\text{cp}}(Q)$ sind die theoretischen Integralweiten aus Abbildung 17 (a) als gestrichelte Linie zum Vergleich dargestellt. Die Funktion Gl. (4.14) wurde an die Daten angepasst und ist jeweils als durchgezogene Linie in Abbildung 17 (b) dargestellt. Es ergeben sich sehr ähnliche $W_{\text{cp}}^{\text{max}}$ -Werte von ungefähr 5 für alle drei Zusammensetzungen. Dieser Wert liegt erstaunlich nahe am atomaren Wert von 4.5. Der geringe Unterschied zwischen gemessenen und theoretischen, atomaren $W_{\text{cp}}^{\text{max}}$ -Werten liegt eventuell in der amorphen Struktur der Materialien begründet. Die Werte von $a_{\text{cp}} < 2 \text{ \AA}^{-1}$ für die drei Zusammensetzungen liegen deutlich niedriger als die Ergebnisse von RULAND ($a_{\text{cp}} \approx 3.5 \text{ \AA}^{-1}$) für Diamant, Graphit und verschiedene Polymere.^[63] Dort steigt die Integralweite also wesentlich langsamer mit Q an als hier. Dieser Unterschied kann eventuell darauf zurückzuführen sein, dass im GCT System viele 3d und 4d Elektronen vorliegen, die schon bei niedrigen Q angeregt werden, aber gleichzeitig auch einen großen Anteil an der gesamten Integralweite beitragen. Dies ist bei den Kohlenstoff & Fluor-haltigen Materialien, wie von RULAND untersucht, nicht

4. Datenkorrektur

der Fall. Die hier gefundenen experimentellen Werte für $W_{\text{cp}}^{\text{max}}$ und a_{cp} deuten darauf hin, dass bei (atomaren) amorphen Materialien, die tabellierten CP für freie Atome als gute erste Näherung angesehen werden können, um die Funktion $W_{\text{cp}}(Q)$ zu bestimmen.

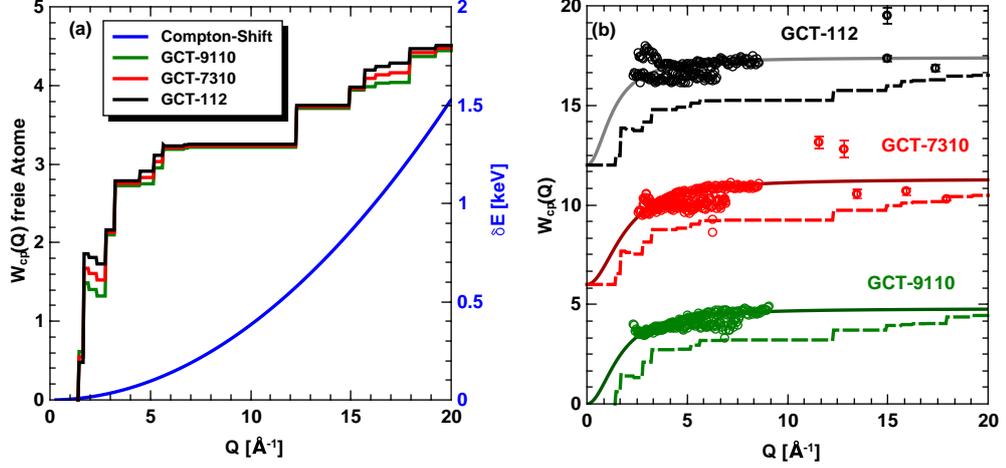


Abbildung 17: (a) Integralweiten $W_{\text{cp}}^{\text{max}}$ berechnet für freie Atome für die jeweilige GCT-Zusammensetzung. Die blaue Kurve bezieht sich auf die rechte Achse und beschreibt den Energieübertrag δE in Abhängigkeit von Q . Bei $Q \approx 20 \text{ \AA}^{-1}$ kann eine Energie von 1.5 keV an die Elektronen übertragen werden. (b) Gemessene Integralweiten $W_{\text{cp}}^{\text{max}}$ (Punkte) für jede Zusammensetzung. Die gestrichelten Linien entsprechen den atomaren Werten aus (a). Die durchgezogenen Linien entsprechen der Funktion in Gl. (4.14) mit den Werten $W_{\text{cp}}^{\text{max}} = 4.8 \pm 0.1$ und $a_{\text{cp}} = 1.6 \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ für GCT-9110, $W_{\text{cp}}^{\text{max}} = 5.3 \pm 0.1$ und $a_{\text{cp}} = 1.9 \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ für GCT-7310 und $W_{\text{cp}}^{\text{max}} = 5.4 \pm 0.1$ und $a_{\text{cp}} = 1.3 \pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ für GCT-112.

Die Integralweite $W_{\text{cp}}(Q)$ kann in die Wellenängendomäne als $\Delta\Lambda(Q)$ überführt werden:

$$\Delta\Lambda = \frac{\lambda_0^2 Q W_{\text{cp}}(Q)}{2\pi c}. \quad (4.15)$$

Für die Berechnung des COMPTON-Shifts $\lambda_c - \lambda_0$ wird Gl. (2.68) verwendet und in der Wellenlängendomäne als $\Delta\lambda_c$ bezeichnet. Es ist bekannt, dass die Verwendung von Gl. (2.68) für gebundene Elektronen nicht vollständig korrekt ist, vor allem bei kleinen Energieüberträgen, also kleinen COMPTON-Shifts. Da allerdings dort das CP stark mit dem elastischen Streusignal verschmilzt, und die COMPTON-Intensität gering ist, wird der dadurch entstehende Fehler als vernachlässigbar angesehen. Wenn die drei Funktionen $M(\lambda)$, $W_{\text{cp}}(Q)$ und $\Delta\lambda_c(Q)$ bekannt sind, ergibt sich für eine CAUCHY-Funktion für $M(\lambda)$ (mit Integralweite W_M) folgender analytischer Ausdruck für $L(Q)$:

$$L(Q) = \left[\left(1 + \frac{\Delta\Lambda}{W_M} \right) \left(1 + \frac{\pi^2 \Delta\lambda_c^2}{(\Delta\Lambda + W_M)^2} \right) \right]^{-1}. \quad (4.16)$$

Für eine rechteckige ROI, wie sie im 2D-Detektor der ESRF-Messungen Anwendung findet, kann eine Stufenfunktion mit Wert 1 um λ_0 angenommen werden, die bei $\lambda_0 + \Delta\lambda_{\text{ROI}}$ auf 0 abfällt. Auch hierfür hat RULAND einen analytischen Ausdruck für $L(Q)$ hergeleitet:

$$L(Q) = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctan \left(\pi \frac{\Delta\lambda_c - \Delta\lambda_{\text{ROI}}}{\Delta\Lambda} \right). \quad (4.17)$$

Für eine CAUCHY-Auflösungsfunktion mit $W_M = 0.4$ keV und eine ROI mit $\Delta\lambda_{\text{ROI}} = 0.1$ keV sind die Verläufe von $L(Q)$ in Abbildung 54 im Anhang dargestellt. Außerdem sind die COMPTON-Intensitäten $C(Q)$ für GCT-7310 dargestellt, ohne Verlustfaktor $L(Q)$ (gestrichelt) und mit $L(Q)$. Der Effekt ist deutlich erkennbar und zeigt, dass bei diesem Ausmaß an Energiediskriminierung eine COMPTON-Korrektur kaum notwendig ist. Die resultierende COMPTON-Intensität ist das Produkt aus theoretischer COMPTON-Intensität $C(Q)$ und dem KLEIN-NISHINA Streuquerschnitt (Gl. (2.74)) sowie dem Verlustfaktor $L(Q)$:

$$C_L(Q) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{KN}} \cdot C(Q) \cdot L(Q). \quad (4.18)$$

Um die inkohärenten Intensitäten auf die experimentelle Skalierung zu bringen, wird angenommen, dass sich bei einem Messpunkt mit geringer Interferenzstruktur (hohes Q) die experimentelle Intensität $I_{e, \text{abs}}^{\text{exp}}$ als Summe aus C_L und $\overline{f^2}$ darstellt. Die experimentelle Intensität muss vorher aber auf alle anderen Fremdbeiträge korrigiert sein, damit der Fehler dieser Annahme möglichst gering bleibt. Das Verhältnis aus experimenteller Intensität und der oben genannten Summe kann dann als Skalierungsfaktor verwendet werden. Die inkohärente experimentelle Intensität I_s^i aus Gl. (4.6) kann somit über Gl. (4.19) berechnet werden:

$$I_s^i(Q) = \frac{I_{e, \text{abs}}^{\text{exp}}(Q_{\text{max}})}{C_L(Q_{\text{max}}) + \overline{f(Q_{\text{max}})^2}} \cdot C_L(Q). \quad (4.19)$$

Über Gl. (4.6) kann dann die kohärente Streu-Intensität der Probe erhalten werden.

4.1.3. Mehrfachstreuung

Bis jetzt wurde nur der Fall betrachtet, dass die auf die Probe einfallenden Photonen ein einziges Mal gestreut werden. Prinzipiell ist es aber natürlich möglich, dass das Photon nach dem ersten Streueignis erneut gestreut wird. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Mehrfachstreuung steigt, wenn die Wechselwirkung zwischen Photon

4. Datenkorrektur

und Probe stärker wird, d.h. wenn die Probe sehr stark absorbiert oder sehr dick ist, also ein hoher $\mu(E)d$ Wert vorliegt. WARREN und MOZZI und dann DWIGGINS und PARK haben für verschiedene Geometrien und μd Werte 2Θ -abhängig das Verhältnis von Zweifachstreuung I_2 zu Einfachstreuung I_1 berechnet und tabelliert.^[66–68] Auf die genaue Berechnung soll hier nicht weiter eingegangen werden. Für $\mu d \approx 2.0$ und $\mu d \approx 0.5$ sind exemplarische zwei Kurven Q -abhängig in Abbildung 55 im Anhang gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, dass für einen höheren μd Wert von 2 der Anteil der Zweifachstreuung deutlich schneller mit Q steigt als für $\mu d = 0.5$. Insgesamt bleibt der Mehrfachstreuanteil aber unter 1% und ist wenn dann nur bei hohen Q relevant.

4.1.4. Normierung

Nach den vorgestellten Korrekturen, muss die kohärente, elastische Streu-Intensität der Probe auf eine absolute Skala gebracht werden. Ähnlich dem Vorgehen im COMPTON-Fall wissen wir, dass im Limit $Q \rightarrow \infty$ die Interferenz-Oszillationen, verursacht durch die Struktur der Probe, verschwinden und somit die Streu-Intensität in den quadratisch gemittelten Formfaktor $\overline{f^2}$ übergeht. Diese Aussage im Q -Raum ist äquivalent damit, dass im Realraum der Wert der Paarkorrelationsfunktion $g(r) = 0$ ist für $r \rightarrow 0$. Unter Verwendung des Limits in Gl. (4.20) und Gl. (2.50) in Gl. (2.62) ergibt sich ein Ausdruck für den Skalierungsfaktor α (Gl. (4.21)):

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\sin(Qr)}{r} = Q, \quad (4.20)$$

$$\alpha = \frac{\int_0^\infty \frac{\overline{f^2}}{f^2} Q^2 dQ - 2\pi^2 \rho_N}{\int_0^\infty \frac{I_s^e}{\overline{f^2}} Q^2 dQ}. \quad (4.21)$$

Die Integralgrenzen in Gl. (4.21) gehen von 0 bis ∞ , was aber natürlich in der Realität nicht durchführbar ist. Das bedeutet je kleiner der gemessene Q -Bereich ist, desto fehlerbehafteter ist die Normierung.

4.1.5. Fourier-Filter

Selbst nach sorgfältiger Korrektur aller bekannten Fremdbeiträge, kann es sein, dass die experimentellen Daten nach Umrechnung in einen (differentiellen) Strukturfaktor gemäß Gl. (2.50) bzw. Gl. (2.51) nicht das korrekte Verhalten aufweisen, also verkippt sind und somit bei hohen Q nicht um 1 oszillieren. Wenn die dafür verantwort-

lichen nicht korrigierten Fremdbeiträge eine im Vergleich zur Struktur-Oszillation nur geringe Q -Abhängigkeit aufweisen, werden diese Beiträge in der diskreten FOURIER-Transformation bei niedrigen r -Werten zu Signalen führen, die nicht auf die Probenstruktur zurückzuführen sind. Da wir aber aus den Elementen in der Probe abschätzen können, wo der kleinste Abstand im $g(r)$ (also erste Koordinationssphäre) liegt, ist es möglich einen *cutoff*-Wert festzulegen, unterhalb dessen keine Atom-Bindungen stattfinden können. Das bedeutet also, wir können im $g(r)$ alle Werte unterhalb des *cutoffs* auf 0 setzen. Anschließend kann das korrigierte $g(r)$ wieder in den Q -Raum zurück transformiert werden. Wir filtern somit alle ungewollten Signale im r -Raum heraus, die sich im Q -Raum als (langwellige) Oszillationen manifestiert hatten und die weitere Auswertung erschweren. Hierbei ist zu beachten, dass eine diskrete FOURIER-Transformation über einen begrenzten Q -Bereich immer einen gewissen Fehler in die FOURIER-Transformierte einbringt (Abschneidefehler). Um diesen Fehler möglichst gering zu halten, muss die Abtastrate im Realraum (Δr) entsprechend eingestellt werden. Bei der FOURIER-Transformation in den Realraum wird das Integral in Gl. (2.62) berechnet, wobei die obere Integralgrenze Q_{\max} ist. Oberhalb von Q_{\max} ist der Strukturfaktor nicht mehr definiert. Das bedeutet für den Sinus-Term in Gl. (2.62), dass $\sin(Q_{\max}r) = 0$ gelten muss, um den Abschneidefehler zu minimieren. Das Argument im Sinus muss also ein Vielfaches von π sein, sodass Gl. (4.22) gelten muss:^[69]

$$\Delta r = \frac{\pi}{Q_{\max}}. \quad (4.22)$$

Soll aus dem Realraum wieder zurück in den Q -Raum bei gleichen Q -Stützpunkten wie im Original transformiert werden, muss auch ein entsprechendes maximales r definiert werden, was als R_{\max} in Gl. (4.23) beschrieben ist:

$$R_{\max} = \frac{\pi}{\Delta Q}. \quad (4.23)$$

Die Auflösung im Realraum (Δr) hängt also davon ab, wie weit das Spektrum im Q -Raum gemessen wurde. So ist für $Q_{\max} = 20 \text{ \AA}^{-1}$ ein $\Delta r = 0.157 \text{ \AA}$ anzuwenden, während sich für $Q_{\max} = 6 \text{ \AA}^{-1}$ ein $\Delta r = 0.523 \text{ \AA}$ ergibt. Während der erste Fall eine ausreichende Auflösung im $g(r)$ zulässt, um die erste Koordinationssphäre klar zu erkennen, so ist im zweiten Fall die Auflösung so niedrig, dass eventuell ein ganzes Signal im $g(r)$ übersprungen, also nicht abgetastet wird. Hier muss auf die jeweilige Datenlage geachtet werden. Häufig ist es trotz eines kleinen zugänglichen Q -Bereichs möglich, ein $\Delta r = 0.2 \text{ \AA}$ anzusetzen ohne zu große Fehler einzubauen.

4. Datenkorrektur

Für die *Te far* Messung von GCT-7310 ist der Effekt des FOURIER-Filters in Abbildung 18 beispielhaft dargestellt. Im $g(r)$ (schwarze Linie in (b)) sind bei niedrigen

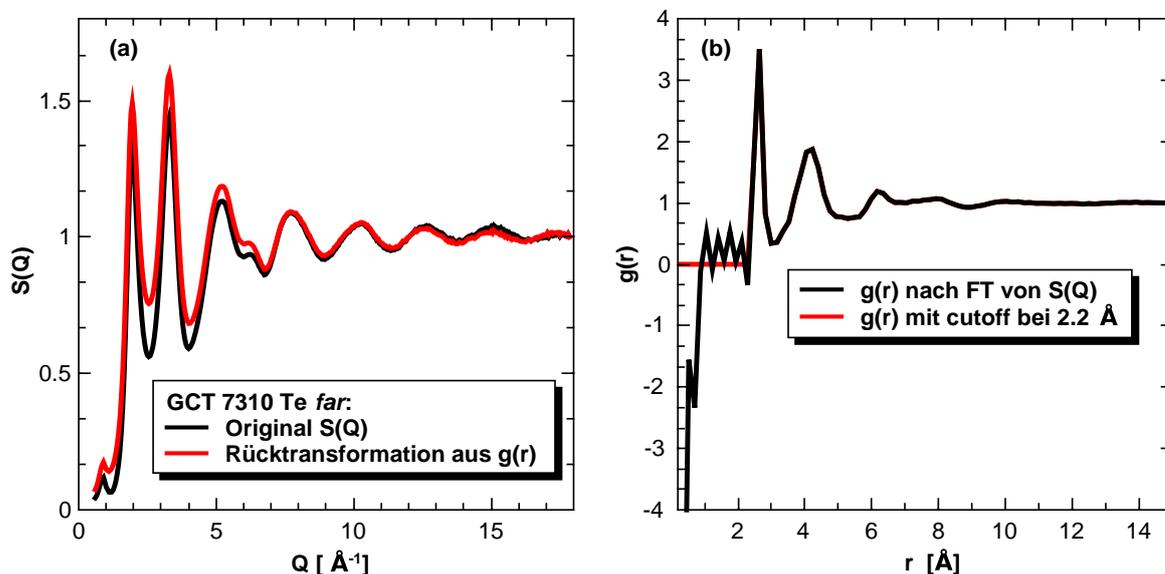


Abbildung 18: FOURIER-Filter angewendet auf ein $S(Q)$. Das originale $S(Q)$ (a) schwarz) wird nach Gl. (2.62) transformiert in ein $g(r)$ (b) schwarz). Hier wird bei $r \approx 2.2 \text{\AA}$ der *cutoff* angesetzt, sodass ein korrigiertes $g(r)$ (b) rot) entsteht. Dessen Rücktransformation gemäß Gl. (2.61) führt zum korrigierten $S(Q)$ (a) rot).

r -Werten deutliche Signale, insbesondere negative Signale, zu sehen. Das Setzen der $g(r)$ -Werte auf 0 unterhalb des *cutoffs* von 2.2\AA korrigiert fehlerhafte Anteile im $S(Q)$ im Realraum. Die Rücktransformation in Abbildung 18 (a) (rote Linie) zeigt eine deutliche Anhebung der Daten im niedrigen Q -Bereich und verbessertes Oszillieren um 1 bei hohen Q . Den positiven Effekt dieses Verfahrens zeigt auch deutlich die Güte der Anpassung in einer RMC-Simulation. Während der Strukturfaktor ohne FOURIER-Filter auf $R_w \approx 10\%$ kommt, verbessert sich die Anpassungsqualität auf $R_w \approx 5\%$ bei Anwendung des Filters.

Diese Art der Korrektur reduziert ein häufig auftretendes Phänomen in der RMC, nämlich die sogenannten *cutoff*-Signale. In der RMC wird für jedes Atom ein Mindestabstand festgelegt (*cutoff* genannt). Würde ein Datensatz in der RMC angepasst werden, der in der FOURIERtransformation starke Signale bei sehr niedrigen r -Werten aufweist, so versucht die RMC diese Signale wiederzugeben, da die Daten dieses Signal implizieren. Da jedoch der *cutoff*-Wert nicht verletzt werden darf, bleibt der RMC als bestmögliche Anpassung, nur die Atome möglichst nah aneinander zu schieben, sodass starke Anhäufungen an der *cutoff*-Distanz erzeugt werden.

4.1.6. A2D2

Wie die Diskussion der verschiedenen Korrektur-Schritte in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt hat, ist die Auswertung von Streudaten an amorphen Materialien sehr aufwendig und muss immer auf die experimentellen Bedingungen angepasst sein. Da die elastische Streuung an amorphen Materialien im Vergleich zu kristallinen Proben sehr schwach ist, sollte jeder störende Intensitätsbeitrag korrigiert werden. Manchmal sind nicht alle Beiträge ausreichend genau bekannt und ob die Auswertung zu einem sinnvollen Ergebnis führt, kann immer erst am Ende im $S(Q)/\Delta_\zeta S(Q)$ beurteilt werden, sodass eine Auswertung unter Umständen mit verschiedenen Parametern durchgeführt werden muss.

Um die verschiedenen Korrekturschritte schneller und einfach durchzuführen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Software in Python geschrieben, die A2D2 (***A**nalysis of **A**nomalous **D**iffraction **D**ata*) getauft wurde. A2D2 umfasst ein graphisches Nutzer-Interface, in dem die notwendigen Informationen zur Auswertung eingetragen werden können und beinhaltet alle hier diskutierten Korrekturschritte (die Probe darf nur aus maximal 4 Elementen bestehen). Neben der für diese Arbeit relevanten Transmissionsgeometrie können auch Daten ausgewertet werden, die in Reflektionsgeometrie gemessen wurden. Die Korrektur von resonanter-RAMAN Streuung kann ebenfalls durchgeführt werden. Die Ergebnisse werden dann graphisch dargestellt und die Anwendung eines FOURIER-Filters ist optional möglich. Der Effekt des Filters im r -Raum auf den Q -Raum kann dabei praktisch beobachtet werden.

Neben der Auswertung von Streudaten können auch die Gewichtungsfaktoren $w_{\text{ab}}(Q)$ bzw. $\Delta_\zeta w_{\text{ab}}(Q)$ für eine beliebige Probenzusammensetzung (für Elemente bis Uran, Ordnungszahl 92) bei Energien 5-100 keV Q -abhängig berechnet werden.

Da für die Auswertung amorpher Streudaten und insbesondere für die Differenzbildung von AXS-Experimenten keine derartige Software verfügbar zu sein scheint, ist es geplant dieses Programm im Rahmen einer Publikation zu veröffentlichen.

4.2. Absorptionsfeinstruktur

Bevor die XAFS-Spektren weiter reduziert werden können, müssen sie auf eventuelle Effekte korrigiert werden. Während normale Transmissionspektren keiner Korrektur bedürfen, müssen Messungen im Fluoreszenzmodus auf Selbstabsorption und Detektor-Totzeit korrigiert werden. Während letzteres direkt an der Beamline durchgeführt wird, kann die Selbstabsorption bei den meisten Proben hier vernachlässigt werden, da die

4. Datenkorrektur

fluoreszierenden Atome in den Proben in ausreichend geringer Konzentration vorliegen.

Die gemessenen XAFS-Spektren müssen auf ein $\chi(E)$ reduziert werden, was in (2.85) definiert ist. Hierfür müssen die Spektren zunächst auf den Kanten-Sprung $\Delta\mu(E)$ (oder auch Kanten-Hub genannt) normiert werden. Hierfür wird sowohl durch die Datenpunkte vor der Kante (*Pre Edge*) als auch nach der Kante (*Post Edge*) ein Polynom gelegt. Wichtig hierbei ist, dass die Polynome nur an eventuelle Hintergründe angepasst werden sollen und nicht an die XAFS-Oszillationen selber. In Abbildung 19 a) ist ein XAFS-Spektrum mit *Pre Edge*- und *Post Edge*-Polynom dargestellt. Anschließend wird über ein weiteres Polynom der Hintergrund, bzw. die XAFS eines freien Atoms $\mu_0(E)$ simuliert. Auch hier gilt, dass das $\mu_0(E)$ nicht die XAFS-Oszillationen der Probe nachempfinden soll, sondern nur niederfrequente Schwingungen anpassen soll. In Abbildung 19 b) ist der Nahkantenbereich der normierten XAFS zusammen mit dem Hintergrund $\mu_0(E)$ dargestellt.

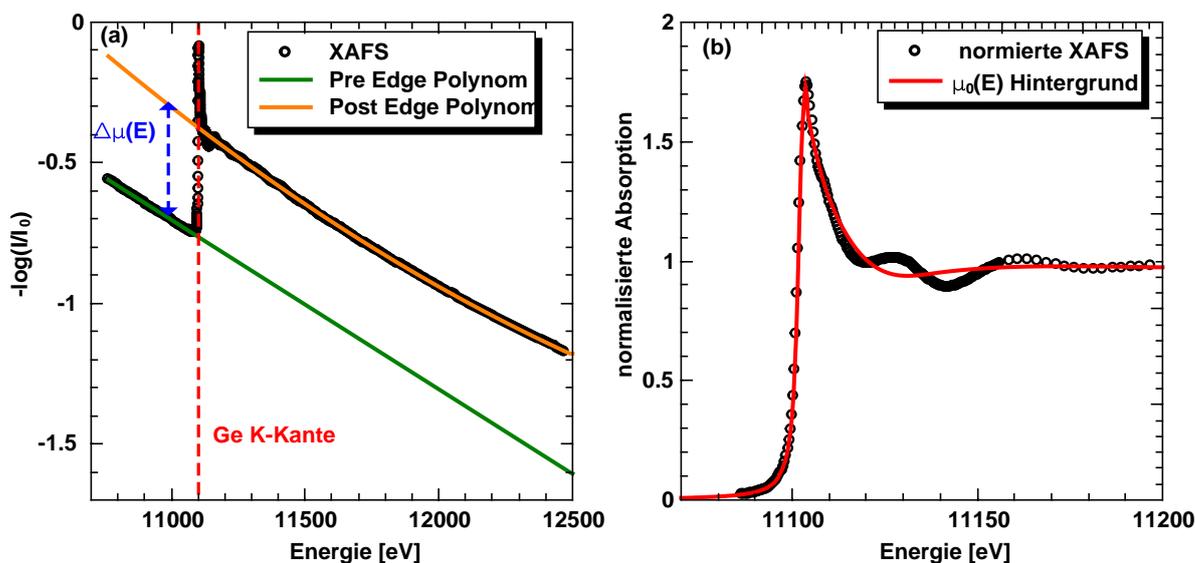


Abbildung 19: (a) Rohes XAFS Daten mit *Pre- und Post Edge* Polynom (grün und orange) sowie Kanten-Sprung $\Delta\mu(E)$ (blau). Die Position der Kante ist ebenfalls in rot gegeben. (b) Auf den Kanten-Sprung normierte XAFS mit Hintergrundfunktion $\mu_0(E)$ in rot.

Es ist deutlich erkennbar, dass der Hintergrund keine oder kaum Oszillationen aufweist aber das Maximum an der Kante (sogenannte *white line*) nachbildet. Für alle Korrektur-Schritte wird das Programm Athena aus dem Demeter Software-Paket verwendet.^[52] In diesem Programm gibt es einen wichtigen Parameter (Rbkg), um den Verlauf von $\mu_0(E)$ zu beeinflussen. Je niedriger der Wert gewählt wird, desto geringer sind die Frequenzen, die vom Hintergrund angepasst werden. Entsprechend kann ein hoher Rbkg-Wert even-

tuell so hohe Frequenzen anpassen, dass die eigentlichen XAFS-Oszillationen angepasst werden. Der Rbkg-Wert ist in der Dimension ein Radius, gibt also in etwa an bis wohin im Realraum (s. Abbildung 20 b)) Hintergrundsignale angepasst und somit unterdrückt werden sollen. In der Regel wird ein Wert verwendet, der etwa der Hälfte der kürzesten Bindung im System entspricht. Wenn also im Ge-K EXAFS die kürzeste erwartbare Bindung die Ge-Ge Bindung bei $R \approx 2.5 \text{ \AA}$ ist, so sollte der Rbkg-Wert auf etwa 1.25 gestellt werden. So wird verhindert, dass die Subtraktion des Hintergrunds nicht auch reale Oszillationen eliminiert.

Die Differenz aus normierter XAFS und dem Hintergrund $\mu_0(E)$ ergibt dann das $\chi(E)$, bzw. umgerechnet auf die Wellenzahl des Elektrons k $\chi(k)$ in Gl. (2.86). Für Wellenzahlen ab etwa 3 \AA^{-1} ($E - E_0 > 30 \text{ eV}$) wird die Oszillation $\chi(k)$ EXAFS genannt und ist, gewichtet mit k , in Abbildung 20 (a) beispielhaft dargestellt. Für Wellenzahlen unter 3 \AA^{-1} handelt es sich um die Nahkantenabsorption XANES, die in der Regel als normierte Absorption $\mu(E)$ dargestellt wird.

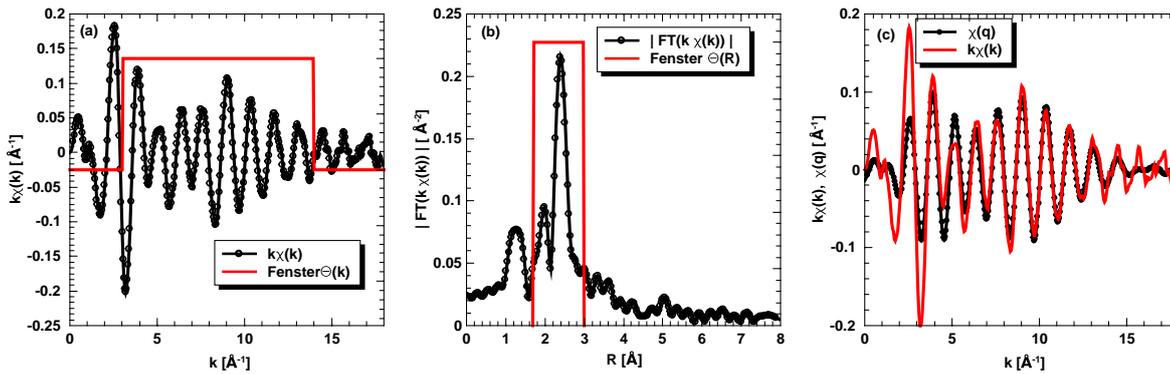


Abbildung 20: (a) EXAFS $k\chi(k)$ mit Fenster $\Theta(k)$ (rot), das FOURIERtransformiert wird in den Realraum und in (b) als Betrag $|\text{FT}(k\chi(k)\Theta(k))|$ dargestellt ist. Aus diesem kann erneut ein Ausschnitt $\Theta(R)$ zurück transformiert werden, um die EXAFS dieses einzelnen Signals herauszufiltern. Vergleichbar mit $k\chi(k)$ ist dann der Realteil der Zurücktransformierten $\chi(q) = \text{FT}^{-1} [\text{FT}[k\chi(k)\Theta(k)]\Theta(R)]$ (c).

Der Betrag der FOURIERtransformation von $k\chi(k)$ ist in Abbildung 20 (b) dargestellt. Ein Fenster um das Hauptsignal kann dann wieder in den k -Raum zurück transformiert werden, um ein $\chi(q)$ zu erhalten. Zur direkten Anpassung mit Model-Funktionen (2.96) (in FEFF im Demeter Software-Paket) wird in der Regel der Realraum als Anpassungsraum verwendet. Sollen die EXAFS-Daten hingegen in einer RMC-Simulation angepasst werden, sollten die Daten als $\chi(q)$ in die Simulation eingepflegt werden. Prinzipiell ist es auch möglich die ungefilterten Daten $\chi(k)$ in der RMC anzupassen, allerdings sind dann die Anpassungen wesentlich schlechter und auch mit mehr Fehlern behaftet, da z.B. auch noch bestehender Hintergrund mit angepasst wird.

4. Datenkorrektur

Die extrahierten Daten können nun mit einem Programm wie FEFF, das die nötigen Parameter berechnen kann (Rückstreustärke $t(k)$, Phase $\phi(k)$ sowie mittlere freie Weglänge $\lambda_{\text{mfp}}(k)$), angepasst werden. Bei einem Dreikomponentensystem gibt es 6 partielle Korrelationen. Soll für jede Korrelation ein Satz an 4 (3 für homopolare Korrelationen) Parametern (R_{ij} , σ_{ij}^2 , N_{ij} und N_{ji}) für die erste Koordinationssphäre angepasst werden, ergibt sich eine Anzahl von 21 Fit-Parametern. Hinzu kommt für jedes EXAFS Spektrum noch eine Energieverschiebung ΔE , die die Phase der berechneten EXAFS mit den Daten möglichst in Übereinstimmung bringt. Es ergibt sich also eine Gesamtzahl von 24 Fit-Parametern bei einer typischen Zahl von unabhängigen Punkten von 25-30 für drei EXAFS-Spektren. Um einen stabilen Fit zu erhalten, muss die Anzahl der Parameter also unbedingt reduziert werden. Im ersten Schritt werden die gemischten Koordinationszahlen N_{ij} und N_{ji} voneinander abhängig gemacht und so 3 Parameter eliminiert. Hierfür kann der Zusammenhang zwischen den Koordinationszahlen und den Molenbrüchen x des jeweiligen Elements in (4.24) verwendet werden:

$$N_{ij}x_i = N_{ji}x_j. \quad (4.24)$$

Insbesondere die Koordinationszahl N_{ij} und der dazugehörige DW-Faktor σ_{ij}^2 sind stark voneinander abhängig (stark korreliert), sodass hier die Fit-Stabilität eingeschränkt ist. Die Abhängigkeit von N_{ij} und σ_{ij}^2 steigt noch weiter, wenn diese Information nur in einem Datensatz vorhanden ist, es sich also um eine homopolare Korrelation handelt. Es wäre also sehr von Vorteil, wenn für jede homopolare Bindung, in dem Fall Ge-Ge, Cu-Cu und Te-Te, der DW-Faktor σ_{ii}^2 festgesetzt würde. Es stellt sich aber entsprechend die Frage, auf welchen Wert dieser Parameter festgesetzt werden soll. Hierfür wird auf die Arbeit von Srabionyan et al.^[70] zurückgegriffen. Für verschiedene k -Gewichtungen $k^n\chi(k)$ und für verschieden große k -Fenster $\Theta(k)$ (zusammengefasst als $p = \{n, \Theta\}$) wird σ_{ii}^2 variiert (in dieser Arbeit in 0.0005 \AA^2 Schritten) und N_{ii} angepasst. Die so erhaltenen Funktionen $N_{ii}(\sigma_{ii}^2)_{n, \Theta(k)}$ weisen häufig einen Bereich auf, in dem sie sich kreuzen, also verschiedene Gewichtungen und k -Fenster ein ähnliches N_{ii} aufweisen. Der Wert von σ_{ii}^2 , bei dem der Unterschied aller Funktionen $N_{ii}(\sigma_{ii}^2)_{n, \Theta(k)}$ minimal wird, ist dann das Optimum. Auf diesen Wert wird σ_{ii}^2 dann bei allen weiteren Haupt-Fits festgesetzt. Mathematisch suchen wir also das Minimum der Varianz $\nu^2(\sigma^2) = \sum_p (\bar{N}(\sigma^2) - N_p(\sigma^2))^2$. Beispielhaft sei hier für die Zusammensetzung $x = 25$ und die Korrelation Ge-Ge der Verlauf der Varianz bei $n = 2$ und 3 in Abbildung 21 gezeigt. Die Berechnung des Mittelwertes und der Varianz erfolgt also auf Basis von verschiedenen Fenstern Θ (hier 4 verschiedene).

Es ist deutlich erkennbar, dass ein, wenn auch recht flaches, Minimum existiert, das um $\sigma_{\text{GeGe}}^2 = 0.0030 \pm 0.0005 \text{ \AA}^2$ zentriert ist. Mit diesem Verfahren können somit 3

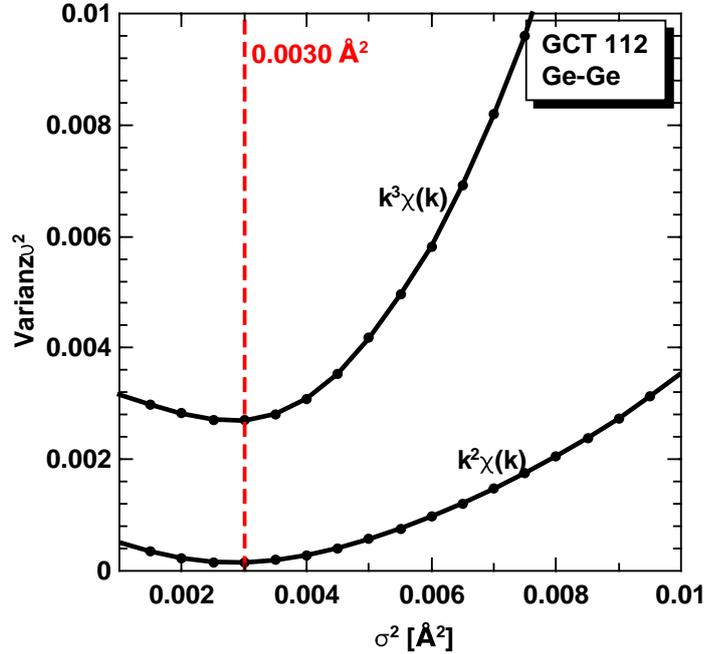


Abbildung 21: Verlauf der Varianz ν^2 für $n = 2$ und 3 für die Ge-Ge Korrelation in GCT 112. Das Minimum liegt bei beiden Gewichtungen bei $\sigma_{\text{GeGe}}^2 = 0.0030 \pm 0.0005 \text{ \AA}^2$. Es wurden 4 verschiedene k -Fenster verwendet.

weitere Fit-Parameter aus der Anpassung herausgenommen werden, sodass final nur 15 Variablen angepasst werden müssen. Die Fit-Stabilität erhöht sich dadurch stark, sodass die daraus erhaltenen Ergebnisse deutlich belastbarer sind.

Der letzte Punkt in der Auswertung der EXAFS-Daten besteht darin, den Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 für jeden Absorber-Typ zu bestimmen. Hierfür wurde für jeden Absorber-Typ eine Standard-Probe gemessen, also ein Material, dessen Kristallstruktur bekannt ist. Die Koordinationszahlen sind demnach ebenso bekannt und S_0^2 kann angepasst werden. Zusätzlich kann die oben beschriebene Methode benutzt werden, um das dazugehörige σ^2 festzusetzen. Bei der Benutzung von Standard-Proben zur Ermittlung von S_0^2 wird davon ausgegangen, dass die lokale Umgebung des Absorberatoms den Wert von S_0^2 nicht zu stark beeinflusst. Trotzdem sollte nach Möglichkeit eine Standard-Probe verwendet werden, in dem die chemische Umgebung der vermuteten Umgebung in der zu untersuchenden Probe ähnlich ist. In dieser Arbeit wurden GeS als Standard-Probe für Ge, elementares Cu als Standard für Cu und TeO_2 als Standard für Te verwendet. Während für Ge und Cu die chemische Ähnlichkeit im Vergleich zu den GCT Zusam-

4. Datenkorrektur

mensetzungen grob entspricht, ist dies bei Te nicht der Fall. In TeO_2 besitzt Te eine Oxidationszahl von +4, während in GCT Te tendenziell als Anion angesehen werden muss. Es besteht also eine große Diskrepanz in der Valenzelektronenstruktur, sodass ein nicht zu vernachlässigender Einfluss auf S_0^2 vermutet werden kann. Aus den Standard-Proben ergeben sich nun folgende Werte:

- Ge: $S_0^2 = 0.69 \pm 0.03$,
- Cu: $S_0^2 = 0.87 \pm 0.02$,
- Te: $S_0^2 = 1.05 \pm 0.10$.

Mit diesem S_0^2 -Wert für Te können allerdings nur unzureichend gute Anpassungen der GCT-EXAFS erreicht werden. Insbesondere Korrelationen mit Te (Te-Ge, Te-Cu) führen dann zu einer wesentlich schlechteren Anpassung im jeweiligen Ge-EXAFS (Ge-Te über (4.24)) oder Cu-EXAFS (Cu-Te). Um einen besseren Wert für $S_0^2(\text{Te})$ zu finden, wird dieser mit angepasst. Um die Korrelation zwischen $N_{\text{Te-Ge}}$, $N_{\text{Te-Cu}}$ und $N_{\text{Te-Te}}$ mit $S_0^2(\text{Te})$ zu verringern, werden sowohl $N_{\text{Te-Ge}}$ als auch $N_{\text{Te-Cu}}$ jeweils von $N_{\text{Ge-Te}}$ und $N_{\text{Cu-Te}}$ (also über (4.24)) abhängig gemacht. Alleine $N_{\text{Te-Te}}$ wird relativ stark mit $S_0^2(\text{Te})$ korreliert sein. Wenn allerdings $N_{\text{Te-Te}}$ relativ klein ist und somit nur einen sehr viel geringeren Einfluss auf die Fit-Qualität hat als $N_{\text{Te-Ge}}$ und $N_{\text{Te-Cu}}$, ist es möglich $S_0^2(\text{Te})$ anzupassen. Wenn hinzukommt, dass bei allen drei GCT-Zusammensetzungen ein ähnlicher Wert für $S_0^2(\text{Te})$ resultiert, ist dies ein Anzeichen dafür, dass dieser Wert zu bevorzugen ist. In der Tat ergeben sich für alle GCT-Zusammensetzungen Werte für $S_0^2(\text{Te})$ im Bereich 0.75-0.85, sodass als finaler Wert $S_0^2(\text{Te}) = 0.80 \pm 0.05$ verwendet wird.

5. Ergebnisse

5.1. EXAFS und XANES

5.1.1. XANES

Es wurden XAFS-Spektren an der Ge-K, Cu-K und der Te-K Kante jeder Zusammensetzung (GCT $x = 5, 15, 25$) gemessen. Es sollen hier zunächst die Nahkantenbereiche gezeigt und kurz qualitativ diskutiert werden, bevor die EXAFS-Anpassungen mit FEFF diskutiert werden.

Abbildung 22 zeigt die gemäß dem beschriebenen Vorgehen in Kapitel 4.2 normalisierten XAFS-Spektren für die Ge (a), Cu (b) und Te (c) K-Kante jeweils für $x = 5, 15$ und 25 . Auf den ersten Blick scheinen alle drei Spektren im Falle der Ge Kante (a) über den gesamten Nahkantenbereich sehr ähnlich auszusehen. Bei genauerem Hinsehen ist allerdings erkennbar, dass die mit α markierten Schultern unterschiedlich stark betont sind. Im Vergleich zu $x = 25$ sind die Schultern bei $x = 5$ und 15 weniger stark ausgeprägt. Der Rest des XANES-Bereichs ist bei allen drei Zusammensetzungen sehr ähnlich. Die Ge-Umgebung scheint sich also nur relativ gering zwischen den drei untersuchten Zusammensetzungen zu unterscheiden. Bei der Cu-K Kante in Abbildung 22 (b) zeigt

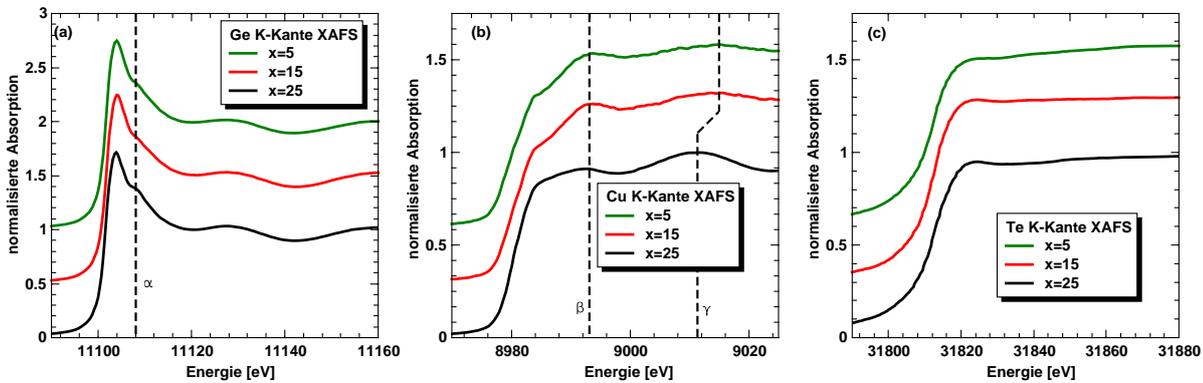


Abbildung 22: Normierte XAFS-Spektren von $\text{Ge}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Te}_{50}$ für $x = 5, 15$ und 25 an der Ge (a), Cu (b) und Te (c) K-Kante.

sich ein klarer Unterschied der XANES zwischen $x = 5-15$ und $x = 25$. Während die Position des β -Signals bei allen drei Zusammensetzungen gleich bleibt, ist die Ausprägung stärker bei $x = 5$ und $x = 15$. Außerdem gibt es eine Verschiebung und Verstärkung des γ -Signals bei $x = 25$ im Vergleich zu den niedrigen Cu-Konzentrationen. Insgesamt sind die Cu-XANES bei $x = 5$ und 15 sehr ähnlich und verändern sich dann bei höheren Cu-Konzentrationen. Allgemein kann also gesagt werden, dass sich die Cu Umgebung bis

5. Ergebnisse

zu einer Konzentration von $x = 15$ wenig ändert und dann bei hoher Cu-Konzentration $x = 25$ deutlich ändert.

Was die Te-K XANES in Abbildung 22 (c) angeht, kann gesagt werden, dass hier generell nur wenig herausstechende Signale existieren und über alle Zusammensetzungen hinweg die XANES sehr ähnlich aussieht. Es lässt sich somit sagen, dass sich die Ge- und Te-Umgebungen über den untersuchten Konzentrationsbereich nicht essenziell ändern.

5.1.2. EXAFS

Anders sieht es bei der Cu-Umgebung aus. Wie schon erwähnt, zeigt sich hier eine klare Trennlinie zwischen der Cu-Umgebung bei niedrigen Konzentrationen ($x \leq 15$, Bereich A) und bei hohen Konzentrationen ($x > 15$, Bereich B). Um diesen Bruch zwischen Bereich A und B um die Cu-Atome herum genauer zu untersuchen, sind in Abbildung 23 die EXAFS Spektren von Cu in der k -Domäne und in der Realraum-Domäne für alle drei Zusammensetzungen dargestellt. In der Realraumdarstellung (b)

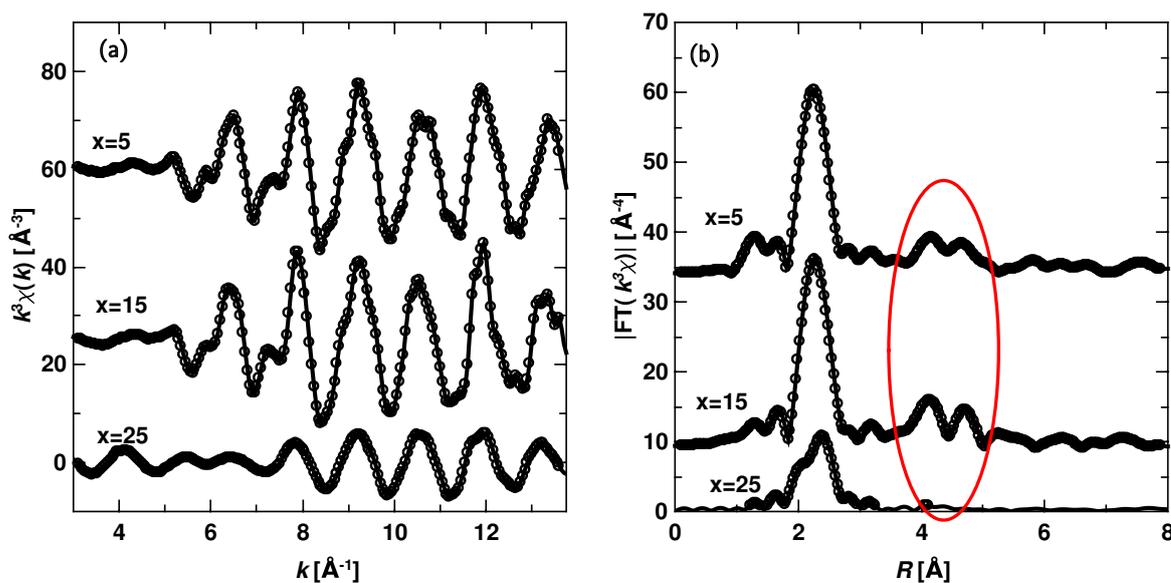


Abbildung 23: (a) Cu EXAFS $k^3\chi(k)$ und (b) Realraumdarstellung $|\text{FT}(k^3\chi(k))|$ für alle drei GCT Zusammensetzungen $x = 5, 15$ und 25 . Rot markiert ist der Bereich bei $4-5 \text{\AA}$. Deutliche Signale sind bei $x = 5$ und 15 zu erkennen, nicht aber bei $x = 25$. Um dem Verlauf der Datenpunkte besser folgen zu können, sind diese mit einer durchgezogenen Linie verbunden.

ist deutlich erkennbar, dass bei den Zusammensetzungen $x = 5$ und 15 die Signale der ersten Koordinationssphäre bei den niedrigen Konzentrationen sehr viel stärker und schärfer ausgeprägt sind also bei $x = 25$. Dort ist das Signal von vergleichsweise niedriger Intensität und stark verbreitert. Es lässt sich auch klar erkennen, dass bei den niedrigen

Konzentrationen Signale im Bereich 4-5 Å vorliegen (in Abbildung 23 (b) rot markiert), die bei $x = 25$ nicht existieren. Die Existenz dieser Signale deutet auf eine deutlich ausgeprägte Ordnung um die Cu-Atome herum hin. Diese Ordnung existiert dann bei $x = 25$ nicht mehr. Welcher Art diese Ordnung ist kann durch die Anpassung an die EXAFS erhalten werden. Hierbei werden pro Zusammensetzung natürlich auch gleichzeitig die Ge- und Te-EXAFS Spektren angepasst, sodass ein Satz an lokalen Strukturparametern (R_{ij} , N_{ij} und σ_{ij}^2) erhalten wird.

Bei EXAFS-Anpassungen ist das zu Grunde liegende Modell von enormer Bedeutung, wie schon in Kapitel 2.3 im Rahmen der RMC-Simulation deutlich wurde. Während dort jedoch auf Grund der nötigen Flexibilität der Atomabstände ein 'schlechtes' 2-Atom Modell genutzt werden muss, ist es bei den direkten Anpassungen über z.B. die ARTEMIS-Software mit FEFF möglich und besser, wenn ein größeres Atom-Modell für die einzelnen Streupfade verwendet wird. Daher wird, wann immer möglich, ein Kristallsystem als Modell verwendet, in dem der Abstand der jeweiligen Streupfade schon in etwa dem erwarteten Abstand entspricht. Für das GCT-System kann also aus elementarem Germanium ein Ge-Ge Streupfad als Modell extrahiert werden, dessen Abstand bei 2.45 Å liegt. Dieser Abstand liegt schon sehr nahe an den Ge-Ge Abständen von 2.48 Å, die von Jóvári für binäres GeTe und GCT-123 gefunden wurden.^[9,71] Genauso kann verfahren werden für Te-Te, Cu-Cu und für Ge-Te sowie Cu-Te. In Tabelle 3 sind die Anfangs-Abstände sowie die dazugehörigen Modelle zusammengefasst. Während das

Tabelle 3: Verwendete Streupfade mit Modell und dem Anfangswert des Abstandes R_0 . Angepasst wird dann ein ΔR , sodass $R = R_0 + \Delta R$.

Streupfad	Ge-Ge	Ge-Te / Te-Ge	Cu-Cu	Cu-Te / Te-Cu	Te-Te
Modell	Ge	GCT-123	Cu	GCT-123	Te
R_0 [Å]	2.45	2.63	2.56	2.57	2.83

Vorhandensein aller Korrelationen in Tabelle 3 in der ersten Koordinationssphäre durch die Literatur gut belegt ist, ist die Existenz der direkten Nachbarschaft von Ge und Cu bzw. die Bildung von kovalenten Bindungen zwischen Ge und Cu nicht eindeutig belegt. Als Referenzen können hier nur Publikationen zu GeCuTe-Systemen herangezogen werden. Hier gibt es eine Diskrepanz zwischen Arbeiten mit experimentellem Hintergrund und theoretischen Arbeiten (*ab initio* Molekulardynamik AIMD). Während der Großteil der experimentellen Arbeiten keine Indizien für die Existenz von direkten Ge-Cu Bindungen in der ersten Koordinationssphäre findet,^[9,72,73] weisen die AIMD Studien und die experimentelle GCT-123 Studie von Stellhorn et al. nicht zu vernachlässigende Ge-Cu Koordinationszahlen auf.^[10-13,17] Im wesentlichen wird in dieser Arbeit zunächst

5. Ergebnisse

auch angenommen, dass keine direkten Ge-Cu Bindungen bestehen. Diese Annahme beruht vor allem auf ähnlichen Beobachtungen wie denen in den RMC-Arbeiten von Jóvári und Ratkai.^[9,72] Genau wie dort, ist es nicht notwendig Ge-Cu Bindungen zuzulassen, um ein gutes Fit-Ergebnis zu erreichen. Das Einbinden von Ge-Cu Bindungen in die direkten EXAFS-Anpassungen führt zu keiner Verbesserung, bzw. eher zu schlechteren Ergebnissen. Bei den RMC-Simulationen zeigt sich keinerlei Veränderung gegenüber Simulationen mit oder ohne Ge-Cu Bindung. Diese Tatsache wird aber bei der Diskussion der RMC-Simulationen noch weiter diskutiert. Auch XANES-Simulationen von RMC-Konfigurationen werden zur Beurteilung der Existenz von Ge-Cu Bindungen herangezogen. Soweit sei erst einmal festgehalten, dass für die direkten EXAFS-Anpassungen die Ge-Cu Bindungen eher nachteilig sind, oder so geringfügig vorliegen, dass sie das Fit-Ergebnis nicht beeinflussen.

Auf Basis der in Tabelle 3 vorgestellten Streupfade werden die EXAFS Spektren der drei GCT Zusammensetzungen im R -Raum angepasst. Es werden dabei alle drei Spektren (Ge-, Cu- und Te-Kante) simultan in den Fit-Prozess eingebunden. Außerdem werden drei k -Gewichtungen ($n = 1, 2, 3$) in der Anpassung verwendet. Die Ergebnisse der Koordinationszahlen, der DW-Faktoren sowie der Abstände R_{ij} sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die gemischten Koordinationszahlen (z.B. $N_{\text{Ge-Te}}$ und $N_{\text{Te-Ge}}$) können über die molaren Verhältnisse mit Gl. (4.24) der Elemente in Verbindung gesetzt werden. Die σ^2 -Werte der homopolaren Bindungen (Ge-Ge, Cu-Cu, Te-Te) werden fixiert. Der fixierte Wert wird mit Hilfe der Methodik, die in Kapitel 4.2 vorgestellt wurde, ermittelt und ist in Tabelle 4 ebenfalls fett markiert.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Koordinationszahlen, DW-Faktoren und der Abstände der EXAFS Anpassungen. Fette Koordinationszahlen sind durch Gl. (4.24) mit der entsprechenden angepassten Koordinationszahl korreliert. Fette DW-Faktoren werden durch die Methodik in Kapitel 4.2 festgesetzt.

	CN			$\sigma^2 [10^{-3} \text{ \AA}^2]$			$R [\text{ \AA}]$		
	9110	7310	112	9110	7310	112	9110	7310	112
Ge-Ge	1.1(1)	0.9(3)	1.0(3)	3.0	4.5	3.0	2.48(1)	2.47(2)	2.47(2)
Ge-Te	2.3(2)	2.9(2)	2.6(3)	3.6(4)	3.4(5)	3.2(8)	2.60(1)	2.60(1)	2.61(1)
Cu-Cu	4.1(3)	4.3(2)	2.6(3)	3.5	3.0	12.5	2.52(1)	2.53(1)	2.60(1)
Cu-Te	1.5(3)	1.7(2)	2.6(2)	3.1(10)	4.9(12)	4.5(2)	2.58(1)	2.58(1)	2.60(1)
Te-Te	0.4(2)	0.4(2)	0.4(2)	9.0	7.0	4.0	2.77(3)	2.83(3)	2.84(2)
Te-Ge	1.7(1)	2.0(2)	1.3(2)						
Te-Cu	0.1(1)	0.4(1)	1.7(1)						
N_{Ge}	3.4(3)	3.8(5)	3.6(6)						
N_{Cu}	5.6(6)	6.0(4)	5.2(5)						
N_{Te}	2.2(4)	2.8(5)	3.4(5)						
$\langle N \rangle$	2.8(4)	3.6(5)	4.0(5)						

Die angepassten ΔE -Werte sowie die verwendeten k - und R -Fenster sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Diskussion dieser Ergebnisse ist in unserer Publikation, Ref. [74], nachzulesen und soll hier nur kurz zusammengefasst werden. Die durchschnittliche Koordinationszahl $\langle N \rangle$ steigt mit der Cu-Konzentration von 2.8 bei $x = 5$ auf 4.0 bei $x = 25$ an, was sich als eine mit Cu steigende Netzwerkkonnektivität interpretieren lässt. Hierbei verändert sich vor allem die Konnektivität von Te, dessen Koordinationszahl sich von etwa 2 auf über 3 erhöht. Auf Grund der erhöhten Ge-Te Koordinationszahl bei GCT-7310 im Vergleich zu GCT-9110 scheint die Erhöhung der Cu-Konzentration zu einer erhöhten chemischen Nahordnung zu führen. Insgesamt lassen sich die Resultate von GCT-9110 gut mit den Literaturwerten von binärem GeTe vergleichen.^[17,71,75-77] Ebenso kann die Nahordnung von GCT-112 mit der in der Literatur untersuchten Struktur von GCT-123 in Verbindung gebracht werden.^[9,11,13] Die Anpassungen sind in Abbildung 24 dargestellt.

Tabelle 5: Angepasste ΔE -Werte sowie die für den Fit verwendete k - und R -Fenster. Die Anzahl der unabhängigen Punkte beträgt 26 für GCT-9110, 27 für GCT-7310 und 28 für GCT-112.

	Δk [\AA^{-1}]	ΔR [\AA]			ΔE [eV]		
		9110	7310	112	9110	7310	112
Cu	3.0-13.5	1.6-3.0	1.6-3.0	1.5-3.0	3.8(13)	5.2(9)	1.1(5)
Ge	3.0-15.0	1.7-3.0	1.6-2.8	1.9-3.0	2.7(6)	2.3(9)	3.0(11)
Te	3.0-12.5	1.6-3.0	1.6-3.0	1.5-3.2	3.9(11)	5.2(11)	2.9(9)

Weiterhin deuten die Daten darauf hin, dass die Cu-Atome bei kleinen Cu-Konzentrationen (also bei GCT-9110 und GCT-7310) agglomerieren. Da die Annahme der Cu-Agglomeration für diese Arbeit grundlegend ist, soll die Argumentation, die zu diesem Schluss geführt hat, hier nochmal näher beleuchtet werden. Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, sind die Cu-Cu Koordinationszahlen bei GCT-9110 und GCT-7310 mit etwa 4 sehr hoch. Außerdem weisen, wie schon mit Abbildung 23 (b) diskutiert, die Cu EXAFS-Spektren deutliche Signale im Bereich 4-5 \AA auf. Der Abstand $R_{\text{Cu-Cu}}$ liegt mit 2.53 \AA außerdem niedriger als der Cu-Cu Abstand in kristallinem Cu (2.56 \AA). Es ist nachvollziehbar, dass Cu-Cluster eine sinkende Cu-Cu Koordinationszahl $N_{\text{Cu-Cu}}$ aufweisen, wenn ein zunächst unendlich großes Kristall-Molekül (mit $N_{\text{Cu-Cu}} = 12$) immer kleiner wird. Die Anzahl der Cu-Atome an der Oberfläche mit niedriger KZ wächst, so dass die durchschnittliche KZ fällt.^[78,79] So besitzt ein Cu_{55} Cluster mit fcc Struktur eine KZ von 7.85 während ein Cu_{13} Kuboktaeder (immer noch fcc) eine KZ von 5.6 besitzt. Gleichzeitig ist bekannt, dass mit fallender Cluster-Größe der durchschnittliche Cu-Cu Abstand $R_{\text{Cu-Cu}}$ im Vergleich zum Kristall (2.56 \AA) sinkt.^[79] Die EXAFS Resultate für

5. Ergebnisse

die Cu-Nahordnung weisen also genau diese Charakteristika der Cluster-Bildung auf. Da gleichzeitig auch Cu-Te Streupfade angepasst werden müssen ($N_{\text{Cu-Te}} \approx 1.5$), um eine gute Fit-Qualität zu erhalten, liegt es nahe anzunehmen, dass diese Cluster über Cu-Te Bindungen mit der sie umgebenden amorphen Matrix verbunden sind. Die Tatsache, dass in Abbildung 23 (b) keine Signale mehr über 5 Å zu sehen sind, lässt weiterhin die grobe Vermutung zu, dass die Cluster auch nur etwa 5 Å groß sind, bzw. bis 5 Å geordnete Strukturen bilden. Im Rahmen der fcc-Strukturen entspräche das dem schon erwähnten Cuboktaeder Cu_{13} , der die erste Koordinationssphäre im fcc-Gitter repräsentiert. Die Bildung der Cluster scheint sich nur bei niedrigen Cu-Konzentrationen abzuspielen, da sich bei höheren Cu-Anteilen (GCT-112) die Cu-Nahordnung radikal ändert. Die KZ Cu-Cu fällt auf etwa 2.6 ab bei gleichzeitig aber deutlich erhöhtem DW-Faktor von $12.5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$ ($3.0 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$ bei niedrigen Cu-Konzentrationen). Die durchschnittliche Distanz Cu-Cu erhöht sich auf 2.60 Å. Diese Werte deuten auf einen Bruch in der Cu-Nahordnung hin. Der sehr hohe DW-Wert impliziert eine sehr schlecht definierte, ungerichtete Cu-Cu Bindung. Die Cu-Te Bindung scheint dagegen deutlich dominanter geworden zu sein. Bei GCT-112 scheinen also keine geordneten Cluster mehr vorzuliegen. Es scheinen vielmehr Cluster-Bruchstücke zu existieren, die aber sehr klein (eventuell nur aus 2-3 Cu-Atomen bestehend) und schwach gebunden sind und maßgeblich mit Te-Atomen binden.

Die Annahme der Bildung von Cu-Clustern in GCT-Systemen mit niedriger Cu-Konzentration hat schwerwiegende Folgen, wie die amorphe Struktur betrachtet werden kann. Bei Cluster-Bildung kann die sie umgebende Matrix als im wesentlichen binäres GeTe-System betrachtet werden, dessen Te-Überschuss mit steigender Cu-Konzentration zunimmt (da hier Cu Ge ersetzt). Eine Frage, die sich natürlicherweise anschließt, ist die nach der Struktur bzw. Morphologie der Cu-Cluster, falls es eine eindeutige gibt. Es kann auch sein, dass sich ein ganzes Spektrum an verschiedenen Cluster-Strukturen bildet, und die EXAFS nur den Mittelwert sieht. Daher kann eine Diskussion der Cluster-Struktur immer nur zwischen eventuell dominanteren und weniger dominanten Strukturen erfolgen. Gänzlich auszuschließen ist keine Cluster-Geometrie.

5.1.3. MST XANES Simulation

Eine häufige Methode zur Untersuchung von Cluster-Strukturen ist der Vergleich von XANES (der Nahkantenabsorbktion) mit simulierten Werten von vorgegebenen Cluster-Strukturen. Da im XANES-Bereich die Mehrfachstreuung und somit dreidimensionale Umgebung deutlich dominanter ist gegenüber der Einfachstreuung (und somit eindimen-

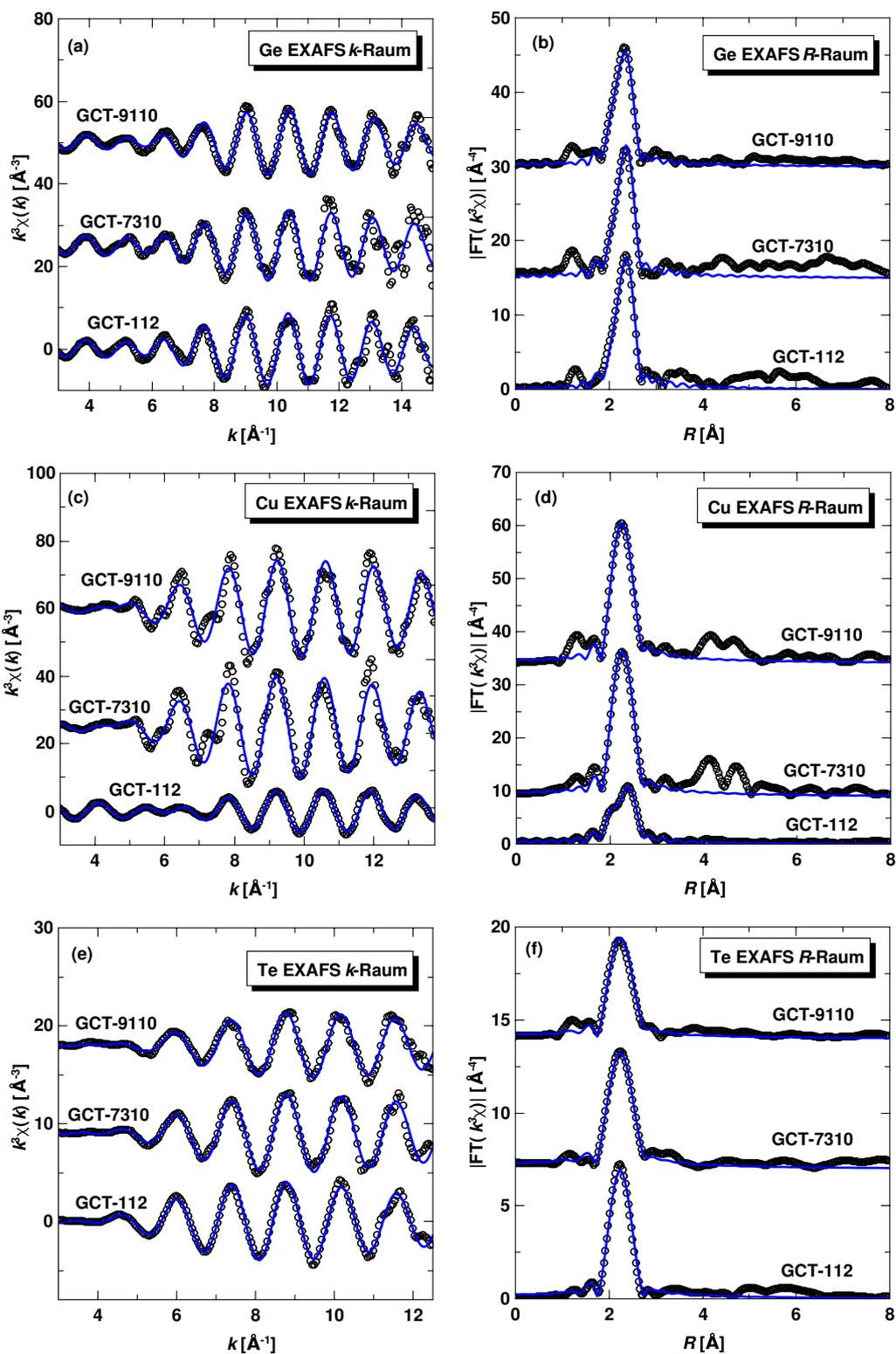


Abbildung 24: Linke Spalte (a), (c) und (e) k -Raum EXAFS (schwarze Punkte) mit Fit in blau. Rechte Spalte (b), (d) und (f) R -Raum EXAFS (schwarze Punkte) mit Fits (blau).

5. Ergebnisse

sionaler Strukturinformation), können verschiedene Cluster-Morphologien unterschieden werden.^[78,80,81] In unserer schon erwähnten Arbeit haben wir verschiedene Cu-Cluster bestehend aus 6-13 Atomen auf Basis der Mehrfachstreu-Theorie mit Hilfe der Software FDMNES berechnet.^[74] Die untersuchten Cluster sind Scheiben (Cu_7 , Cu_{13}), ein Oktaeder (Cu_6), ein überkapptes Tetraeder (Cu_6) sowie ein Ikosaeder (Cu_{13}) und ein Kuboktaeder (Cu_{13}). Zusätzlich wird hier auch ein überkapptes Pentagon (Cu_7) diskutiert werden. All diese Cluster sind in Abbildung 25 abgebildet. Zusätzlich sind die gemittelten Cu-Cu KZ $\langle N \rangle$ angegeben. Die Abstände zwischen den Cu Atomen wurde bei allen Clustern auf 2.53 Å gesetzt. Nur beim überkappten Pentagon (4) und dem Ikosaeder (5) gibt es auf Grund der Struktur noch einen weiteren Abstand. Beim überkappten Pentagon haben die beiden apikalen Atome einen Abstand von 2.66 Å (dieser zählt allerdings nicht in $\langle N \rangle$ hinein). Beim Ikosaeder muss zwischen den Abständen zweier Atome auf einer äußeren Position (2.53 Å) und dem Abstand vom Kern zu einem äußeren Atom (2.41 Å) unterschieden werden. Da der letzte Abstand geringer ist als 2.53 Å, wird diese Korrelation auch in $\langle N \rangle$ eingerechnet. So besitzt also ein Ikosaeder zwei unterschiedliche Beiträge zu $\langle N \rangle$: der wichtigere Teil beträgt 4.6 für den Abstand 2.53 Å und 1.9 für den Abstand 2.41 Å.

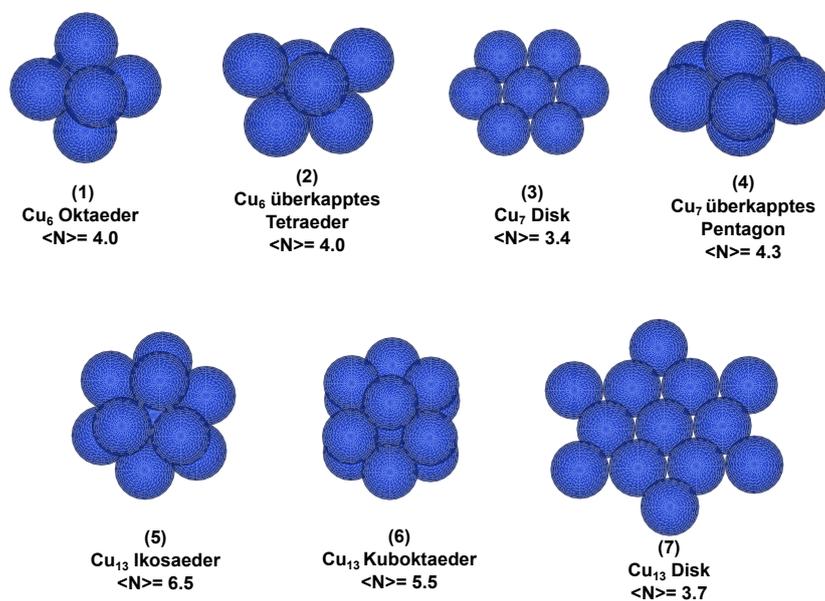


Abbildung 25: Verschieden typische Clustergeometrien, die hier als mögliche Strukturen für Cu diskutiert werden können. (1) Oktaeder, (2) überkapptes Tetraeder, (3) Cu_7 Scheibe, (4) überkapptes Pentagon, (5) Cu_{13} Ikosaeder, (6) Kuboktaeder und (7) Cu_{13} Scheibe.

Die XANES Berechnungen der in Abbildung 25 vorgestellten Cluster (a) und ihre Ableitungen (b) und (c) sind in Abbildung 26 abgebildet. Bei Rechnungen auf Basis der *multiple scattering theory* MST muss darauf geachtet werden, dass die absolute Übereinstimmung von Signalen in der Energie nicht erwartet werden kann. Das ist eine der Schwächen der MST, sodass Verschiebungen zwischen berechneten und gemessenen Signalen normal sind und nicht zwangsweise daraufhin deuten, dass die berechnete Struktur nicht den Daten entspricht. Weiterhin ist es wichtig zu beachten, wie viele unterschiedliche einzigartige Positionen es im Cluster gibt. So gibt es im überkappten Tetraeder Cu_6 (2) drei unterschiedliche Positionen. Zwei Cu-Atome haben eine KZ von 3, zwei weitere eine KZ von 4 und die letzten beiden Cu-Atome eine KZ von 5. Jede dieser Positionen muss entsprechend in den XANES-Rechnungen berücksichtigt werden.

Auf den ersten Blick sehen alle Kurven von (1) bis (7) in (a) relativ ähnlich aus. Alle Kurven weisen das β -Signal aus Abbildung 22 auf. Ebenso zeigen alle Kurven eine Schulter links vom β -Signal (hier als δ -Signal bezeichnet). Das Ikosaeder zeigt im Vergleich zu den anderen Kurven einen deutlich prägnanteren Verlauf des δ -Signals. Weiterhin wird deutlich, dass keines der simulierten XANES-Kurven das γ -Signal reproduziert. Dieses Signal hat seinen Ursprung vor allem in den Cu-Te Bindungen, dessen (auswertbare) EXAFS-Oszillationen mit diesem Signal beginnen. Dieser Umstand wurde ebenfalls von uns mit der Simulation eines konstruierten $\text{Cu}_{13}\text{Te}_{14}$ Cluster dargelegt.^[74] Daher ist es nicht verwunderlich, dass die simulierten Kurven hier kein Signal aufweisen. Ein stärkerer Kontrast zwischen den einzelnen Cluster-Geometrien kann beobachtet werden, wenn die Ableitungen gebildet werden. Diese sind in Abbildung 26 (b) (für Cluster (1)-(4)) und (c) (Cluster (5)-(7)) im Vergleich zu GCT-7310 abgebildet. Die GCT-7310 Daten weisen eine 2-Signal Struktur auf, die mit zwei gestrichelten Linien gekennzeichnet ist. Diese beiden Signale liegen eng beieinander und sind etwa gleich stark ausgeprägt. Das Minimum zwischen den Signalen ist flach. Die Geometrien (1) und (2) weisen zwar 2 Signale in dem relevanten Bereich auf, allerdings ist das zweite Signal deutlich dominanter, sodass diese Strukturen als eher unwahrscheinlich eingestuft werden können (trotz der guten Übereinstimmung von $\langle N \rangle$). Ebenso zeigt das Ikosaeder (5) ein sehr tiefes Minimum zwischen den beiden ersten Maxima. Das dritte Maximum (ebenfalls mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet) ist bei (5) ebenso sehr stark ausgeprägt. Das Ikosaeder wird also ebenfalls als eher unwahrscheinlich eingestuft, was aber erwartet werden konnte, da der Wert von $\langle N \rangle$ für das Ikosaeder deutlich über dem gefundenen Wert liegt. Es bleiben (3), (4), (6) und (7) übrig. Auf Grund der hohen KZ im Kuboktaeder, wird diese Geometrie wenn dann eher eine untergeordnete Rolle spielen. Es bleiben somit

5. Ergebnisse

die drei Cluster übrig, deren Struktur als Scheibe (3) und (7) oder scheibenähnlich (4) bezeichnet werden kann.

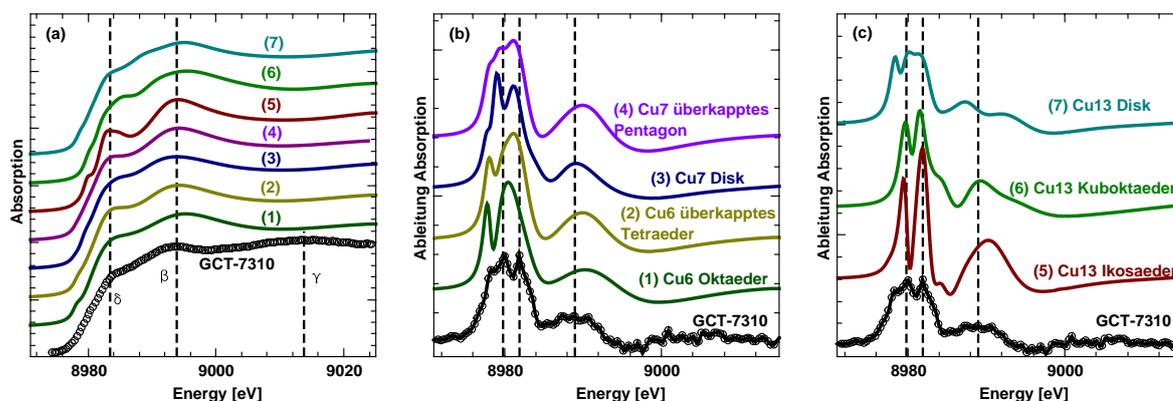


Abbildung 26: (a) XANES Simulationen auf Basis der MST für die Cluster in Abbildung 25 (1)-(7) im Vergleich mit GCT-7310 (schwarze Punkte). (b)-(c) Ableitungen der jeweiligen simulierten und gemessenen XANES aus (a).

5.2. XANES in amorpher Umgebung

Bis jetzt wurden die Cluster als absolut symmetrisch und ohne jegliche Bindung zu Te-Atomen simuliert. Selbst wenn sich die Te-Atome vergleichsweise symmetrisch um die Cluster anordnen, so wird doch die gesamte Atomanordnung (Cluster plus umgebende GeTe-Matrix) stark an Symmetrie und Dichte einbüßen. Wie schon in Kapitel 2.2.1 erwähnt, sind MST Rechnungen für unsymmetrische und zunehmend undichte Packungen (hier vor allem die amorphe GeTe-Matrix) wenig gut geeignet. Im Gegensatz zum oben erwähnten symmetrischen $\text{Cu}_{13}\text{Te}_{14}$ Cluster, ist es notwendig die Cu-Te Umgebung auch entsprechend amorph zu gestalten. Dies kann durch RMC-Simulationen erreicht werden. Es müssen dafür Cluster in einer amorphen GeTe Matrix mittels RMC-Simulationen bewegt werden, um so die Bindungsbreite (thermisch und statische) in den Clustern zu erzeugen sowie eine sinnvolle dreidimensionale Berührungsfläche zwischen den Clustern und der amorphen Matrix herzustellen. Um nicht nur Informationen über die erste Koordinationssphäre sondern auch über die zweite oder dritte zu haben, werden neben EXAFS-Daten auch AXS-Daten verwendet. Zur XANES-Berechnung wird die FDM Methode verwendet.

Da es sich bei GCT-112 ohne Cu-Cluster um rein atomare RMC-Simulationen handelt, müssen hier keine besonderen Startkonfigurationen erstellt werden. Bei GCT-7310 bzw. GCT-9110 müssen jedoch Cu-Cluster in die RMC-Simulation eingebunden werden. Die

Cu-Cluster dürfen während der Simulation nicht zerbrechen, sodass hier *fixed neighbor constraints* (fnc) verwendet werden müssen. Hierbei werden die Cu-Atome, die zu einem Cluster gehören, in einem vorgegebenen Längenbereich festgehalten und jede Bewegung, die diesen Längenbereich verletzen würde, wird abgelehnt. Die Cluster werden also wie Moleküle behandelt, die Bewegung findet aber atomar statt. Die Cluster werden demnach nicht als ganzes bewegt. Auf diese Weise wird eine Unordnung in die Cu-Cluster eingeführt, die auf der Anpassung an die experimentellen Daten basiert.

Um solch eine Startkonfiguration zu erstellen, werden zunächst Cu-Cluster regelmäßig in einer Box angeordnet, deren Größe entsprechend der Dichte und Zusammensetzung der Probe gewählt wird. Diese Situation ist in Abbildung 27 auf der linken Seite beispielhaft für Cu₇ Scheiben dargestellt. Anschließend werden die restlichen Ge- und Te-Atome in die Box gegeben. In der Regel verletzen sehr viele Atome die eigentlich anzuwendenden Mindestabstände, weshalb mit nach und nach steigenden *cutoff*-Werten die Box solange simuliert wird (ohne experimentelle Daten!), bis alle Atome die Mindestabstände einhalten (Abbildung 27 rechts).

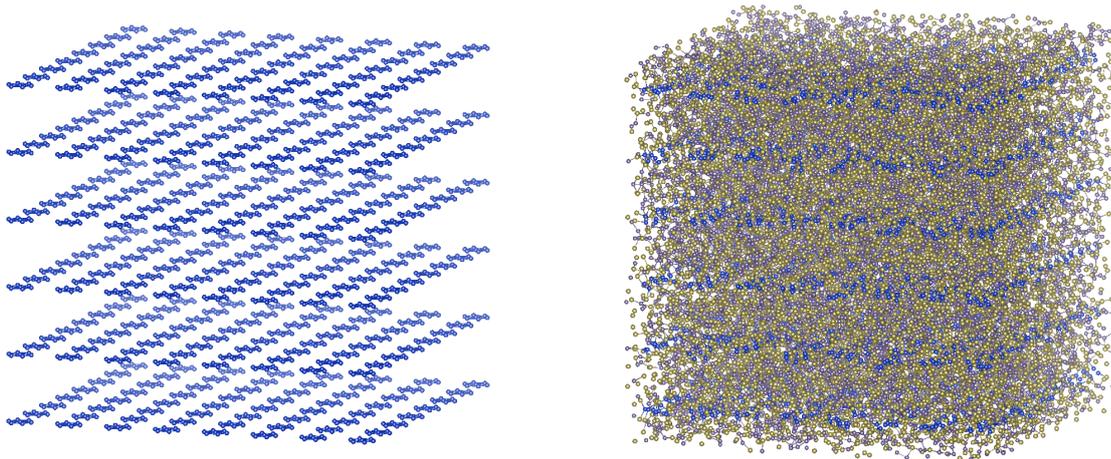


Abbildung 27: links: RMC-Simulationsbox für GCT-7310 mit regelmäßig angeordneten Cu₇ Scheiben. Rechts: die Box wird mit Ge- und Te-Atomen gefüllt und ohne *constraints* simuliert, bis alle Mindestabstände eingehalten werden. Die Cu-Cluster werden mittels *fixed neighbor constraints* (fnc) zusammengehalten.

XANES Simulationen werden in der Regel an dichten, symmetrischen Systemen durchgeführt. Daher ist die MST als Berechnungsbasis auch für viele Kristallstrukturen geeignet. In dieser Arbeit werden jedoch amorphe Systeme untersucht, die ihrer Natur entsprechend nicht symmetrisch und daher eher weniger dicht sind, als die korrespondierende Kristallstruktur. Die MST kann durch Asymmetrie entstehende Feinheiten in der XANES nicht in der gleichen Weise berechnen wie die FDM Methode, wie für Cu-

5. Ergebnisse

Cluster von Andrini et al. gezeigt wurde,^[82] und auch allgemein schon in Kapitel 2.2.1 beschrieben wurde. Ein weiteres Problem ergibt sich für ungeordnete Systeme. In einer amorphen Struktur gibt es nicht die *eine* Umgebung für ein Element, wie es häufig in einem Kristall vorkommt. Amorphe Systeme sind statistische Systeme und die Umgebung um ein Element herum kann nur durch ein gewisses Ensemble richtig beschrieben werden. Das macht es zu einer komplexen Aufgabe die XANES für amorphe Strukturen zu berechnen. Kizler hat XANES Berechnungen auf MST Basis für amorphe FeB und NiB Legierungen durchgeführt.^[83] Hierbei ist er so vorgegangen, dass er viele verschiedene Atome eines Elements und deren jeweilige Umgebung als Strukturgrundlage für die XANES Berechnung verwendet hat, um am Ende alle Einzelberechnungen aufzusummieren. Die Vorgehensweise soll auch hier angewendet werden, wobei die Atom-Konfigurationen aus RMC-Simulationen stammen. Da diese Konfiguration an experimentelle Daten angepasst wurde, sollten hier (im Mittel) die realen lokalen Strukturen vorliegen. Gleichzeitig kann die XANES Berechnung als Gegenprobe zur RMC dienen. Wenn die berechnete XANES nicht mit der experimentellen übereinstimmt, ist die RMC-Konfiguration im Mittel falsch. Aus der RMC-Atomkonfiguration kann ein Ausschnitt mit einem Absorberatom im Zentrum erstellt werden, das dann wiederum als Grundlage für die XANES Berechnung dient. Wenn für ausreichend viele verschiedene Ausschnitte die XANES berechnet wurde, sollte die Summe all dieser Einzelberechnungen das Mittel, also die experimentelle XANES, ergeben.

Hieraus ergeben sich einige Aspekte, die diskutiert werden müssen. Eine auch für die MST wichtige Kenngröße ist die Cluster-Größe, wobei als Cluster in diesem Abschnitt die allgemeine Atomanordnung bezeichnet wird, für die die XANES berechnet wird und nicht einen Cu-Cluster an sich bezeichnet. Die Cluster-Größe muss ausreichend groß sein, um möglichst alle relevanten Strukturen zu erfassen, die zur XANES beitragen. In der Sichtweise der MST, also der Mehrfachstreu-Theorie, müssen alle Mehrfachstreu-Pfade mit relevantem Streuquerschnitt berechnet werden, um die experimentellen Daten reproduzieren zu können. Dieser Umstand wird typischerweise an fcc Cu demonstriert.^[49,82] So muss dort ein Cluster mit einem Radius von mindestens 7 Å berechnet werden, um alle Signale im fcc Cu-XANES zu erhalten, dh. dass die berechnete XANES konvergiert. Ein ähnlicher oder sogar noch größerer Radius sollte für amorphe Systeme genutzt werden. Bei Abständen um 7-10 Å ändert sich die Struktur kaum noch im Vergleich zum Mittelwert, die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ variiert nur wenig um 1 herum. Die Anzahl der Atome im Cluster beträgt dann etwa mehr als 100. Da aus Zeitgründen nicht für alle Atome eines Elements in einer RMC-Konfiguration die XANES berechnet werden

kann, ist die Auswahl der Cluster eine elementare Fragestellung.

Eine triviale aber wenn auch nicht zu vernachlässigende Bedingung für die Auswahl eines Clusters aus einer RMC-Konfiguration ist, dass das zentrale Absorberatom nicht zu nah an der Box-Kante liegen sollte, da sonst der Cluster abgeschnitten wird. Im Extremfall besteht der Cluster also nur aus einem Achtel einer Kugel und das Absorberatom grenzt direkt an ein Vakuum. Das führt zu starken Artefakten in der XANES-Berechnung und sollte auf jeden Fall vermieden werden.

Um die amorphe Struktur der RMC-Konfiguration möglichst realistisch nachzubilden, sollten sich vor allem die strukturellen Kenngrößen der Nahordnung (direkte Umgebung des Absorberatoms) in der Auswahl der Cluster für die XANES Berechnung wiederfinden. Das bedeutet in erster Linie, dass sich die mittleren (partiellen) Koordinationszahlen in der Cluster-Auswahl niederschlagen sollte. Wenn Ge also z.B. im Schnitt von 2 Te Atomen umgeben ist, also $N_{\text{Ge-Te}} = 2$, dann wird es in der RMC-Simulation trotzdem Ge-Atome geben, die *nicht* von 2 Te Atomen umgeben sind, sondern von 0, 1, 3 oder 4 Te Atomen und somit nicht in der Auswahl berücksichtigt werden sollten. Entsprechendes gilt für die anderen vorkommenden Ge-Te KZ und für alle anderen partiellen Korrelationen (für Ge in GCT also Ge-Ge und Ge-Cu). Dieses Kriterium wird nur auf die Nahordnung, also die erste Koordinationssphäre angewendet, da diese den stärksten Einfluss auf die XANES hat. Alle weiteren Koordinationssphären haben prinzipiell auch einen Einfluss, der aber wegen der großen Entfernung zum Absorber gering ist.

Neben der Koordinationszahl ist der Abstand, also die Bindungslänge R wichtig. Ein guter Ansatzpunkt ist hier das $g(r)$. Da die $g(r)$ -Signale der ersten Koordinationssphäre in einem amorphen System häufig nicht breiter sind als 0.4 \AA , wird die Signalposition $R_0 \pm 0.1 \text{ \AA}$ als Auswahlkriterium für die jeweilige partielle Korrelation einen guten Ansatz bieten. Eventuell muss überprüft werden, ob sich die XANES in diesem Längenbereich signifikant ändert, sodass die Auswahl der Bindungslänge noch stärker reglementiert werden muss.

Ein weiterer Faktor der Nahordnung, der entsprechend der Verteilung der RMC-Konfiguration berücksichtigt werden kann, ist die Bindungswinkelverteilung am zentralen Absorberatom. Wenn der häufigste Bindungswinkel Te-Ge-Te z.B. einem Tetraederwinkel entspricht ($\approx 110^\circ$) kann es trotzdem vorkommen, dass der Bindungswinkel der momentanen Auswahl eher 90° ist. Die Frage ist immer, wie stark solche Variationen die XANES beeinflussen. Je mehr Cluster berechnet werden, desto geringer wird der Einfluss einer einzelnen Konfiguration sein. Es läuft alles auf die Frage hinaus, inwieweit sich die XANES eines Clusters im Vergleich zur Summe aller vorherigen Cluster ändert.

5. Ergebnisse

Wenn kaum eine Änderung stattfindet, ist die Cluster-Auswahl konvergiert. Die Änderung kann als Fehlerquadratsumme κ interpretiert werden. Wenn also die XANES des i ten Clusters $\sigma_i(E_j)$ berechnet wurde, so ist κ definiert als

$$\kappa(i) = \sum_j \left(\Sigma^{i-1}(E_j) - \sigma_i(E_j) \right)^2 \quad (5.1)$$

mit $\Sigma^{i-1}(E_j) = \frac{1}{i} \sum_{k=0}^{i-1} \sigma_k(E_j)$

Damit die Kurven Σ^{i-1} und σ_i vergleichbar sind, muss Σ^{i-1} auf die Anzahl der Summanden normiert sein. Beispielhaft sei hier eine XANES-Berechnung mit Ge als zentrales Absorberatom vorgestellt. Es wurden zwei verschiedene Ge Umgebungen untersucht. Die ersten 10 Cluster besitzen ein Ge Atom, das von 2 Te- und 2 Ge-Atomen in der ersten Koordinationssphäre umgeben ist. Die nächsten 10 Cluster haben ein zentrales Ge-Atom mit 3 Te- und 2 Ge-Atomen. Wie oben beschrieben, wurden die Distanzen auf $\pm 0.1 \text{ \AA}$ um den $g(r)$ -Peak eingeschränkt. Bindungswinkel wurden hier nicht eingeschränkt.

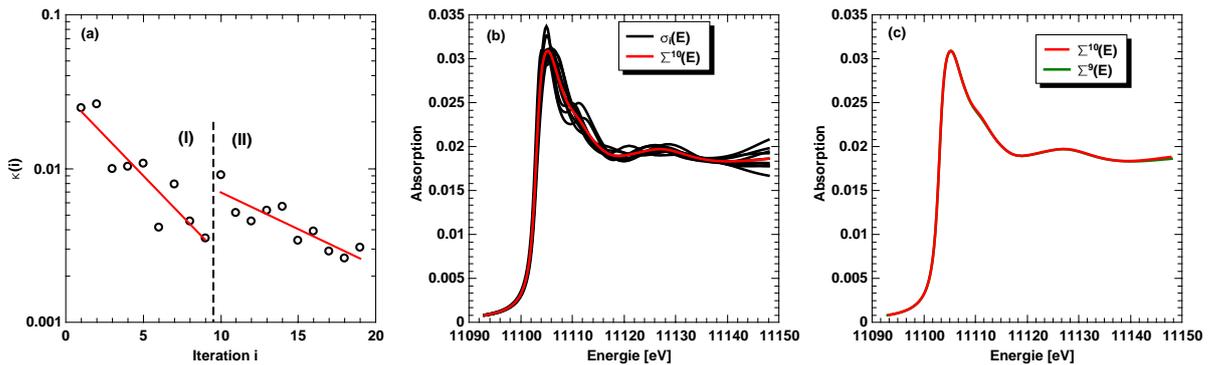


Abbildung 28: (a) Verlauf von $\kappa(i)$ für 20 Cluster. Region (I) GeGe_2Te_2 , Region (II) GeGe_2Te_3 . (b) σ_i (schwarz) und Σ^{10} (rot) für Region (I). (c) Vergleich von Σ^{10} (rot) und Σ^9 (grün). Der Unterschied ist sehr gering.

Abbildung 28 (a) zeigt den Verlauf von $\kappa(i)$ für diese 20 Cluster. Die Ordinate ist logarithmisch skaliert. Für die ersten 10 Cluster fällt $\kappa(i)$ im Wesentlichen stetig auf einen Wert von etwa 0.005 ab (Region (I)). Mit dem Beginn der neuen Ge-Umgebung steigt $\kappa(i)$ sprunghaft an und fällt dann wieder stetig auf das Niveau von Region (I) ab (Region (II)). Der gemittelte Abfall von $\kappa(i)$ ist in Region (I) aber wesentlich größer als in Region (II). In Abbildung 28 (b) sind nun für Region (I) alle $\sigma_i(E)$ und deren gemittelte Summe Σ^{10} dargestellt. Es ist eine gewisse Variation in den Verläufen von σ_i erkennbar. Um ein Bild davon zu haben, was ein $\kappa(i)$ -Wert von 0.005 bedeutet, sind in Abbildung 28

(c) die Verläufe von $\Sigma^{10}(E)$ (rot) und $\Sigma^9(E)$ (grün) dargestellt. Es ist kaum ein Unterschied erkennbar. Es lässt sich somit sagen, dass eine Auswahl an 10 Clustern für eine Umgebung, also z.B. GeGe₂Te₂ (Region (I)), ausreichend ist.

Mit Hilfe von XANES-Simulationen von verschiedenen konkreten Atomanordnungen und dem Vergleich mit den experimentellen Daten können Rückschlüsse auf die Sinnhaftigkeit dieser Strukturen geschlossen werden. Können bestimmte Anordnungen ausgeschlossen werden, so kann diese Information als Randbedingung (*constraint*) in der RMC-Simulation verwendet werden. Eine große Schwäche der RMC-Simulation ist, dass es zu viele Möglichkeiten gibt, experimentelle Daten zu reproduzieren. Die experimentellen Datensätze sind also nicht eindeutig. Die RMC neigt immer dazu die am stärksten ungeordnete Struktur bei kleinster Abweichung zum Experiment zu finden. Das hat z.B. Folgen für Strukturen, die relativ stark chemisch geordnet sind. Hohe partielle Koordinationszahlen, die diese chemische Ordnung ausmachen, können durch Anpassung an die experimentellen Daten nicht erreicht werden. Es müssen weitere Einschränkungen wie z.B. vorgegebene (mittlere) Koordinationszahlen verwendet werden, die aber natürlich immer noch mit den experimentellen Datensätzen vereinbar sein müssen. Es könnte argumentiert werden, dass ein geschickt gewähltes σ^2 (also die Gewichtung des exp. Datensatzes in der RMC) zu dieser geordneten Struktur führen sollte. Allerdings ist es so, dass zu starke Gewichtungen dazu führen, dass so gut wie keine Bewegungen mehr erlaubt sind, da jede Abweichung von der momentanen Situation zu einer enormen χ^2 -Erhöhung führt, die verboten ist. Weitere strukturelle Einschränkungen neben den experimentellen Daten sind also ein wichtiges Instrument, um eine zu ungeordnete Struktur mit unphysikalischen atomaren Anordnungen zu vermeiden.

In den folgenden Unter-Kapiteln sollen verschiedene Umgebungsvarianten von Ge und Cu in GCTs untersucht werden, um so Rückschlüsse ziehen zu können, ob diese Umgebung vorliegt oder nur ein Nebenprodukt der RMC ist. In Bezug auf die verschiedenen Cu-Cluster in Abbildung 25, wird jede im symmetrischen Cu-Cluster einzigartige Position als eine Umgebung aufgefasst. Im Falle der Cu₇-Scheibe werden also für zwei Umgebungen (Zentrum bzw. Ring-Position am Cluster) jeweils 10 Ausschnitte aus einer RMC-Konfiguration berechnet. Da durch die Cu-Cluster Struktur die Variation an möglichen Umgebungen nicht so groß ist wie z.B. für Ge-Atome, konvergieren hier die XANES-Rechnungen schneller.

5.2.1. Existenz von Cu-Ge Bindungen

Zunächst soll geklärt werden, ob Ge-Cu bzw. Cu-Ge Bindungen in der ersten Koordinationssphäre von Ge bzw. Cu vorliegen. Wie schon weiter oben erwähnt, ist diese Frage nicht abschließend geklärt. Experimentelle Studien neigen dazu, diese Bindungen auszuschließen, da der Ausschluss selber zu keiner Verschlechterung der Fit-Qualitäten führt. Somit kann argumentiert werden, dass auch keine Ge-Cu Bindungen vorliegen.^[9,72] Theoretische Studien und einzelne experimentelle Arbeiten allerdings finden Ge-Cu Bindungen in GCT-123.^[11–13] Um diese Fragestellung näher zu untersuchen, werden zusätzliche RMC-Simulationen an GCT-7310 und GCT-112 durchgeführt. Es werden EXAFS und AXS-Daten als experimentelle Randbedingungen verwendet. Daneben wurden nur 60° Winkel in Ge-Ge-Ge, Ge-Ge-Te und Te-Ge-Te Anordnungen verboten. Ansonsten gibt es keine weiteren Einschränkungen. Der Ge-Cu-*cutoff* wird so niedrig angesetzt (2.4 Å), dass sich in allen Fällen eine Ge-Cu-Bindungslänge von etwa 2.5 Å ausbilden kann, so dass wie oben erwähnt, die für die XANES-Berechnungen relevanten Ge-Cu-Bindungen im Bereich 2.5 ± 0.1 Å liegen. Für Cu-Cu und Cu-Te Abstände sei hier auf die Werte in Tabelle 4 verwiesen, die durch die RMC gut reproduziert werden.

Im Falle von GCT-7310 werden zwei verschiedene Cu-Cluster (Cu₇ Disk und Cu₇ überkapptes Pentagon, (3) und (4) in Abbildung 25) simuliert, um sicher zu gehen, dass der Einfluss der Cu-Cluster-Struktur auf die Ergebnisse gering ist. Ge-Cu Bindungen werden zugelassen und sind vor allem über die Ge- und Cu-EXAFS Daten beschrieben. Gemäß den EXAFS-Resultaten in Tabelle 4 und den XANES sind die Strukturen von GCT-9110 und GCT-7310 sehr ähnlich. Ergebnisse, die für GCT-7310 gezogen werden, gelten somit auch für GCT-9110.

Die konkreten Ergebnisse dieser RMC-Simulationen sollen hier nicht diskutiert werden. Zweck ist es, eine amorphe Konfiguration zu generieren, die als Grundlage für die XANES-Rechnungen dient. Es sei hier nur angemerkt, dass die Fit-Qualitäten (R_w -Werte) für die Streudaten ($\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$, $\Delta_{\text{Cu}}S(Q)$, $\Delta_{\text{Te}}S(Q)$ und totales $S(Q)$) im Bereich 5-15% liegen und somit von einer guten Fit-Qualität gesprochen werden kann. Insbesondere für AXS-Daten sind R_w -Werte von 20-30% nicht ungewöhnlich. Die EXAFS-Daten erreichen alle R_w -Werte von etwa 10%. Die Anpassungen sind somit sehr gut, AXS und EXAFS-Daten widersprechen sich nicht, sondern ergänzen sich.

Aus den RMC-Modellen wurden, wie oben beschrieben, für jede untersuchte Umgebung 10 Cluster herausgeschnitten und mit dem Absorber-Atom im Zentrum die XANES berechnet. Da bei niedrigen Cu-Konzentrationen die Wahrscheinlichkeit gering ist, dass sich ein Ge-Atom in der Nähe eines Cu-Atoms befindet, wird der Einfluss von eventuellen

Ge-Cu Bindungen auf die Ge-XANES gering sein. Anders ist das bei Cu-Atomen, deren XANES neben der Cu-Cluster Struktur vor allem von den wenigen möglichen Nachbarn in der amorphen Umgebungsmatrix beeinflusst wird. Die Existenz von Ge-Cu-Bindungen macht sich bei Cu also deutlicher bemerkbar als bei Ge.

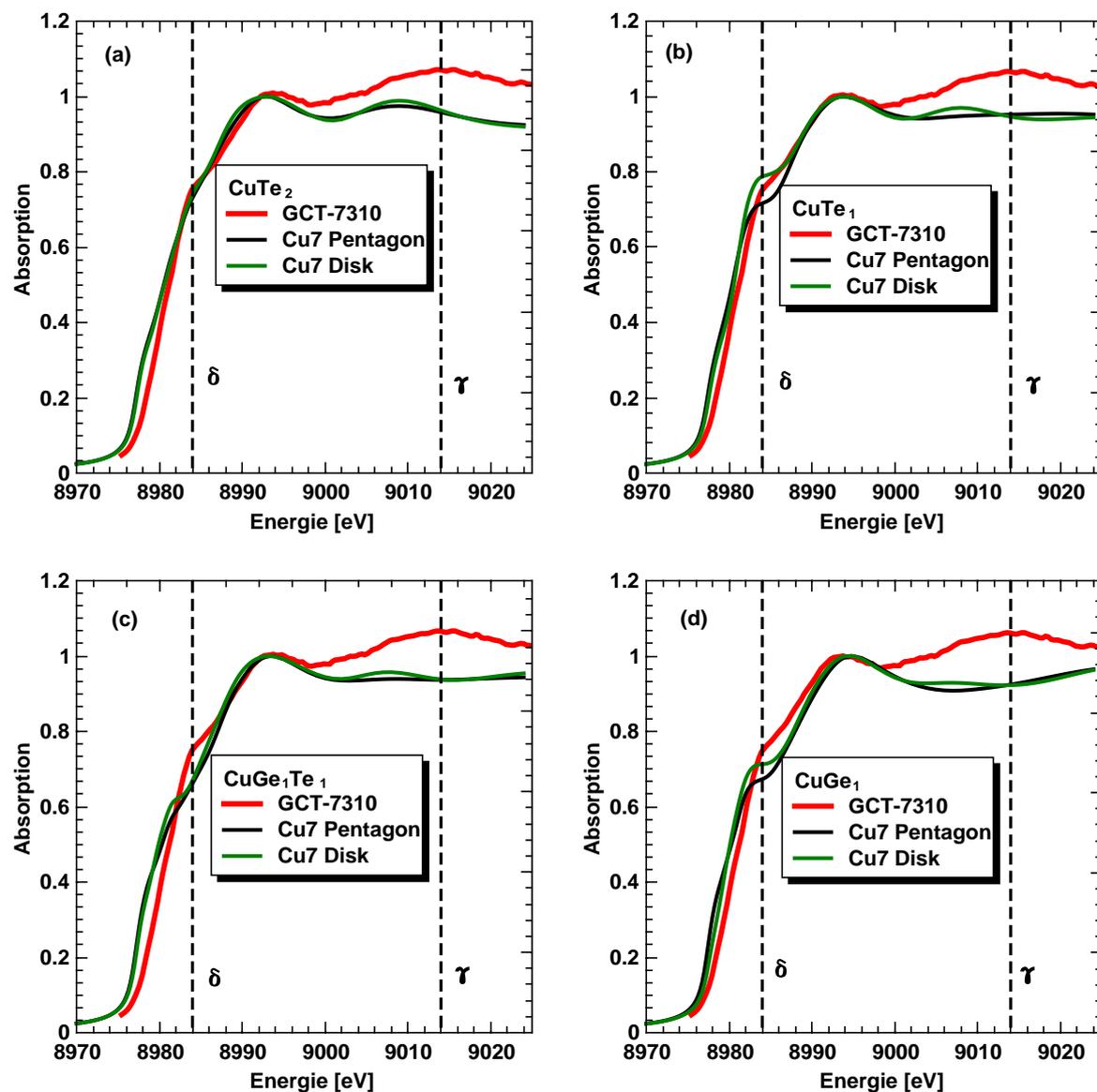


Abbildung 29: XANES für Cu in GCT-7310 gemessen (rot) und berechnet für eine Cu₇ Disk (grün) und ein überkapptes Cu₇ Pentagon (schwarz) mit verschiedenen Cu Umgebungen außerhalb des jeweiligen Clusters. (a) Cu bindet an zwei Te-Atome CuTe₂, (b) Cu bindet an ein Te-Atom CuTe₁, (c) Cu bindet an ein Te- und ein Ge-Atom CuGe₁Te₁ und (d) Cu bindet an ein Ge-Atom CuGe₁.

In Abbildung 29 sind die XANES-Berechnungen für vier verschiedene Cu-Umgebungen jeweils für Cu₇ Disks und Cu₇ Pentagons zusammen mit der experimentellen XANES

5. Ergebnisse

(rot) dargestellt. In Abbildung 29 (a) sind die Cu-Atome an zwei Te-Atome gebunden, in (b) nur an ein Te-Atom. In (c) haben die Cu-Atome ein Ge- und ein Te-Nachbar und in (d) nur ein Ge-Nachbarn. Weiterhin sind die δ - und γ -Merkmale aus Abbildung 26 (a) eingezeichnet. Cu-Atome, die von 2 Ge-Atomen benachbart sind, tauchen so selten auf, dass keine Konvergenz in der XANES-Berechnung erreicht werden kann. Zunächst wird das Verhalten der berechneten Spektren mit dem Experiment um die δ -Position verglichen. Während in (a) und (b) die δ -Schulter gut reproduziert wird (also bei reiner Cu-Te Bindung), fällt die Schulter in (c) deutlich herab, wenn Cu von Te und Ge umgeben ist. Bei reiner Cu-Ge-Koordination in (d) kann die Cu₇ Disk die Schulter deutlich besser reproduzieren als das Cu₇ Pentagon. Wird nun allerdings das γ -Signal hinzugezogen, zeigt sich deutlich, dass die Cu-Te Bindung von Nöten ist, um dieses Signal zu erzeugen. Zusammen betrachtet lässt sich somit die Bildung von Ge-Cu-Bindungen in GCT-7310 (und GCT-9110) nahezu ausschließen.

Ähnlich kann bei GCT-112 verfahren werden. Da hier allerdings keine Cu-Cluster vorliegen, ist die Variation an möglichen Cu-Umgebungen deutlich größer. Da die Cu-Te Korrelation hier sehr dominant ist, kann die Variation eingeschränkt werden auf Situationen, in denen Cu von mindestens 2 oder 3 Te-Atomen umgeben ist. Das spiegelt etwa den Wert von $N_{\text{Cu-Te}} = 2.6$ in Tabelle 4 wieder. Die Umgebungen können dann zusammengefasst werden in drei Gruppen: (i) in der ersten Gruppe ist Cu neben Te nur von weiteren Cu-Atomen umgeben. Das entspräche etwa der Situation, die die EXAFS-Ergebnisse in Tabelle 4 liefern. (ii) Neben Cu und Te-Atomen können die Cu-Atome auch zusätzlich von Ge-Atomen umgeben sein. In der dritten Gruppe (iii) schließlich ist Cu neben Te nur von anderen Ge-Atomen umgeben.

In Abbildung 30 sind diese drei Gruppen im Vergleich zum Experiment dargestellt. In der linken Spalte (a), (c) und (e) ist die normierte Absorption zu sehen, während in der rechten Spalte (b), (d) und (f) die Ableitungen beschrieben werden. Im Gegensatz zu den XANES-Simulationen in Abbildung 29 wurden die Simulationen für GCT-112 mit einer Cu Elektronenkonfiguration $3d^{10}4s^1$ durchgeführt. Es lässt sich zunächst generell sagen, dass alle Gruppen den Kantenanstieg gut reproduzieren. In den Ableitungen ist zu sehen, dass sich der Anstieg in einen Doppel-Peak übersetzt. Der erste Peak ist dominanter als der zweite. Dieses Verhalten zeigt sich auch in der Ableitung des experimentellen Spektrums, wobei die exakten Positionen und der Energieunterschied zwischen beiden Peaks nicht exakt zwischen Simulation und Experiment übereinstimmen. Die Unterschiede zwischen den drei Gruppen finden sich vor allem im grün markierten Bereich.

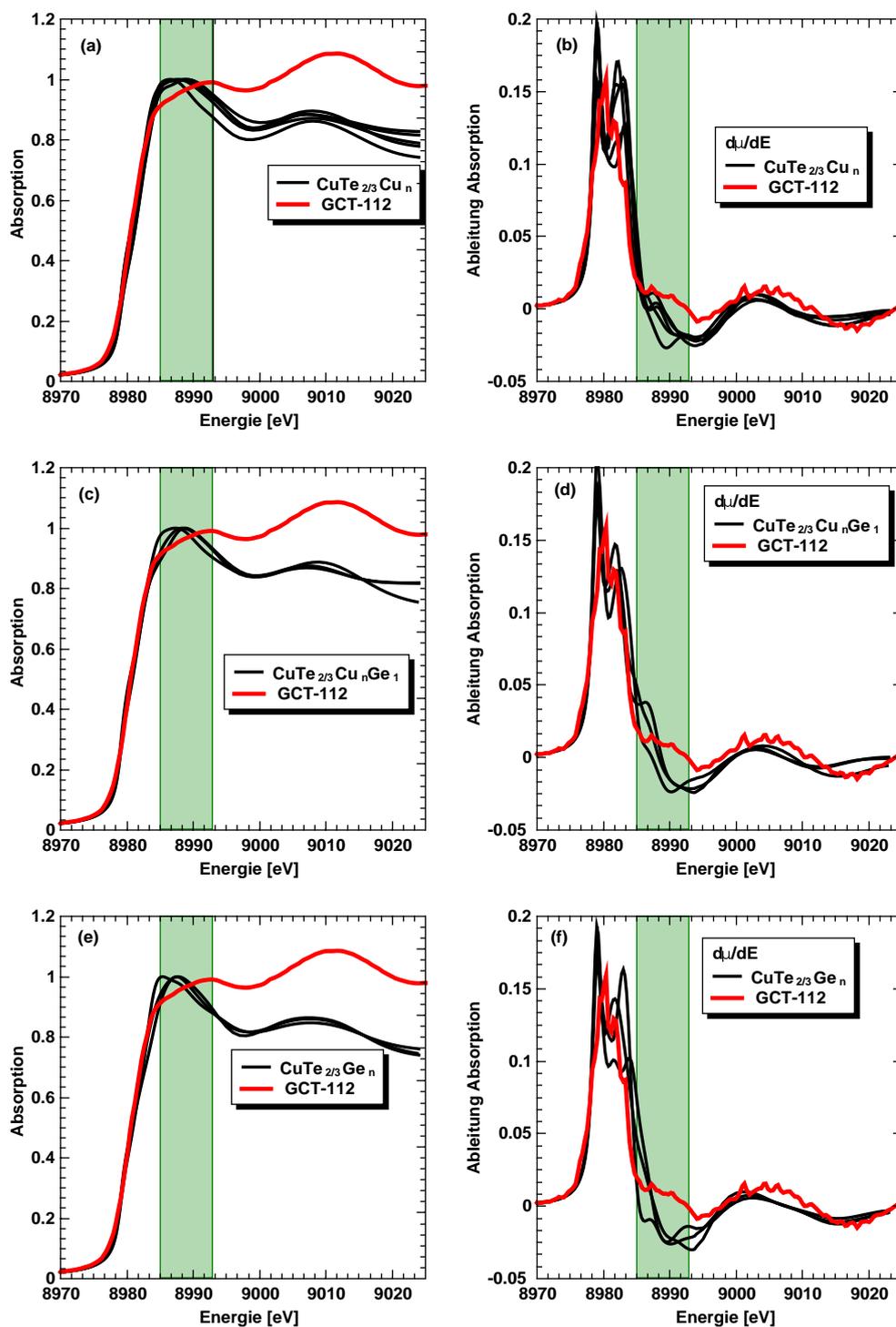


Abbildung 30: XANES für Cu in GCT-112 gemessen (rot) und berechnet (schwarz) für verschiedene Cu-Umgebungen, links als normierte Absorption und rechts die jeweilige Ableitung. (a)-(b) CuTe_{2/3}Cu_n bzw. CuTe₃Cu_n Umgebung, (c)-(d) CuTe₂Ge₁Cu_n bzw. CuTe₃Ge₁Cu_n Umgebung und (e)-(f) CuTe₂Ge_n bzw. CuTe₃Ge_n Umgebung.

5. Ergebnisse

Es zeigt sich deutlich, dass der nahezu konstante Anstieg in diesem Bereich am Besten von der ersten Gruppe (also Cu und Te als Nachbarn) erzeugt wird, was sich durch die Ausbildung von Schultern in der Ableitung (b) zeigt. Tritt Ge zusammen mit Cu als Nachbar auf, wird im grünen Bereich ein Maximum erzeugt (c), das eben nicht durch eine Schulter in (d) zu Tage tritt. Ähnlich verhält es sich, wenn Cu nur Ge-Atome als Nachbarn hat (e). Auch hier bildet sich ein Maximum im grünen Bereich aus. Das lässt den Schluss zu, dass auch hier bei GCT-112 Cu-Ge Bindungen wenn dann nur in seltenen Fällen auftreten und Cu maßgeblich neben Te nur von anderen Cu-Atomen in der ersten Koordinationssphäre umgeben ist.

Es lässt sich zusammenfassen, dass der Vergleich zwischen simulierten und experimentellen Daten zeigt, dass in guter Näherung in keinem der untersuchten GCT-Materialien Ge-Cu Bindungen in der ersten Koordinationssphäre (2.4 - 2.7 Å) auftauchen. Rátkai et al. haben bei der Untersuchung von Te-reichen GCT Gläsern Ge-Cu Abstände von etwa 2.8 Å gefunden und diesen Abstand als unphysikalisch lang für eine Bindung ausgeschlossen.^[72] Für eine direkte Bindung zwischen Ge und Cu ist der Abstand in der Tat sehr lang. Im Bereich um 3 Å ist es allerdings durchaus möglich, dass sich schon die zweite Koordinationssphäre ausbildet. Es ist durchaus zu erwarten, dass sich Tetraeder(bruchstücke) mit jeweils Ge und Cu als zentralen Atomen über ihre Kanten verknüpfen. Sind die Abstände vom jeweiligen Zentrum zur Ecke (also d_{M-Te} mit $M = \text{Ge}$ und $M = \text{Cu}$) gleich lang, so beträgt bei dieser Konstellation, wie sie auch in Abbildung 31 (a) dargestellt ist, der Abstand zwischen den Tetraeder-Zentren (also Ge und Cu) $1.16 \cdot d_{M-Te}$. Für eine typische Ge-Te Bindung von 2.6 Å ergibt sich 3.0 Å. Wird

jedoch der Bindungswinkel Te-Ge-Te bzw. Te-Cu-Te nur um 5 Grad auf etwa 115° erhöht, ergibt sich der Ge-Cu Abstand von 2.8 Å. Dieser Umstand ist in Abbildung 31 (b) schematisch dargestellt. Diese Erklärung für eventuelles Vorkommen von Ge-Cu Abständen in diesem Bereich birgt jedoch das Problem, dass die Bindungswinkel am Te sehr niedrig sind und somit eine hohe Spannung herrscht. Die

Kristallstrukturen von CuTe und Cu_2Te zeigen allerdings ebenfalls so niedrige Winkel am Te,^[84,85] sodass die Kantenverknüpfung von Tetraederbruchstücken eine realistische Struktur ist. Eine weitere Möglichkeit wäre die Bildung von sogenannten *Hyperbonds*, die als 4e3c-Bindung beschrieben werden kann.^[86] Diese Art von Bindung ist durch einen Elektronenmangel geprägt und somit typischerweise länger als eine 'normale' kovalente

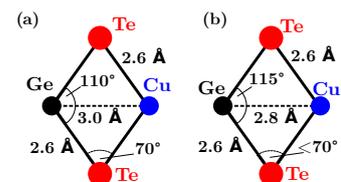


Abbildung 31: Kantenverknüpfte Tetraederbruchstücke.

2e2c-Bindung.

Da ein Ge-Cu Abstand im Bereich 2.8 \AA durchaus auch in den hier durchgeführten RMC-Simulationen auftaucht, ist es sinnvoll auch diese Art von Konfiguration mittels XANES-Simulationen zu untersuchen und zu überprüfen, ob diese 'Bindungslänge' als sinnvoll betrachtet werden kann.

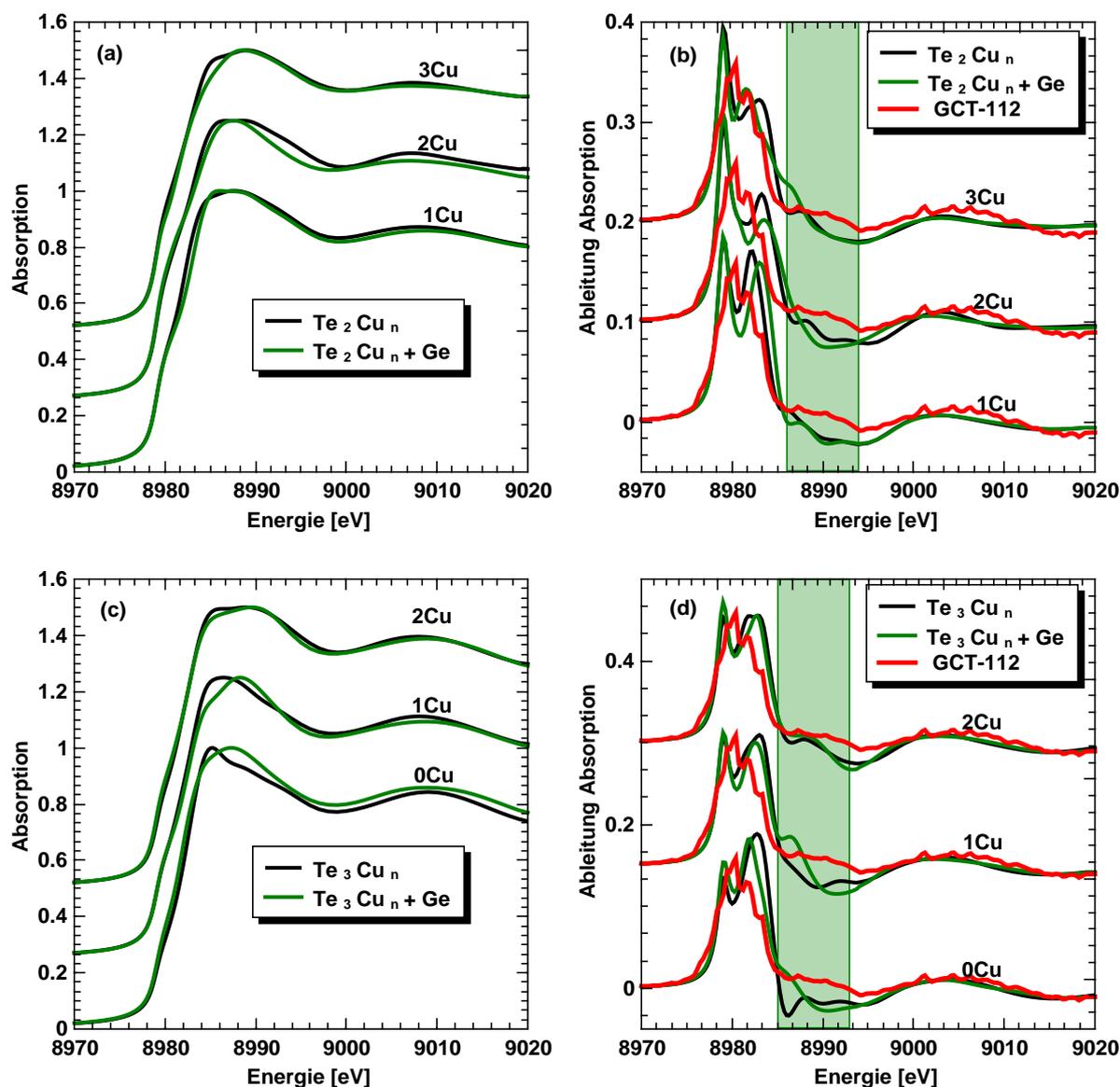


Abbildung 32: XANES für Cu in GCT-112 gemessen (rot) und berechnet (schwarz und grün) für verschiedene Cu-Umgebungen mit und ohne Ge-Atom in einer Distanz $2.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$, links als normierte Absorption und rechts die jeweilige Ableitung. (a)-(b) CuTe_2Cu_n (schwarz) bzw. $\text{CuTe}_2\text{Cu}_n + \text{Ge}$ (grün), (c)-(d) CuTe_3Cu_n bzw. $\text{CuTe}_3\text{Cu}_n + \text{Ge}$.

Da der direkte kovalente Ge-Cu Abstand von etwa 2.5 \AA durch die obige Diskussion

5. Ergebnisse

schon ausgeschlossen werden kann, werden die RMC-Simulationen für die Diskussion der 2.8 Å Abstände mit einem *cutoff* von Ge-Cu von 2.7 Å durchgeführt. Ein Großteil der simulierten Umgebungen mit einem Ge-Cu Abstand von etwa 2.8 Å weist nicht die in Abbildung 31 beschriebene Struktur auf, es bilden sich eher CuGeTe-Dreiecke, das obere Te-Atom fehlt also.

Die Ergebnisse der XANES-Rechnungen für GCT-112 sind in Abbildung 32 dargestellt. Auch hier wurde als Elektronenkonfiguration wieder $3d^{10}4s^1$ angenommen. Verglichen werden hier erneut Cu-Umgebungen mit 2 oder 3 Te-Atomen und verschieden vielen Cu-Atomen als Nachbarn, jeweils mit und ohne ein Ge-Atom in der Distanz um 2.8 ± 0.1 Å (CuTe_2Cu_n (+ Ge) und CuTe_3Cu_n (+ Ge)). Zunächst zeigt sich, dass die Ge-Nähe in diesem Distanzbereich durchaus relevanten Einfluss auf die XANES hat. Es sind deutliche Unterschiede zwischen den schwarzen (CuTe_3Cu_n , CuTe_2Cu_n) und grünen Kurven (CuTe_3Cu_n + Ge, CuTe_2Cu_n + Ge) in (a) und (c) erkennbar. Werden nun die Ableitungen in (b) und (d) betrachtet, zeigt sich ein großer Unterschied zwischen Cu-Umgebungen mit 2 oder 3 Te-Nachbarn. Bei 2 Te-Nachbarn (b) führt die Nähe zu einem Ge-Atom dazu, dass die schon oben besprochene Schulter im grün unterlegten Bereich weniger gut reproduziert wird. Das kann besonders in Falle der Umgebung CuTe_2Cu_3 beobachtet werden (oberste Kurven). Im Gegensatz dazu führt bei 3 Te-Nachbarn die Nähe zu einem Ge-Atom zu einer deutlicheren Ausbildung dieser Schulter (d). Das lässt sich hier vor allem bei alleiniger Umgebung von Cu mit Te (CuTe_3) beobachten (unterste Kurven).

Zusammengefasst scheint es also so zu sein, dass sich Cu- und Ge-Atome nicht direkt binden, es also keine direkten kovalenten Bindungen gibt. Bei bestimmten Cu-Umgebungen scheint aber die Nähe (≈ 2.8 Å) zu einem Ge-Atom sinnvoll zu sein (viele Te- und wenige Cu-Nachbarn). Ein weiterer Aspekt um die Nähe von Ge- und Cu-Atomen zu beurteilen ist der Einfluss auf die Fit-Qualitäten in der RMC-Anpassung. So verschlechtern sich die R_w -Werte der differentiellen Struktur faktoren an der Ge- und Cu-Kante um 30% bzw. 20%, wenn die Ge-Cu Nähe bei 2.8 Å nicht zugelassen wird, indem der *cutoff*-Wert für diese Korrelation auf 3.0 Å gesetzt wird. Gravierender ist die Erhöhung des R_w -Wertes bei den EXAFS-Daten: die Anpas-

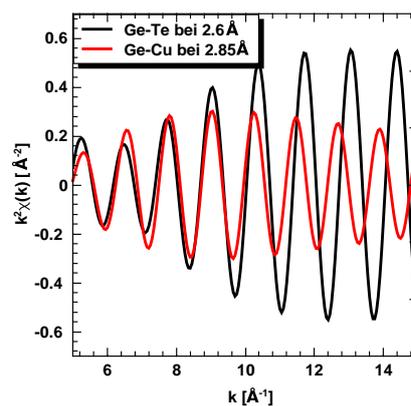


Abbildung 33: Vergleich EXAFS von Ge-Te bei 2.6 Å und Ge-Cu bei 2.85 Å.

sung an die EXAFS an der Ge-Kante erhöht sich um fast 90%, die an der Cu-Kante um 25%. Bei dieser Argumentation muss allerdings beachtet werden, dass die Ge-Te EXAFS bei 2.6 \AA der Ge-Cu-EXAFS bei $\approx 2.8 \text{ \AA}$ eine sehr ähnliche Phase haben. Beispielfhaft sind in Abbildung 33 die beiden EXAFS von Ge-Te und Ge-Cu dargestellt. Vor allem im niedrigeren k -Bereich bis etwa 10 \AA^{-1} liegen die Kurven fast übereinander.

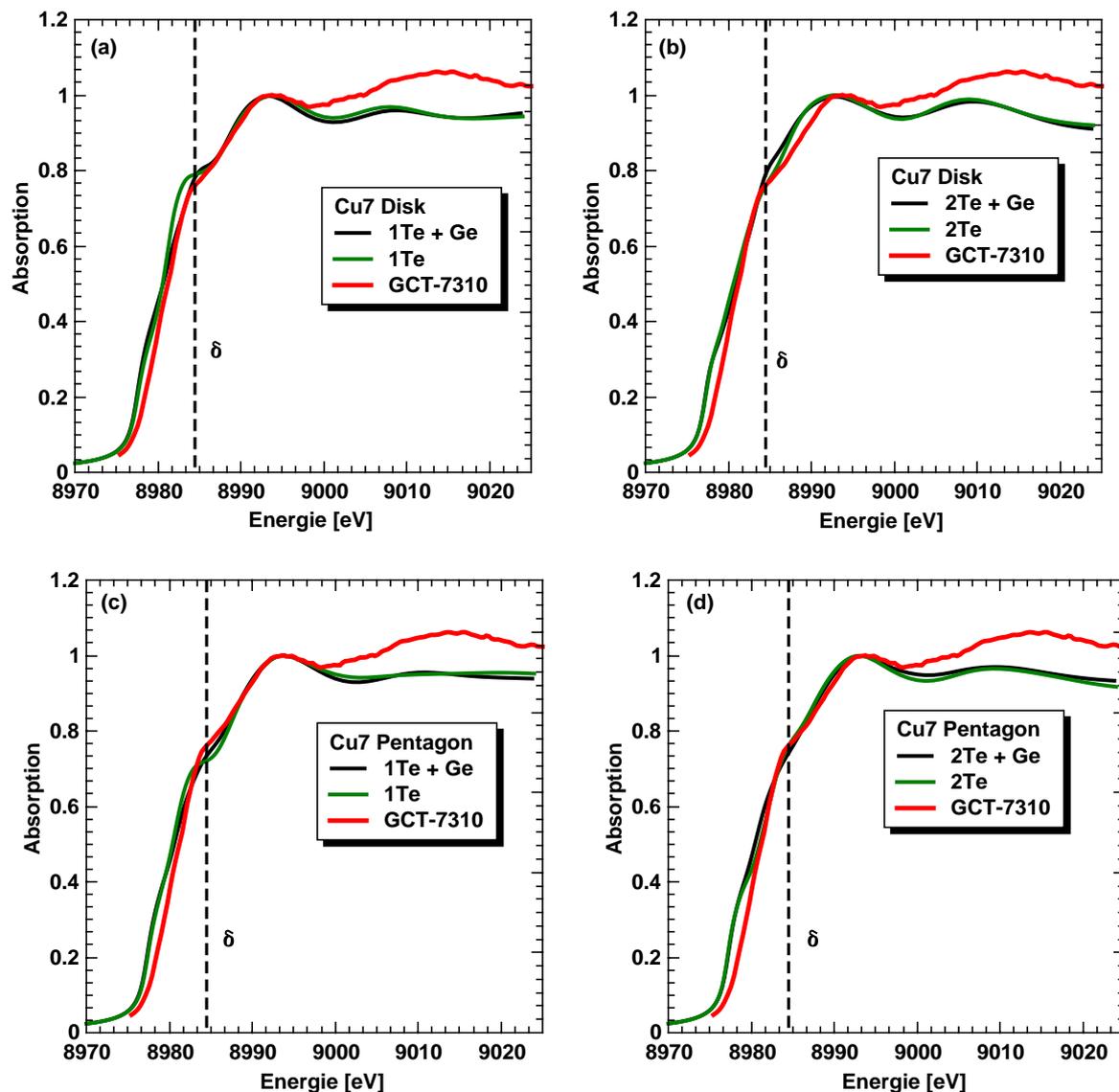


Abbildung 34: XANES für zwei verschiedene Cu-Cluster (Cu_7 Scheibe (a) und (b), bzw. überkapptes Pentagon Cu_7 (c) und (d)) in GCT-7310, gemessen (rot) und berechnet für einen (a) und (c) bzw. zwei Te-Nachbarn (b) und (d). Die schwarzen Kurven beschreiben die simulierte XANES mit Ge-Atom in der Nähe $\approx 2.8 \text{ \AA}$, die grünen Kurven ohne Cu-Ge Nähe.

Während der RMC-Simulation kann es also durchaus passieren, dass die Bildung von

5. Ergebnisse

Ge-Cu Abständen bei 2.8 Å zu einer besseren Anpassung führt, obwohl eigentlich Ge-Te Bindungen bei 2.6 Å vorliegen. Dieser Umstand wäre ein typischer Fall dafür, dass die RMC ein chemisch geordnetes System nicht generieren kann, weil andere einfachere Möglichkeiten (hier die Ge-Cu Nähe) bestehen, um das χ^2 zu reduzieren. Bis zu einem gewissen Grad führt die RMC-Simulation zu einer chemischen Ordnung (z.B. eine Ge-Te KZ von 2.0), aber jede chemische Ordnung darüber hinaus, z.B. eine Ge-Te KZ von 2.6, ist schwieriger zu generieren als einfach Cu-Atome in der Nähe noch etwas näher an die Ge-Atome zu bringen und somit das χ^2 zu verringern. Für GCT-112 bedeutet das, dass die RMC-Simulation alleine eine sehr häufige Nähe von Ge- und Cu-Atomen suggeriert, die XANES-Simulationen dies jedoch relativieren und nur für wenige mögliche Cu-Umgebungen eine bessere Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment bei vorhandener Nähe von Ge- und Cu-Atomen bei 2.8 Å implizieren.

Die Frage nach der Nähe zwischen Ge und Cu ergibt sich auch bei niedrigen Cu Konzentrationen, wo sich Cu-Cluster bilden, da auch hier bei RMC-Simulationen ein Signal bei 2.8 Å in der Ge-Cu Korrelation auftaucht. Analog zu Abbildung 29 wurden für die Cu₇-Scheibe und das überkappte Pentagon (Cu₇) XANES Simulationen mit und ohne Ge-Atom in der Nähe 2.8 ± 0.1 Å durchgeführt (jeweils mit einem oder zwei weiteren Te-Nachbarn). Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 dargestellt. (a) und (b) beschreiben die Ergebnisse für die Cu₇-Scheibe und (c) und (d) für das überkappte Pentagon. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einfluss der Ge-Cu Nähe deutlich größer ist, wenn nur ein weiterer Te-Nachbar existiert. Sind die Cu-Atome von zwei Te-Atomen umgeben, verändert sich die XANES kaum. Bei nur einem Te-Nachbarn wirkt sich die Ge-Nähe vor allem auf die δ -Schulter aus, in dem diese geglättet wird bzw. in ihrer Prägnanz verringert wird. Im Falle der hier beiden dargestellten Cluster führt das zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment.

Es ist somit durchaus akzeptabel anzunehmen, dass sich sowohl in GCT-112 als auch in GCT-7310 (und GCT-9110) Ge- und Cu-Atome auf etwa 2.8 Å nähern und auf diese Art und Weise eine gewisse Stabilisierung erfahren. Bei RMC-Simulationen, sollte der *cutoff* für die Ge-Cu Korrelation stets auf 2.7 Å gesetzt werden, um diese Annäherung zuzulassen.

5.2.2. Ge Umgebung

Zur Untersuchung der Ge-Umgebungen ist es sinnvoll sich auf jene zu beschränken, in denen Ge-Atome eine gewisse Mindestanzahl an Nachbarn aufweisen. Häufig wird angenommen, dass die durchschnittliche KZ von Ge 4 beträgt.^[9] Die hier diskutierten

EXAFS-Ergebnisse lassen aber den Schluss zu, dass eine KZ von 3 ebenfalls in signifikanter Anzahl vorkommt, was auch von anderen Autoren für binäres GeTe vorgeschlagen wird.^[76] Hier sollen also nur Ge-Umgebungen mit einer Ge-KZ von 3 oder 4 diskutiert werden. In RMC-Konfigurationen werden sicherlich auch Ge-Atome mit einer KZ von 0, 1, 2 oder 5 vorkommen. Diese sind aber statistisch nicht relevant und es ist auch physikalisch fraglich, ob diese überhaupt in der Realität vorkommen. Für die niedrigen Cu-Konzentrationen GCT-7310 und GCT-9110 wird weiterhin keine Ge-Cu Nähe berücksichtigt, auch wenn diese, wie oben beschrieben, prinzipiell vorkommen sollten. Da aber die Cu-Konzentration gering ist, wird die Anzahl der Ge-Atome in der Nähe von Cu-Atomen gering sein, sodass der statistische Einfluss der Ge-Cu Nähe auf die Ge-XANES vernachlässigt werden kann. Da Ge-Atome im Wesentlichen von Te-Atomen umgeben sind, ist es sinnvoll, die Variation der XANES mit steigender Ge-Ge KZ $N_{\text{Ge-Ge}}$ zu betrachten. In Abbildung 35 sind die XANES für $N_{\text{Ge-Ge}} = 0, 1$ und 2 jeweils in (a), (b) und (c) dargestellt. Zu jedem Wert von $N_{\text{Ge-Ge}}$, gibt es jeweils zwei Ge-Te KZ, um eine Gesamt KZ von 3 oder 4 zu erhalten. Eingezeichnet ist außerdem die α -Schulter aus Abbildung 22 (a).

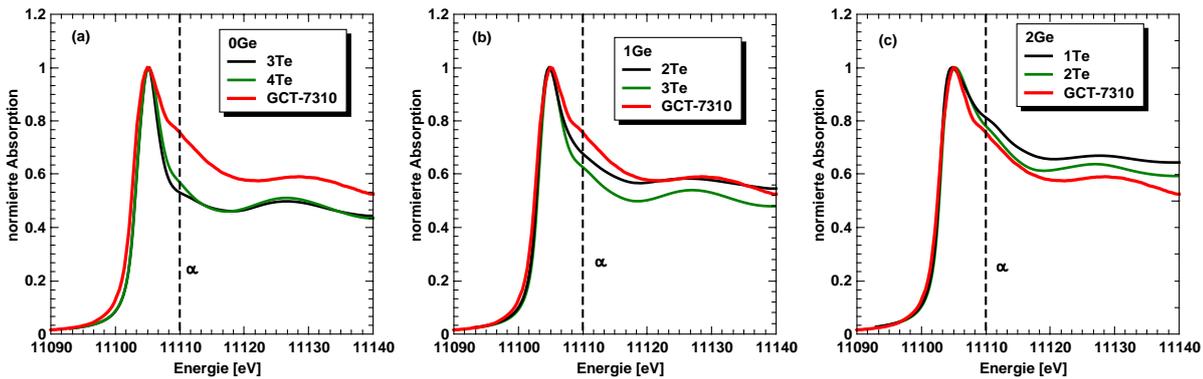


Abbildung 35: Ge XANES in GCT-7310 berechnet (schwarz und grün) sowie gemessen (rot). (a) $N_{\text{Ge-Ge}} = 0$, (b) $N_{\text{Ge-Ge}} = 1$ und (c) $N_{\text{Ge-Ge}} = 2$.

Es ist deutlich erkennbar, dass mit steigendem $N_{\text{Ge-Ge}}$ das Hauptsignal (die sogenannte *white line*) breiter wird, bzw. die α -Schulter reproduziert wird. Während für $N_{\text{Ge-Ge}} = 1$ die Schulter noch deutlich schwächer ausgeprägt ist als im Experiment (rot), ist das Signal bei $N_{\text{Ge-Ge}} = 2$ noch breiter als das experimentellen Daten. Für $N_{\text{Ge-Ge}} = 3$ würde die *white line* ähnlich intensiv sein wie die α -Schulter (hier nicht gezeigt), sodass das Vorkommen dieser Ge-Ge KZ als vernachlässigbar angesehen werden kann. Es lässt sich ableiten, dass die Bildung von Ge-Ge Bindungen essenziell für das Ge-Te Netzwerk ist und dass die Höhe bzw. Breite der *white line* ein Indikator für das Verhältnis aus Ge-Te

5. Ergebnisse

und Ge-Ge Bindungen ist. Ein Ge-Atom in GCT-7310 bindet demnach an mindestens ein anderes Ge-Atom. Im Mittel wird $N_{\text{Ge-Ge}}$ etwas größer sein (1-2), als die EXAFS-Resultate in Tabelle 4 vermuten lassen. Bei den weiteren RMC-Simulationen sollte also $N_{\text{Ge-Ge}}$ so hoch eingestellt werden wie es für die experimentellen Daten möglich ist. Sollten sich keine unendlich langen Ge-Ketten bilden, ergibt sich automatisch auch die Situation von Ge-Atomen mit nur einem anderen Ge-Nachbar, nämlich die endständigen Ge-Atome. Die kleinste Kette bestünde demnach aus 3 Ge-Atomen, 1/3 aller Ge-Atome ist von zwei weiteren Ge-Atomen umgeben, womit sich ein Wert von $N_{\text{Ge-Ge}} = 1.33$ ergibt. Dieser Wert ist nicht weit vom EXAFS-Resultat in Tabelle 4 entfernt und sollte mit den Experimenten in Einklang sein. Interessant ist weiterhin, dass sich gemäß der XANES-Rechnungen nur sehr wenige GeTe_4 -Einheiten bilden sollten.

Unter der Annahme der Bildung eines Ge-Te *random covalent networks* RCN, wobei Ge nur Tetraeder ($\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$) bildet, kann die Häufigkeit der jeweiligen Einheiten theoretisch berechnet werden.^[87,88] Dieser Vergleich ist nur sinnvoll, da durch die Cu-Cluster Bildung die amorphe Matrix als Te-angereichertes binäres GeTe-Netzwerk angenähert werden kann (bei $x = 15$: $x'_{\text{Ge}} = 35/(35 + 50) = 41$, also $\text{Ge}_{41}\text{Te}_{59}$). Ohne Te-Anreicherung, also $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$, werden fast 90% aller Tetraeder mit

$n=1,2$ und 3 gebildet, die häufigste Einheit ist $n=2$. Bei leichter Te-Anreicherung, also einem Te-Anteil von fast 60%, wird schnell die Einheit mit $n=1$ die häufigste (40%), während $n=2$ auf $\approx 25\%$ sinkt, aber trotzdem noch einen signifikanten Anteil ausmacht. Nach dem RCN-Modell müsste die Häufigkeit von $n=0$ auf fast 30% zunehmen.^[88] Unter Betracht der XANES in Abbildung 35 scheint also diese RCN-Annahme zumindest in Bezug auf das häufige Vorkommen von $N_{\text{Ge-Ge}} = 1$ und 2 zu stimmen. Die Bildung von Ge-Einheiten ohne Ge-Nachbar, also $n=0$, scheint in GCT-7310 und noch mehr in GCT-9110 (was allerdings auch als $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ angenähert werden kann) jedoch nicht zu stimmen. Vermutlich versagt hier die Annäherung eines reinen GeTe-Netzwerkes und die Anwesenheit von Cu wird relevant. Die Te-Atome werden durch die Bildung von Te-Cu Bindungen abgesättigt, sodass keine GeTe_4 -Einheiten gebildet werden müssen.

Für GCT-112 können ähnliche XANES-Rechnungen durchgeführt werden, jetzt muss allerdings der Einfluss der Ge-Cu Nähe bei $\approx 2.8 \text{ \AA}$ berücksichtigt werden. In Ab-

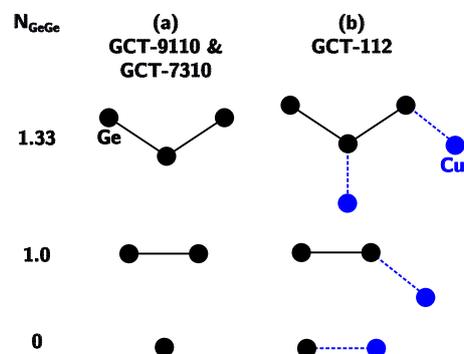


Abbildung 36: Ge- bzw. Ge-Cu-Ketten.

Abbildung 37 zeigt die Ergebnisse für die gleichen Ge-Umgebungen wie in Abbildung 35 dargestellt, jedoch einmal mit (grün) und ohne Ge-Cu Nähe (schwarz). Die Tendenz des breiter werdenden Hauptsignals mit steigendem $N_{\text{Ge-Ge}}$, wie sie bei GCT-7310 zu beobachten ist, kann auch hier festgestellt werden. Interessant ist jedoch, dass der Einfluss der Ge-Cu Nähe bei Ge-Umgebungen mit einer KZ = 3 (obere Reihe (a), (b) und (c)) deutlich stärker ausgeprägt ist als bei Ge-Umgebungen, die schon eine KZ = 4 aufweisen. Dieser Effekt ist besonders bei (a) deutlich sichtbar (Ge_0Te_3 (+ Cu)) im Vergleich zu (d), wo Ge schon von 4 Te-Atomen umgeben ist. Ob Ge-Atome also von einem anderen Ge-Atom oder einem Cu-Atom (bei $\approx 2.8 \text{ \AA}$) koordiniert sind, macht für die XANES keinen großen Unterschied (vgl. dafür die grüne Kurve in (a) mit der schwarzen Kurve in (e)). Ebenso ist es für die Form der XANES wenig relevant ob Ge von 1 Ge- und einem Cu-Atom oder von 2 Ge-Atomen umgeben ist (vgl. grüne Kurve in (b) mit schwarzer Kurve in (f)).

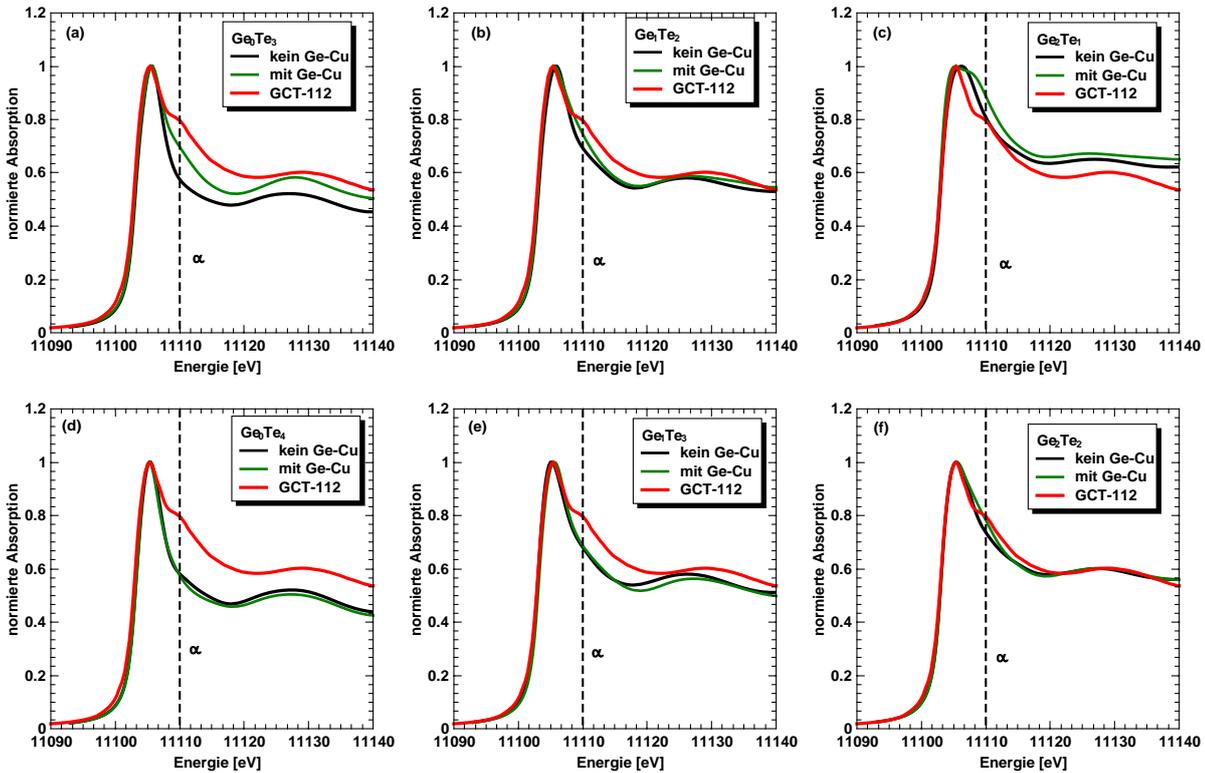


Abbildung 37: Ge XANES in GCT-112 berechnet (schwarz und grün) sowie gemessen (rot). Schwarze Kurven beschreiben eine Ge-Umgebung ohne Cu-Nähe bei $\approx 2.8 \text{ \AA}$, grüne Kurven mit Cu-Nähe. (a) und (d) $N_{\text{Ge-Ge}} = 0$, (b) und (e) $N_{\text{Ge-Ge}} = 1$ und (c) und (f) $N_{\text{Ge-Ge}} = 2$.

Während sich also bei GCT-7310 maßgeblich Ge-Ge Paare und Ge_3 -Ketten (und vermutlich auch Ge_4 Ketten) bilden, werden in GCT-112 einsame Ge-Atome zu GeCu-

5. Ergebnisse

Paaren, die GeGe-Paare durch die Nähe zu Cu-Atomen zu Ge₂Cu-Ketten bzw. die Ge₃-Ketten zu Ge₃Cu-Ketten verlängert. Dieser Umstand wird in Abbildung 36 verdeutlicht. Dadurch erhöht sich der Anteil der Ge-Atome, die an zwei kationische Spezies (also Ge und Cu) gebunden sind, sodass die Ausbildung der α -Schulter prägnanter wird. Wenn sich also bei GCT-7310 ein Ge-Te Netzwerk ausbildet (das die Cu-Cluster umschließt), so bildet sich bei GCT-112 ein Ge-Cu-Te Netzwerk, also ein Ge-Te Netzwerk, in das Cu den Ge-Atomen ähnlich eingebunden ist.

Im Gegensatz zu den XANES-Rechnungen in Abbildung 35 muss für jene in Abbildung 37 jedoch klar konstatiert werden, dass keine der untersuchten Umgebungen die α -Schulter in der Prägnanz, wie sie im Experiment zu finden ist, reproduzieren kann, obwohl diese in GCT-112 etwas stärker ausgeprägt ist als in GCT-7310 und GCT-9110 (s. Abbildung 22). Was die Nahordnung angeht, unterstützen die XANES-Rechnungen jedoch die Ergebnisse der EXAFS-Anpassungen, dass nämlich Ge-Atome von 1 bis 2 weiteren Ge-Atomen und von 2-3 Te-Atomen umgeben sind. Für die RMC-Simulationen können also durchaus die KZ aus den EXAFS-Anpassungen als Grundlage für die *average coordination constraints* (AVC) dienen. Während jedoch die EXAFS-Ergebnisse für alle GCT-Zusammensetzungen nicht auf die Nähe von Ge-Cu bei etwa 2.8 Å hindeuten, scheint diese 'Bindung' vor allem bei GCT-112 relevant zu sein.

5.2.3. Cu Umgebung

Die Diskussion der Cu-Umgebung in GCT-7310 und GCT-9110 schließt an die Analyse der Cu-Cluster in Abbildung 25 an. Jede Cluster-Geometrie wurde in einer RMC-Simulation verwendet. Die *fnc* lassen es zu, dass sich die Cu-Atome innerhalb der Cluster-Struktur in einem vorgegebenen Rahmen bewegen dürfen. Die experimentellen Daten, die am meisten Information darüber enthalten, sind natürlich die Cu-EXAFS Daten. Die differentiellen $S(Q)$ an der Cu-Kante $\Delta S_{\text{Cu}}(Q)$ enthalten maßgeblich Informationen über die Cu-Te Korrelation, was sich an einem Gewichtungsfaktor von etwa $w_{\text{Cu-Te}} = 65\%$ ablesen lässt. Die Cu-Ge Korrelation macht weitere 30% aus. Die durch die RMC-Simulation generierte Te- und Ge-Umgebung wird also maßgeblich durch diesen Datensatz beeinflusst. Zur Berechnung der XANES eines jeden Cu-Clusters in Analogie zu Abbildung 26 wird, wie weiter oben schon erwähnt, für jede einzigartige Position eine Auswahl an 10 Cu-Atomen mit jeweiliger Umgebung simuliert und aufsummiert. Da im vorigen Kapitel die Existenz von Cu-Ge Nähe bei 2.8 Å als im Bereich des möglichen erachtet wurde, werden hier zwei unterschiedliche Koordinationumgebungen außerhalb des Cu-Clusters (im weiteren als äußere Koordination bezeichnet) berücksichtigt: es wird

eine Simulationsreihe für Cu-Atome mit 2 Te-Nachbarn und eine mit einem Te- und einem Ge-Nachbarn (bei $\approx 2.8 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Ergebnisse beider Reihen werden wiederum gemittelt. Daraus ergibt sich z.B. für die Cu₁₃-Disk eine Anzahl an 6 Simulationsreihen (3 unterschiedliche Positionen: äußerer Ring, innerer Ring und Zentrum mit jeweils 2 äußeren Koordinationen). Das Resultat ist also der entsprechende Cu-Cluster mit einer durchschnittlichen Cu-Te KZ von 1.5 und Cu-Ge KZ von 0.5. Die Ergebnisse sind in Abbildung 38 dargestellt.

Der linke Graph (a) beschreibt die XANES selber, eingezeichnet ist als gestrichelte Linie das γ -Signal, was als maßgeblich durch die äußere Koordination erzeugt angesehen wird. Im Vergleich zu Abbildung 26 (a) ist in diesem Bereich nun kein Minimum mehr sichtbar, sondern deutlich eine je nach Cluster-Geometrie ausgeprägte und etwas zu niedrigeren Energien verschobene Erhebung zu sehen. Daraus lässt sich ableiten, dass die äußere Koordination wie erwartet dort ein Signal erzeugt, die getroffene Umgebungsauswahl jedoch nicht den experimentellen Verlauf zufriedenstellend nachbilden kann. Hierbei muss angemerkt werden, dass keinerlei Einschränkung des Bindungswinkels Te-Cu-Te gemacht wurde. Weiterhin ist für das γ -Signal kein signifikanter Unterschied zwischen den Clustern erkennbar.

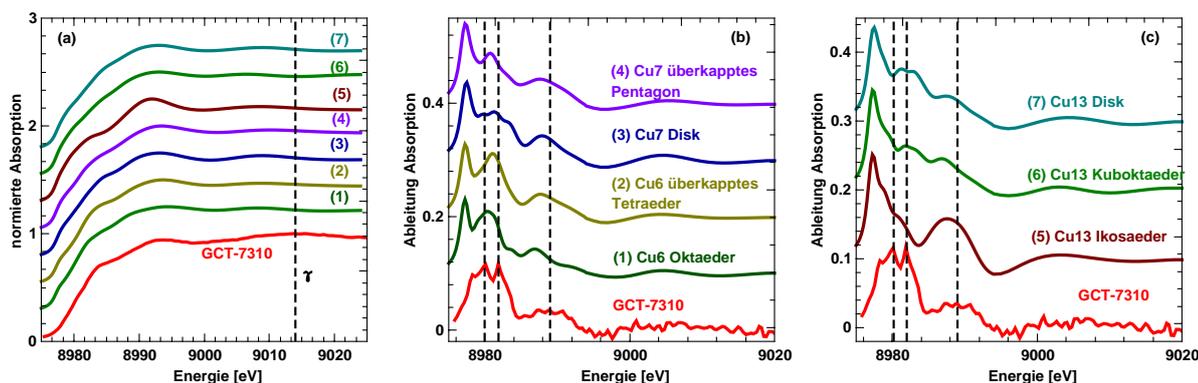


Abbildung 38: XANES Simulationen auf Basis der FDM-Methode für die Cluster in Abbildung 25 (1)-(7) simuliert mit RMC im Vergleich mit GCT-7310.

Die Ableitungen der XANES Kurven der Cu-Cluster in Abbildung 38 (b) und (c) bilden aber ähnlich Abbildung 26 eine deutlich bessere Grundlage, um Cluster-Geometrien zu unterscheiden. Zunächst sei angemerkt, dass jede Ableitung der simulierten XANES einen frühen starken Peak erkennen lässt, der kein Pendant im experimentellen Spektrum hat, bzw. nur als angedeutet Schulter. Da jedoch jeder der Cu-Cluster dieses Merkmal aufweist, wird dieses Signal vermutlich im FDM-Algorithmus durch die vorgegebene Elektronenkonfiguration des Cu-Atoms verursacht. Die Existenz dieses Signals soll hier

5. Ergebnisse

jedoch keine weitere Rolle spielen, da die darauf folgenden Strukturen deutliche Unterschiede zwischen den Cluster-Geometrien erkennen lassen. Die drei gestrichelten Linien markieren die drei Hauptsignale in der Ableitung und ein grober Vergleich lässt erneut das Ikosaeder (5) als unwahrscheinliche Geometrie erkennen. Aber auch das Oktaeder (1), das überkappte Tetraeder (2), das überkappte Pentagon (4) und das Kuboktaeder (6) weisen im Vergleich zum Experiment anstatt der Doppel-Signal Struktur (erste zwei gestrichelten Linien) nur ein Signal auf. Beim Kuboktaeder verschmelzen fast das zweite und dritte Signal. Interessanterweise besitzen nur die zweidimensionalen Cluster (Cu_7 und Cu_{13} Disks) eine Mehrfach-Peak-Struktur. Es kann also vorsichtig vermutet werden, dass bevorzugt Scheiben- bzw. Disk-ähnliche Cu-Cluster gebildet werden. Bezogen auf die durchschnittliche Cu-Cu KZ passt die Cu_{13} Scheibe besser zu den EXAFS-Resultaten.

Zur Beurteilung der Cluster-Morphologie können auch die Fit-Qualitäten vom differentiellen Strukturfaktor an der Cu-Kante $\Delta_{\text{Cu}}S(Q)$ und dem Cu-EXAFS Datensatz aus den jeweiligen RMC-Simulationen verglichen werden. Die R_w -Werte und relativen totalen χ^2 -Werte sind für GCT-9110 und GCT-7310 für die jeweilige Cluster-Struktur in Tabelle 6 aufgeführt. Die R_w -Werte des jeweiligen EXAFS-Datensatzes sind für alle Cluster-Geometrien (für GCT-9110 und GCT-7310) sehr ähnlich, nur für das Ikosaeder (5) und das Kuboktaeder (6) zeigt sich eine deutliche Erhöhung um etwa 50% im Vergleich zu den anderen Geometrien. Dieser Effekt kann durch die erhöhten Cu-Cu KZ > 5 in diesen Clustern verstanden werden, während für alle anderen Cluster die Cu-Cu KZ relativ ähnlich ist (≈ 4).

Die R_w -Werte des differentiellen Strukturfaktors zeigen für GCT-9110 und GCT-7310 jeweils eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Cluster-Morphologie. Gemeinsam haben sie aber, dass bei den flachen, Scheiben-ähnlichen Cluster (7) und/oder (3) die R_w -Werte deutlich geringer sind als bei den anderen Clustern. So erhöht sich der R_w -Wert um 200 bis etwa 300% im Vergleich zum Cu_{13} -Cluster in GCT-9110 und GCT-7310. Interessant ist hier auch anzumerken, dass die Cu_7 -Scheibe (3) bei GCT-9110 zu einer ausgezeichneten Fit-Qualität führt, bei GCT-7310 hingegen nur mittelmäßig gut angepasst werden kann. Die Cu_{13} -Disk hingegen wird in beiden Zusammensetzungen sehr gut angepasst.

Um auch alle anderen Datensätze in die Diskussion mit einzuschließen, können die relativen totalen χ_{total}^2 verglichen werden. Hierbei fällt auf, dass erneut die Disk-Cluster (3) und (7) den geringsten Wert aufweisen, und dass (ii) die 'großen' Cluster (5) und (6), also Ikosaeder und Kuboktaeder, unabhängig von der Fit-Qualität im Vergleich zu

den anderen Clustern, am schlechtesten angepasst werden können. Dieser Umstand suggeriert, dass selbst wenn Te-Atome in zufriedenstellender Weise (in Bezug auf $\Delta_{\text{Cu}}S(Q)$) um diese Cluster angeordnet werden können, so führt eben diese Anordnung dazu, dass die die Cluster umgebende GeTe-Matrix die anderen Daten schlechter reproduziert. Die Morphologie der Cluster (5) und (6) induziert also eine Anordnung der GeTe-Matrix, die die Daten nicht hergeben. Ikosaeder und Kuboktaeder, aber auch die Cluster (1), (2) und (4) sind also wenn dann nur in einem geringen Anteil in GCT-9110 und GCT-7310 vorhanden.

Zusammenfassend wird also die dominante Existenz der Disk-Cluster Cu_7 und Cu_{13} bestärkt, und da die größere Disk bei GCT-9110 und GCT-7310 gleichermaßen gut angepasst werden kann, wird für alle weiteren RMC-Simulationen die Cu_{13} -Disk verwendet.

Tabelle 6: R_w -Werte von Cu-EXAFS und $\Delta_{\text{Cu}}S(Q)$ sowie relative totale χ_{total}^2 -Werte (alles in %) für verschiedene Cluster-Geometrien (s. Abbildung 25) für GCT-9110 und GCT-7310. (1) Oktaeder, (2) überkapptes Tetraeder, (3) Cu_7 Scheibe, (4) Cu_7 überkapptes Pentagon, (5) Cu_{13} Ikosaeder, (6) Kuboktaeder und (7) Cu_{13} Scheibe.

	Cluster	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
GCT-9110	Cu-EXAFS	8.7	9.2	9.4	9.4	11.3	15.9	9.3
	$\Delta_{\text{Cu}}S(Q)$	12.4	9.5	3.9	11.8	17.8	17.6	6.4
	relatives χ_{total}^2	44.9	39.5	25.3	48.9	100.0	95.2	34.4
GCT-7310	Cu-EXAFS	10.8	11.4	11.1	11.4	13.2	15.2	11.3
	$\Delta_{\text{Cu}}S(Q)$	37.0	37.3	25.5	38.6	25.8	22.1	13.5
	relatives χ_{total}^2	83.4	83.5	59.5	100.0	89.5	74.7	37.7

Für die Evaluation der Cu-Umgebung in GCT-112 können die XANES-Simulationen in Abbildung 32 verwendet werden. Hierbei zeigt sich, dass die beste Reproduktion der grün markierten Region durch die Umgebungen $\text{CuCu}_2\text{Te}_3 + \text{Ge}$ und CuCu_3Te_2 erhalten wird. Daraus ergibt sich unmittelbar eine Cu-Cu KZ von etwa 2.5 und eine Cu-Te KZ von ebenfalls 2.5. Das sind exakt die Werte, die aus der EXAFS-Anpassung in Tabelle 4 resultieren. Da insbesondere aber auch die Umgebungen CuCu_2Te_2 und CuCu_1Te_2 eine gute Übereinstimmung liefern, wird die Cu-Cu KZ vermutlich eher im Bereich 1.5-2.0 liegen.

Für die RMC-Simulationen sollte also die mittlere Cu-Cu KZ $N_{\text{Cu-Cu}}$ auf 1.75 festgesetzt werden, während für die Cu-Te KZ $N_{\text{Cu-Te}}$ ein Wert von 2.5 sinnvoll ist. Die Ge-Cu Nähe bei 2.8 Å wird in den RMC Simulationen natürlich zugelassen, allerdings wird keine konkrete mittlere Ge-Cu KZ festgesetzt. Die erwähnten simulierten Cu-XANES sind zusammen mit dem experimentellen Spektrum in Abbildung 39 dargestellt. Die grün markierte Fläche kennzeichnet wieder die Region des geringen aber stetigen Anstiegs,

5. Ergebnisse

der für das experimentelle Spektrum sehr markant ist. Es ist deutlich, dass selbst die simulierten XANES-Spektren mit der besten Übereinstimmung mit dem Experiment nicht in der Lage sind, die gesamte Breite der grünen Region nachzubilden. Die simulierten Spektren weisen ein Maximum an der Stelle auf, die mit einer gestrichelten Linie markiert ist. Das experimentelle Maximum liegt aber an der rechten Kante der grünen Region. Die simulierten Spektren weisen also den prinzipiellen Verlauf des experimentellen Spektrums auf, die Details können aber nicht optimal reproduziert werden.

Somit ist die Situation für die Cu-Umgebung in GCT-112 ähnlich wie für die oben diskutierte Ge-Umgebung: die reale Struktur weist gewisse Eigenheiten auf, die über die einfache *short range order* SRO (Koordinationszahl und Abstand) hinausgehen. Hierbei stellt sich vor allem die Frage nach Bindungswinkeln und intermediärer Ordnung, falls vorhanden. Um diese strukturellen Eigenschaften zu untersuchen, müssen die Ergebnisse von RMC-Simulationen genauer untersucht werden, wobei diese durch die in diesem Kapitel 5.2 hergeleiteten Koordinationszahlen für Ge und Cu eingeschränkt werden können.

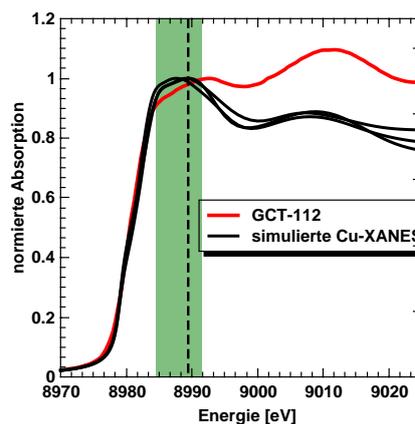


Abbildung 39: Cu-XANES GCT-112, Experiment (rot) und berechnet (schwarz).

5.3. RMC

Wie schon erwähnt, werden in den hier durchgeführten RMC-Simulationen Röntgenstreu-Daten und EXAFS-Daten gleichzeitig angepasst. Die Streudaten können nochmal unterschieden werden in den totalen Strukturfaktor $S(Q)$ und die differentiellen Strukturfaktoren $\Delta_{\zeta}S(Q)$. Während die EXAFS-Daten ausschließlich Informationen über die Nahordnung (erste Koordinationssphäre) enthalten, ist die intermediäre Ordnung in den Strukturfaktoren enthalten. Weiterhin werden die KZ durch AVC und *angle constraints* (COS) eingeschränkt. Somit gibt es sehr viele Faktoren die zu einer Erhöhung des χ^2 beitragen können. Die Gesamtzahl der Atome beträgt für GCT-9110 27733 (11648 Ge, 832 Cu und 15253 Te), für GCT-7310 15600 (5616 Ge, 1872 Cu und 8112 Te) und 20000 für GCT-112 (4600 Ge, 6000 Cu und 9400 Te). Für die Durchführung der RMC-Simulationen wird hier ein dreistufiger Prozess gewählt.

- 1) Erstellen der Startkonfiguration mit AVC und COS

2) Randbedingungen: totales $S(Q)$ und EXAFS-Daten, AVC und COS

3) Randbedingungen: totales $S(Q)$ und EXAFS-Daten und $\Delta_\zeta S(Q)$, AVC und COS

Die Startkonfiguration wird also schon mit den jeweiligen AVC und COS simuliert ($N_{\text{Ge-Ge}}$, $N_{\text{Ge-Te}}$, $N_{\text{Cu-Cu}}$ und $N_{\text{Cu-Te}}$). Hierbei werden die Werte aus den EXAFS-Anpassungen in Tabelle 4 verwendet. Dann werden zunächst nur das totale $S(Q)$ und die EXAFS-Daten als weitere Randbedingungen verwendet. Hierbei zeigt sich, ob die EXAFS-Daten in der RMC-Simulation die gleichen Ergebnisse liefern wie im direkten Fit-Prozess, da die jeweilige KZ schon vorgegeben ist. Die Anpassung an die EXAFS-Daten sorgt weiterhin vor allem für die richtigen Abstände R_{ij} , die Anpassung an das totale $S(Q)$ sorgt für eine grobe Anpassung der Ordnung über die erste KS hinaus mit Schwerpunkt auf die Te-enhaltenden Korrelationen. In der zweiten Stufe wurde somit die SRO im Wesentlichen festgelegt. In der dritten Stufe werden dann die $\Delta_\zeta S(Q)$ mit simuliert und somit die weiteren KS angepasst. Dieser dreistufige Prozess wird gewählt, da es nur schwer möglich ist aus einer gänzlich ungeordneten Startstruktur die anvisierten AVC zu erreichen, wenn gleichzeitig die experimentellen Daten angepasst werden müssen. Da durch die extensiven XANES- und EXAFS-Untersuchungen die KZ der wichtigsten Korrelationen relativ gesichert bekannt sind, sollten sich diese KZ-Werte auch in der RMC-Simulation wiederfinden. Wie schon weiter oben erwähnt, ist es häufig so, dass die experimentellen Daten in der RMC-Simulation manche KZ aus den direkten EXAFS-Fits (hier vor allem $N_{\text{Ge-Te}}$) nicht von selbst suggerieren. Wenn jedoch die KZ durch das beschriebene Verfahren festgesetzt wird, können am Ende die experimentellen Daten trotzdem (ausreichend) gut angepasst werden.

Wie wichtig die Einbindung von EXAFS-Daten und AVC in den RMC-Prozess ist, soll hier am Beispiel der Ge-Ge Korrelation gezeigt werden. Für GCT-7310 wurde $N_{\text{Ge-Ge}}$ durch AVC festgesetzt und zwischen Werten von 1.0 und 1.8 variiert. Der Wert von $N_{\text{Ge-Te}}$ wurde entsprechend so gesetzt, dass sich eine Gesamt-KZ $N_{\text{Ge}} \approx 4$ ergibt. Während der R_w -Wert für den Ge-EXAFS Datensatz dabei von 7% auf 16% stetig steigt (also eine Fit-Verschlechterung um mehr als 100%), steigt der R_w -Wert von $\Delta_{\text{Ge}} S(Q)$ zunächst an, hat ein Maximum bei $N_{\text{Ge-Ge}} \approx 1.4$ und fällt danach wieder ab, sodass die Anpassung an $\Delta_{\text{Ge}} S(Q)$ bei $N_{\text{Ge-Ge}} \approx 1.8$ ähnlich gut ist wie bei $N_{\text{Ge-Ge}} \approx 1.0$. Insgesamt variiert der R_w -Wert für $\Delta_{\text{Ge}} S(Q)$ (bei den hier gewählten Gewichtungen σ) nur zwischen 13 und 20%. Die mit steigendem $N_{\text{Ge-Ge}}$ einhergehende Verringerung von $N_{\text{Ge-Te}}$ führt dazu, dass auch Te-Atome nicht mehr ausreichend koordiniert sind. Um eine möglichst ungeordnete Struktur zu erzeugen, reagiert die RMC-Simulation darauf mit der Bildung

5. Ergebnisse

von Te-Te-Bindungen, also Bindungen der Majoritätskomponente, und folgt somit dem einfachsten Weg. Entsprechend steigt $N_{\text{Te-Te}}$ mit steigendem $N_{\text{Ge-Ge}}$, was sich in einer Verschlechterung der Anpassung an die Te-EXAFS Daten um 30% niederschlägt. Das ist eine Verschiebung eines relativ chemisch geordneten Systems hin zu einem System mit sehr vielen homopolaren Bindungen. Diese Verschiebung ist an Hand der Anpassung an $\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$ alleine nicht zu erkennen. Erst der Blick auf die EXAFS-Daten (die gegenüber der SRO viel sensibler sind als Streudaten) zeigt, dass es nicht so viele *wrong bonds*, wie homopolare Bindungen auch genannt werden, geben kann. RMC-Simulationen mit Streudaten alleine tendieren somit zu übertriebenen homopolaren Koordinationszahlen.

Die Diskussion im vorigen Kapitel hatte gezeigt, dass für GCT-112 die Bildung von Ge-Cu 'Bindungen' deutlich signifikanter ist, als für die GCTs mit niedrigem Cu-Gehalt. Da die Ge-Ge KZ mit der Ge-Cu KZ konkurriert, wird für GCT-112 keine AVC für $N_{\text{Ge-Ge}}$ verwendet. Die Fit-Qualitäten für $\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$ und den Ge-EXAFS Datensatz werden im dadurch signifikant verbessert im Vergleich zu der Simulation, in der $N_{\text{Ge-Ge}} = 1$ gesetzt ist.

Für die RMC-Simulationen, deren Ergebnisse in den folgenden Abschnitten dargestellt werden sollen, wurden die Streudaten mit einem anpassbaren Amplitudenfaktor a_{RMC} simuliert. Für die differentiellen Strukturfaktoren wurde zusätzlich eine Verschiebung entlang der Ordinate b_{RMC} zugelassen (sogenannte Renormalisierungsfaktoren). Für die EXAFS-Daten wurde keine Renormalisierung zugelassen. Während die Streudaten mit einer Binweite $\Delta r = 0.1 \text{ \AA}$ simuliert werden, war es für eine gute Anpassung an die EXAFS-Daten nötig eine separate Binweite von $\Delta r = 0.05 \text{ \AA}$ zu wählen. Die Möglichkeit unterschiedliche Binweiten für unterschiedliche Datensätze zu nutzen, ist erst in den neueren RMC_POT-Versionen möglich (ab Version 1.8.1). Die EXAFS-Daten wurden zusätzlich mit einer in der Simulation anpassbaren Phasenverschiebung ΔE simuliert (s. auch Kapitel 2.3). Die Phasenverschiebung wurde auf $\pm 4\text{-}6 \text{ eV}$ begrenzt, was in etwa den direkten EXAFS Fit-Ergebnissen in Tabelle 5 entspricht.

Neben den schon diskutierten anvisierten KZ (mittels AVC) werden auch unrealistische Bindungswinkel um 60° für Te-Ge-Te, Te-Ge-Ge, Ge-Te-Ge und Ge-Ge-Ge unterbunden bzw. mit einem erhöhten χ^2 bestraft (*angle distribution constraint*, COS). Besonders im Falle des Bindungswinkels Ge-Ge-Ge besteht die Gefahr, dass die RMC Ge-Ge-Ge Dreiecke bildet, um eine erhöhte Ge-Ge KZ zu erreichen. Da in Ge-Atomen aber p- oder sp^3 -Orbitale zur Bindungsbildung eingesetzt werden, ist ein Bindungswinkel von 60° unrealistisch. Die einzige Möglichkeit Ge-Dreiecke zu realisieren, wäre die Bildung von Mehrzentrenbindungen ($2e3c$), die von Bor-Atomen häufig gebildet werden

und Ausdruck einer Elektronenmangel-Bindung ist.^[89] Für PCMs wird aber eher die Existenz von 4e3c-Bindungen postuliert, um die Bildung von 180° Bindungswinkeln zu erklären.^[86] Das Unterbinden niedriger Bindungswinkel um Ge herum führt aber auch nur zu einer vernachlässigbar kleinen Erhöhung des R_w -Wertes, sodass durch diese Einschränkung keine Strukturen verboten werden, die für eine gute Anpassung an die Daten notwendig sind.

Es ergibt sich auch die Frage nach Dreiecken zwischen Cu-Atomen in GCT-112. Da die Cu-Cu KZ hier etwa 2 beträgt, wird die RMC ohne eine Einschränkung des Cu-Cu-Cu Bindungswinkels Cu-Dreiecke bilden. Bei der Untersuchung von GCT-123 (ebenfalls mittels EXAFS/AXS und RMC) haben Stellhorn et al. die Bildung von Cu-Dreiecken als wichtiges Strukturmerkmal beschrieben.^[11] Daher werden hier Cu-Cu-Cu Bindungswinkel von 60° zugelassen. Die Fit-Qualitäten (R_w -Wert) und Renormalisierungsfaktoren der experimentellen Datensätze sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Bei der Messung der Te-Kante von GCT-9110 $\Delta_{\text{Te}}S(Q)$ wird ein sehr kleiner Wert von $a_{\text{RMC}} = 0.47$ benötigt, um eine gute Anpassung zu erhalten. Da aber mit einer reinen Amplituden-Anpassung die Fit-Qualität ausreichend gut ist, scheint nur die experimentelle Amplitude problematisch zu sein. Die dazugehörigen Daten und RMC-Anpassungen für alle

Tabelle 7: Fit-Qualitäten (R_w) der RMC-Simulationen in %, sowie Renormalisierungsfaktoren a_{RMC} und $b_{\text{RMC}} \cdot 10^3$ der jeweiligen Datensätze.

	GCT-9110			GCT-7310			GCT-112		
	R_w	a_{RMC}	b_{RMC}	R_w	a_{RMC}	b_{RMC}	R_w	a_{RMC}	b_{RMC}
$S(Q)$	8.3	0.88	-	5.5	0.99	-	6.5	0.96	-
$\Delta_{\text{Te}}S(Q)$	15.3	0.47	2	10.8	0.98	0.1	10.5	0.86	-4
$\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$	16.9	0.93	-8	13.0	1.10	2	16.2	0.86	-21
$\Delta_{\text{Cu}}S(Q)$	6.4	1.06	-8	13.5	0.88	-2	13.6	0.95	-8
EXAFS Ge	8.9	-	-	7.1	-	-	7.7	-	-
EXAFS Cu	9.3	-	-	11.3	-	-	9.5	-	-
EXAFS Te	10.3	-	-	9.9	-	-	11.1	-	-

drei untersuchten Zusammensetzungen sind in Abbildung 40 dargestellt. Die schwarzen Kurven beschreiben jeweils den RMC-Fit, die farbigen Kreise die experimentellen Daten. Eine grobe Untersuchung der experimentellen Daten verdeutlicht schon die Ähnlichkeit der Zusammensetzungen mit niedrigem Cu-Gehalt in Abgrenzung zu GCT-112. So zeigt schon ein Vergleich der totalen Strukturfaktoren in (a), dass die relativen Höhen der beiden Hauptsignale (bei etwa 2 und 3 Å⁻¹) bei GCT-9110 und GCT-7310 sehr ähnlich sind.

5. Ergebnisse

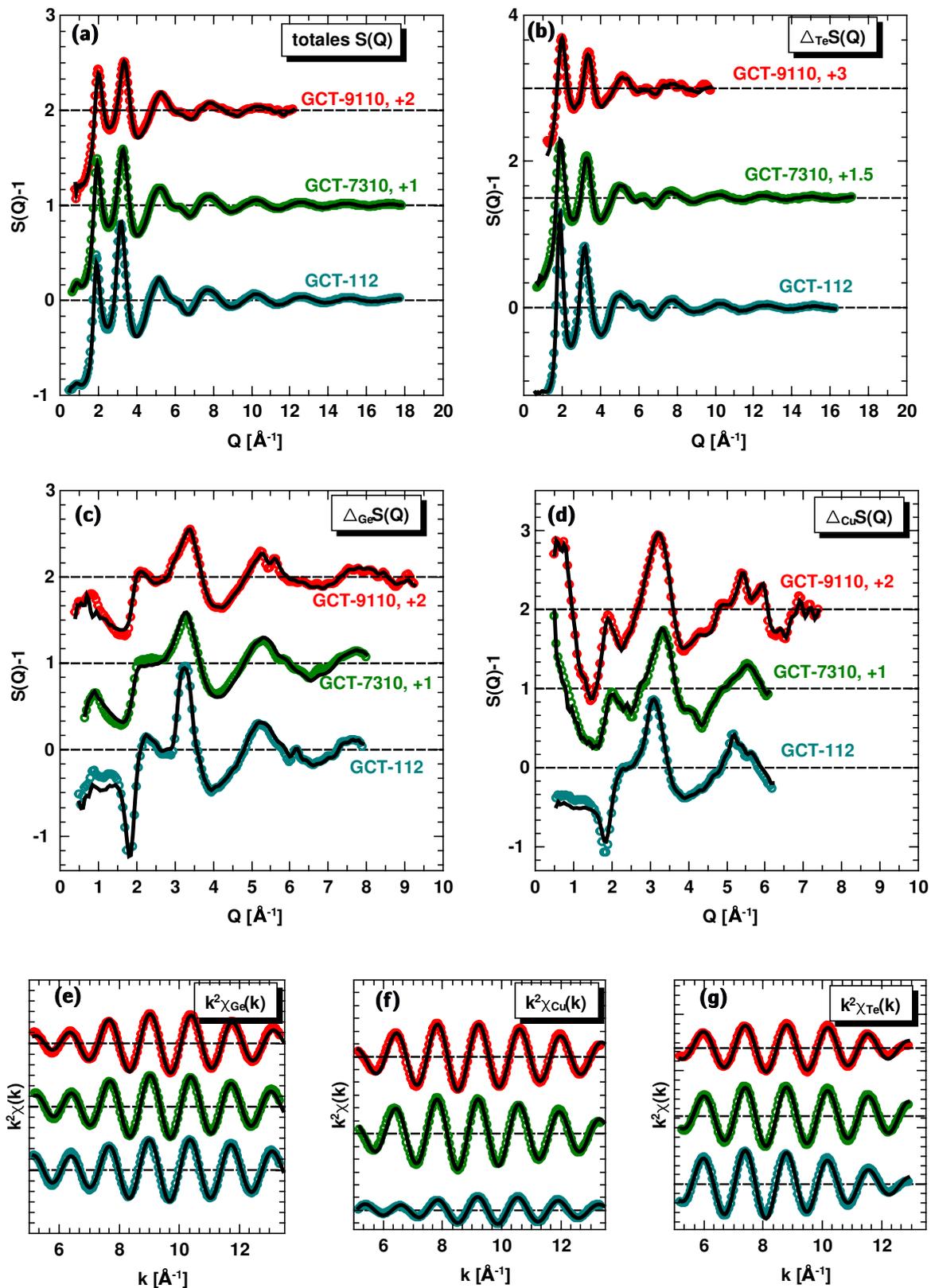


Abbildung 40: RMC-Anpassungen (schwarze Linie) an die Daten gemessen an GCT-9110 (rot) und GCT-7310 (grün) und GCT-112 (cyan). (a) totales $S(Q)$, (b) $\Delta_{\text{Te}}S(Q)$, (c) $\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$, (d) $\Delta_{\text{Cu}}S(Q)$, (e) $k^2\chi_{\text{Ge}}(k)$, (f) $k^2\chi_{\text{Cu}}(k)$ und (g) $k^2\chi_{\text{Te}}(k)$.

Im Gegensatz dazu ist das zweite Hauptsignal bei GCT-112 deutlich stärker als das erste. Ein weiterer deutlicher Unterschied zwischen den Zusammensetzungen zeigt sich im $\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$ in (c). Während bei GCT-9110 und GCT-7310 ein relativ gut definiertes erstes Signal bei etwa 1 \AA^{-1} zu sehen ist, zeichnet sich bei GCT-112 dort ein wesentlich breiteres Signal ab. Das Hauptsignal im $\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$ zwischen 3 und 4 \AA^{-1} ist in GCT-112 deutlich schmaler und stärker ausgeprägt als bei den GCTs mit geringerer Cu-Konzentration.

Interessanterweise zeigt sich im $\Delta_{\text{Cu}}S(Q)$ in (d) ein deutlicher Unterschied zwischen GCT-9110 und GCT-7310, auch wenn deren prinzipieller Verlauf ähnlich ist. So gibt es bei GCT-7310 jedes Signal, das auch bei GCT-9110 vorliegt, nur in abgeschwächter Ausprägung. Im Gegensatz dazu weisen bei GCT-112 $\Delta_{\text{Ge}}S(Q)$ und $\Delta_{\text{Cu}}S(Q)$ einen sehr ähnlichen Verlauf auf. Die Ge- und Cu-Umgebung ist dort also ähnlich. Zur EXAFS ist der starke Unterschied an der Cu-Kante in (f) anzumerken, der sich daraus ergibt, dass bei niedrigem Cu-Gehalt Cu-Cluster gebildet werden, die eine sehr hohe KZ um Cu herum erzeugen. Da bei GCT-112 diese Cluster nicht mehr vorliegen, ist das EXAFS-Signal deutlich abgeschwächt. Die sich aus den RMC-Simulationen ergebenden Paarkorrelationsfunktionen $g(r)$ sind in Abbildung 41 dargestellt. Im Folgenden soll jede partielle Korrelation kurz diskutiert werden. Die dazugehörigen partiellen Strukturformfaktoren $S_{\alpha\beta}(Q)$ sind im Anhang Abbildung 56 gezeigt.

Zu (a) Ge-Ge: Da für GCT-112 kein AVC für die erste Koordinationssphäre (KS) verwendet wurde, ist das Signal dort sehr viel weniger stark ausgeprägt als in GCT-9110 und GCT-7310. Die resultierende KZ beträgt daher auch nur 0.5 (s. Tabelle 8). Neben dem Peak der ersten KS sind noch zwei weitere Signale bei etwa 4 und 6 \AA^{-1} deutlich erkennbar und mit gestrichelten Linien markiert. Der direkt angrenzende Bereich nach der ersten KS von etwa 2.8 - 5.0 \AA^{-1} kann als Abstand zweier Ge-Atome betrachtet werden, die an einen gemeinsame Nachbar (Ge oder Te) gebunden sind. Es geht also hier beim ersten markierten Signal um Ge-Ge-Ge und Ge-Te-Ge Konstellationen. Wie schon weiter oben erwähnt, wurde in den RMC-Simulationen die Bildung von 60° -Bindungswinkeln dieser Konstellationen mit einem erhöhten χ^2 bestraft. Da die RMC, wie schon einige Male erwähnt, dazu tendiert den einfachsten Weg und damit die Bildung von Dreiecken zu gehen, ist es schwierig diesen Winkelbereich bis etwa 70° gänzlich zu vermeiden. Die schwachen Signale, die zwischen der ersten KS und dem ersten markierten Peak zu sehen sind, sind demnach häufig Folge dieser Bindungswinkel. Während jedoch Ge-Ge-Ge Dreiecke nur schwer vorstellbar sind, hat die Bildung von Ge-Te-Ge Bindungswinkeln bei etwa 70° durchaus eine gewisse physikalische Bedeutung. So kann es zu den schon

5. Ergebnisse

erwähnten kantenverknüpften Tetraeder(bruchstücken) kommen (s. Abbildung 31), wobei jetzt beide Tetraederbruchstücke ein Ge-Atom im Zentrum haben, sodass sich die Ge-Atome entsprechend nahe kommen. Der Abstand zweier Atome d_{X-X} , die mit demselben Abstand d_{X-M} an das Atom M gebunden sind, lässt sich mit dem Bindungswinkel ζ über Gl. (5.2) berechnen.

$$d_{X-X} = d_{X-M} \sqrt{2 \cdot (1 - \cos(\zeta))} \quad (5.2)$$

Der Peak bei 4 \AA^{-1} ist demnach die Folge von einem Bindungswinkel $\zeta \approx 109^\circ$ wenn wir von $d_{X-M} = 2.48 \text{ \AA}$ ausgehen (also Ge-Ge-Ge) und einem Bindungswinkel $\zeta \approx 101^\circ$ wenn wir von $d_{X-M} = 2.60 \text{ \AA}$ ausgehen (also Ge-Te-Ge). Da jedoch Te-Atome wesentlich häufiger von zwei Ge-Atomen umgeben sind als Ge-Atome, wird sich dieses Signal maßgeblich aus der zweiten Konstellation Ge-Te-Ge ergeben. Soweit ähneln sich alle drei GCT-Zusammensetzungen. Das zweite markierte Signal bei etwas über 6 \AA^{-1} ist jedoch bei GCT-112 deutlich markanter und stärker ausgeprägt als bei GCT-9110 und GCT-7310. Wenn die Bildung von Ge-Te-Ge Bindungswinkeln als eckenverknüpfte Tetraeder(bruchstücke) aufgefasst wird, ergibt sich direkt eine Interpretation für das zweite markierte Signal. Bei einem Abstand von etwa 6 \AA handelt es sich um die Distanz zwischen dem Zentrum eines Tetraeder(bruchstücks) (also einem Ge-Atom) zu einer ihm abgewandten Ecke des benachbarten Tetraeders. Da es sich hier um die GeGe-Korrelation handelt, muss das benachbarte Tetraeder aber in einer Ecke ein weiteres Ge-Atom haben. Eine direkte Ge-Ge Bindung ist in diesem Atom-Arrangement also notwendig. Im Falle von GCT-112 kann das Zentrum des benachbarten Tetraeders auch ein Cu-Atom sein, dass in der Nähe (2.8 \AA) eines Ge-Atoms ist. Da hier die Cu-Atome an der Bildung des amorphen Netzwerkes direkt teilnehmen, ergibt sich somit für GCT-112 eine stärkere Ausprägung der dritten KS. In GCT-7310 bzw. GCT-9110 sind die Cu-Atome nicht am amorphen Netzwerk beteiligt, sodass im Netzwerk selber immer weniger Ge-Atome vorliegen, die die dritte KS aufbauen können.

Zu (b) Ge-Cu: Wie schon weiter oben erwähnt, wurde für diese Korrelation ein Mindestabstand von 2.7 \AA festgesetzt. Wie gemäß Kapitel 5.2.1 erwartet, zeigt sich bei $\approx 2.8 \text{ \AA}$ ein Signal, dass bei GCT-9110 und GCT-7310 sehr schwach ist, was ebenfalls erwartet wird, da die Cu-Atome in Clustern gebunden sind und Ge-Atome somit deutlich seltener auf Cu-Atome treffen, als wenn diese im Material fein verteilt sind, wie es bei GCT-112 der Fall ist. Bei GCT-112 zeigt sich ein deutlich stärker ausgeprägter Peak, der eine KZ von 0.8 ergibt.

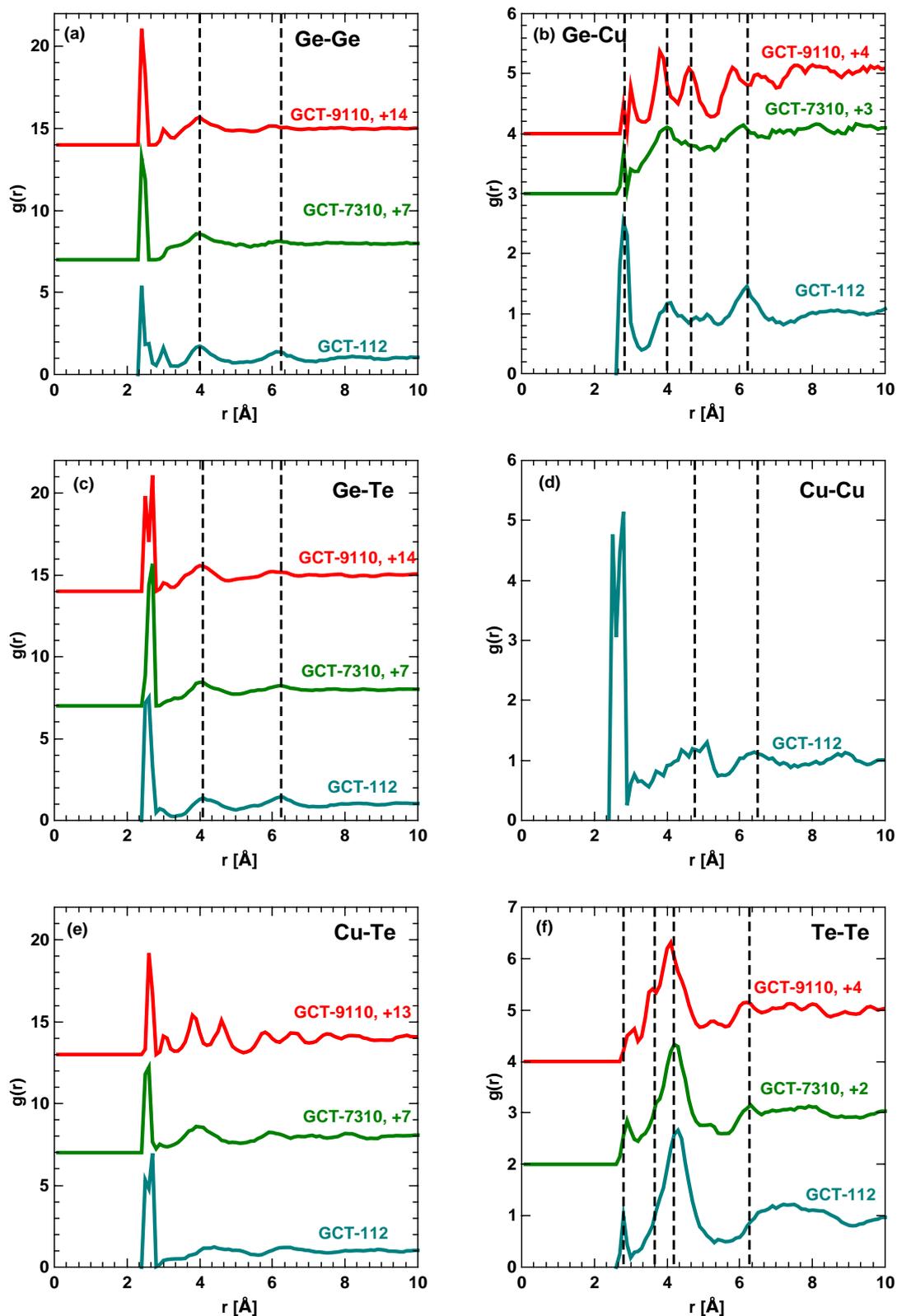


Abbildung 41: Partielle Paarkorrelationsfunktionen $g_{ij}(r)$, die sich aus den RMC-Simulationen ergeben. Außer bei Cu-Cu (d) sind GCT-9110 (rot), GCT-7310 (grün) und GCT-112 (cyan) zusammen dargestellt.

5. Ergebnisse

Bei höheren Abständen ergibt sich bei GCT-112 ein ähnliches Bild wie bei der Ge-Ge Korrelation (Signale bei 4 und 6 Å). Diese Signale sind bei GCT-7310 und GCT-9110 auch vorhanden. Während jedoch bei GCT-7310 diese Signale nur schwach ausgeprägt sind, zeigt sich bei GCT-9110 eine deutliche Struktur mit noch weiteren zusätzlichen Signalen. Es kann zunächst festgehalten werden, dass die 3. KS der Ge-Cu Korrelation bei GCT-112 derjenigen in der Ge-Ge Korrelation ähnelt. Vermittelt über Te-Atome werden sich Ge- und Cu-Atome in ähnlichen Bildungsblöcken (vermutlich Tetraeder) verknüpfen. Die Ge-Cu Struktur um die Cu-Cluster in GCT-9110 und GCT-7310 ergibt sich vermutlich auf ähnliche Art und Weise. Es ist durchaus sinnvoll, dass Te-Atome, die an ein Cu-Cluster binden, ebenso an Ge-Atome binden, sodass sich hier (unter der Annahme eher tetraedrischer Einheiten) auch die Abstände bei 4 und 6 Å ergeben. Wie die anderen Signale in GCT-9110, vor allem bei 4.6 Å (dritter markierter Peak), zustande kommen kann hier nicht direkt geklärt werden.

Zu (c) Ge-Te: Die Diskussion dieser Paarkorrelation muss in zwei Aspekte aufgeteilt werden. Zunächst muss hier die Form des Signals der ersten KS besprochen werden. In (c) ist deutlich zu erkennen, dass sich bei GCT-9110 ein Doppelpeak herausgebildet hat. Die dargestellten $g(r)$ sind jedoch mit einer Bin-Größe $\Delta r = 0.1$ Å dargestellt. Es lohnt sich ein Blick auf die erste KS mit einer Bin-Größe von 0.05 Å. Diese wird während der RMC-Simulation ebenfalls ermittelt, wenn, wie hier geschehen, ein Datensatz (hier alle EXAFS-Datensätze) mit dieser Bin-Größe beurteilt wird. Die erste KS von Ge-Te ist in Abbildung 42 (a) mit $\Delta r = 0.05$ Å dargestellt. Der Doppelpeak bei GCT-9110 ist natürlich geblieben, jedoch hat sich nun auch bei GCT-7310 ein Doppelpeak ergeben, der in der Position exakt mit dem von GCT-9110 übereinstimmt. Die Maxima liegen bei 2.55 Å und 2.65 Å.

Im Gegensatz dazu zeigt die KS bei GCT-112 kein solches Aufsplitten. Die erste KS wird maßgeblich von den EXAFS-Daten beeinflusst. Das ΔR -Fenster, das an die EXAFS-Daten angepasst wird, hat seine Grenze bei 2.7 Å bei allen drei Zusammensetzungen. Die Doppel-Peaks bei GCT-7310 und GCT-9110 werden also durch die Anpassung an die EXAFS-Daten erzeugt. Es stellt sich die Frage, ob es eine sinnvolle Erklärung für das Auftauchen dieser Peak-Struktur gibt, oder ob es ein Artefakt der RMC ist, das einfach aus der besten Anpassung an die EXAFS-Daten resultiert. Ebenfalls in Abbildung 42 (a) eingezeichnet sind die Ge-Te Abstände in den kristallinen Phasen von binärem rhomboedrischen GeTe (schwarze gestrichelte Linien) und GCT-123 (orangene gestrichelte Linien).^[14]

Beide Kristallstrukturen unterscheiden sich fundamental darin, dass GeTe oktaedrisch

geprägt ist (also verzerrte GeTe_6 Oktaeder) und GCT-123 aus eckenverknüpften Tetraedern (GeTe_4) besteht. In beiden Kristallstrukturen gibt es zwei unterschiedliche Ge-Te Bindungslängen $d_{\text{Ge-Te}}^c$. Der Unterschied zwischen beiden Bindungslängen ist jedoch in GeTe ($\approx 0.4 \text{ \AA}$), also oktaedrisch geprägter Struktur, deutlich größer als in GCT-123 ($\approx 0.03 \text{ \AA}$). Insgesamt sind jedoch die GeTe-Abstände in Oktaedergeometrie größer als in Tetraedergeometrie. Daraus lässt sich ableiten, dass die amorphe Struktur von GCT-112 deutlich stärker von tetraedrischer Koordination geprägt sein könnte, als die von GCT-9110 und GCT-7310. In amorphen GCT-112 gibt es nur einen mittleren Abstand $d_{\text{Ge-Te}}^a = 2.60 \text{ \AA}$ und es gilt etwa $d_{\text{Ge-Te}}^a \approx d_{\text{Ge-Te}}^c$. Hingegen scheint die Struktur in GCT-7310 und GCT-9110 zweigeteilt zu sein. Ein Signal liegt bei 2.55 \AA , das andere bei 2.65 \AA . Der kleinere Abstand passt gut zu GCT-123, also tetraedrischer Koordination. Der größere Abstand kann als eher oktaedrische Koordination verstanden werden. Im Hinblick auf die deutlich größeren GeTe-Abstände von $\geq 2.8 \text{ \AA}$ in kristallinem GeTe muss diese Interpretation allerdings mit Vorsicht genossen werden. Die Verteilung der Bindungswinkel Ge-Ge-Te in Abbildung 42 (b) zeigt allerdings auch ein wesentlich häufigeres Vorkommen von 90° bei GCT-9110 und GCT-7310 als bei GCT-112. Es muss hierbei beachtet werden, dass GCT-9110 und -7310 in die GeTe-Kristallstruktur kristallisieren, während GCT-112 in die Struktur von GCT-123 kristallisiert. Die Existenz der Doppelpeaks ergibt in der Zusammenschau also durchaus Sinn. Zur weiteren Evaluation muss aber, wie weiter unten geschehen, die Te-Te Korrelation hinzugezogen werden.

Interessant ist aber weiterhin, dass der mittlere Abstand der amorphen Phase $d_{\text{Ge-Te}}^a$ bei allen Zusammensetzungen 2.60 \AA beträgt, was sich auch durch die direkten EXAFS-Anpassungen in Tabelle 4 ergeben hat. Der Abstand $d_{\text{Ge-Te}} \approx 2.6 \text{ \AA}$ ist im Falle des binären GeTe markant, da er sehr viel kleiner ist als der Abstand in kristallinem GeTe. Dieser Unterschied zwischen amorpher und kristalliner Phase ist in GCT-112 und seinem korrespondierendem Kristallsystem GCT-123 deutlich kleiner ($\approx 0.1 \text{ \AA}$). Die amorphe Struktur von GCT-112 ist in Bezug auf den Abstand Ge-Te der entsprechenden Kristallstruktur (GCT-123) ähnlicher als es GCT-9110 und GCT-7310 in Bezug auf binäres GeTe sind. Der zweite Aspekt der GeTe Paarkorrelation betrifft, wie im Falle der GeGe-Korrelation, die zweite und dritte KS (schwarze gestrichelte Linien in Abbildung 41 (c)). Ähnlich wie bei GeGe in (a) weisen alle drei Zusammensetzungen an gleicher Stelle die zweite und dritte KS auf (≈ 4 und 6 \AA). Während jedoch die dritte KS in GCT-9110 und GCT-7310 nur schwach ausgeprägt ist, zeigt sich in GCT-112 ein Signal das ähnlich oder sogar etwas stärker ist als die zweite KS bei 4 \AA . Auch hier kann die dritte KS als Verknüpfung von Koordinationseinheiten mit Ge im Zentrum verstanden werden.

5. Ergebnisse

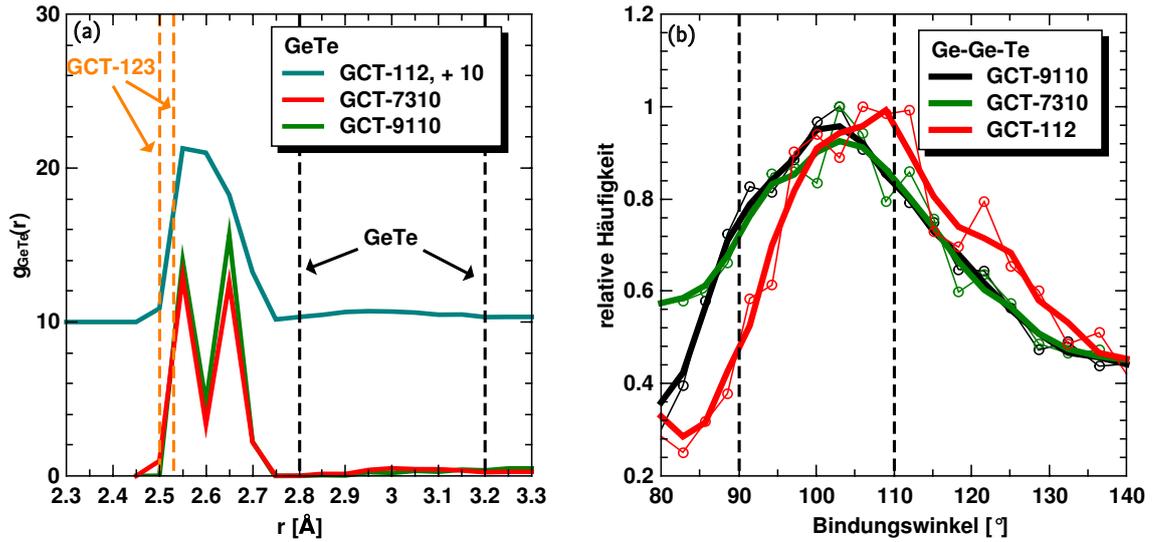


Abbildung 42: (a) $g_{\text{GeTe}}(r)$ mit $\Delta r = 0.05$ Å. (b) Bindungswinkel Ge-Ge-Te (verbundene Punkte), die zur deutlicheren Darstellung geglättet (dicke durchgezogene Linien) sind.

Nach obiger Diskussion ist aber in GCT-112 die Verknüpfung von tetraedrischen Einheiten dominant, während in GCT-9110 und GCT-7310 neben tetraedrischen (Td) auch defekt-oktaedrische (d-Oh) Einheiten vorliegen können. Sind die Einheiten zunehmend durch 90° -Winkel geprägt, ergeben sich für die dritte KS auch etwas niedrigere Distanzen im Bereich 5 Å, was das Signal der dritten KS wiederum verschmiert bzw. weniger prägnant macht.

Zu (d) Cu-Cu: Für die Cu-Cu Korrelation ist nur das $g(r)$ von GCT-112 dargestellt. Für GCT-9110 und GCT-7310 ergeben sich die Signale direkt aus der Cu-Cluster Struktur und sind hier daher uninteressant und wurden der Übersicht halber weggelassen. Für GCT-112 kann festgestellt werden, dass die erste KS sehr breit ist. Ähnlich wie bei der Ge-Te Korrelation lässt sich ein Doppelpeak erkennen, dessen erstes Maximum bei 2.55 Å und dessen zweite bei 2.75 Å liegt. Auch hier stellt sich die Frage nach der Sinnhaftigkeit des Doppelpeaks. Ratkai et al. diskutieren für amorphes $\text{Ge}_{15}\text{Cu}_8\text{Te}_{77}$ ebenfalls die Cu-Cu Bindungslänge, die von den Autoren dort auf 2.8 Å veranschlagt wird.^[72] Es wird dort argumentiert, dass $d_{\text{Cu-Cu}}$ sehr sensibel gegenüber der chemischen Umgebung ist und von 2.45 Å in Cu_2Te bis 2.85 Å in BaCu_2Te_2 reichen kann.^[84,90,91] Es ist also durchaus vorstellbar, dass es für $d_{\text{Cu-Cu}}$ relevant ist, an wie viele Cu bzw. Te-Atome ein Cu-Atom noch bindet oder ob Ge-Atome in der Nähe sind. Die Existenz von zwei unterschiedlichen Cu-Cu Bindungslängen, eine kürzere mit vermutlich stärkerem kovalenten Charakter und eine deutlich längere, lässt sich auch in der Kristallstruktur

von CuTe beobachten.^[85] Cu-Atome sind hier von 4 anderen Cu-Atomen im Abstand von 2.68 Å umgeben. Dieser Wert liegt schon sehr nahe an dem hier gefundenen Mittelwert (s. Tabelle 8). Des weiteren ist ein Cu-Atom von 4 weiteren Cu-Atomen im Abstand von 3.15 Å 'gebunden'. Die Aufspaltung der ersten KS kann also als Spur der CuTe-Struktur gesehen werden.

Die zweite und dritte KS, die als gestrichelte Linien markiert sind, liegen im Gegensatz zu Ge-haltigen Korrelationen eher bei 5 Å und 6.5 Å. Die zweite KS ist breit und nur schwach ausgeprägt und wird durch Atom-Anordnungen Cu-Cu-Cu oder Cu-Te-Cu erzeugt. Die deutlich höhere Distanz von 5 Å im Vergleich zur Ge-Ge Korrelation in (a) bei 4 Å deutet darauf hin, dass die Bindungswinkel dieser Konstellationen tendenziell größer sind als bei Ge-Te-Ge oder Ge-Ge-Ge, oder aber sehr viel kleiner im Bereich von 60°, was durch eine Dreiecks-Bildung erklärt werden könnte. Dieser Aspekt wird in der Diskussion der Ring-Statistik nochmal aufgegriffen.

Zu (e) Cu-Te: In der Cu-Te Korrelation zeigt sich eine starke Veränderung mit der Cu-Konzentration, selbst zwischen GCT-9110 und GCT-7310. In GCT-9110 sind neben der ersten KS viele weitere deutlich ausgeprägte Signale erkennbar. Diese liegen bei 3.0, 3.8 und 4.6 Å und dann noch bei 5.8 und 6.6 Å. Die Te-Atome koordinieren an die Cu-Cluster auf einer erstaunlich geordnete Art und Weise. Diese Ordnung scheint bei GCT-7310 teilweise zusammenzubrechen. Hier sind nur noch die Signale bei 3.8 Å und 6.0 Å vorhanden. Hier kann nur spekuliert werden, wodurch diese Änderung der Cu-Te Ordnung stammt. Davon ausgehend, dass die Morphologie der Cu-Cluster gleich bleibt (diese Näherung haben wir angenommen, da die XANES von GCT-9110 und GCT-7310 sehr ähnlich sind), muss die Änderung der die Cluster umgebenden amorphen Matrix verantwortlich sein. Wie gleich bei der Diskussion der Te-Te Korrelation gezeigt wird, ist die GeTe-Matrix in GCT-9110 stärker oktaedrisch geprägt als in GCT-7310. Es könnte daher sein, dass aus Gründen der Cu-Cluster Symmetrie die oktaedrische GeTe Matrix besser an die Cluster koordinieren kann als tetraedrisch geprägte GeTe-Domänen. Die andere Möglichkeit besteht darin, dass die Cu-Cluster mit der Cu-Konzentration wachsen, sodass bei sehr kleinen Cu-Konzentrationen (GCT-9110) eine geordnete Te-Hülle um die Cluster gebildet werden kann, die Ordnung bildet sich nur auf der kleinen Oberfläche eines Clusters aus. Mit steigender Cluster-Größe wird es immer schwieriger für die Te-Atome die Ordnung um die größere Cluster-Oberfläche aufrecht zu erhalten, da sie zunehmenden in Konkurrenz zur amorphen Matrix steht. Ein Indiz für den Wachstum der Cluster mit der Cu-Konzentration ist (i) die leicht höhere Cu-Cu KZ bei GCT-7310 im Vergleich zu GCT-9110 (s. Tabelle 4) und (ii) eine etwas ausgeprägtere Form

5. Ergebnisse

der EXAFS Signale im Bereich 4-5 Å in GCT-7310 in Abbildung 24 (d). Eine dritte Möglichkeit besteht darin, dass die Ordnung der Te-Atome nicht nur die erste Schicht der Atome um die Cluster herum betrifft, sondern dass vielmehr die Ordnung der Cluster eine Ordnung auf einer gewissen Längenskala in die amorphe Matrix induziert. Der Unterschied zwischen GCT-9110 und GCT-7310 könnte dann dadurch erklärt werden, dass der Abstand zweier Cluster in GCT-7310 so gering ist (≈ 15 Å), dass sich die Cluster gegenseitig beeinflussen und sich die Ordnung nicht ausbilden kann ohne zu viel Spannung in die amorphe Matrix einzutragen.

Die Cu-Te Korrelation in GCT-112 ähnelt insgesamt stark der Cu-Cu Korrelation. Die erste KS ist in beiden Fällen aufgespalten, ähnlich der Ge-Te Korrelation. Ebenso wie für die Cu-Cu Korrelation kommen in kristallinem CuTe zwei unterschiedliche Cu-Te Bindungsabstände vor, 2.58 Å und 2.77 Å. Und genau wie bei der Cu-Cu Korrelation stimmt der kürzere Abstand sehr gut mit dem hier gefundenen mittleren Abstand überein. CuTe als das Cu-lastige Ende der pseudobinären Linie (s. Abbildung 1 (a)) scheint also bei höheren Cu-Konzentrationen strukturelle Spuren in der amorphen Phase zu hinterlassen.

Bei beiden Korrelationen, Cu-Cu und Cu-Te, zeigt sich weiterhin bei leicht erhöhten Distanzen von etwa 5 Å und 6.5 Å die zweite und dritte KS. Atom-Konstellationen wie Cu-Te-Te, Cu-Cu-Te oder Cu-Ge-Te scheinen ebenfalls tendenziell höhere Bindungswinkel auszubilden als vergleichbare Arrangements in denen nur Ge- und Te-Atome involviert sind. Genau wie bei der Cu-Cu Korrelation kann aber auch die Bildung von Dreiecken das Fehlen einer definierten 2. KS erklären.

Zu (f) Te-Te: Die erste KS der Te-Te Korrelation weist eine deutliche Abhängigkeit von der Cu-Konzentration auf. Die EXAFS-Resultate in Tabelle 4 deuteten darauf hin, dass in allen Zusammensetzungen die direkte kovalente Bindung von Te-Atomen eher schwach ausgeprägt ist. Während jedoch dort die Bindungslängen $d_{\text{Te-Te}}$ mit der Cu-Konzentration zu steigen schienen, zeigen die RMC-Resultate die umgekehrte Situation (s. Tabelle 8). In GCT-9110 ist kaum ein Peak in der ersten KS vorhanden, in GCT-7310 ist das Signal deutlicher und zu kürzeren Abständen gerückt. Diese Veränderung wiederholt sich dann zu GCT-112, wo eine deutliche erste KS vorliegt, deren Abstand bei 2.80 Å liegt und dessen KZ $N_{\text{Te-Te}} = 0.4$ beträgt. Jóvári et al. haben GCT-123 mittels RMC (EXAFS und totales $S(Q)$) untersucht und haben dort eine Te-Te KZ von 1.7 gefunden.^[9] Die Zusammensetzungen GCT-112 und GCT-123 liegen nicht weit auseinander, sodass so eine große Diskrepanz kurz diskutiert werden muss. Der erste Aspekt, der zu beachten ist, betrifft die RMC-Version, mit der Jóvári et al. die Simu-

lationen durchgeführt haben. Diese beinhaltet vermutlich noch den Fehler, der in 2.3 schon erwähnt wurde. Die homopolaren KZ werden also überschätzt. Während die Simulationsbox eine KZ von 1.7 aufweist, wird zur Anpassung an die EXAFS-Daten nur eine KZ von $1.7/2 = 0.85$ verwendet. Dieser Wert liegt schon deutlich näher an den hier vorgestellten Ergebnissen. Ein zweiter Aspekt ist die relativ geringe Cu-Te KZ von 1.9. Hier handelt es sich um den gleichen Mechanismus, der schon mehrfach erwähnt wurde. Wenn die Simulationsbox nicht dazu gezwungen wird einen bestimmten Wert von $N_{\text{Cu-Te}}$ einzunehmen, fällt dieser nicht so groß aus, wie es die Daten aber eventuell implizieren. Dadurch entsteht eine Unterkoordination bei Te, die, da es die Majoritätskomponente ist, leicht durch Bildung von Te-Te Bindungen ausgeglichen werden kann. Eine zu geringe heteropolare KZ führt zu einer überschätzten homopolaren KZ der Majoritätskomponente. Beide Aspekte sind vermutlich dafür verantwortlich, dass in der Studie von Jóvári et al. so ein hoher Wert von $N_{\text{Te-Te}}$ gefunden wurde.

Betrachten wir die zweite KS um 4 \AA herum, so fällt auf, dass sich das Signal mit der Cu-Konzentration in zweifacher Hinsicht ändert. Bei GCT-9110 ist eine deutliche Schulter auf der linken Seite zu sehen (zweite gestrichelte Linie), die bei GCT-7310 deutlich schwächer geworden ist, und bei GCT-112 fast ganz verschwunden ist. Die zweite Änderung betrifft die Position des Hauptsignals der zweiten KS (dritte gestrichelte Linie). Dieses wandert von GCT-9110 zu GCT-112 leicht zu höheren Werten. Die zweite KS beschreibt die Bindungswinkel mit denen Te-Atome an Ge- und Cu-Atome bindet, also die Konstellationen Te-Cu-Te und Te-Ge-Te. Für GCT-9110 und GCT-7310 ist der Einfluss der Te-Cu-Te Winkel eher gering, da Cu-Atome im Cluster-Verbund sehr viel seltener an zwei Te-Atome gebunden sind als in GCT-112. Die genannten Winkel sind wichtig, um die Bindungseinheiten mit Ge und Cu im Zentrum besser beschreiben zu können. In Abbildung 43 sind daher die Bindungswinkel dieser Konstellationen aufgetragen.

Was schon bei der Diskussion der Ge-Te Korrelation angesprochen wurde, wird durch die Winkel-Verteilung in (a) deutlich: in GCT-9110 und GCT-7310 ist eine deutliche Häufung bei 90° sichtbar. Die 90° -Schulter schwächt sich zu GCT-7310 etwas ab, verschwindet aber gänzlich in GCT-112. Gleichzeitig liegen die Maxima von GCT-9110 und GCT-7310 bei etwa 100° , während bei GCT-112 die gesamte Verteilung bei 110° liegt. Zusammengefasst ist die Bindungswinkelverteilung in GCT-9110 und GCT-7310 deutlich bimodal (defekt-oktaedrisch und tetraedrisch), während GCT-112 allein tetraedrisch geprägt ist.

Die duale Verteilung der Bindungswinkel kann nun mit der Doppel-Signal Struktur in der Ge-Te Korrelation (s. Abbildung 43 (a)) in Verbindung gebracht werden. Dort

5. Ergebnisse

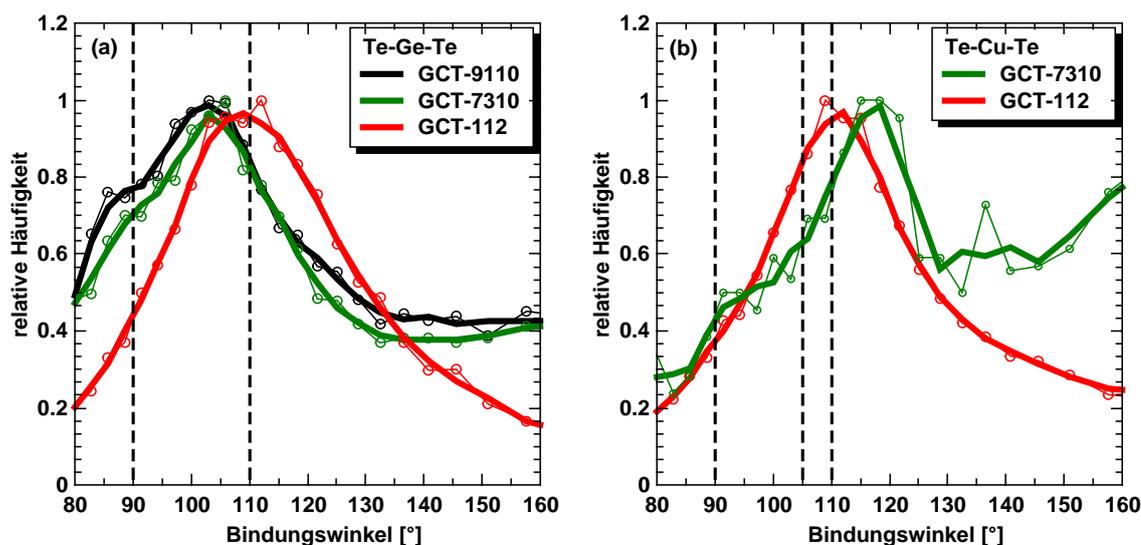


Abbildung 43: Bindungswinkel-Verteilung von (a) Te-Ge-Te und (b) Te-Cu-Te. In (b) ist keine Verteilung für GCT-9110 gezeigt, da auf Grund der niedrigen Cu-Konzentration nur wenige Te-Cu-Te Konstellationen vorkommen und somit die Statistik der Verteilung äußerst schlecht ist und eine Interpretation nur schwer zulässt.

wurden zwei deutlich voneinander unterscheidbare Distanzen in der ersten KS gefunden, bei 2.55 Å und bei 2.65 Å. Für beide Teilsignale kann die Winkelverteilung Te-Ge-Te separat ermittelt werden, wobei bei 2.60 Å die Grenze gesetzt wird. In Abbildung 57 im Anhang sind für GCT-9110 (a) und GCT-7310 (b) diese Verteilungen dargestellt. Das Signal bei 2.55 Å wird als *short* bezeichnet, das bei 2.65 Å als *long*. Es ist deutlich sichtbar, dass die unterschiedlichen Bindungslängen mit unterschiedlichen Bindungswinkelverteilungen korrelieren. Die *short*-Kurven sind klar um den Tetraederwinkel von etwa 110° zentriert, während die längere Ge-Te Distanz eher bei $\approx 100^\circ$ ein Maximum hat. Da in Abbildung 43 (a) das *long*-Signal von GCT-9110 (grün) etwas stärker ist als das bei GCT-7310 (rot), erklärt sich somit die schwächere Ausprägung des d-Oh Anteils in GCT-7310.

Im Vergleich zu Abbildung 43 (a) ist in (b) ersichtlich, dass der Bindungswinkel Te-Cu-Te in GCT-112 eher über dem idealen Tetraederwinkel liegt, wobei eine leichte Schulter bei 105° zu sehen ist. Hier liegt also eine leichte Asymmetrie bzw. Aufspaltung der Winkelverteilung vor. Dieser Umstand ist interessant, da in der Kristallstruktur von GCT-123 ein sehr ähnlicher Unterschied zwischen Te-Ge-Te und Te-Cu-Te gefunden werden kann. Während Ge-Atome maßgeblich einen Bindungswinkel von 110° aufweisen, ist die Situation bei Cu-Atomen zwiegespalten: die eine Hälfte der Cu-Atome weist Bindungswinkel Te-Cu-Te von $\approx 105^\circ$, die andere Hälfte Winkel von 115° auf. Bezogen

auf die wichtigen Bindungswinkel Te-Cu-Te und Te-Ge-Te sind sich die amorphe Phase von GCT-112 und die korrespondierende Kristallphase GCT-123 sehr ähnlich.

Als letztes soll hier noch die dritte KS in der Te-Te Korrelation angesprochen werden. Die vierte gestrichelte Linie bei etwa 6 Å markiert dort Signale, die in GCT-9110 und GCT-7310 deutlich sichtbar sind, in GCT-112 aber nicht. Diese Distanz ergibt sich, wenn der bei der Ge-Te Korrelation (c) angesprochene Ge-Ge-Te Bindungswinkel häufig Richtung 90° tendiert, und das erste Ge-Atom ebenfalls einen Te-Nachbarn hat (was fast immer vorkommt). Die dihedrale Stellung der Te-Atome in der Konstellation Te-Ge-Ge-Te kann unter Annahme symmetrischer Bindungswinkel Ge-Ge-Te mit den Signalen in $g_{\text{Te-Te}}(r)$ verglichen werden (Abbildung 44). Es ist evident, dass eine *eclipsed*-Stellung (blaue Kurve) nur bei sehr hohen Bindungswinkeln $> 130^\circ$ in den Bereich der dritten KS kommt, sodass solche eine dihedrale Stellung unwahrscheinlich ist. Die Diskussion der prinzipiell auch vorhandenen Konstellation Te-Cu-Cu-Te ist bei den niedrigen Cu-Konzentrationen unnötig, da der Effekt auf die Te-Te Korrelation deutlich schwächer ist als die Ge-Variante.

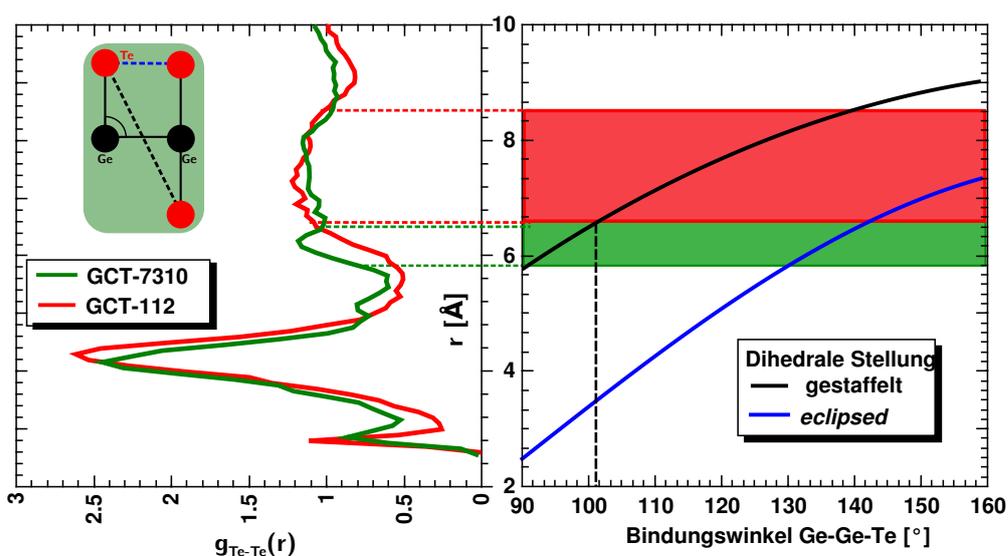


Abbildung 44: Links ist $g_{\text{Te-Te}}(r)$ für GCT-7310 und GCT-112 so gedreht, dass die Signale der dritten KS (grün und rot gestrichelte Linien) mit der dihedralen Stellung in einer Te-Ge-Ge-Te Konstellation (s. grüne Box im linken Graph) in Abhängigkeit des Bindungswinkels Ge-Ge-Te verglichen werden kann. Eine gestaffelte Stellung (schwarze Linie im rechten Graph) passt zur Position der Signale im linken Graph deutlich besser. GCT-7310 zeigt eine deutliche Ausprägung von Bindungswinkeln von 90° (grüne gestrichelte Linien).

Weiterhin wird der Unterschied der Bindungswinkel zwischen GCT-7310 (GCT-9110) und GCT-112 deutlich. Bei niedrigen Cu-Konzentrationen sind die Ge-Ge-Te Bindungswinkel zwischen 90 und 100° deutlich vorhanden. Dieser Bereich ist bei GCT-112 weit

5. Ergebnisse

weniger bevölkert, hier beginnt die dritte KS erst ab $> 100^\circ$.

Um die Diskussion der Paarkorrelationsfunktionen zusammenzufassen, sollen hier die wichtigsten Erkenntnisse aufgelistet werden:

- Die GeTe-Matrix in GCT-9110 und GCT-7310 zeigt deutliche Anzeichen von Atom-Konstellationen mit Bindungswinkeln $90^\circ < \zeta < 105^\circ$. Dieser Umstand ist bei GCT-9110 deutlicher ausgeprägt als bei GCT-7310. Bei niedrigem Cu-Gehalt liegen also tetraedrische und defekt-oktaedrische Einheiten vor, die Struktur ist bimodal. GCT-112 zeigt hingegen nur eine starke tetraedrische Ausprägung.
- Die dritte KS um Ge herum ist bei GCT-112 deutlicher ausgeprägt (s. (a), (b), (c)) als bei niedrigen Cu-Konzentrationen. Innerhalb von GCT-112 sind die höheren KS um Cu ebenfalls sehr viel schwächer ausgeprägt als um Ge.
- Bei GCT-9110 zeigt sich eine stärkere Ordnung der Te- (und Ge-) Atome um die Cu-Cluster herum als bei GCT-7310.
- Mit zunehmender Cu-Konzentration bildet sich mehr und mehr eine definierte erste Te-Te KS auf. Die KZ $N_{\text{Te-Te}}$ bleibt aber klein.

Koordinationszahlen und Bindungsabstände, die aus den RMC-Simulationen resultieren, sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Da die Koordinationszahlen im Wesentlichen durch AVC vorgegeben waren, sind auch die entsprechenden Trends in den totalen KZ und den mittleren KZ aus Tabelle 4 hier wiederzufinden. Ein Unterschied ist allerdings die Berücksichtigung der Ge-Cu Korrelation, die vor allem bei GCT-112 relevant ist und dazu führt, dass die totale Ge KZ nun von GCT-9110 bis GCT-112 stetig steigt und für eine deutliche KZ von $N_{\text{Ge}} = 4$ sorgt. Die stetig steigende KZ N_{Te} ist ebenfalls deutlich erkennbar. Durch die Berücksichtigung der Ge-Cu Korrelation hat sich der Wert von N_{Cu} im Vergleich zu den direkten EXAFS Anpassungen nur wenig verändert.

Die Verteilung unter den partiellen KZ ist allerdings eine leicht andere: $N_{\text{Cu-Cu}}$ wurde auf Kosten von $N_{\text{Cu-Ge}}$ verringert. Es bleibt allerdings die Frage, ob die Ge-Cu Nähe wirklich in die Koordinationszahl mit eingerechnet werden sollte. Die sich ergebenden Abstände R_{ij} stimmen im Wesentlichen mit den EXAFS-Resultaten in Tabelle 4 überein. Anzumerken ist nur der schon angesprochene umgekehrte Verlauf der Te-Te Distanz sowie die etwas höhere Cu-Cu Distanz in GCT-112. Diese ist 0.05 \AA größer als in Tabelle 4. Dabei muss berücksichtigt werden, dass $N_{\text{Cu-Cu}}$ in den RMC-Simulationen kleiner ist als bei den direkten EXAFS-Anpassungen und die Ge-Cu Korrelation dort auch vernachlässigt

Tabelle 8: Zusammenfassung der Koordinationszahlen und der Abstände der RMC Anpassungen. Fette Koordinationszahlen sind durch *average coordination constraints* festgelegt. Der Fehler der Abstände R_{ij} beträgt im Allgemeinen die halbe Bin-Weite, also 0.025 Å.

	CN			R [Å]		
	9110	7310	112	9110	7310	112
Ge-Ge	1.0	1.0	0.5	2.47	2.47	2.47
Ge-Cu	< 0.1	< 0.1	0.8	2.88	2.81	2.83
Ge-Te	2.3	2.7	2.6	2.60	2.61	2.60
Cu-Cu	3.7	3.7	1.8	2.52	2.51	2.65
Cu-Te	1.5	1.5	2.6	2.59	2.59	2.60
Te-Te	0.2	0.3	0.3	2.90	2.86	2.80
Te-Ge	1.8	1.9	1.3			
Te-Cu	0.1	0.4	1.7			
Cu-Ge	0.1	0.1	0.6			
N_{Ge}	3.4	3.7	3.9			
N_{Cu}	5.3	5.3	5.0			
N_{Te}	2.1	2.6	3.3			
$\langle N \rangle$	2.8	3.3	4.0			

wurde. Beide Aspekte haben einen Einfluss, der vermutlich zu der Diskrepanz der Cu-Cu Distanzen führt.

5.4. Ring-Statistik

Eine weitere Möglichkeit Ordnung auf intermediären Längenskalen zu analysieren oder zu beschreiben ist die Untersuchung der Ring-Statistik. Hierbei werden Ringe als geschlossene Ketten von Atomen definiert, die nicht weiter reduziert werden können, also irreduzibel sind.^[92–94] Diese Art von Ring wird auch als primitiv bezeichnet. Hierbei ergeben sich zwei Eigenschaften der Ringe, die es zu untersuchen gilt.^[11,95] Die erste Eigenschaft ist natürlich die Verteilung der Ring-Größe, die zweite Frage beschäftigt sich mit der Zusammensetzung der Ringe, also wie häufig kommt ein Element in einem Ring einer bestimmten Größe vor. Zur Berechnung der Ring-Statistik wird das Programm R.I.N.G.S (*Rigorous Investigation of Networks Generated using Simulations*) verwendet.^[96]

GCT-9110 und GCT-7310: Wie schon erwähnt, kristallisieren GCT-9110 und GCT-7310 in die rhomboedrische Phase von GeTe.^[4] Diese kann als verzerrte NaCl-Struktur aufgefasst werden, wobei Ge-Atome die Oktaeder-Lücken besetzen. Die grundlegende Ring-Struktur besteht dort also aus Vierecken (Ge_2Te_2). Dass in amorphem GCT-9110 und GCT-7310 deutliche Anteile an Te-Ge-Te Bindungswinkeln von 90° auftauchen, wurde schon diskutiert und passt zur korrespondierenden GeTe-Kristallphase. Für die

5. Ergebnisse

Berechnung der Ring-Statistik wurden nur Ringe verwendet, die mit einem Ge-Atom beginnen. Hiermit wird verhindert, dass die Cu-Cluster Struktur, die stark durch Cu-Cu-Cu Dreiecke geprägt ist, die Statistik verzerrt, da hier nur die amorphe GeTe-Matrix relevant ist.

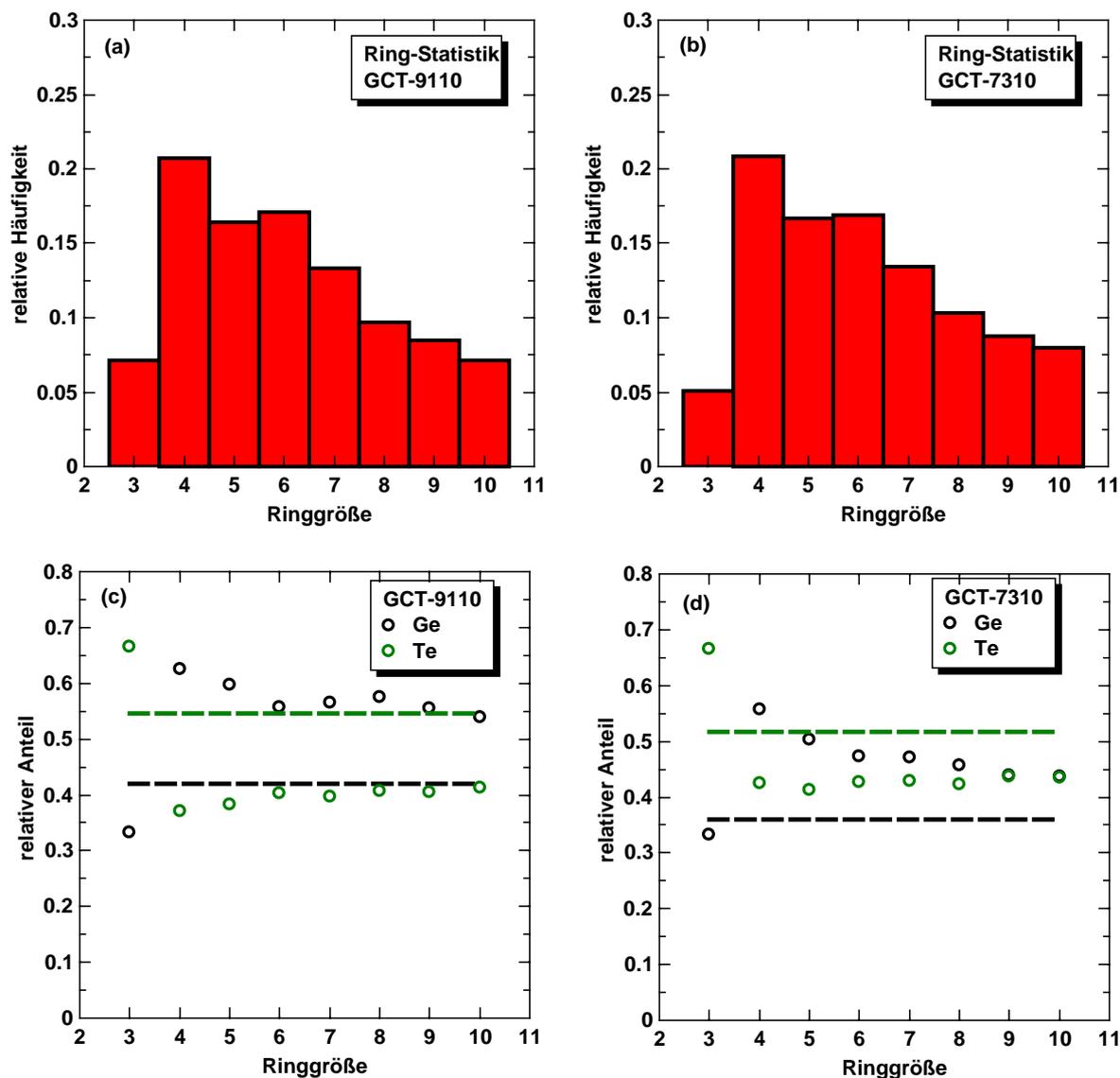


Abbildung 45: (a)-(b) Ringgrößen-Verteilung von GCT-9110 und GCT-7310. (c)-(d) Gemittelter relativer Anteil der Elemente an der jeweiligen Ringgröße. Gestrichelte Linien markieren den durch die Zusammensetzung erwarteten Anteil des jeweiligen Elements.

Wie die Ringgrößen-Verteilungen von GCT-9110 und GCT-7310 in Abbildung 45 zeigen, kommen hier besonders häufig Ringe der Größe 4 vor. Die Ringgrößen 5 und 6 kommen auch relativ häufig vor. Die Dominanz der Vierecke in der Kristallstruktur

GeTe spiegelt sich somit auch in der amorphen Struktur wieder. Vielmehr scheint die Bildung der Vierecke in der amorphen Phase deutlich dominanter zu sein, als es die Bindungswinkel Verteilung Te-Ge-Te in Abbildung 43 (a) vermuten lässt.

Die Präferenz für Ringe der Größe 4 steht im Kontrast zu einer Dominanz der Ringgrößen 5 und 6 in binärem GeTe.^[75] Die Zusammensetzung der Ringe in Abbildung 45 (c) und (d) zeigt, dass die Ringe aller Größen (bis auf Dreiecke) durch einen sehr hohen Anteil an Ge-Atomen geprägt sind. Bei GCT-9110 beträgt dieser Anteil durchgehend etwas mehr als 55% (mit Maxima bei Ringen der Größe 4 und 8) obwohl der Ge-Anteil absolut nur 42% beträgt. In etwa gleichem Maße ist der Anteil der Te-Atome an den Ringen zu klein. Bei Ringen der Größe 4 beträgt der Ge-Anteil sogar mehr als 60%, Ringe der Zusammensetzung Ge-Ge-Ge-Te kommen also sehr häufig vor. Bei GCT-7310 zeigt sich weiterhin eine Überrepräsentierung von Ge-Atomen in Ringen aller Größen (erneut außer bei Dreiecken), jedoch nähern sich der Anteil von Ge- und Te-Atomen mit der Ringgröße immer mehr an, bis sie bei Ringen der Größe 9 und 10 nahezu gleich repräsentiert sind (jeweils etwa 45%). Der fehlende Anteil zu 100% ist durch die Einbindung von Cu-Atomen der Cluster gegeben, die in GCT-7310 wesentlich häufiger auftreten als in GCT-9110.

GCT-112: In einer früheren Studie konnten wir zeigen, wie sich die amorphe und kristalline Phase von GCT-123 in ihrer mittleren Ring-Größe ähneln und wie daraus ein Mechanismus der Kristallisation/Amorphisierung folgt.^[11] Die Kristallstruktur von GCT-123 besteht ausschließlich aus Ringen der Größe 6, zusammengesetzt aus 1 Ge-Atom, 2 Cu-Atomen und 3 Te-Atomen, was in Abbildung 46 dargestellt ist. Der vorgeschlagene Mechanismus der Amorphisierung besteht aus der Annäherung homopolarer Partner und damit einer Fragmentierung der Ringe, was vor allem Ringe der Größe 3 erzeugt. Es entsteht eine breite Ringgrößen-Verteilung mit einem flachen Maximum bei einer Größe von 6.^[11] Die Annäherung von zwei Cu-Atomen, einem Cu- und einem Ge-Atom (linker Ring) und zwei Te-Atomen (rechter Ring) ist in Abbildung 46 mit roten Pfeilen markiert. Daraus folgt auch die Notwendigkeit der Existenz homopolarer Bindungen, Cu-Cu, Ge-Cu und Te-Te.

Für GCT-112 sollte der Mechanismus ähnlich verlaufen. Die KZ in der Studie von Stellhorn et al. sind im Wesentlichen vergleichbar mit den für GCT-112 gefundenen Werten. Der größte Unterschied liegt in der deutlich geringeren Ge-Te KZ (2.0), was wiederum eine sehr hohe Te-Te KZ von 2.0 begünstigt.^[11] Die Verteilung der Ringgrößen für GCT-112 ist in Abbildung 47 (a) dargestellt. Es wurden Ringe bis zu einer Größe von 10 Atomen gesucht, da sich diese Ringgröße sehr einfach aus dem Brechen

5. Ergebnisse

einer Bindung zweier benachbarter 6-Ringe ergibt (Abbildung 47 (a)). Größere Ringe sind prinzipiell auch vorstellbar, kommen aber nur sehr selten vor. Die Bindungen, die die Kanten der Ringe bilden, beinhalten auch Ge-Cu 'Bindungen' um 2.8 Å.

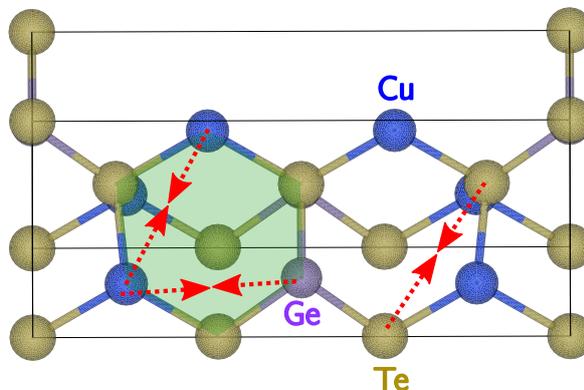


Abbildung 46: Kristallstruktur von GCT-123 mit angedeutetem Mechanismus der Amorphisierung der 6-Ring-Struktur.^[11]

Wie im Falle von GCT-123 sind Dreiecke die am häufigsten vorkommenden Ringe. In GCT-112 existiert hier aber ein flaches Maximum bei Ringen der Größe 5. Das parallele Auftreten von 5-Ringen und Dreiecken ist aber eine logische Folge aus den in Abbildung 46 eingezeichneten Bewegungsrichtungen. Aus einem 6-Ring werden ein 5-Ring und ein Dreieck. Wird die Ge-Cu 'Bindung' bei 2.8 Å nicht als mögliche Kante eines Ringes angesehen, ergibt sich eine Verschiebung des flachen Maximums zu Ringen der Größe 6 (hier nicht gezeigt), was dem Ergebnis von Stellhorn et al. für GCT-123 entspricht.^[11] Die Formierung von Vierecken kann als Folge der Bildung von 2 homopolaren Bindungen gesehen werden. Würden beide Bindungen im linken Ring von Abbildung 46 gebildet werden, ergibt sich ein Ring der Größe 4, bestehend aus 2 Cu-, 1 Ge- und 1 Te-Atom. Denkbar ist auch die gleichzeitige Bildung einer Te-Te Bindung und einer Ge-Cu Bindung, was zu einem Viereck GeCuTe_2 führt.

Das häufige Vorkommen von Dreiecken lässt sich, wie schon oben erwähnt, über die Annäherung zweier Atome zu einer homopolaren Bindung denken. Daraus ergibt sich die Frage, ob die hier gefundenen Dreiecke auch in der Zusammensetzung diesem Mechanismus entsprechen und ihn somit unterstützen. In Abbildung 47 (b) ist die relative Zusammensetzung in Abhängigkeit der Ringgröße aufgetragen. Die gestrichelten Linien entsprechen dem Anteil, der durch die Zusammensetzung erwartet werden würde. Bei großen Ringen folgt die gefundene Zusammensetzung für Ge- und Cu-Atome im Wesentlichen auch diesem Wert. Te-Atome (grün) scheinen aber über alle Ringgrößen hinweg

eher unterrepräsentiert zu sein.

Bei einer Ringgröße von 3 kann aber eine große Diskrepanz zwischen gefundenen und erwarteten Werten beobachtet werden. Dreiecke bestehen zu 55% aus Cu, zu etwa 1/3 aus Te und zu 15% aus Ge. Diese Zusammensetzung der Dreiecke entspricht somit zum Großteil der Annäherung zweier Cu-Atome zu einem Cu-Cu-Te Dreieck. Ge-Atome finden sich deutlich seltener in Dreiecken wieder. Da Bindungswinkel um 60° für Ge-Korrelationen (außer Ge-Cu) verboten wurde, resultiert der Ge-Anteil in den Dreiecken aus Ge-Cu 'Bindungen'. Das kann dadurch bestätigt werden, dass das Verbot um 60° für Ge-Cu zu einem kompletten Verschwinden von Ge-Atomen aus Dreiecken führt (hier nicht gezeigt). Weiterhin ist es interessant, dass sich trotz einer Cu-Cu KZ von fast 2 und keiner Einschränkung des Cu-Cu-Cu Bindungswinkels nur sehr wenige Cu-Cu-Cu Dreiecke bilden.

Die Zusammensetzung der Vierecke passt ansatzweise zu den oben beschriebene Zusammensetzungen. Es kommt etwa 1 Ge-Atom (also 25%) in einem Viereck vor. Die gefunden Anteile von Cu (40%) und Te (35%) sind allerdings jeweils niedriger als erwartet, würde nur eines der beiden Vierecke GeCu_2Te oder GeCuTe_2 gebildet werden, sodass beide Ring-Formationen vorliegen. Da Cu-Atome etwas häufiger in Vierecken auftreten, ist die erste Variante GeCu_2Te häufiger anzutreffen.

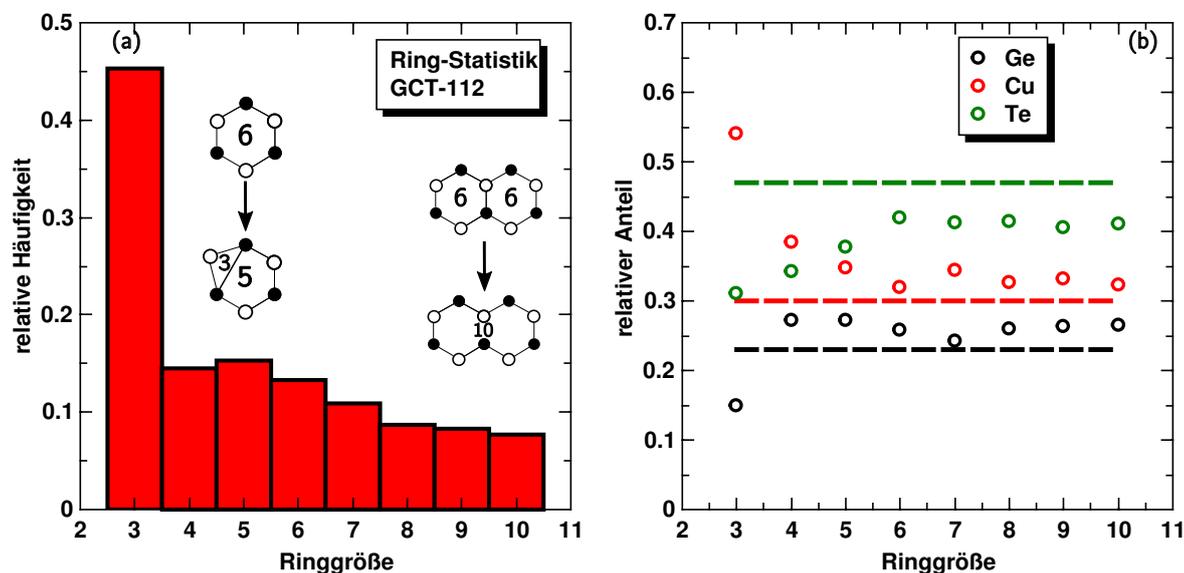


Abbildung 47: (a) Ringgrößen-Verteilung von GCT-112. (b) Gemittelter relativer Anteil der Elemente an der jeweiligen Ringgröße (Punkte) bzw. der nach der GCT-Zusammensetzung zu erwartende Anteil des jeweiligen Elements (gestrichelte Linien).

Die Zusammensetzung der 5-Ringe nach Abbildung 47 (b) ist durch einen Anteil von

5. Ergebnisse

etwa 35% Cu, etwa 25% Ge und 40% Te gegeben. Legt man die Bildung von Dreiecken und 5-Ringen durch die Bindung homopolarer Partner zu Grunde, würde sich als Folge einer Cu-Cu Bindung ein Ring mit der Zusammensetzung Cu_2GeTe_2 ergeben (40% Cu, 20% Ge und 40% Te). Aus der Bildung einer Ge-Cu Bindung würde die gleiche Zusammensetzung folgen. Die theoretische und die experimentell gefundene Zusammensetzung passen sehr gut überein, sodass der Mechanismus der Amorphisierung (initiiert durch die Bildung von homopolaren Bindungen) bestärkt wird. Wie auch in unserer früheren Studie kann hier geschlossen werden, dass vor allem Cu-Atome für diesen Mechanismus verantwortlich zu sein scheinen.^[11]

6. Diskussion

6.1. Phasenwechsel

GCT-9110 und GCT-7310 Die Cu-Cluster in GCT-9110 und GCT-7310 sind von einer amorphen GeTe-Matrix umgeben und maßgeblich mittels Cu-Te Bindungen mit dieser verbunden. Die amorphe Matrix ist mit Te-Atomen angereichert, sodass die Ge-Te KZ wächst. Die Bildung von stabilen amorphen Phasen mit deutlicher Te-Anreicherung ist in der Literatur bekannt.^[97] Kolobov et al. haben außerdem herausgefunden, dass in binärem GeTe etwa $12 \pm 2\%$ Ge-Fehlstellen existieren. Die Ge-Atome, die nicht auf dem Gitterplatz der verzerrten NaCl-Struktur sitzen, bilden Ge-Ge Bindungen aus.^[76,98] Daraus ergibt sich eine Erklärung für das Phasendiagramm von $\text{Ge}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Te}_{50}$ in Abbildung 1.

Für den Phasenwechsel der Kristallisation kann allgemein angenommen werden, dass die Stabilität der amorphen Phase durch zwei Aspekte bestimmt wird: die Anzahl und Stärke der chemischen Bindungen, die aufgebrochen werden müssen, um die Atome in ein Kristallgitter rearrangieren zu lassen.^[99] Es ist bekannt, dass Te angereicherte GeTe Phasen eine höhere Kristallisationstemperatur T_c aufweisen als $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$.^[71,97,100] Qualitativ kann das dadurch erklärt werden, dass die Ge-Te KZ zunimmt, da Ge-Atome statistisch häufiger mit Te-Atomen benachbart sind als mit anderen Ge-Atomen. Wird wieder das RCN-Modell verwendet, in dem keine Te-Te Bindungen erlaubt sind, so ergibt sich ab einer Zusammensetzung von etwa $\text{Ge}_{35}\text{Te}_{65}$ eine Struktur, die fast zu 100% aus GeTe_4 -Tetraedern besteht.^[88] Ge-Te Bindungen sind aber deutlich stabiler als Ge-Ge oder Te-Te Bindungen.^[99,101] In der Tat wird experimentell ein Anstieg von T_c gefunden, der bei etwa $\text{Ge}_{35}\text{Te}_{65}$ ein Maximum findet und in ein Plateau übergeht. Zusätzlich nimmt aber die mittlere KZ mit sinkendem Ge-Anteil ab.^[71] Die Stabilisierung des Netzwerkes durch eine erhöhte Anzahl an Ge-Te Bindungen überkompensiert vermutlich die sinkende Anzahl der Bindungen ('Qualität statt Quantität'), sodass die Stabilität des GeTe-Netzwerkes insgesamt zunimmt, und somit T_c .

Damit kann erklärt werden, warum T_c mit steigendem Cu-Anteil zunächst steigt. Warum kristallisiert aber $\text{Ge}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Te}_{50}$ bis zu $x \approx 15$ in die GeTe-Kristallstruktur? Wie schon erwähnt, liegen in GeTe Ge-Fehlstellen vor, sodass es also keine eigentliche $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ -Kristallstruktur gibt.^[76] Die Kristallstruktur kann vielmehr durch $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ beschrieben werden. Während in $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ jedoch Ge-Ge Bindungen gebildet werden, ist es in $\text{Ge}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Te}_{50}$ möglich, dass sich Cu-Cu Bindungen bilden, die sich dann zu Clustern formen. Dass in kristallisierten GCT-Phasen mit geringen Cu-Konzentrationen

6. Diskussion

ebenfalls Cu-Cluster existieren, ist in Abbildung 48 dargestellt. Die Cu-EXAFS in der kristallinen Phase von GCT-9110 und GCT-7310 ähneln der EXAFS in der amorphen Phase sehr stark. Der Phasenwechsel zwischen kristallin-amorph findet also nur in der $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ -Phase statt. Die Cluster Cu_x bleiben bestehen, sodass das GCT-System für $0 < x < 15$ als $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50} + \text{Cu}_x$ beschrieben werden kann. Dieser Zustand ist solange möglich wie die Teilphase $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ ausreichend Ge-Atome aufweist, um in die GeTe-Kristallstruktur wechseln zu können. Bei einem zu hohen Cu-Gehalt würden so viele Ge-Fehlstellen im Kristallgitter erzeugt werden, dass dieses nicht mehr stabil ist.

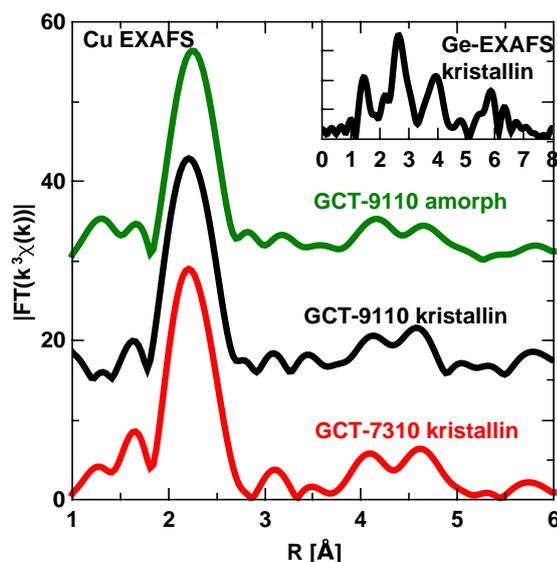


Abbildung 48: Cu-EXAFS von kristallisiertem GCT-7310 und GCT-9110 im Vergleich zur amorphen Phase. Der Einsatz oben rechts, zeigt die Ge-EXAFS, die deutlich die Kristallisation der Probe zeigt.

In Bezug auf die Kristallisationsgeschwindigkeit des GCT-Systems haben Saito et al. bei niedrigen Cu-Konzentrationen einen starken Anstieg gefunden.^[4] So kristallisiert Ge-Te innerhalb von 35 ns, GCT-9110 innerhalb von etwa 50 ns, GCT-7310 benötigt dann schon über 200 ns um in die GeTe-Kristallphase zu wechseln. Interessanterweise haben die Autoren schon bei GCT-7310 eine Kristallisation in eine GeTe-Phase und GCT-123-Phase gefunden. Dieser Umstand wurde der Tatsache zugeschrieben, dass die Kristallisation über einen Laser-Puls induziert wurde, während die Kristallisation der Proben zur strukturellen Untersuchung durch 'langsames' Aufheizen durchgeführt wurde. Es bleibt aber die Tatsache, dass die amorphe Phase $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50} + \text{Cu}_x$ deutlich langsamer kristallisiert als binäres GeTe. Wie gleich noch weiter diskutiert wird, steigt der Anteil tetraedrischer Umgebungen mit x . Dieser tetraedrische Anteil muss bei der Kristallisation zurück in eine oktaedrische Umgebung, was vermutlich der geschwindigkeitsbestimmen-

de Schritt ist, sodass mit x der Phasenwechsel langsamer wird. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass die Kristallisation der amorphen Matrix an den Cu-Clustern kinetisch gehemmt ist (da die Cluster selber keinen Phasenwechsel vollführen), was mit steigender Cu-Konzentration zu einer erhöhten Verknüpfung von amorpher Matrix und Clustern führt und so zu einer immer langsameren Kristallisation.

Wie die Strukturuntersuchungen von GCT-9110 und GCT-7310 gezeigt haben, sind diese Systeme durch defekt-oktaedrische und auch tetraedrische Anordnungen geprägt. Während defekt-oktaedrische Strukturen für Ge eine KZ von 3 vorhersagen, liegt die Ge KZ in tetraedrischen Systemen bei 4. Eine Mischung beider Anordnungen liefert, wie hier für GCT-9110 und GCT-7310 gefunden, eine KZ zwischen 3 und 4. Im Gegensatz zum GeTe-Kristallsystem liegt also ein signifikanter Teil der Ge-Atome nicht in (defekt)-oktaedrischer Koordination vor. Der Mechanismus der Amorphisierung von kristallinem $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ für niedrige Cu-Konzentrationen muss also diesen Wechsel von komplett oktaedrischer zu teilweise oktaedrischer, teilweise tetraedrischer Koordination bewerkstelligen. Dabei muss zusätzlich die Bindungslänge Ge-Te von 2.8-3.2 Å in kristallinem GeTe auf 2.6 Å in der amorphen Phase reduziert werden. Hierfür wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der *umbrella flip* genannt wird.^[76] Hierbei startet die Amorphisierung durch den Wechsel eines Ge-Atoms, das in einer Oktaederlücke sitzt, in eine benachbarte Tetraederlücke. Dieser Wechsel wird durch Ge-Fehlstellen in der Nähe erleichtert und beinhaltet das Brechen von Ge-Te Bindungen, die aber auf Grund der Länge von etwa 3 Å relativ schwach sind. Es lohnt sich nun zu untersuchen, ob dieser Mechanismus zu einer potentiellen Struktur gelangt, die die hier erarbeiteten strukturellen Merkmale der amorphen Struktur widerspiegelt.

Zur besseren Übersicht kann die GeTe-Struktur als unverzerrte NaCl-Struktur mit einem Zellparameter 5.99 Å dargestellt werden (Abbildung 49 (a)). Damit ergibt sich eine Ge-Te Bindungslänge von etwa 3.0 Å. Das entspricht etwa dem Mittel der verzerrten Struktur, wo die Ge-Te Bindungslängen 3.19 Å und 2.80 Å betragen. Der *umbrella flip* eines Ge-Atoms (im Folgenden uf-Ge genannt) ist in (a) mit einem roten Pfeil gekennzeichnet. In (b) sitzt das uf-Ge-Atom nun in einer Tetraederlücke und ist von 4 Te-Atomen im Abstand 2.6 Å umgeben. Wie im vorigen Kapitel dargelegt, kommen GeTe_4 -Tetraeder aber nur selten vor. Die Lücke, die die Verschiebung des uf-Ge-Atoms hinterlassen hat, führt zu einer ungünstigen Situation der umliegenden Te-Atome. Eine Verschiebung dieser Te-Atome in die angegebene Richtung mit gleichzeitiger leichter Verschiebung des uf-Ge führt zu der Situation in (c). Es sei hier angemerkt, dass die Distanz, die bei der jeweiligen markierten Verschiebungen zurückgelegt wird, im ersten Schritt

6. Diskussion

(*umbrella flip*) mit Abstand am größten ist. Die Verschiebung der Te-Atome in Folge des *umbrella flip* würde zu einer Annäherung an andere Ge-Atome führen, die nicht den Wechsel in die tetraedrische Koordination vollzogen haben. Da in der amorphen Phase im Schnitt eine Bindungslänge von 2.6 Å gefunden wird und nicht alle Ge-Atome einen *umbrella flip* durchführen werden (diese sollen hier Ge_{Oh} genannt werden), müssten sich Te- und Ge_{Oh} -Atome um 0.2 bis 0.6 Å annähern, je nachdem ob beide Atome vorher 2.8 oder 3.2 Å entfernt waren.

In (c) liegen nun zwei Arten von Ge-Atomen vor: die eine Sorte, das uf-Ge Atom, ist von 2 Ge- und 2 Te-Atomen umgeben, alle anderen sind von keinem Ge-Atom umgeben und noch in der ursprünglichen Gitter-Position. Das uf-Ge-Atom kann als (stark) verzerrt tetraedrisch angesehen werden, die zweite Sorte ist weiterhin oktaedrisch umgeben. Auch wenn dieser Mechanismus sehr einfach ist, so reproduziert er doch sehr schnell wichtige Merkmale der amorphen Phasen von GCT-9110 und GCT-7310, vor allem die parallele Existenz von tetraedrisch und defekt-oktaedrisch geprägten Ge-Umgebungen. Die prinzipielle Unterscheidung in zwei verschiedene Ge-Positionen (Ge_{Oh} und uf-Ge) passt mit dem Auffinden zweier Ge-Te Bindungslängen in Abbildung 42 (a) zusammen. Besonders markant ist auch die Bildung von Ge_3 -Ketten. Der uf-Mechanismus führt zu einer starken Ge-Ge Koordination mit einem Bindungsabstand unter 2.5 Å, die in der amorphen Phase ebenfalls gefunden wird.

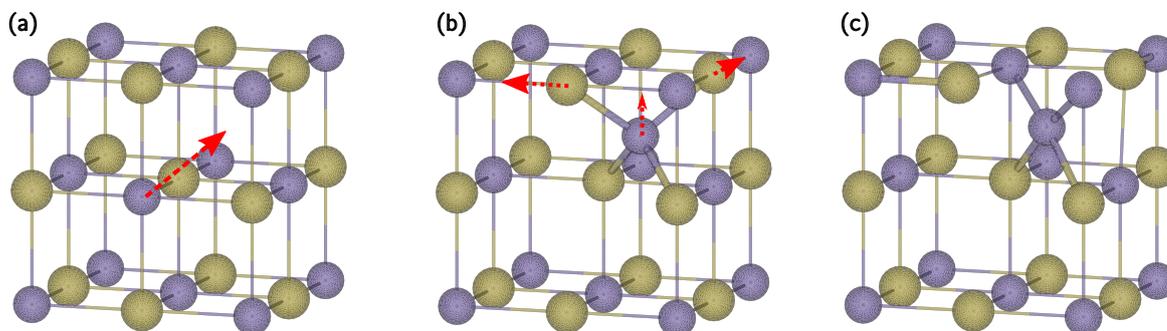


Abbildung 49: (a) Symmetrisierte Kristallstruktur von GeTe (violett Ge, golden Te) mit *umbrella flip* (roter Pfeil). (b) Das tetraedrisch gebundene uf-Ge-Atom kann sich in Richtung Ge-Atome bewegen, wenn sich zwei Te-Atome vom uf-Ge-Atom wegbewegen (rote Pfeile). (c) Das uf-Ge-Atom ist nun an zwei Ge-Atome und zwei Te-Atome gebunden, sodass eine Ge_3 -Kette vorliegt. Neben dem tetraedrisch verzerrten uf-Ge-Atom liegen noch (defekt)-oktaedrische Ge-Atome vor.

Die Bildung von Cu-Clustern bei kleinen Cu-Konzentrationen findet nicht statt, wenn ein starker Te-Überschuss vorliegt. So wurden bei der Untersuchung von $\text{Ge}_{15}\text{Cu}_8\text{Te}_{77}$ und $\text{Ge}_{15}\text{Cu}_5\text{Te}_{80}$ keine Cluster gefunden.^[72] Die Cu-Agglomeration scheint mit der Bildung von Cu-Te Bindungen zu konkurrieren. Liegen zu wenige Te-Atome im System

vor (wie bei den hier untersuchten GCT Zusammensetzungen), so sind die Cu-Atome gezwungen sich zu Clustern zusammenzuschließen. Das impliziert, dass Cu-Atome nicht direkt mit Ge-Atomen binden, wie auch im vorigen Kapitel erarbeitet wurde. Cu- und Ge-Atome nähern sich nur auf eine gewisse Distanz von etwa 2.8 Å, die aber nicht als wirkliche kovalente Bindung angesehen werden kann. Diese Nähe wird vermutlich meistens über Te-Atome vermittelt, an die beide Atome, Ge und Cu, gebunden sind. Bei einem starken Te-Überschuss wie im Falle der Studie von Ratkai et al., können die Cu-Atome den direkten Bindungen zu Ge-Atomen entkommen, indem sie sich maßgeblich mit Te-Atomen umgeben und nur in geringfügiger Weise mit anderen Cu-Atomen. Ähnlich ist die Situation in GCT-112. Die Bildung von Metall-Clustern wurde vor kurzer Zeit auch für die Cr-Variante der GCTs (also GeCrTe) bewiesen.^[102,103] Allerdings existiert in der dort untersuchten Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Cr}_2\text{Te}_6$ ein Te-Überschuss (entspricht $\text{Ge}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Te}_{60}$). Dass sich trotz des leichten Te-Überschusses und der deutlich höheren Cr-Konzentration (im Vergleich zu GCT-7310) Cluster bilden, suggeriert, dass Cr-Atome stärker zur Cluster-Bildung tendieren als Cu-Atome. Diese Annahme wird dadurch verstärkt, dass Hatayama et al. Cr-Cr KZ von mehr als 5 gefunden haben, was die Bildung von größeren Clustern beweist, als die, die in dieser Arbeit gefunden wurden. Ebenso wie bei GCT, wird eine Stabilisierung der amorphen Phase gegenüber Kristallisation durch das Hinzufügen von Cr aber auch Ni und V gefunden.^[104] Es ist fraglich, ob auch im Falle von Ni und V entsprechende Metall-Cluster gebildet werden. Da jedoch die Anzahl der d-Elektronen in Cr ($3d^54s^1$) deutlich kleiner ist als in Cu ($3d^{10}4s^1$), kann eine stärkere Beteiligung freier d-Orbitale in der Metall-Cluster Bildung angenommen werden. Eventuell ist aber auch die Halb- und Vollbesetzung der d-Orbitale zusammen mit einem 4s-Elektron relevant, um die Cluster bilden zu können.

GCT-112 Im Gegensatz zu GCT-9110 und GCT-7310 ist die amorphe Struktur von GCT-112 sehr stark durch Bindungswinkel geprägt, die um den Tetraederwinkel von etwa 110° zentriert sind. Das gilt sowohl für Te-Ge-Te als auch für Te-Cu-Te. Ebenso wie bei den GCTs mit niedrigem Cu-Gehalt spiegelt die amorphe Phase die der Kristallstruktur zu Grunde liegende Grundstruktur wieder. Die Existenz von homopolaren Bindungen Ge-Ge, Ge-Cu und Cu-Cu sind für das Ge-Cu-Te Netzwerk von entscheidender Bedeutung. Anders als jedoch die direkten EXAFS-Anpassungen in Abbildung 24 ergeben haben, ist die Bildung von Ge-Ge Bindungen weniger stark ausgeprägt als in GCT-9110 und GCT-7310. Während dort wegen der geringen Cu-Konzentration und der Bildung von Cu-Clustern, die Ge-Ge Bindung (und in geringem Ausmaß die Te-Te Bin-

6. Diskussion

dung) die einzige homopolare Bindung der amorphen Matrix ist, können in GCT-112 auch Cu-Cu und Ge-Cu Bindungen gebildet werden. Die Ge-Ge KZ ist demnach nur noch halb so groß wie bei niedrigen Cu-Konzentrationen.

Bei der Betrachtung der homopolaren Bindungen zeigt sich jedoch ein fundamentaler Unterschied zwischen GCT-9110/GCT-7310 und GCT-112. Ge-Ge Bindungen sind so lang wie sie auch in kristallinem Ge (Diamant-Gitter) gefunden werden. Zusammen mit den gut definierten Signalen der ersten KS der Ge-Ge Korrelation in Abbildung 41 (a) ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Ge-Ge Bindungen stabile kovalente Bindungen sind. Im Gegensatz dazu, weisen die Ge-Cu und Cu-Cu Bindungen andere Charakteristika auf. Die Cu-Cu Bindung in Abbildung 41 (d) ist sehr breit und undefiniert. Die erste KS der Cu-Cu Korrelation erstreckt sich von 2.5 bis 2.8 Å ohne einen definierten Peak zu haben. Diese Tatsache passt sehr gut mit dem sehr hohen DW-Faktor dieser Bindung in Tabelle 4 zusammen. Die Cu-Cu Bindung in GCT-112 ist demnach sehr schwach und ungerichtet. Im Sinne von Bindungsenergien wurde die Schwäche von Cu-Cu Bindungen im Vergleich zu Ge-Ge Bindungen auch schon allgemein von Lankhorst ermittelt.^[99]

Die Ge-Cu Bindung ist ungewöhnlich lang (2.8 Å, vgl. Summe der Kovalenzradien von 2.5 Å), sodass auch hier vermutlich von keiner echten kovalenten Bindung gesprochen werden kann. Im Gegensatz zur Cu-Cu Bindung ist aber die erste KS in Abbildung 41 (b) sehr gut definiert. Eventuell handelt es sich im Verbund mit einem Te-Atom um eine Mehrzentren-Bindung. Da die Ge-Cu Bindung jedoch verstärkt in Dreiecken aufzufinden ist, handelt es sich eher um eine 2e3c-Bindung als eine 4e3c-Bindung, die Bindungswinkel $\approx 180^\circ$ aufweist.^[86] Um welche Art Bindung es sich hier auch handelt, die lange Bindungslänge impliziert ebenso wie bei Cu-Cu eine eher schwache Bindung. Im Gegensatz zu GCT-9110/GCT-7310 ist GCT-112 also durch schwache homopolare Bindungen geprägt.

Das Auftauchen der homopolaren Bindungen kann durch die Ring-Statistik im Vergleich zur Kristallstruktur GCT-123 verstanden werden. Die Formation von Dreiecken und Fünfecken aus den Ringen der Größe 6 im Kristall wird durch die Bildung der homopolaren Bindungen initiiert. Hierbei kommt dem Cu eine besondere Rolle zu. Gerade weil es Bindungen in einem weiten Längenbereich zu anderen Cu- und Ge-Atomen eingehen kann, ist die Bewegung dieser Atome zueinander möglich und startet den Prozess der Amorphisierung. Das ist vermutlich nur möglich, weil die Elektronenstruktur des Cu durch große ungerichtete s- und d-Orbitale geprägt ist. Zwei Ge-Atome können diese Bewegung nicht ausführen, da hier die p-Orbitale maßgeblich sind. Die Formation der Dreiecke im Bereich 2.8 Å für Ge-Cu Bindungen und 2.5-2.8 Å für Cu-Cu Bindungen

erzeugt automatisch sehr kleine Bindungswinkel um $60\text{-}70^\circ$ am Te-Atom. Diese Winkel tauchen auch bei der Verknüpfung zweier Tetraeder (Bruchstücke) über eine gemeinsame Kante auf (s. Abbildung 31). Dass die Bindungswinkel aber durchaus realistisch sind, zeigt sich bei der Betrachtung der Kristallstruktur des schon erwähnten CuTe.^[85]

Im CuTe liegen ecken- und kantenverknüpfte CuTe_4 -Tetraeder vor (Abbildung 50). Wie schon in der Darlegung der RMC-Ergebnisse diskutiert, ist Cu in CuTe über zwei unterschiedliche Bindungslängen mit Te-Atomen verbunden. Zwei Te-Atome (Te1) haben einen Abstand von 2.58 \AA zum Cu-Atom, hier liegt ein Bindungswinkel Te-Cu-Te von 105° vor. Die beiden anderen Te-Atome (Te2) sind jedoch in einem Abstand von 2.77 \AA an das Cu-Atom gebunden und bilden einen Bindungswinkel von 69° . Die Eckenverknüpfung der Tetraeder über Te2-Atome sorgt nun auch für Cu-Te-Cu Winkel von 69° . Zwischen zwei Strängen eckenverknüpfter Tetraeder sind wiederum Cu-Atome eingebaut, die an die Te-Atome aus beiden Strängen binden und so zu kantenverknüpften CuTe_4 -Tetraedern führen. An den Te-Atomen dieser Kanten liegen dann Bindungswinkel Cu-Te-Cu von 59° vor. Die Existenz solcher kleiner Bindungswinkel ist also, wie schon erwähnt, durchaus realistisch.

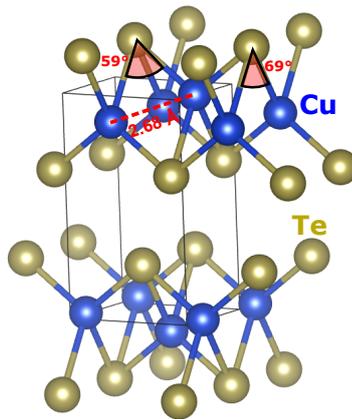


Abbildung 50: Kristallstruktur von CuTe.^[85] Die Verknüpfung der CuTe_4 -Tetraeder erfolgt über gemeinsame Ecken aber auch über gemeinsame Kanten. Bindungswinkel am Te liegen um $60\text{-}70^\circ$ (Cu-Te-Cu). Die Cu-Cu Distanz von 2.68 \AA passt sehr gut mit der für GCT-112 gefundenen mittleren Cu-Cu Bindungslänge überein.

Berücksichtigt man die Cu-Cu Bindung zweier kantenverknüpfter Tetraeder mit einem Abstand von 2.68 \AA im CuTe, folgt wieder ein Cu-Cu-Te Dreieck, das gemäß der Ring-Statistik von GCT-112 sehr häufig auftritt. Das Cu-Cu-Te Dreieck kann also aus der GCT-123 Kristallstruktur erklärt werden, aber ebenso aus der CuTe-Struktur. Dass diese Struktur in GCT-112 relevant sein kann, resultiert (i) aus der Tatsache, dass das untersuchte GCT-System auf der pseudobinären Linie GeTe-CuTe liegt (s. Abbildung 1

6. Diskussion

(a)) und (ii) aus einer näheren Betrachtung des Phasendiagramms von GCT.^[4] Die adaptierte Version in Abbildung 1 (b) ist aus Gründen der Übersicht etwas inakkurat dargestellt. Im Bereich von $20 \leq x < 25$ kristallisiert die amorphe Phase in die GCT-123 Struktur, aber zum Teil auch in die CuTe_2 Struktur. Ein anderer Teil bleibt amorph. Diese Phasentrennung ist die Folge der stöchiometrischen Diskrepanz zwischen GCT-112 und GCT-123. Diese Menge an verschiedenen Phasen führt netto zu keiner Änderung der Film-Schichtdicke.^[4] Die nominelle Zusammensetzung von GCT-112 liegt nicht in diesem Bereich von x , allerdings zeigt diese Diskussion, dass die Struktur von binären CuTe_y -Phasen durchaus als zumindest teilweise korrespondierende Kristallphase angesehen werden kann und daher ihre Spuren in der amorphen Phase hinterlässt.

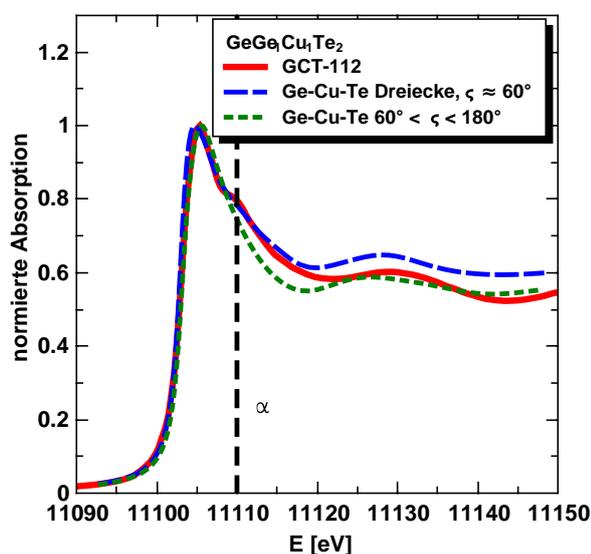


Abbildung 51: Simulierte XANES um Ge in der Umgebung $\text{GeGe}_1\text{Cu}_1\text{Te}_2$, wobei Ge, Cu und Te ein Dreieck bilden (blau, erlaubter Bindungswinkel $\zeta \approx 60^\circ$) oder der gesamte Bindungswinkel-Bereich zwischen 60° und 180° erlaubt ist (grün). Die rote Kurve ist die experimentelle XANES von GCT-112.

Wie auch bei GCT-9110/GCT-7310 zeigt die Ge-XANES von GCT-112 eine deutliche Schulter (s. α -Markierung in Abbildung 22). Diese ist in GCT-112 sogar etwas deutlicher ausgeprägt. Das Auftauchen der Schulter konnte in Kapitel 5.2 mit der Bindung zu Ge- und/oder Cu-Atomen erklärt werden. Die aufsummierte KZ von Ge zu anderen kationischen Spezies beträgt in GCT-112 1.3, was bedeutet, dass relativ viele Ge-Atome von einem Cu- und einem Ge-Atom gleichzeitig umgeben sind. In Bezug auf Abbildung 36 bilden sich also vermutlich maßgeblich die Konstellationen in der 2. und 3. Zeile. Der große Anteil der Ge-Cu Bindung führt vermutlich zu der stärkeren Ausprägung der α -Schulter.

Da sich gemäß der Ring-Statistik auch in signifikanten Mengen Ge-Cu-Te Dreiecke bilden, wurde diese Konstellation mittels Ge-XANES simuliert. Die Ge-Atome sind dabei von 1 Ge-Atom, 1 Cu-Atom und 2 Te-Atomen umgeben ($\text{GeGe}_1\text{Cu}_1\text{Te}_2$). Diese Umgebung ist, ohne das Ge-Cu-Te Dreiecke explizit gesucht wurden, in Abbildung 37 (b) dargestellt und kann als Vergleich herangezogen werden. Die Kurven sind in Abbildung 51 gezeigt und es ist deutlich erkennbar, dass die Dreiecks-Umgebung (blau) die α -Schulter deutlich prägnanter reproduziert, als wenn der gesamte Bereich an Bindungswinkeln $60^\circ < \varsigma < 180^\circ$ involviert ist (grüne Kurve).

6.2. Mehr als Nahordnung

Die Ordnung amorpher Netzwerke über die Nahordnung hinaus kann mit Hilfe der ersten beiden scharfen Streusignale im Strukturfaktor in zwei Regime unterteilt werden: die schon erwähnte intermediäre Ordnung (IRO), deren Periodizität $2\pi/Q_{\text{FSDP}}$ über die Position des ersten scharfen Streusignals Q_{FSDP} (*first sharp diffraction peak*, FSDP) definiert ist und die sich über eine Reichweite (Kohärenzlänge) $2\pi/\Delta Q_{\text{FSDP}}$ erstreckt, wobei ΔQ_{FSDP} die FWHM des FSDP ist.^[90,105,106] Da der FSDP typischerweise bei etwa 1 \AA^{-1} liegt, beschreibt dieses Signal eine Periodizität im Bereich von 6 \AA . Salmon hat verschiedene Gläser des Typs AX_2 untersucht, die typischerweise tetraedrische Strukturen bilden und für ZnCl_2 eine Kohärenzlänge des FSDP von $2\pi/0.5 \text{ \AA}^{-1} \approx 13 \text{ \AA}$ gefunden.^[106]

Das zweite Regime beschreibt die *extended range order* ERO, die ebenso wie die intermediäre Ordnung über eine Periodizität $2\pi/Q_{\text{PP}}$ und Kohärenzlänge $2\pi/\Delta Q_{\text{PP}}$ beschrieben werden kann.^[106] Das PP steht für *principal peak*, da das zweite scharfe Streusignal in der Regel das stärkste Signal oder zumindest sehr viel stärker als der FSDP ist. Das Hauptsignal liegt meistens bei etwa 2 \AA^{-1} , sodass die Periodizität der ERO etwa 3 \AA beträgt. Wieder für ZnCl_2 hat Salmon einen Wert der Kohärenzlänge von $2\pi/0.38 \text{ \AA}^{-1} \approx 16.5 \text{ \AA}$ gefunden.^[106] Salmon hat daraus geschlossen, dass sich die ERO im Gegensatz zur IRO in AX_2 -Systemen über eine größere Distanz erstreckt indem sich die lokale Ordnung ($\approx 3 \text{ \AA}$) über eine große Kohärenzlänge wiederholt.^[106]

Die Ordnung eines amorphen Netzwerkes kann weiterhin in eine topologische und chemische Ordnung unterteilt werden.^[105] Um diese Dimensionen der Ordnung besser unterscheiden zu können, ist es sinnvoll die partiellen Struktur faktoren von der FABER-ZIMAN- ($S_{\alpha\beta}(Q)$) in die BHATIA-THORNTON-Definition BT ($S_{\text{NN}}(Q)$, $S_{\text{CC}}(Q)$ und $S_{\text{NC}}(Q)$) umzuwandeln.^[107] $S_{\text{NN}}(Q)$ beschreibt die Struktur auf Basis der Atome allgemein und ist daher geeignet topologische Ordnung zu beschreiben, während $S_{\text{CC}}(Q)$ die chemische Ordnung betont. Die Umwandlung aus den FABER-ZIMAN-Struktur faktoren erfolgt mit

6. Diskussion

Gl. (6.1) und (6.2), die für binäre Zusammensetzungen entwickelt wurde:

$$S_{\text{NN}}(Q) = x_{\text{A}}^2 S_{\text{AA}} + x_{\text{X}}^2 S_{\text{XX}} + 2x_{\text{A}}x_{\text{X}}S_{\text{AX}}, \quad (6.1)$$

$$S_{\text{CC}}(Q) = x_{\text{A}}x_{\text{X}} [1 + x_{\text{A}}x_{\text{X}} (S_{\text{AA}} + S_{\text{XX}} - 2S_{\text{AX}})], \quad (6.2)$$

$$S_{\text{NC}}(Q) = x_{\text{A}}x_{\text{X}} [x_{\text{A}}(S_{\text{AA}} - S_{\text{AX}}) - x_{\text{X}}(S_{\text{XX}} - S_{\text{AX}})]. \quad (6.3)$$

Ternäre Systeme können aber über eine isomorphe Näherung auf ein pseudo-binäres System AX reduziert werden.^[108] Hierbei ist A die kationische und X die anionische Spezies. Die zwei kationischen Spezies Ge und Cu in GCT können als eine gemittelte kationische Spezies angesehen werden. Diese Näherung ist umso besser, je ähnlicher sich beide Elemente sind und ähnliche strukturellen Umgebungen im amorphen Netzwerk aufweisen. So wird in einer Studie z.B. die Isomorphologie zwischen Fe und Mn angenommen.^[108] Die chemische Ähnlichkeit zwischen Ge und Cu kann deutlich bestritten werden, allerdings wurde weiter oben schon diskutiert, dass die partiellen Strukturfaktoren $S_{\text{GeTe}}(Q)$ und $S_{\text{CuTe}}(Q)$ in GCT-112 deutliche Ähnlichkeiten aufweisen, sodass hier die isomorphe Näherung für diese Zusammensetzung zwischen Ge und Cu angenommen wird.

Für GCT-9110 und GCT-7310 werden die Cu-enthaltenden Strukturfaktoren S_{CuX} aus der Rechnung herausgenommen, um die Betonung auf die $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ -Matrix zu legen. Die Tatsache, dass die Cu-Cluster auch nach der Kristallisation weiter bestehen, impliziert, dass die Cluster relativ unbeteiligt an der amorphen Struktur $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ sind, sodass das Weglassen aller Cu-enthaltenden partiellen Strukturfaktoren als gerechtfertigt angesehen wird. Die Mittlung der kationischen Spezies in GCT-112 erfolgt über

$$S_{\text{AA}}(Q) = \frac{x_{\text{Ge}}S_{\text{GeGe}} + 2x_{\text{Ge}}x_{\text{Cu}}S_{\text{GeCu}} + x_{\text{Cu}}S_{\text{CuCu}}}{x_{\text{Ge}} + 2x_{\text{Ge}}x_{\text{Cu}} + x_{\text{Cu}}}, \quad (6.4)$$

$$S_{\text{AX}}(Q) = \frac{x_{\text{Ge}}S_{\text{GeTe}} + x_{\text{Cu}}S_{\text{CuTe}}}{x_{\text{Ge}} + x_{\text{Cu}}}. \quad (6.5)$$

Die drei BT-Strukturfaktoren $S_{\text{NN}}(Q)$, $S_{\text{CC}}(Q)$ und $S_{\text{NC}}(Q)$ sind für alle drei GCTs in Abbildung 52 dargestellt. Die Anzahl-Anzahl Korrelation $S_{\text{NN}}(Q)$ in (a) ähnelt den totalen Strukturfaktoren $S(Q)$, alleine bei GCT-112 ist der *principal peak* bei etwa 2 \AA^{-1} im Vergleich zum $S(Q)$ deutlich kleiner geworden. Die CC-Korrelation weist ein Hauptsignal auf, das ebenfalls bei etwa 2 \AA^{-1} liegt. An dieser Stelle ist ein Minimum in der NC-Korrelation zu finden.

Der FSDP ist im totalen $S(Q)$ aller GCTs in Abbildung 40 nur schwach ausgeprägt, in den BT Strukturfaktoren ist er nur in der NN-Korrelation zu sehen, nicht jedoch in der CC-Korrelation. Die schwache Ausprägung des FSDP in den totalen $S(Q)$ ist aber

zu erwarten gewesen, da für verschiedene $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50+x}$ ebenfalls nur ein schwacher und mit der Te-Konzentration leicht zu höheren Q wandernder FSDP gefunden wurde.^[71] Aus der Abwesenheit des FSDP in der CC-Korrelation lässt sich schließen, dass die intermediäre Ordnung relativ schwach und vor allem topologischer Natur ist. Da in den NN-Korrelationen die FWHM des FSDP nicht sicher ermittelt werden kann, werden dafür die totalen $S(Q)$ hinzugezogen. Eine Anpassung einer GAUSS- oder LORENTZ-Kurve mit einer Geraden als Grundlinie (definiert durch die Minima vor und nach dem FSDP) ergibt die Werte, die in Tabelle 9 zusammengefasst sind. Ebenso sind die Ergebnisse der Anpassungen an die Hauptsignale in der NN- und CC-Korrelation gegeben (schwarze gepunktete Linie in Abbildung 52).

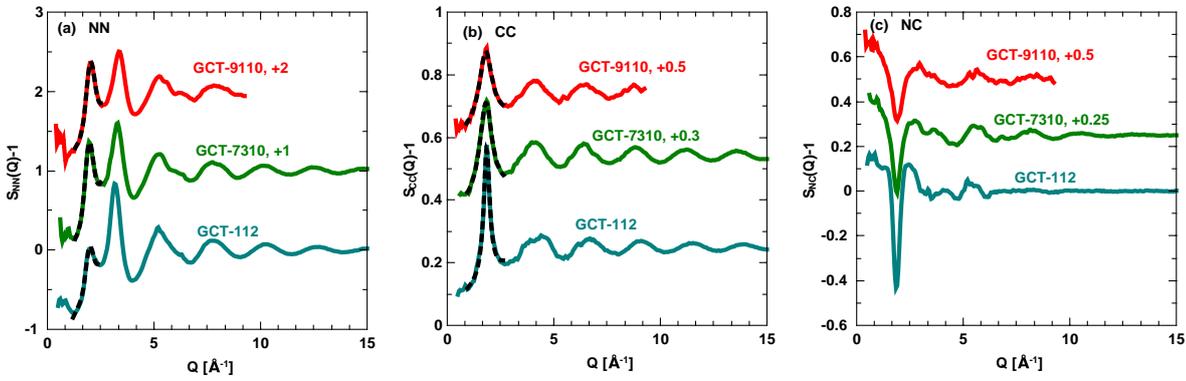


Abbildung 52: BHATIA-THORNTON partielle Strukturfaktoren $S_{\text{NN}}(Q)$, $S_{\text{CC}}(Q)$ und $S_{\text{NC}}(Q)$ für die drei GCTs unter pseudobinärer Näherung.

Die Positionen der FSDP sind für GCT-7310 und GCT-112 sehr ähnlich (0.86 und 0.87 \AA^{-1}), sodass ein ähnlicher Wert für GCT-9110 zu erwarten ist. Aus der Position des FSDP ergibt sich eine Periodizität von 7.3 \AA . Vergleicht man diesen Abstand mit den Paarkorrelationsfunktionen in Abbildung 41, bleibt nur die Te-Te Korrelation, die in diesem Bereich deutliche Signale zeigt. Dieser Abstand zwischen Te-Atomen wurde im Rahmen der dihedralen Stellung von Te-Ge-Ge-Te und (Te-Cu-Cu/Ge-Te) diskutiert. Die intermediäre Ordnung kann also vor allem als Folge von homopolaren Bindungen (der kationischen Spezies) interpretiert werden, da diese die angebondenen Te-Atome in relativer Regelmäßigkeit anordnen. Diese Interpretation des FSDP wird dadurch verstärkt, dass in der schon erwähnten Studie von $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50+x}$ Systemen der FSDP mit steigender Te-Konzentration und somit sinkender Ge-Ge KZ zunehmend verschwindet.^[71] Die FWHM der FSDP beträgt im Mittel 0.27 \AA^{-1} , dieser Wert ist deutlich kleiner als der, den Salmon für ZnCl_2 gefunden hat (0.38 \AA^{-1}). Entsprechend ist die Kohärenzlänge der intermediären Ordnung $2\pi/0.27 \text{ \AA}^{-1} \approx 23 \text{ \AA}$ und damit deutlich länger

6. Diskussion

als in ZnCl_2 oder auch in binärem GeTe .^[75]

Die *extended range order* wird durch das Hauptsignal beschrieben, welches sowohl in der NN als auch der CC Korrelation auftaucht. Hier zeigt sich nun aber eine große Diskrepanz zwischen der chemischen und topologischen Ordnung in den GCTs. Die charakteristische Länge $2\pi/Q_{\text{PP}}$ liegt in der topologischen Domäne (NN Korrelation) bei etwa 3.1 Å und besitzt ebenso wie die IRO eine Kohärenzlänge von etwa 20-23 Å. Die topologische Periodizität hängt bei dichten Flüssigkeiten vom Durchmesser der 'harten Kugeln' ab.^[106,109,110] Der hier gefundene Wert von 3.1 Å kann ebenfalls in diese Richtung, also als atomare Dichtefluktuationen, interpretiert werden, auch wenn der Wert sogar größer ist als der Durchmesser von Te. Die Annahme von harten Kugeln spiegelt wohl nicht die Realität kovalenter Bindungen wieder. In der Domäne der chemischen Ordnung ergibt sich eine charakteristische Länge von 3.4 bis 3.5 Å, wobei ein leichter Trend zwischen den Zusammensetzungen zu erkennen ist: mit steigendem Cu-Gehalt wandert Q_{PP} zu höheren Q , also kleinerer charakteristischer Länge. Die Distanz von etwa 3.5 Å stimmt mit der Höhe eines Tetraeders überein, dessen Zentrum einen Abstand von $r_{\text{A-X}} = 2.6$ Å zu den Ecken hat ($h \approx 4/3r_{\text{A-X}}$).^[106]

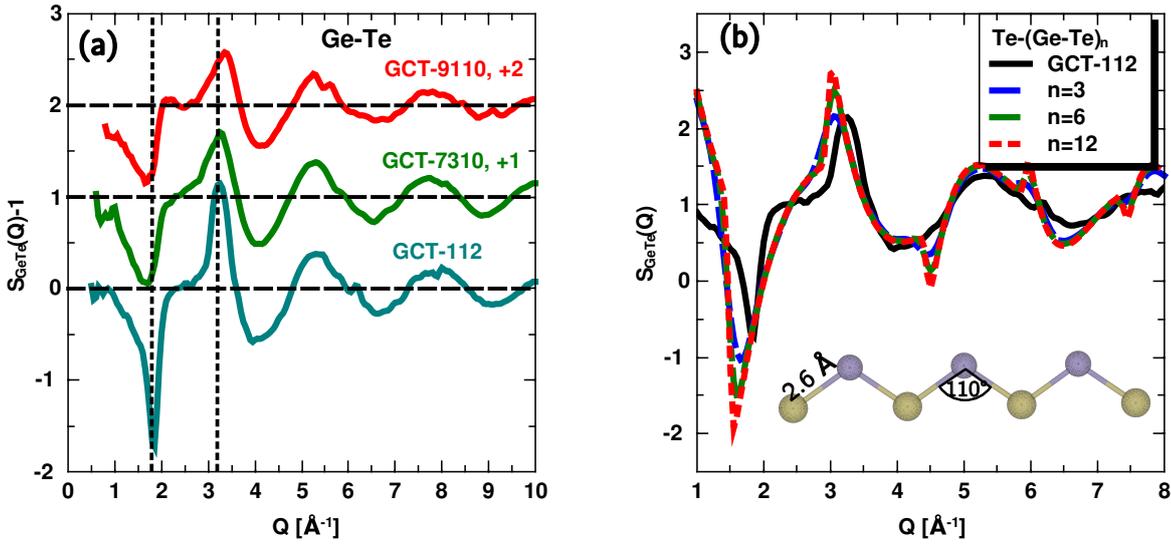
Während die Unterschiede zwischen den GCTs bis hierhin nur gering ausgefallen sind, so zeigt sich in der Kohärenzlänge der chemischen Ordnung ein signifikanter Unterschied zwischen geringen Cu-Konzentrationen und GCT-112. Die FWHM in GCT-9110/GCT-7310 ist doppelt so groß wie in GCT-112, entsprechend ist die Kohärenzlänge bei ersteren etwa 8.5 Å, bei letzterem 18.5 Å. Die ERO ist also in GCT-112 sehr viel stärker ausgeprägt als bei geringem Cu-Gehalt. Dieser Umstand lässt sich aber direkt erklären, betrachtet man die Herkunft der ERO. Die ERO basiert auf der wiederholten Ordnung der SRO. Diese unterscheidet sich aber deutlich zwischen GCT-112 und den anderen GCTs. Während GCT-112 durch eine lokale Ordnung, die tetraedrische, geprägt ist, liegen in GCT-9110/GCT-7310 tetraedrische und oktaedrische Ordnungen gleichzeitig vor. Diese behindern sich gegenseitig in der Ausbildung einer ERO, sodass diese nur eine sehr kurze Kohärenzlänge aufweist (und in dem Sinne nicht den Namen ERO verdient). Die ERO von GCT-112 liegt hingegen in dem Bereich, der für tetraedrische Netzwerke wie ZnCl_2 gefunden wird.^[106]

Der deutlich schärfere Peak in S_{CC} von GCT-112 hat seinen Ursprung in den gemischten partiellen FABER-ZIMAN Struktur Faktoren, also vor allem S_{GeTe} und S_{CuTe} . Diese weisen an der Position des Hauptsignals ein scharf definiertes Minimum auf und da gemäß Gl. (6.2) die S_{AX} mit einem negativen Vorzeichen einfließen, resultiert ein definierter Peak. Chemische Ordnung manifestiert sich durch die Bildung von heteropolaren

Tabelle 9: Werte für Q_{FSDP} , ΔQ_{FSDP} , Q_{PP} und ΔQ_{PP} , die sich aus Anpassungen an die jeweiligen Signale FSDP oder PP ergeben (in \AA^{-1}).

	IRO		ERO			
	$S(Q)$		NN		CC	
	Q_{FSDP}	ΔQ_{FSDP}	Q_{PP}	ΔQ_{PP}	Q_{PP}	ΔQ_{PP}
GCT-9110	-	-	2.02(1)	0.27(1)	1.80(1)	0.74(2)
GCT-7310	0.87(1)	0.28(2)	1.96(1)	0.26(1)	1.81(1)	0.71(2)
GCT-112	0.86(1)	0.26(1)	1.97(1)	0.24(1)	1.85(1)	0.34(1)

kovalenten Bindungen,^[106,111] dessen einfachste Ausbreitung durch die Bildung von Ge-Te-Ge-Te... Ketten entsteht, also $\text{Te}-(\text{Ge}-\text{Te})_n$, wobei n die Kettenlänge ist. Dass solch eine einfache Annahme schon signifikante Charakteristika von S_{GeTe} reproduziert, zeigt sich in Abbildung 53. In (a) ist S_{GeTe} für alle GCTs gezeigt. Die deutliche Verbreiterung und damit flachere Form des Minimums bei etwa 2\AA^{-1} bei GCT-9110 und GCT-7310 im Gegensatz zu GCT-112 zeigt den gleichen Effekt wie in Abbildung 52 (b) an.

Abbildung 53: (a) $S_{\text{GeTe}}(Q)$ für die untersuchten GCTs. (b) Mit Hilfe von Gl. (6.6) simulierten $S_{\text{GeTe}}(Q)$ von $\text{Te}-(\text{Ge}-\text{Te})_n$ variabler Kettenlänge n .

In Abbildung 53 (b) wird nun S_{GeTe} von GCT-112 mit simulierten S_{GeTe} verschiedener Kettenlängen n verglichen. Die simulierten S_{GeTe} werden mit Hilfe von Gl. (6.6) berechnet, die auf Gl. (2.39) basiert und diese mit der klassischen DEBYE-Formel kombiniert:

$$S_{\text{A-X}}(Q) - 1 = \frac{N}{(N_{\text{A}} \cdot N_{\text{X}})} \sum_{i,i \neq j}^{N_{\text{A}}, N_{\text{X}}} \frac{\sin(Qr_{ij})}{Qr_{ij}} \quad (6.6)$$

6. Diskussion

Es wird deutlich, dass bereits eine kleine Kette von $n=3$ ein deutliches Minimum, gefolgt von einem Maximum erzeugt. Mit länger werdender Kette werden Minimum und Maximum tiefer bzw. höher.

Eine Kettenlänge von $n = 5$ entspräche in etwa der gefundenen Kohärenzlänge von $\approx 19 \text{ \AA}$ in S_{CC} . Das stärkere Signal bei etwa 6 \AA in $g_{\text{GeTe}}(r)$ von GCT-112 im Vergleich zu GCT-9110/GCT-7310 ist also die Folge einer signifikanteren lokalen Ordnung/chemischen Ordnung ausgedehnt in der ERO und nicht auf Grund von intermediärer Ordnung. Zusammengefasst weisen also alle untersuchten GCTs eine ähnliche intermediäre Ordnung im Bereich 20 \AA auf, die aber topologischer Natur ist. Auch die topologische ERO weist ähnliche Kennwerte in allen untersuchten GCTs auf. Hingegen weist GCT-112 eine deutlichere chemische Ordnung im lokalen und damit in der ERO auf. Dieser Umstand ist vermutlich eine Folge der bimodalen Nahordnung bei niedrigen Cu-Konzentrationen im Vergleich zur einfachen tetraedrischen Nahordnung in GCT-112.

6.3. Struktur und Materialeigenschaften

6.3.1. Dichte und Reflektivität

Die Ursachen für den Verlauf der Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit von der Cu-Konzentration wurden schon weiter oben diskutiert. Ein weiterer Aspekt der Materialeigenschaften der GCTs ist die Änderung der Schichtdicke, wenn ein amorpher Film kristallisiert. Diese Fragestellung hängt eng mit der Frage nach der Dichte der jeweiligen Phase zusammen. Saito et al. haben für den Bereich $x < 20$ eine negative Schichtdickenänderung $\Delta t/t = (t_{\text{cryst}} - t_{\text{amorph}})/t_{\text{amorph}}$ gefunden,^[4] was bedeutet, dass der kristallisierte Film dichter ist als der amorphe Film (also eine kleinere Filmdicke aufweist). Da kristalline Strukturen in der Regel effizienter gepackt sind als deren amorphes Gegenstück, ist eine höhere Dichte in der kristallisierten Phase als normal anzusehen. In dem genannten Konzentrationsbereich nimmt jedoch die Schichtdickenänderung mit x ab, sodass bei $x = 15$ die amorphe Phase nur noch um 5% weniger dicht ist als die Kristallphase im Vergleich zu 8% bei $x = 0$, also eine Änderung um 3%. Die Dichte der amorphen Phase nimmt also mit x zu, da sich gleichzeitig die Kristallphase nicht ändert (die steigende Anzahl an Ge-Fehlstellen (Leervolumina) in $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ wird vermutlich durch die dicht gepackten Cu-Cluster kompensiert). Die erhöhte Dichte von GCT-7310 (5.4 g/cm^3) im Vergleich zu GCT-9110 (5.2 g/cm^3) sehen wir auch bei den Dichtemessungen mittels XRR. Aus diesen Werten ergibt sich eine Erhöhung der Dichte um 3-4%, sodass der von Saito et al. gefundene Unterschied der Filmdicke fast ausschließlich auf

die Änderung der amorphen Phase zurückzuführen sein muss.

Da gemäß der hier geführten Diskussion für GCT-9110 und GCT-7310 die amorphen Strukturen im Wesentlichen als $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ beschrieben werden können, sollte der Dichteunterschied auch in der amorphen Struktur selber erkennbar sein. Der wichtigste strukturelle Unterschied dieser beiden Zusammensetzungen ist die höhere Ge-Te KZ von Ge in GCT-7310 (2.7) im Vergleich zu 2.3 in GCT-9110. Dieser Unterschied geht einher mit einer schwächeren Ausprägung der Bindungswinkel Te-Ge-Te von 90° in GCT-7310, s. Abbildung 43 (a). Der Anteil der defekt-oktaedrischen Bindungseinheiten von Ge nimmt also mit x ab, sodass GCT-7310 stärker tetraedrisch geprägt ist als GCT-9110. Wie wir bei der Diskussion der ERO gesehen haben, kann sich auf Grund der reinen unimodalen tetraedrischen Struktur in GCT-112 eine deutlich langreichweitigere Ordnung ausbilden als in GCT-7310 und GCT-9110. Gleichzeitig weist GCT-112 eine deutlich höhere Dichte von etwa 6 g/cm^3 auf, also etwa 10% mehr als GCT-7310. Es kann vermutet werden, dass die bimodale Struktur in $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ Phasen die Ausbildung einer ausgeprägten chemischen ERO (CC) verhindert und somit auch die Effizienz der Packungsdichte. Dieser Effekt ist deutlich abgeschwächt auch in der topologischen ERO (NN) zu sehen. In GCT-7310 kann sich die ERO (CC) im Vergleich zu GCT-9110 etwas besser ausbilden (der Effekt ist klein, kann aber durchaus in Tabelle 9 erkannt werden). Dadurch steigt die Effizienz der Packung in GCT-7310 im Vergleich zu GCT-9110.

Interessant ist weiterhin, dass amorphes GCT-123 eine höhere Dichte aufweist als die Kristallphase. In rein tetraedrischen Phasen scheint die Raumausnutzung in der amorphen Phase effektiver zu sein als in der Kristallphase. So wurde auch für amorphes Ge eine höhere Dichte gefunden als für die kristallisierte Phase.^[112] Eventuell liegt der Grund dafür in der Unordnung der amorphen Phase. Während im Kristall ausschließlich Tetraederwinkel ($110 \pm 5^\circ$) vorkommen, scheint eine gewisse Breite der Winkelverteilung eine dichtere Packung möglich zu machen.

Saito et al. diskutieren weiterhin, dass eine Korrelation zwischen der Änderung der Filmstärke und der Änderung der optischen Reflektivität $\Delta U = U_{\text{cryst}} - U_{\text{amorph}}$ beim Phasenwechsel existiert.^[4,113] Hierbei zeigt sich, dass der optische Kontrast $\Delta U/U = \Delta U/U_{\text{cryst}}$ eine negative lineare Abhängigkeit von der Änderung der Schichtdicke aufweist. So zeigen Materialien mit einem hohen positiven optischen Kontrast eine starke negative Änderung der Filmstärke $\Delta t/t$, die kristalline Phase ist also wesentlich dichter als die amorphe Phase (Gruppe 1). Im Gegensatz dazu zeigen Materialien mit einem negativen optischen Kontrast eine amorphe Phase, die dichter ist als die kristalline Phase (Gruppe 2).

6. Diskussion

Zu den Materialien der ersten Gruppe zählen unter anderem GeTe, $\text{Ge}_4\text{Sb}_1\text{Te}_5$ (GST-415), $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST-225) und $\text{Ge}_{7.3}\text{Sb}_{92.7}$ sowie GCT-9110 und GCT-7310.^[8,114,115] Diese Materialien haben alle gemein, dass sie in ihrer kristallisierten Form Strukturen aufweisen, die durch oktaedrische Motive aufgebaut sind. Gleichzeitig sind die amorphen Phasen, zumindest von GeTe, GST-225, GCT-9110 und GCT-7310, in ihrer Struktur bimodal.^[76,111,116] Tetraedrische und defekt-oktaedrische Struktur motive liegen gleichzeitig vor. Die höhere optische Reflektivität der Kristallphase wird in der Literatur über den Verlust der regelmäßigen Anordnung von p-Orbitalen auf hohen Längenskalen in der amorphen Phase erklärt (*resonant bonding*).^[117] Da sich die Reflektivität der amorphen Phase zwischen GCT-9110 und GCT-7310 kaum ändert,^[4] muss die langreichweitige Ordnung der kristallinen Phase mit x abnehmen. Wie weiter oben erläutert, erhöht sich mit x die Anzahl der Ge-Fehlstellen in kristallinem $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$, wodurch die erhöhte Unordnung bzw. sinkende langreichweitige Ordnung im Kristall erklärbar ist.

Zu den Materialien der zweiten Gruppe gehören die GCTs mit hoher Cu-Konzentration (GCT-112 und GCT-123) aber auch $\text{Ge}_{81.1}\text{Sb}_{18.9}$.^[4,115] Für GCT-112 und GCT-123 sind die kristallinen Phasen durch tetraedrische Bindungseinheiten aufgebaut. Der hohe Ge-Anteil in $\text{Ge}_{81.1}\text{Sb}_{18.9}$ führt zu einer Ge-Kristallphase, die ebenfalls tetraedrisch dominiert ist. Für GCT-112 und GCT-123 ist, wie in dieser Arbeit dargelegt, die amorphe Phase ebenfalls ausschließlich tetraedrisch geprägt, ebenso wie für amorphes Germanium.^[118]

Die sehr viel stärker ausgeprägte ERO in rein tetraedrischen amorphen Phasen wie GCT-112, GCT-123 oder Ge erzeugt eine relativ starke Ähnlichkeit zwischen amorpher und kristalliner Phase. Da weiterhin durch die oben erwähnte enge tetraedrische Winkelverteilung ($110 \pm 5^\circ$) die Anordnung der p-Orbitale für ein *resonant bonding* in kristallinen tetraedrischen Phasen nicht möglich ist, ergibt sich in der amorphen Phase auf Grund der Unordnung (also einer sehr breiten Winkelverteilung wie in Abbildung 43 (a) für GCT-112) zumindest eine geringfügig regelmäßige Anordnung der p-Orbitale. Bindungswinkel um 90° kommen hier im Vergleich zu bimodalen Strukturen wie GCT-9110 selten aber immer noch häufiger vor als in der tetraedrischen Kristallphase. Das führt zu einer leicht höheren optischen Reflektivität in der amorphen Phase, also einem negativen optischen Kontrast.

6.3.2. Eignung als PCM

Für die Eignung als PCM ist es notwendig, dass das Material möglichst stabil gegenüber ungewollter Kristallisation ist. Weiterhin muss der Phasenwechsel schnell und reproduzierbar sein (hohe Zyklenfestigkeit), die Ausdehnung bzw. Kontraktion beim Phasen-

wechsel auf Grund der Dichteunterschiede beider Phasen sollte möglichst gering sein. Im Rahmen des GCT-Systems $\text{Ge}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Te}_{50}$ wird vor allem GCT-123, also $\text{Ge}_{17}\text{Cu}_{33}\text{Te}_{50}$, als am vielversprechendsten gehandelt.^[4,8] GCT-123 hat den großen Vorteil, dass es eine stöchiometrisch gleiche Kristallphase gibt.^[14] Damit werden die Nachteile ausgeräumt, die tendenziell bei GCT-112 auftreten können. GCT-112 weist zwar eine etwas höhere Kristallisationstemperatur auf, da es aber nicht stöchiometrisch in die Kristallphase GCT-123 übergehen kann, werden andere Phasen gebildet (s. oben). Das resultiert zwar in einem netto Dichteunterschied von 0, die Bildung mehrerer Phasen ist aber ein Nachteil, da der Phasenwechsel nicht mehr reproduzierbar ist.

Der Phasenwechsel von GCT-123 ist sehr schnell, etwa 40 ns,^[4] da sowohl Kristallphase als auch amorphe Phase tetraedrisch geprägt sind. Die Bindungslängen Ge-Te und Cu-Te und die entsprechenden Bindungswinkel spiegeln die Ähnlichkeit der amorphen zur Kristallphase wider. Die große Kohärenzlänge der chemischen Ordnung zeigt, dass die tetraedrische Grundstruktur auch über längere Distanzen beim Amorphisieren aufrecht erhalten wird. Die Ähnlichkeit beider Phasen hat den Nachteil, dass die Kristallisationstemperatur zwar deutlich größer ist als bei binärem GeTe, aber nicht so groß wie bei GCT-7310.

Die GCTs bei niedriger Cu-Konzentration $x \lesssim 15$ zeigen bei GCT-7310 zwar die höchste Kristallisationstemperatur, der Phasenwechsel ist allerdings sehr langsam (etwa Faktor 5 langsamer als GCT-123 im Falle von GCT-7310). Wie schon weiter oben erwähnt, liegt dieser Umstand vermutlich an einer kinetischen Hemmung der Kristallisation an den Grenzen der Cu-Cluster. Es ist aber wichtig anzumerken, dass die Bildung der Cu-Cluster nicht zu einer Phasenseparation beim Phasenwechsel führt. Die $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ -Matrix kann den Phasenwechsel durchführen, ohne dass die Cluster dabei die jeweilige Struktur stören. Trotzdem steigt vermutlich die Wahrscheinlichkeit einer Phasenseparation von GCT-9110 zu GCT-7310 bei einer hohen Anzahl an Phasenwechseln (Zyklen), weshalb in der technischen Anwendung die Zyklenfestigkeit abnimmt (und damit die möglich Anzahl an Schreibvorgängen). Die Tatsache, dass Saito et al. bei Laser-induzierter Kristallisation von GCT-7310 (aber nicht bei GCT-9110) auch eine GCT-123-Phase finden,^[4] unterstützt diese Vermutung.

Ähnlich Eigenschaften wie GCT-123 hätte demnach GCT-9110 (also $x \approx 5$). Diese Zusammensetzung wechselt ähnlich schnell wie GCT-123 die Phase und weist eine ähnliche Kristallisationstemperatur auf. Nachteilig ist jedoch der größere Dichteunterschied beider Phasen (8%), gegenüber etwa 4% bei GCT-123.^[4] Unter Einbeziehung von Rohstoffkosten ist GCT-123 wegen des günstigeren Kupfers deutlich besser geeignet.^[119]

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die amorphen Phasen der Phasenwechselmaterialien GCT-9110 ($\text{Ge}_{45}\text{Cu}_5\text{Te}_{50}$, $x = 5$), GCT-7310 ($\text{Ge}_{35}\text{Cu}_{15}\text{Te}_{50}$, $x = 15$) und GCT-112 ($\text{Ge}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Te}_{50}$, $x = 25$) wurden auf ihre atomare Struktur hin untersucht. Zunächst wurde die Nahordnung auf Basis der Absorptionsfeinstruktur (XAFS) alleine untersucht. Es wurden weiterhin dreidimensionale Modelle mittels reverser MONTE-CARLO Simulation (RMC) erstellt, deren Strukturen verschiedenen experimentellen Daten genügen, darunter Röntgenstreuung (totale und differentielle Strukturformfaktoren) und XAFS.

Bei niedrigen Cu-Konzentrationen ($x \lesssim 15$) zeigen die XAFS-Daten deutlich, dass sich Cu-Cluster bilden, deren Morphologie mittels XANES-Simulationen (*x-ray absorption near edge structure*) untersucht wurde. Flache, Scheiben-ähnliche Cu-Cluster reproduzieren die experimentellen Daten am besten. Die sie umgebende amorphe Matrix $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ ist über Cu-Te Bindungen mit den Cu-Clustern verbunden. Dieser Konzentrationsbereich lässt sich also auch mit $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50} + \text{Cu}_x$ beschreiben.

Die amorphe Matrix $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ ist in seiner Nahordnung bimodal, es bilden sich tetraedrische, aber auch defekt-oktaedrische Motive. Das Zustandekommen beider Motive kann über einen *umbrella flip* aus der Kristallstruktur von GeTe erklärt werden.^[76] Der Anteil defekt-oktaedrischer Motive nimmt von GCT-9110 zu GCT-7310 ab. Der dadurch steigende tetraedrische Anteil erlaubt eine stärkere Ausprägung der chemischen Ordnung, was mit einer leicht höheren Dichte von GCT-7310 im Vergleich zu GCT-9110 einhergeht und durch XRR-Messungen (*x-ray reflectivity*) bestätigt wird. Die Dichteänderung wird also durch die amorphe Phase erzeugt. Der optische Kontrast $\Delta U/U$ wird in diesem Konzentrationsbereich durch die mit x steigende Unordnung der kristallinen Phase $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ verursacht.^[4]

Die zunächst mit x steigende Stabilität der amorphen Phase gegenüber der Kristallisation in die GeTe-Kristallstruktur kann durch die Bildung der Te-reicheren $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ -Matrix erklärt werden. Diese entsteht nur auf Grund der Cluster-Bildung der Cu-Atome, die in der Kristallphase weiter existieren. Von Te-angereicherten $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50+x}$ -Gläsern ist bekannt, dass die Kristallisationstemperatur mit x im hier relevanten Bereich steigt,^[97] da sich zunehmend stabilere heteropolare kovalente Ge-Te-Bindungen bilden.

Es kann weiterhin vermutet werden, dass der Phasenwechsel der $\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ -Matrix in Kontakt mit den Cu-Clustern kinetisch gehemmt ist, weswegen die Kristallisation von GeTe über GCT-9110 zu GCT-7310 zunehmend langsamer verläuft und damit als PCM zunehmend technisch weniger geeignet ist. Der zunehmend nicht-stöchiometrische Pha-

senübergang von GCT-9110 zu GCT-7310 in die GeTe-Kristallstruktur birgt außerdem die Möglichkeit von Phasenseparation, womit die Zyklenfestigkeit des Phasenübergangs herabgesetzt wird.

Ab einer gewissen Cu-Konzentration von $x \gtrsim 15-20$ wechselt die amorphe Phase in das Ge-Cu-Te-Netzwerk, dessen Stabilität gegenüber der Kristallisation durch eine erhöhte Anzahl an schwachen Cu-Cu und Cu-Te Bindungen im Vergleich zu $x \approx 15$ wieder abnimmt.

Die amorphe Struktur von GCT-112 weist keine Cu-Cluster auf, es bildet sich ein Ge-Cu-Te Netzwerk. Die Struktur ist ausschließlich tetraedrisch geprägt und spiegelt damit die Nahordnung der GCT-123 Kristallstruktur wider, in die GCT-112 maßgeblich kristallisiert. Die Ring-Statistik des RMC-Modells unterstützt dabei den Mechanismus des Phasenwechsels in die GCT-123 Kristallstruktur, der von uns in einer früheren Studie vorgeschlagen wurde.^[11] Auf Grund der rein tetraedrisch geprägten Struktur weist GCT-112 eine deutlich langreichweitigere chemische Ordnung (ERO) auf als GCT-9110 und GCT-7310, wo die bimodale Nahordnung die langreichweitige Ordnung verhindert.

Die Bildung der Cu-Cluster bei geringen Cu-Konzentrationen sollte weiter untersucht werden, wobei hier vor allem die Ergebnisse der Kleinwinkelstruung (SAXS) interessant wären. Die partiellen Strukturformfaktoren $S_{\text{CuCu}}(Q)$ in Abbildung 56 (d) zeigen im niedrigen Q -Bereich starke Oszillationen, die bei noch niedrigeren Winkeln noch stärker werden. (A)SAXS-Messungen könnten Aufschluss über Morphologie und mittlere Entfernung der Cluster geben.

GeTe wird häufig mit verschiedenen Elementen dotiert, um so die Eigenschaften als Phasenwechselmaterial zu verbessern.^[4,59,104,120] Die 3d-Metalle werden dabei sehr häufig verwendet, auch für das bekannte GeSbTe-System.^[121-125] Da die Bewegung der Cu-Atome in die Ringstruktur von kristallinem GCT-123 elementar für den Phasenwechsel zu sein scheint und der daraus resultierende Cu-Te-Cu Bindungswinkel um 60° auch in der Kristallstruktur von CuTe gefunden werden kann,^[85] lohnt sich ein Blick auf die Kristallstrukturen der anderen Übergangsmetall-Monotelluride (MnTe, FeTe, CoTe, NiTe, ZnTe). Während CuTe, FeTe und ZnTe eine tetraedrischen Umgebung des Übergangmetalls aufweisen, sind Mn, Co und Ni eher oktaedrisch umgeben und damit eher ungeeignet eine GCT-123 ähnliche Struktur aufzubauen. Eventuell lassen sich diese Metalle auf Grund der Neigung zu Oktaedern aber in geringen Konzentrationen in ein GeTe-Gitter einbauen, ohne dass die Metall-Atome agglomerieren. Die Unordnung im Kristall könnte dadurch im Vergleich zu GCT verhindert werden und gleichzeitig die

7. Zusammenfassung und Ausblick

Stabilität der amorphen Phase erhöht werden. Der optische Kontrast nimmt dadurch eventuell nicht mit steigender Metall-Konzentration ab.

Bei den tetraedrischen Metall-Chalkogeniden ist FeTe dem CuTe strukturell sehr ähnlich, der Fe-Te-Fe Winkel liegt ebenfalls bei 60° , sodass zu erwarten ist, dass sich eine GeFe_2Te_3 -Struktur bildet. ZnTe bildet eine Zinkblende-Struktur aus, Te-Atome sind somit ebenfalls tetraedrisch von Zn-Atomen umgeben. Eine GeZn_2Te_3 -Struktur wäre erwartbar, wobei aber die Bewegung der Zn-Atomen durch die starke Neigung des Zn zu Tetraedern den Phasenwechsel vermutlich behindern würde.

Aktuell wurden strukturell nur GeCuTe und GeCrTe (in Form von $\text{Ge}_2\text{Cr}_2\text{Te}_6$) untersucht.^[102,103,126] Beide 3d-Metalle haben nur ein 4s-Elektron in der normalen Elektronenkonfiguration, beide neigen zum Clustern. Es wäre daher interessant, die Struktur von GeMTe ($M = \text{Fe}, \text{Zn}$) zu untersuchen bzw. deren PCM-Eigenschaften zu evaluieren.

A. Anhang

Compton-Verlustfaktor und Mehrfachstreuung

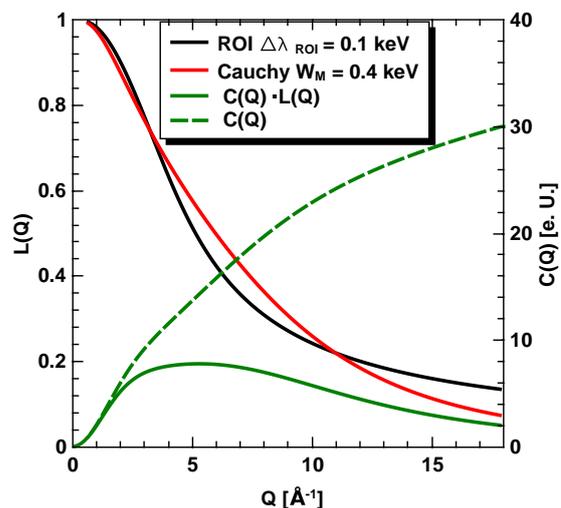


Abbildung 54: Verlauf von $L(Q)$ für eine CAUCHY-Auflösungsfunktion mit $W_M = 0.4$ keV (rot) und eine ROI mit $\Delta\lambda_{ROI} = 0.1$ keV (schwarz).

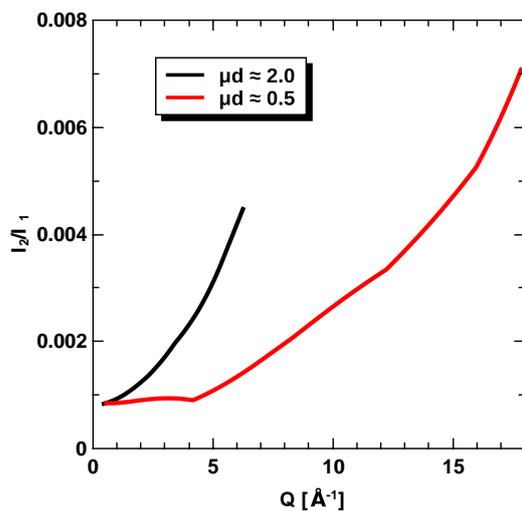


Abbildung 55: Verhältnis aus Zweifachstreuung I_2 zu Einfachstreuung I_1 berechnet nach DWIGGINS für Transmissionsgeometrie.^[67]

Partielle Strukturfaktoren

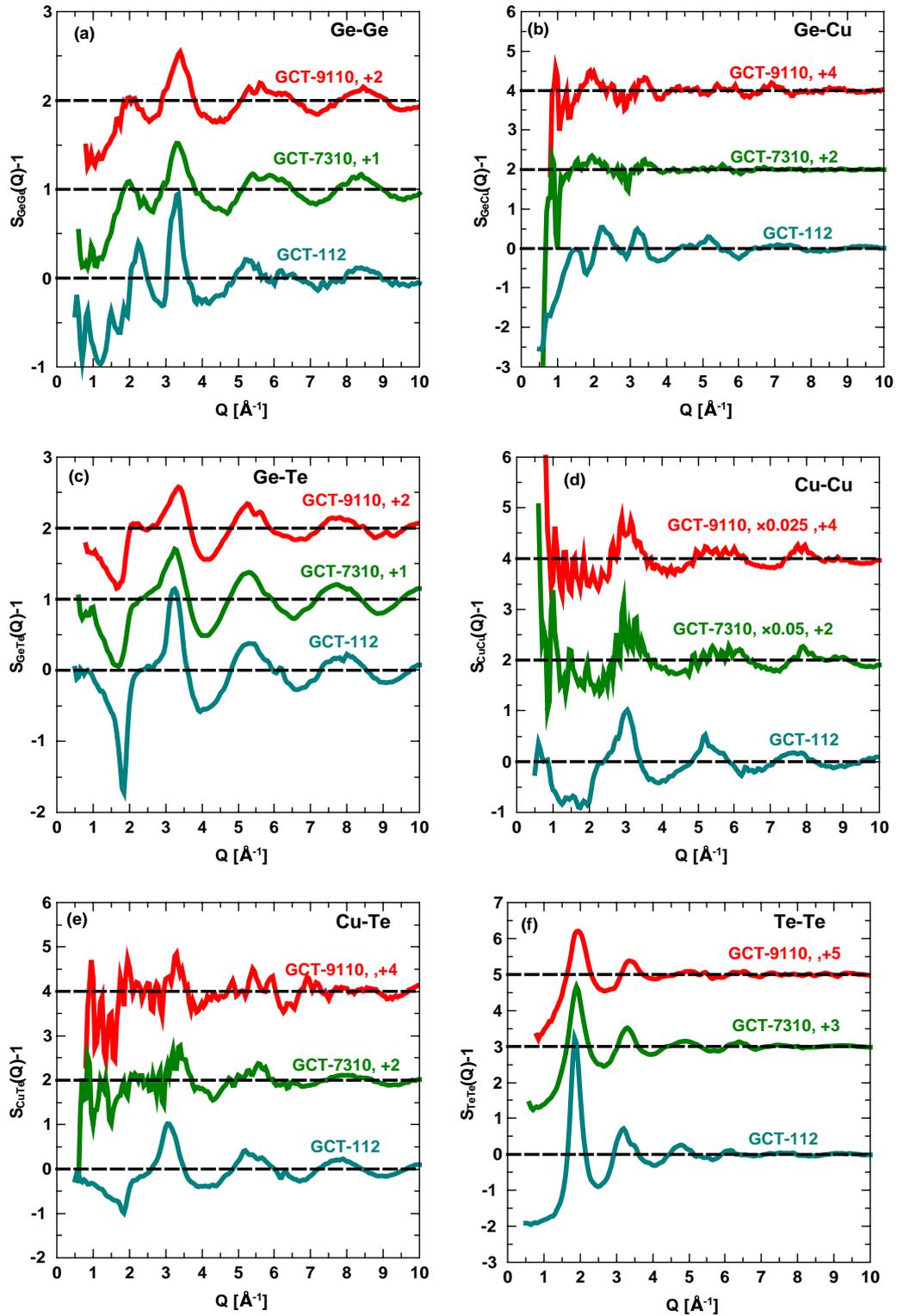


Abbildung 56: Partielle FABER-ZIMAN Strukturfaktoren $S_{\alpha\beta}(Q) - 1$ für GCT-9110 (rot), GCT-7310 (grün) und GCT-112 (cyan).

Winkelverteilung Te-Ge-Te

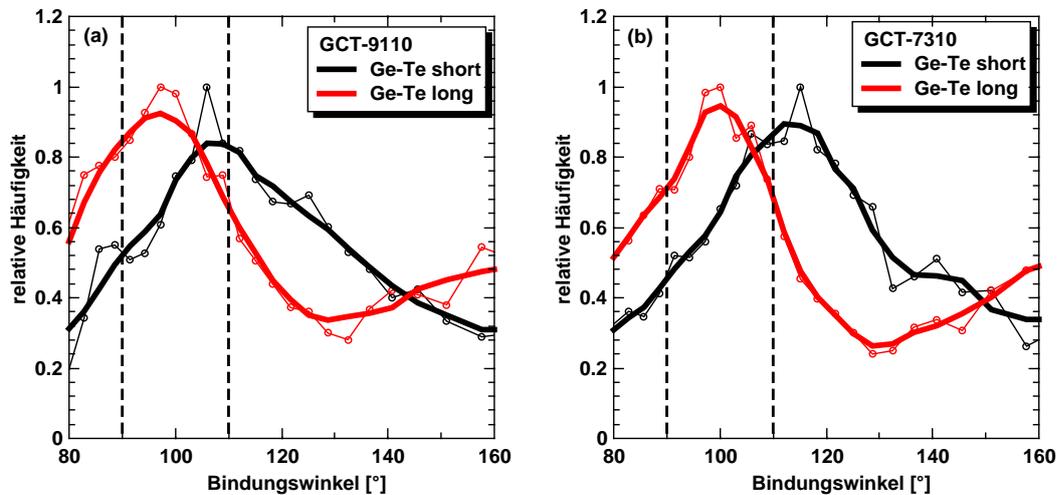


Abbildung 57: Bindungswinkelverteilung von Te-Ge-Te (verbundene Punkte) für die *short*-Distanz (schwarz) mit Maximum bei 2.55 Å und für die *long*-Distanz bei 2.65 Å (rot), jeweils für GCT-9110 (a) und GCT-7310 (b). Zur deutlicheren Darstellung sind die Datenpunkte geglättet (dicke durchgezogene Linien).

Poster und Publikationen

Poster

1. Application of X-ray Holography on Excess Fe in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$, Bunsentagung 2018 und SNI 2018 (*Synchrotron Radiation, Neutrons and Ion Beams at Large Facilities*).
2. Structural Investigations of Phase Change Materials GeCuTe, Bunsentagung 2019 und LAM 2019 (*Liquid and Amorphous Materials*)(Posterpreis auf der LAM 2019).

Publikationen

1. Shinya Hosokawa, Kenji Maruyama, Kentaro Kobayashi, Jens Rüdiger Stellhorn, **Benedict Paulus**, Akihito Koura, Fuyuki Shimojo, Takao Tsumuraya, Michiaki Yamasaki, Yoshihito Kawamura, Satoru Yoshioka, and Hitoshi Sato. Electronic structures and impurity cluster features in Mg-Zn-Y alloys with a synchronized long-period stacking ordered phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 762:797–805, September 2018.
2. Shinya Hosokawa, Jens Rüdiger Stellhorn, **Benedict Paulus**, Kenji Maruyama, Kentaro Kobayashi, Hiroshi Okuda, Michiaki Yamasaki, Yoshihito Kawamura, and Hitoshi Sato. The seeds of Zn_6Y_8 L12-type clusters in amorphous $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_{6}\text{Y}_9$ alloy investigated by photoemission spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 764:431–436, October 2018.
3. Benjamin D. Klee, Eike Dornsiepen, Jens R. Stellhorn, **Benedict Paulus**, Shinya Hosokawa, Stefanie Dehnen, and Wolf-Christian Pilgrim. Structure Determination of a New Molecular White-Light Source. *Phys. Status Solidi B*, 255(11):1800083, November 2018.
4. **Benedict Paulus**, Shinya Hosokawa, Jens Rüdiger Stellhorn, Benjamin Klee, Katarzyna M. Sowa, Kazutaka Kudo, Naoki Nishimoto, Hiromi Ota, Minoru No-hara, Marc de Boissieu, Nils Blanc, Nathalie Boudet, and Wolf-Christian Pilgrim. Atomic Imaging of Iron-Based Superconductor Parent FeTe Using X-Ray Fluorescence Holography. *Phys. Status Solidi B*, 255(11):1800200, November 2018.
5. Jens R. Stellhorn, **Benedict Paulus**, Shinya Hosokawa, Wolf-Christian Pilgrim, Nathalie Boudet, Nils Blanc, Hiroyuki Ikemoto, Shinji Kohara, and Yuji Sutou.

Structure of amorphous Cu_2GeTe_3 and the implications for its phase-change properties. *Phys. Rev. B*, 101(21):214110, June 2020.

6. **Benedict Paulus**, Jens R. Stellhorn, Shinya Hosokawa, Benjamin D. Klee, Yuji Sutou, and Wolf-Christian Pilgrim. Short-Range Order Investigation of $\text{Cu}_x\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ Phase-Change Materials. *Physica Status Solidi (b)*, page 2100619, April 2022.
7. Jens R. Stellhorn, Shinjiro Hayakawa, Benjamin D. Klee, **Benedict Paulus**, Jonathan Link Vasco, Niklas Rinn, Irán Rojas León, Stefanie Dehnen, and Wolf-Christian Pilgrim. Local Structure of Amorphous Organotin Sulfide Clusters by Low-Energy X-Ray Absorption Fine Structure. *Physica Status Solidi (b)*, page 2200088, April 2022.
8. Wolf-Christian Pilgrim, Jens Rüdiger Stellhorn, Benjamin Danilo Klee, Jonathan Link Vasco, **Benedict Paulus**, Anita Zeidler, Shinya Hosokawa, Shinjiro Hayakawa, and Stefanie Dehnen. Structure Determination in a New Class of Amorphous Cluster Compounds with Extreme Nonlinear Optical Properties. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 91(9):091004, September 2022.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass dies meine erster Promotionsversuch an einer in- oder ausländischen Hochschule ist. Weiterhin versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation

Strukturuntersuchungen amorpher Phasenwechselmaterialien $\text{Ge}_{50-x}\text{Cu}_x\text{Te}_{50}$
mittels Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden. Mit dem Einsatz von Software zur Erkennung von Plagiaten bin ich einverstanden.

Benedict Paulus, Marburg, Datum

Literatur

- [1] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *Journal of Applied Physics*, 69(5):2849–2856, March 1991.
- [2] S. Raoux, W. Welnic, and D. Ielmini. Phase Change Materials and Their Application to Nonvolatile Memories. *Chem. Rev.*, 110(1):240–267, January 2010.
- [3] N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata, and M. Takao. High Speed Overwritable Phase Change Optical Disk Material. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26(S4):61, January 1987.
- [4] Y. Saito, Y. Sutou, and J. Koike. Phase Change Characteristics in GeTe–CuTe Pseudobinary Alloy Films. *J. Phys. Chem. C*, 118(46):26973–26980, November 2014.
- [5] Y. Sutou, T. Kamada, Y. Saito, M. Sumiya, and J. Koike. Crystallization behavior of Ge₁Cu₂Te₃ amorphous film. *MRS Online Proceedings Library*, 1251(1):508, September 2010.
- [6] Y. Sutou, T. Kamada, M. Sumiya, Y. Saito, and J. Koike. Crystallization process and thermal stability of Ge₁Cu₂Te₃ amorphous thin films for use as phase change materials. *Acta Materialia*, 60(3):872–880, February 2012.
- [7] T. Kamada, Y. Sutou, M. Sumiya, Y. Saito, and J. Koike. Crystallization and electrical characteristics of Ge₁Cu₂Te₃ films for phase change random access memory. *Thin Solid Films*, 520(13):4389–4393, April 2012.
- [8] Y. Saito, Y. Sutou, and J. Koike. Optical contrast and laser-induced phase transition in GeCu₂Te₃ thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 102(5):051910, February 2013.
- [9] P. Jóvári, Y. Sutou, I. Kaban, Y. Saito, and J. Koike. Fourfold coordinated Te atoms in amorphous GeCu₂Te₃ phase change material. *Scripta Materialia*, 68(2):122–125, January 2013.
- [10] N.-K. Chen, X.-B. Li, X.-P. Wang, M.-J. Xia, S.-Y. Xie, H.-Y. Wang, Z. Song, S. Zhang, and H.-B. Sun. Origin of high thermal stability of amorphous Ge₁Cu₂Te₃ alloy: A significant Cu-bonding reconfiguration modulated by Te lone-pair electrons for crystallization. *Acta Materialia*, 90:88–93, May 2015.

Literatur

- [11] J. R. Stellhorn, B. Paulus, S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, N. Boudet, N. Blanc, H. Ikemoto, S. Kohara, and Y. Sutou. Structure of amorphous Cu_2GeTe_3 and the implications for its phase-change properties. *Phys. Rev. B*, 101(21):214110, June 2020.
- [12] J. M. Skelton, K. Kobayashi, Y. Sutou, and S. R. Elliott. Origin of the unusual reflectance and density contrasts in the phase-change material Cu_2GeTe_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 102(22):224105, June 2013.
- [13] A. Koura and F. Shimojo. Intermediate range structure of amorphous Cu_2GeTe_3 : *Ab Initio* molecular dynamics study. *J. Phys.: Condens. Matter*, 32(24):244001, June 2020.
- [14] G. E. Delgado, A. J. Mora, M. Pirela, A. Velásquez-Velásquez, M. Villarreal, and B. J. Fernández. Structural refinement of the ternary chalcogenide compound Cu_2GeTe_3 by X-ray powder diffraction. *phys. stat. sol. (a)*, 201(13):2900–2904, October 2004.
- [15] Z. Zhang, C. Peng, S. Song, Z. Song, Y. Cheng, K. Ren, X. Li, F. Rao, B. Liu, and S. Feng. Characterization of Cu doping on GeTe for phase change memory application. *Journal of Applied Physics*, 114(24):244311, December 2013.
- [16] A. Pereira Gonçalves, E. Branco Lopes, O. Rouleau, and C. Godart. Conducting glasses as new potential thermoelectric materials: The Cu–Ge–Te case. *J. Mater. Chem.*, 20(8):1516–1521, 2010.
- [17] L. Zhang, B. Sa, J. Zhou, Z. Song, and Z. Sun. Atomic scale insight into the amorphous structure of Cu doped GeTe phase-change material. *Journal of Applied Physics*, 116(15):153501, October 2014.
- [18] Z. Sun, S. Tian, and B. Sa. Investigation of the structure and properties of rhombohedral Cu–Ge–Te alloys by ab initio calculations. *Intermetallics*, 32:292–296, January 2013.
- [19] W. H. Zachariasen. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. *J. Am. Chem. Soc.*, 54(10):3841–3851, October 1932.
- [20] W. Heitler. *The Quantum Theory of Radiation*. Dover Publications, New York, 3rd ed edition, 1984.

- [21] G. Auletta, M. Fortunato, and G. Parisi. *Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [22] B. E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, New York, dover ed edition, 1990.
- [23] A. Guinier. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. Dover, New York, 1994.
- [24] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, Hoboken, 2nd ed edition, 2011.
- [25] Y. Waseda. *Anomalous X-ray Scattering for Materials Characterization: Atomic-Scale Structure Determination*. Number v. 179 in Springer Tracts in Modern Physics. Springer, Berlin ; New York, 2002.
- [26] P. A. Egelstaff. *An Introduction to the Liquid State*. Number 7 in Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter. Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford : New York, 2nd ed edition, 1992.
- [27] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. University Science Books, Sausalito, Calif, 2000.
- [28] D. Waasmaier and A. Kirfel. New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr*, 51(3):416–431, May 1995.
- [29] C. T. Chantler. Theoretical Form Factor, Attenuation, and Scattering Tabulation for $Z = 1-92$ from $E = 1-10$ eV to $E = 0.4-1.0$ MeV. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24(1):71–643, January 1995.
- [30] D. T. Cromer and D. Liberman. Relativistic Calculation of Anomalous Scattering Factors for X Rays. *The Journal of Chemical Physics*, 53(5):1891–1898, September 1970.
- [31] J. v. Neumann. Proof of the Quasi-Ergodic Hypothesis. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 18(1):70–82, January 1932.
- [32] T. E. Faber and J. M. Ziman. A theory of the electrical properties of liquid metals: III. the resistivity of binary alloys. *Philosophical Magazine*, 11(109):153–173, January 1965.

Literatur

- [33] I. Waller and D. R. Hartree. On the intensity of total scattering of X-rays. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 124(793):119–142, May 1929.
- [34] J. W. M. Dumond. The Linear Momenta of Electrons in Atoms and in Solid Bodies as Revealed by X-Ray Scattering. *Rev. Mod. Phys.*, 5(1):1–33, January 1933.
- [35] P. Eisenberger and P. M. Platzman. Compton Scattering of X Rays from Bound Electrons. *Phys. Rev. A*, 2(2):415–423, August 1970.
- [36] P. M. Bergstrom, T. Surić, K. Pisk, and R. H. Pratt. Compton scattering of photons from bound electrons: Full relativistic independent-particle-approximation calculations. *Phys. Rev. A*, 48(2):1134–1162, August 1993.
- [37] A. Sommerfeld. Über die Form der Comptonlinie. I. *Ann. Phys.*, 421(8):715–720, 1937.
- [38] W. Franz. Über die Form der Comptonlinie. II. *Ann. Phys.*, 421(8):721–740, 1937.
- [39] F. Gel'mukhanov and H. Ågren. Resonant X-ray Raman scattering. *Physics Reports*, 312(3-6):87–330, May 1999.
- [40] J. J. Rehr and R. C. Albers. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, 72(3):621–654, July 2000.
- [41] J. Rehr and A. Ankudinov. Progress in the theory and interpretation of XANES. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(1-2):131–140, January 2005.
- [42] J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. P. Prange, and K. Jorissen. Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(21):5503, 2010.
- [43] L. Hedin and S. Lundqvist. Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids. In F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich, editors, *Solid State Physics*, volume 23, pages 1–181. Academic Press, January 1970.
- [44] M. Roy and S. J. Gurman. An investigation of the use of the Hedin–Lundqvist exchange and correlation potential in EXAFS data analysis. *J Synchrotron Rad.*, 8(4):1095–1102, July 2001.

- [45] P. Lloyd and P. Smith. Multiple scattering theory in condensed materials. *Advances in Physics*, 21(89):69–142, January 1972.
- [46] L. Fonda. Multiple-scattering theory of X-ray absorption: A review. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4(43):8269–8302, October 1992.
- [47] B. Ravel. A practical introduction to multiple scattering theory. *Journal of Alloys and Compounds*, 401(1-2):118–126, September 2005.
- [48] J. G. Norman. Non-empirical versus empirical choices for overlapping-sphere radii ratios in SCF-X α -SW calculations on ClO₄ - and SO₂. *Molecular Physics*, 31(4):1191–1198, April 1976.
- [49] O. Bunău and Y. Joly. Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21(34):345501, August 2009.
- [50] Y. Joly. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation. *Phys. Rev. B*, 63(12):125120, March 2001.
- [51] A. L. Ankudinov, C. E. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims, and H. Hung. Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. *Phys. Rev. B*, 65(10):104107, February 2002.
- [52] B. Ravel and M. Newville. *ATHENA*, *ARTEMIS*, *HEPHAESTUS*: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT*. *J Synchrotron Rad*, 12(4):537–541, July 2005.
- [53] T. A. Carlson, C. W. Nestor, T. C. Tucker, and F. B. Malik. Calculation of Electron Shake-Off for Elements from $Z = 2$ to 92 with the Use of Self-Consistent-Field Wave Functions. *Phys. Rev.*, 169(1):27–36, May 1968.
- [54] M. Roy and S. J. Gurman. Amplitude reduction in EXAFS. *J Synchrotron Rad*, 6(3):228–230, May 1999.
- [55] G. G. Li, F. Bridges, and C. H. Booth. X-ray-absorption fine-structure standards: A comparison of experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 52(9):6332–6348, September 1995.
- [56] J. J. Rehr, E. A. Stern, R. L. Martin, and E. R. Davidson. Extended x-ray-absorption fine-structure amplitudes—Wave-function relaxation and chemical effects. *Phys. Rev. B*, 17(2):560–565, January 1978.

Literatur

- [57] R. L. McGreevy and L. Pusztai. Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures. *Molecular Simulation*, 1(6):359–367, December 1988.
- [58] S. J. Gurman and R. L. McGreevy. Reverse Monte Carlo simulation for the analysis of EXAFS data. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2(48):9463–9473, December 1990.
- [59] X. Zhou, W. Dong, H. Zhang, and R. E. Simpson. A zero density change phase change memory material: GeTe-O structural characteristics upon crystallisation. *Sci Rep*, 5(1):11150, September 2015.
- [60] B. Paulus. Anomale Röntgenstreuung an amorphem GeCuTe₂. 2017.
- [61] D. T. Cromer and J. B. Mann. Compton Scattering Factors for Spherically Symmetric Free Atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 47(6):1892–1893, September 1967.
- [62] D. T. Cromer. Compton Scattering Factors for Aspherical Free Atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 50(11):4857–4859, June 1969.
- [63] W. Ruland. The separation of coherent and incoherent Compton X-ray scattering. *Br. J. Appl. Phys.*, 15(11):1301–1307, November 1964.
- [64] F. Biggs, L. Mendelsohn, and J. Mann. Hartree-Fock Compton profiles for the elements. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 16(3):201–309, September 1975.
- [65] W. E. Duncanson and C. A. Coulson. Theoretical shape of the Compton profile for atoms from H to Ne. *Proc. Phys. Soc.*, 57(3):190–198, May 1945.
- [66] B. E. Warren and R. L. Mozzi. Multiple scattering of X-rays by amorphous samples. *Acta Cryst*, 21(4):459–461, October 1966.
- [67] C. W. Dwiggin and D. A. Park. Calculation of the intensity of secondary scattering of X-rays by non-crystalline materials. *Acta Cryst A*, 27(3):264–272, May 1971.
- [68] C. W. Dwiggin. Calculation of the intensity of secondary scattering of X-rays by noncrystalline materials. II. Moving-sample transmission geometry. *Acta Cryst A*, 28(2):158–163, March 1972.

- [69] F. Lado. Numerical fourier transforms in one, two, and three dimensions for liquid state calculations. *Journal of Computational Physics*, 8(3):417–433, December 1971.
- [70] V. V. Srabionyan, A. L. Bugaev, V. V. Pryadchenko, L. A. Avakyan, J. A. van Bokhoven, and L. A. Bugaev. EXAFS study of size dependence of atomic structure in palladium nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75(4):470–476, April 2014.
- [71] P. Jóvári, A. Piarristeguy, R. Escalier, I. Kaban, J. Bednarčík, and A. Pradel. Short range order and stability of amorphous $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ alloys ($12 \leq x \leq 44.6$). *J. Phys.: Condens. Matter*, 25(19):195401, April 2013.
- [72] L. Rátkai, A. Gonçalves, G. Delaizir, C. Godart, I. Kaban, B. Beuneu, and P. Jóvári. The Cu and Te coordination environments in Cu-doped Ge–Te glasses. *Solid State Communications*, 151(21):1524–1527, November 2011.
- [73] M. Sakurai, F. Kakinuma, E. Matsubara, and K. Suzuki. Partial structure analysis of amorphous $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{80}\text{M}_5$ (M=Cu, Ag and In). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 312–314:585–588, October 2002.
- [74] B. Paulus, J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, B. D. Klee, Y. Sutou, and W.-C. Pilgrim. Short-Range Order Investigation of $\text{Cu}_x\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ Phase-Change Materials. *Physica Status Solidi (b)*, page 2100619, April 2022.
- [75] J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, N. Blanc, N. Boudet, H. Tajiri, and S. Kohara. Short- and intermediate-range order in amorphous GeTe: Short- and intermediate-range order in a-GeTe. *Phys. Status Solidi B*, 253(6):1038–1045, June 2016.
- [76] A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A. L. Ankudinov, S. N. Yannopoulos, and K. S. Andrikopoulos. Crystallization-induced short-range order changes in amorphous GeTe. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16(44):S5103–S5108, November 2004.
- [77] Y. Maeda and M. Wakagi. Ge k-edge extended x-ray absorption fine structure study of the local structure of amorphous GeTe and the crystallization. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30(Part 1, No. 1):101–106, January 1991.

Literatur

- [78] P. A. Montano, G. K. Shenoy, E. E. Alp, W. Schulze, and J. Urban. Structure of Copper Microclusters Isolated in Solid Argon. *Phys. Rev. Lett.*, 56(19):2076–2079, May 1986.
- [79] G. D’Agostino. Copper clusters simulated by a many-body tight-binding potential. *Philosophical Magazine B*, 68(6):903–911, December 1993.
- [80] D. Bazin and J. J. Rehr. Limits and Advantages of X-ray Absorption Near Edge Structure for Nanometer Scale Metallic Clusters. *J. Phys. Chem. B*, 107(45):12398–12402, November 2003.
- [81] H. Oyanagi, Z. H. Sun, Y. Jiang, M. Uehara, H. Nakamura, K. Yamashita, Y. Ori moto, L. Zhang, C. Lee, A. Fukano, and H. Maeda. Small copper clusters studied by x-ray absorption near-edge structure. *Journal of Applied Physics*, 111(8):084315, April 2012.
- [82] L. Andrini, G. J. Soldano, M. M. Mariscal, F. G. Requejo, and Y. Joly. Structure stability of free copper nanoclusters: FSA-DFT Cu-building and FDM-XANES study. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 235:1–7, August 2019.
- [83] P. Kizler. X-ray absorption near edge structure spectroscopy (XANES) investigations of amorphous alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 150(1-3):342–346, November 1992.
- [84] H. Nowotny. Die Kristallstruktur von Cu_2Te . *International Journal of Materials Research*, 37(1-2):40–42, January 1946.
- [85] F. Pertlik. Vulcanite, CuTe : Hydrothermal synthesis and crystal structure refinement. *Mineralogy and Petrology*, 71(3-4):149–154, May 2001.
- [86] T. H. Lee and S. R. Elliott. Multi-Center Hyperbonding in Phase-Change Materials. *Physica Rapid Research Ltrs*, 15(3):2000516, March 2021.
- [87] H. R. Philipp. Optical and bonding model for non-crystalline SiO_x and SiO_xN_y materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8–10:627–632, June 1972.
- [88] K. S. Andrikopoulos, S. N. Yannopoulos, G. A. Voyiatzis, A. V. Kolobov, M. Ribes, and J. Tominaga. Raman scattering study of the a- GeTe structure and possible mechanism for the amorphous to crystal transition. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18(3):965–979, January 2006.

- [89] S. R. Ovshinsky and D. Adler. Local structure, bonding, and electronic properties of covalent amorphous semiconductors. *Contemporary Physics*, 19(2):109–126, March 1978.
- [90] P. S. Salmon and J. Liu. The coordination environment of Ag and Cu in ternary chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 205–207:172–175, October 1996.
- [91] Y. C. Wang and F. J. DiSalvo. Structure and Physical Properties of BaCu₂Te₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 156(1):44–50, January 2001.
- [92] K. Goetzke and H.-J. Klein. Properties and efficient algorithmic determination of different classes of rings in finite and infinite polyhedral networks. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127(2):215–220, February 1991.
- [93] F. Wooten. Structure, odd lines and topological entropy of disorder of amorphous silicon. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr*, 58(4):346–351, July 2002.
- [94] X. Yuan and A. Cormack. Efficient algorithm for primitive ring statistics in topological networks. *Computational Materials Science*, 24(3):343–360, June 2002.
- [95] S. Kohara, K. Kato, S. Kimura, H. Tanaka, T. Usuki, K. Suzuya, H. Tanaka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Tanaka, H. Suematsu, and M. Takata. Structural basis for the fast phase change of Ge₂Sb₂Te₅: Ring statistics analogy between the crystal and amorphous states. *Appl. Phys. Lett.*, 89(20):201910, November 2006.
- [96] S. Le Roux and P. Jund. Ring statistics analysis of topological networks: New approach and application to amorphous GeS₂ and SiO₂ systems. *Computational Materials Science*, 49(1):70–83, June 2010.
- [97] A. A. Piarristeguy, M. Micoulaut, R. Escalier, P. Jóvári, I. Kaban, J. van Eijk, J. Luckas, S. Ravindren, P. Boolchand, and A. Pradel. Structural singularities in Ge_xTe_{100-x} films. *The Journal of Chemical Physics*, 143(7):074502, August 2015.
- [98] A. V. Kolobov, J. Tominaga, P. Fons, and T. Uruga. Local structure of crystallized GeTe films. *Appl. Phys. Lett.*, 82(3):382–384, January 2003.
- [99] M. Lankhorst. Modelling glass transition temperatures of chalcogenide glasses. Applied to phase-change optical recording materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 297(2-3):210–219, February 2002.

Literatur

- [100] E. Carria, A. M. Mio, S. Gibilisco, M. Miritello, C. Bongiorno, M. G. Grimaldi, and E. Rimini. Amorphous-Crystal Phase Transitions in $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ Alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 159(2):H130, December 2011.
- [101] K. Hirota, K. Nagino, and G. Ohbayashi. Local structure of amorphous GeTe and PdGeSbTe alloy for phase change optical recording. *Journal of Applied Physics*, 82(1):65–70, July 1997.
- [102] S. Hatayama, Y. Shuang, P. Fons, Y. Saito, A. V. Kolobov, K. Kobayashi, S. Shindo, D. Ando, and Y. Sutou. Cr-Triggered Local Structural Change in $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ Phase Change Material. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11(46):43320–43329, November 2019.
- [103] S. Hatayama, K. Kobayashi, Y. Saito, P. Fons, Y. Shuang, S. Mori, A. V. Kolobov, and Y. Sutou. Understanding the low resistivity of the amorphous phase of $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ phase-change material: Experimental evidence for the key role of Cr clusters. *Phys. Rev. Materials*, 5(8):085601, August 2021.
- [104] S. Hatayama, M. Shimoda, S. Shindo, Y. Sutou, and J. Koike. In *Proceedings of EPCOS*, pages 199–200. 2016.
- [105] P. S. Salmon, R. A. Martin, P. E. Mason, and G. J. Cuello. Topological versus chemical ordering in network glasses at intermediate and extended length scales. *Nature*, 435(7038):75–78, May 2005.
- [106] P. S. Salmon. The structure of tetrahedral network glass forming systems at intermediate and extended length scales. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19(45):455208, November 2007.
- [107] A. B. Bhatia and D. E. Thornton. Structural Aspects of the Electrical Resistivity of Binary Alloys. *Phys. Rev. B*, 2(8):3004–3012, October 1970.
- [108] M. Maret, A. Pasturel, and P. Chieux. Determination of the partial structure factors in $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_{35}\text{Y}_{65}$ metallic glasses by neutron diffraction. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 17(11):2191–2206, November 1987.
- [109] M. Dijkstra and R. Evans. A simulation study of the decay of the pair correlation function in simple fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 112(3):1449–1456, January 2000.

- [110] C. Grodon, M. Dijkstra, R. Evans, and R. Roth. Decay of correlation functions in hard-sphere mixtures: Structural crossover. *J. Chem. Phys.*, 121(16):7869, 2004.
- [111] J. R. Stellhorn. *Short- and Intermediate-Range Structures in GeTe-Sb₂Te₃ and Ag-GeSe₃ Glasses Studied by Anomalous X-Ray Scattering*. PhD thesis, Philipps-Universität Marburg, Marburg, 2015.
- [112] J. R. Blanco, P. J. McMarr, J. E. Yehoda, K. Vedam, and R. Messier. Density of amorphous germanium films by spectroscopic ellipsometry. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4(3):577–582, May 1986.
- [113] R. Detemple, D. Wamwangi, M. Wuttig, and G. Bihlmayer. Identification of Te alloys with suitable phase change characteristics. *Appl. Phys. Lett.*, 83(13):2572–2574, September 2003.
- [114] D. Wamwangi, W. Njoroge, and M. Wuttig. Crystallization kinetics of Ge₄Sb₁Te₅ films. *Thin Solid Films*, 408(1-2):310–315, April 2002.
- [115] S. Raoux, C. Cabral, L. Krusin-Elbaum, J. L. Jordan-Sweet, K. Virwani, M. Hitzbleck, M. Salinga, A. Madan, and T. L. Pinto. Phase transitions in Ge–Sb phase change materials. *Journal of Applied Physics*, 105(6):064918, March 2009.
- [116] S. Caravati, M. Bernasconi, T. D. Kühne, M. Krack, and M. Parrinello. Coexistence of tetrahedral- and octahedral-like sites in amorphous phase change materials. *Appl. Phys. Lett.*, 91(17):171906, October 2007.
- [117] B. Huang and J. Robertson. Bonding origin of optical contrast in phase-change memory materials. *Phys. Rev. B*, 81(8):081204, February 2010.
- [118] E. D. Crozier and A. J. Seary. An extended X-ray absorption fine structure study of amorphous and crystalline germanium. *Can. J. Phys.*, 59(7):876–882, July 1981.
- [119] L. Becker. Chemische Elemente nach Marktpreis. http://www.leonland.de/elements_by_price/de/, May 2022.
- [120] C. Peng, L. Wu, F. Rao, Z. Song, X. Zhou, M. Zhu, B. Liu, D. Yao, S. Feng, P. Yang, and J. Chu. Nitrogen incorporated GeTe phase change thin film for high-temperature data retention and low-power application. *Scripta Materialia*, 65(4):327–330, August 2011.

Literatur

- [121] Y.-J. Huang, Y.-C. Chen, and T.-E. Hsieh. Phase transition behaviors of Mo- and nitrogen-doped Ge₂Sb₂Te₅ thin films investigated by *in situ* electrical measurements. *Journal of Applied Physics*, 106(3):034916, August 2009.
- [122] G. Wang, Q. Nie, X. Shen, R. P. Wang, L. Wu, J. Fu, T. Xu, and S. Dai. Phase change behaviors of Zn-doped Ge₂Sb₂Te₅ films. *Appl. Phys. Lett.*, 101(5):051906, July 2012.
- [123] Q. Wang, B. Liu, Y. Xia, Y. Zheng, R. Huo, Q. Zhang, S. Song, Y. Cheng, Z. Song, and S. Feng. Cr-doped Ge₂Sb₂Te₅ for ultra-long data retention phase change memory. *Appl. Phys. Lett.*, 107(22):222101, November 2015.
- [124] Y. Zhu, Z. Zhang, S. Song, H. Xie, Z. Song, X. Li, L. Shen, L. Li, L. Wu, and B. Liu. Ni-doped GST materials for high speed phase change memory applications. *Materials Research Bulletin*, 64:333–336, April 2015.
- [125] L. Cao, X. Ji, W. Zhu, Q. She, Y. Chen, Z. Hu, S. Guo, Z. Song, F. Rao, B. Qian, and L. Wu. Advantage of Ti-Doped Ge₂Sb₂Te₅ Material for Phase Change Memory Applications. *ECS Solid State Letters*, 4(12):P102–P104, October 2015.
- [126] S. Hatayama, Y. Sutou, S. Shindo, Y. Saito, Y.-H. Song, D. Ando, and J. Koike. Inverse Resistance Change Cr₂Ge₂Te₆-Based PCRAM Enabling Ultralow-Energy Amorphization. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10(3):2725–2734, January 2018.