

# Stremethoden zur Untersuchung von Dünnschichtsystemen

Thomas Brückel, Emmanuel Kentzinger

## 1. Einleitung

Die Abb. 1 zeigt den idealisierten Aufbau einer Schichtstruktur, wie sie z.B. mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie hergestellt wird. Auf einem Substratmaterial werden abwechselnd Schichten aus verschiedenen Materialien (magnetisch oder nichtmagnetisch) aufgedampft. Selbst in dieser idealisierten Schichtstruktur, wo man von ideal glatten Grenzflächen ausgeht, gilt es, einige interessante Parameter zu bestimmen, wie etwa die Dicken der einzelnen Schichten, die Zusammensetzung und die Dichte in den einzelnen Schichten, die atomare Struktur in den Schichten und an der Oberfläche. So können sich etwa amorphe, teilkristalline oder einkristalline Schichten ausbilden. Oder die Oberflächenstruktur kann aufgrund von Rekonstruktionen verschieden von der Volumenstruktur sein. Nun entspricht diese idealisierte Vorstellung vom Aufbau einer Schichtstruktur sicher nicht der Wirklichkeit. In realen Schichtsystemen müssen etwa Grenzflächenrauigkeiten oder Interdiffusion an den Grenzflächen berücksichtigt werden (siehe Abb. 2a). Dabei sind nur die rein statistischen Parameter von Interesse, etwa das Dichteprofil in Richtung der Schichtnormale oder die lateralen Korrelationslängen, die anschaulich gesprochen eine Information liefern über die laterale „Periode“ der Dichtefluktuationen. In Vielschichtsystemen ist weiterhin die Frage von Interesse, ob die Rauigkeiten benachbarter Grenzflächen korreliert oder nicht korreliert sind (siehe Abb. 2a).

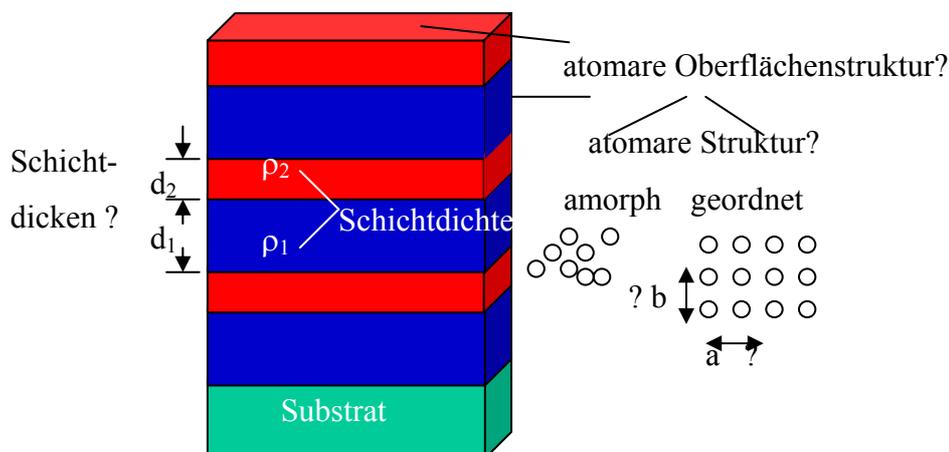


Abb. 1: Idealisierter Aufbau eines Vielschichtsystems.

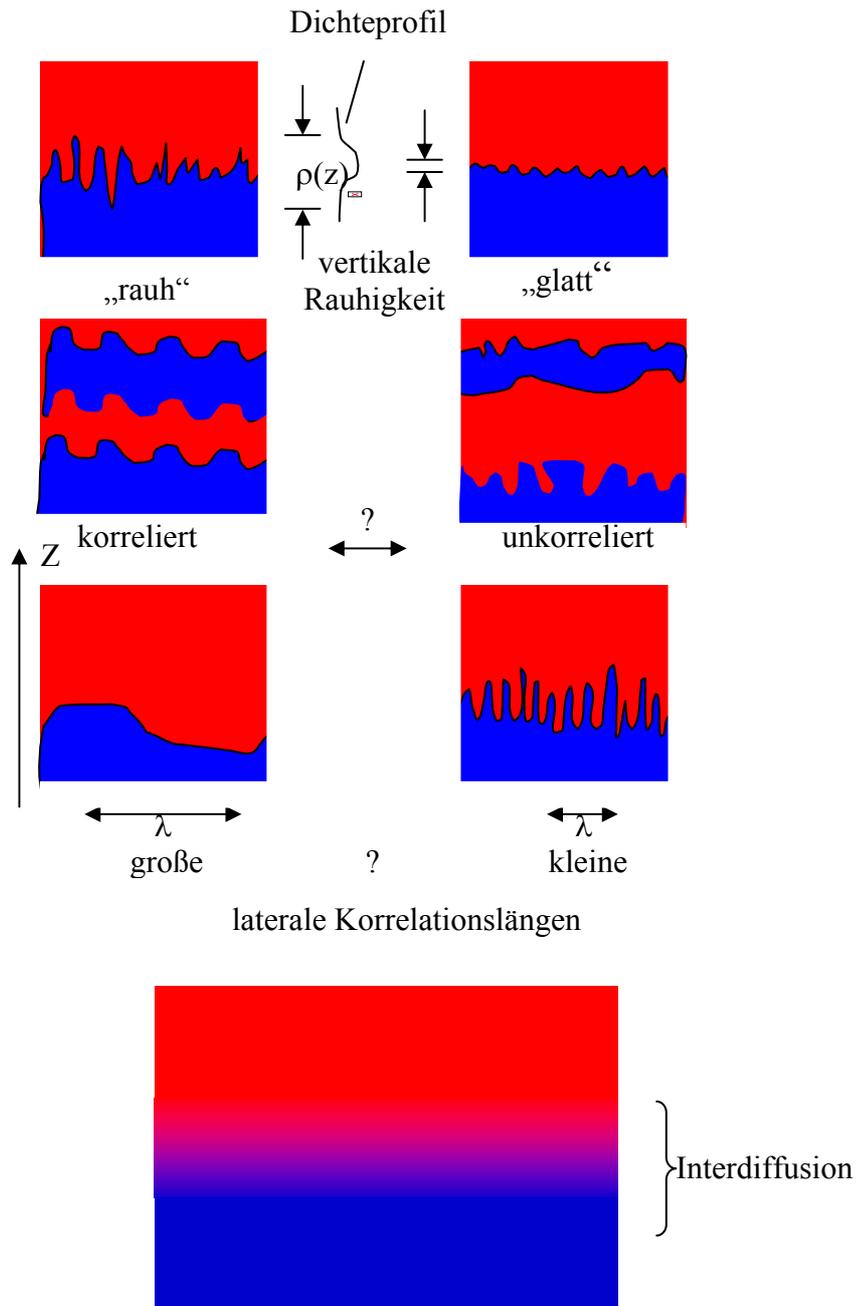


Abb. 2a: Reale Grenzflächen:

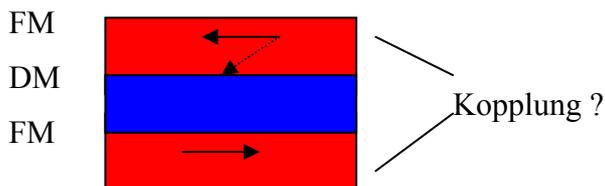
Verschiedene Arten von Rauhhigkeiten (oben) und Interdiffusion (unten).

Die eben geschilderten Fragestellungen lassen sich unter dem Stichwort der strukturellen Charakterisierung von Schichtstrukturen zusammenfassen. Zur strukturellen Charakterisierung können viele verschiedene Methoden herangezogen werden. Oftmals erfolgt eine Charak-

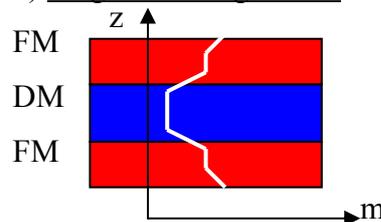
terisierung bereits in-situ beim Aufdampfprozeß mit Hilfe von Auger-Spektroskopie, LEED (Low Energy Electron Diffraction), RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) oder auch mit Hilfe von STM (Scanning Tunneling Microscopy) Methoden. Alle diese Techniken haben gemeinsam, daß sie sehr stark oberflächensensitiv sind und nur sehr bedingt Informationen über vergrabene Grenzflächen liefern können. So kann etwa durch die beschriebenen in-situ-Techniken die Oberfläche eines Materials optimiert werden. Die Grenzfläche, die beim Aufdampfen des nächsten Materials entsteht, kann sich jedoch drastisch von dieser Oberfläche unterscheiden, wenn z. B. Interdiffusion zwischen den beiden Materialien stattfindet. Des weiteren liefern die eben beschriebenen in-situ-Techniken nur sehr bedingt quantitative Informationen selbst über Oberflächenstrukturen. Möchte man Schichtsysteme tatsächlich bis auf atomarem Niveau quantitativ charakterisieren, so bieten sich Streumethoden unter Verwendung von Röntgen- und Neutronenstrahlung an, wie in dieser Vorlesungsstunde gezeigt werden soll.

### Magnetismus

#### a) Kopplung



#### b) Magnetisierungsdichte



#### c) Magnetstruktur

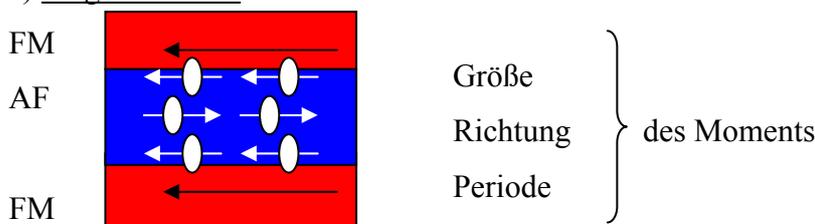


Abb. 2b: Einige typische Fragestellungen zum Magnetismus von Schichtsystemen.

FM = ferromagnetisch, DM = diamagnetisch, AF = antiferromagnetisch

Speziell in magnetischen Schichtsystemen ist nun nicht nur die strukturelle Charakterisierung von Interesse. Vielmehr möchte man auch Information über den Magnetismus auf atomarer Skala erhalten. Beispiele hierzu sind in Abb. 2b gezeigt. Sind etwa zwei

ferromagnetische Schichten über eine diamagnetische Zwischenschicht gekoppelt, so kann die Frage nach der relativen Magnetisierungsrichtung der beiden Schichten gestellt werden. Weiterhin wird man sich für absolute Größe des magnetischen Moments pro Atom - oder genauer nach dem Verlauf der Magnetisierungsdichte - in den Schichten interessieren. So können sich etwa für Übergangsmetalle die magnetischen Momente an den Oberflächen wesentlich von den Werten im Volumen desselben Materials unterscheiden. Selbstverständlich sind für die Zwischenschichtkopplung, den Verlauf der Magnetisierungsdichte, aber auch magnetische Transporteigenschaften wie den Riesen-Magnetowiderstand, die strukturellen Parameter der Grenzflächen von ganz entscheidender Bedeutung. Neben den ferromagnetischen oder diamagnetischen Schichten spielen auch antiferromagnetische Zwischenschichten eine ganz wesentliche Rolle für die Grundlagenforschung, aber auch für mögliche technische Anwendung in der Magnetoelektronik. Hierbei gilt es nun, die magnetische Struktur der antiferromagnetischen Schicht zu bestimmen, d. h. die Größe, die Richtung und die Periodizität der Momente. Wie im Fall der chemischen Struktur kann auch die magnetische Struktur in dünnen Schichten ganz entscheidend von der Struktur des Volumenmaterials abweichen. Ein trivialer Grund hierfür kann z. B. eine vom Volumenkristall abweichende Gitterkonstante sein, wie sie durch die Bedingungen des epitaktischen Wachstums auf einem Substrat erzwungen wird. Die hier als Beispiel angeführten Problemstellungen, deren Beantwortung zu einem Verständnis des Magnetismus der Schichtstrukturen auf mikroskopisch-atomarer Skala führt, können mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstreuung angegangen und gelöst werden. Auch dies soll im weiteren Verlauf aufgezeigt werden.

Nach einer kurzen Schilderung der Grundlagen, die zu einem Verständnis der elastischen Streuung benötigt werden, werden Röntgen- und Neutronenstrahlen als festkörperphysikalische Sonden eingeführt und ihre Eigenschaften erläutert. Aufgrund des beschränkten Umfangs des Kurses wird die Weitwinkelbeugung an Schichtsystemen nur an einem extrem einfachen Beispiel angerissen. Der Hauptteil dieses Beitrags beschäftigt sich dann mit einer Einführung in die Technik der Reflektometrie und der Messung der diffusen Streuung unter streifendem Einfall, beides unter dem Gesichtspunkt der Schichtcharakterisierung. Um den Grundstein für die Vorlesung von Herrn Zabel zu geben, wird als Beispiel für die Bestimmung magnetischer Größen die Reflektometrie mit polarisierten Neutronen behandelt. Sozusagen als Ausblick wird wenigstens der Mechanismus der magnetischen Röntgenstreuung erklärt. Es ist

jedoch offensichtlich, daß im Rahmen dieser Vorlesung viele Möglichkeiten der Streumethoden nur angerissen werden können. Für Details muß daher auf die einschlägige Literatur verwiesen werden [1-3].

## 2. Elastische Streuung

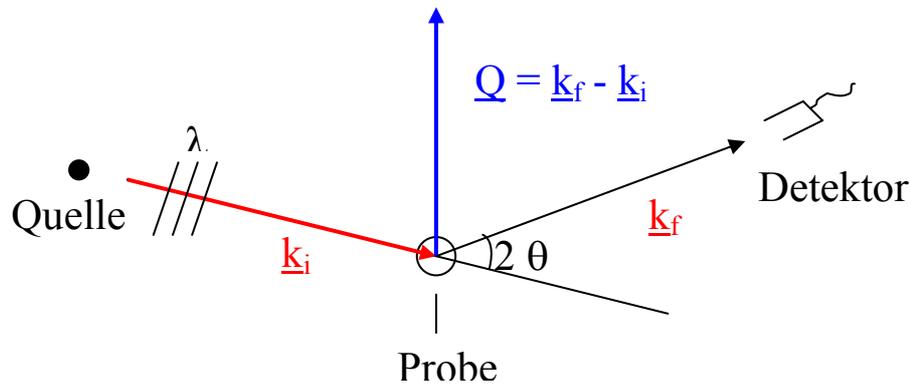


Abb.3: Typische Streugeometrie.

Abb. 3 zeigt die typische Streugeometrie, wie sie im folgenden vorausgesetzt wird. Hierbei sei die Ausdehnung der Quelle und der Probe sehr viel kleiner als der Abstand zwischen Quelle und Probe bzw. zwischen Probe und Detektor. Dann ist die Beschreibung der Streuung in der sogenannten Fraunhofer'schen Näherung gerechtfertigt, bei der einlaufende und auslaufende Wellen durch ebene Wellen beschrieben werden [1]. Im folgenden beschränken wir uns auf die elastische Streuung, bei der sich die Wellenlänge  $\lambda$  beim Streuprozess nicht ändert. Die einlaufende (auslaufende) ebene Welle ist dann vollständig beschrieben durch den Wellenvektor  $\underline{k}_i$  ( $\underline{k}_f$ ), der senkrecht auf den Ebenen gleicher Phase steht, und für dessen Absolutwert gilt:

$$k_i = \frac{2\pi}{\lambda} = k_f \quad (\text{elastisch}) \quad (1)$$

$\underline{k}_f$  und  $\underline{k}_i$  schließen den Beugungswinkel  $2\theta$  ein. Der Streuvektor  $\underline{Q}$  ist definiert durch:

$$\underline{Q} = \underline{k}_f - \underline{k}_i \quad (2)$$

$\hbar \underline{Q}$  gibt den Impulsübertrag bei der Streuung von der Probe auf das streuende Teilchen an. Bildet man den Absolutwert von  $\underline{Q}$  aus (2), so erhält man für elastische Streuung die Beziehung:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (3)$$

Die einfachste Beschreibung der Streuung erhält man dann, wenn die Wechselwirkung zwischen der Strahlung und der Probe sehr klein ist. In diesem Fall kann man die Schwächung des Strahls beim Durchgang durch die Probe und die Mehrfachstreuung innerhalb der Probe vernachlässigen. Die Beschreibung des Streuprozesses in dieser Näherung bezeichnet man als die kinematische Streutheorie [1]. Quantenmechanisch ist die kinematische Streutheorie äquivalent zu einer Beschreibung im Rahmen der Störungstheorie erster Ordnung, der sogenannten ersten Born'schen Näherung [4]. Nach Abb. 4 ergibt sich die Phasendifferenz einer am Ort  $\underline{r}$  innerhalb der Probe gestreuten Welle relativ zu einer am Ursprung des Koordinatensystems gestreuten Welle zu:

$$\text{Phasendifferenz: } \underline{k}_f \cdot \underline{r} - \underline{k}_i \cdot \underline{r} = Q \cdot \underline{r} \quad (4)$$

woraus sich die Bedeutung des Streuvektors  $Q$  ergibt. Nun sei die Amplitude der am Ort  $\underline{r}$  gestreuten Teilwelle gegeben durch die Streukraftdichte  $\rho_s(\underline{r})$ . Dann ergibt sich die Gesamtamplitude  $A$  der gestreuten Welle durch eine Aufintegration über das Probenvolumen in der Form:

$$A = \int \rho_s(\underline{r}) \cdot e^{iQ \cdot \underline{r}} d^3r \quad (5)$$

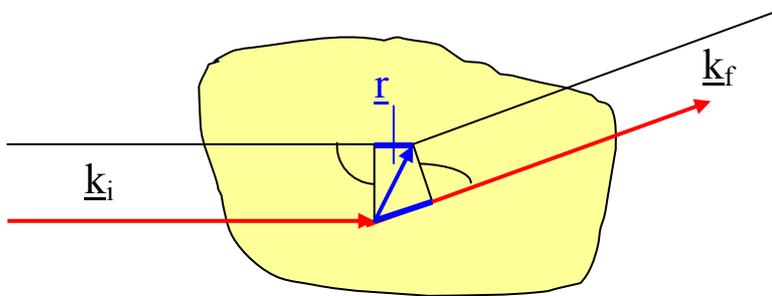


Abb. 4: Zur Herleitung der Phasendifferenz bei der Streuung.

Schließlich ist die im Detektor nachgewiesene Intensität proportional zum Betragsquadrat der Streuamplitude.

Als wichtigstes Ergebnis bleibt zu vermerken, daß bei der kinematischen Beugung die Streuamplitude gegeben ist durch die Fouriertransformierte der Streukraftdichteverteilung der Probe:

$$I \sim |A|^2; A = F[\rho_s(\underline{r})] \quad (6)$$

Aus der Streuamplitude ließe sich also durch Fourierrücktransformation die Streukraftdichteverteilung der Probe bestimmen. Leider ist die Meßgröße die im Detektor nachgewiesene Intensität. Beim Bilden des Betragsquadrats geht die Phaseninformation verloren. Dieses sogenannte Phasenproblem führt dazu, daß eine eindeutige Rekonstruktion der Streukraftdichteverteilung im allgemeinen nicht möglich ist. In der Praxis wird dann so vorgegangen, daß die Streukraftdichteverteilung modelliert, die gestreute Intensität berechnet und mit der gemessenen Intensität verglichen wird. Durch Variation der Modellparameter wird eine möglichst optimale Übereinstimmung zwischen gemessener und gerechneter Intensitätsverteilung angestrebt.

Es sollte erwähnt werden, daß die hier mit einfachen Argumenten motivierte Gleichung (6) selbstverständlich im Rahmen einer Greens-Funktionalmethode quantenmechanisch exakt hergeleitet werden kann [1,4].

### **3. Sonden für die Untersuchung von Festkörpern mit Streumethoden**

Welche Art von Strahlung für die Untersuchung von Festkörpern mit Hilfe von Streumethoden in Frage kommt, ergibt sich aus den folgenden Forderungen:

1. Um atomare Auflösung zu erreichen, muß die Wellenlänge der verwendeten Strahlung in der Größenordnung der interatomaren Abstände liegen, d. h. etwa 0,1 nm betragen. Diese Abschätzung der Größenordnung für die Wellenlänge ergibt sich z. B. aus der Bedingung, daß die Differenz der Streuphasen von benachbarten Atomen in der Größenordnung von  $2\pi$  liegen sollte, um maximale Interferenz zu erhalten; d. h.  $Q \cdot a \approx 2\pi$ . In der Weitwinkelbeugung ist nun der Betrag von  $Q$  mit dem Betrag von  $k_i$  vergleichbar, woraus sich  $\lambda \approx a$  ergibt.
2. Wie in der Einleitung dargelegt, sind Aussagen über den atomaren Aufbau im Volumen und nicht nur an der Oberfläche gefragt. Die verwendete Strahlung sollte sich daher durch geringe Absorption auszeichnen, um als echte Volumensonde einsetzbar zu sein.
3. Für die Erforschung von magnetischen Eigenschaften ist eine magnetische Wechselwirkung zwischen Strahlung und den lokalen atomaren magnetischen Momenten nötig.
4. Ein ganz wichtiges Kriterium für die verwendete Sonde ist die Interpretierbarkeit. Dazu

gehört z. B., daß die Sonde keine inneren Freiheitsgrade besitzt, die beim Streuprozeß Energie mit dem streuenden System austauschen können. Andererseits wird die Interpretierbarkeit der Beugungsspektren durch Mehrfachstreuprozesse stark eingeschränkt. Wie in Kapitel 1 dargelegt, ergibt sich daher die Forderung nach einer geringen Wechselwirkung, welche es erlaubt, den Streuprozeß im Rahmen der ersten Born'schen Näherung zu beschreiben.

Je nach Problemstellung kommen noch weitere Forderungen an die Sonde hinzu. Soll etwa das Spektrum der Elementaranregungen der Probe untersucht werden, so ist es günstig, wenn die Energie der Strahlung in der Größenordnung der Anregungsenergien des Festkörpers liegt, damit die Energieänderung beim Streuprozeß leicht meßbar wird. Alle diese Forderungen zusammen genommen führen letztendlich dazu, daß es im Wesentlichen drei Arten von Strahlung gibt, die bei Streuuntersuchungen am Festkörper eingesetzt werden. Dies sind:

- Röntgenstrahlen (als elektromagnetische Wellen)
- Neutronen (als Materiewellen)
- Elektronen (Materiewellen).

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, werden Elektronen hauptsächlich für in-situ-Messungen im Rahmen von RHEED- und LEED-Untersuchungen eingesetzt. Allerdings verletzen Elektronen die Forderung nach einfacher Interpretierbarkeit: die Wechselwirkung zwischen den Elektronenstrahlen und dem Festkörper ist die recht starke Coulombwechselwirkung, die zu Mehrfachstreuprozessen führt. Diese Mehrfachstreuprozesse erschweren drastisch die Interpretierbarkeit von Elektronenbeugungsspektren. Daher werden wir uns in der folgenden Beschreibung auf Röntgen- und Neutronenstrahlen beschränken. Die wesentlichen Eigenschaften von Neutronen- und Röntgenstrahlung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Sowohl das Neutron als auch das Photon sind Elementarteilchen. Während das Photon punktförmig ist, ist das Neutron aus drei Quarks und Gluonen zusammengesetzt. Diese innere Struktur der Neutronen spielt jedoch auf der räumlichen Skala und der Energieskala der Festkörperforschung keine Rolle, weshalb auch das Neutron hier als punktförmiges Teilchen angenommen werden kann. Für den Streuprozeß ist eine Beschreibung im Wellenbild angemessen. Die Röntgenstrahlung als elektromagnetische Welle wird durch die Maxwellgleichungen beschrieben, Neutronen als Materiewellen durch die Schrödingergleichung. In Tabelle 1 ist für die beiden Strahlungsarten der Zusammenhang zwischen Energie und Wellenlänge in praktischen Ein-



Die Prozesse, die zur Erzeugung von Neutronenstrahlen für die Festkörperforschung dienen, sind die Kernspaltung einerseits und die Spallation andererseits. Die Kernspaltung verläuft als Kettenreaktion im Kernreaktor, wenn ein Neutron einen  $^{235}\text{U}$ -Kern in zwei leichtere Bruchstücke spaltet und dabei im Mittel drei Neutronen freisetzt. Schießt man andererseits einen hochenergetischen Protonenstrahl (im GeV-Bereich) auf ein Target von schweren Kernen, so wird der Kern so hoch angeregt, daß typischerweise 10 Neutronen pro einfallendem Proton von dem Kern abdampfen. Dieser Prozeß wird in der sogenannten Spallationsneutronenquelle genutzt. Sowohl bei der Kernspaltung als auch bei der Spallation werden Neutronen im MeV-Energiebereich freigesetzt. Diese sogenannten epithermischen Neutronen werden durch Stöße mit leichten Kernen (z. B. den Protonen in einem Wassertank) ins thermische Gleichgewicht mit der Umgebung gebracht. Diesen Prozeß bezeichnet man als Moderation [5].

Als Röntgenquellen für die Festkörperforschung werden hauptsächlich Röntgenröhren und Synchrotronstrahlungsquellen eingesetzt. Bei der Röntgenröhre beschießt man ein metallisches Target mit Elektronen im keV-Bereich. Röntgenstrahlung wird in Form von Bremsstrahlung und charakteristischen Linien freigesetzt. Die Synchrotronstrahlungsquelle ist ein Speicherring für Elektronen oder Positronen im GeV-Bereich [6]. Als Synchrotronstrahlung bezeichnet man die Strahlung, die freigesetzt wird bei der transversalen Beschleunigung relativistischer geladener Teilchen. Im Gegensatz zu den bisher behandelten Strahlungsquellen (Kernreaktor, Spallationsquelle und Röntgenröhre), bei denen die Strahlung in den vollen Raumwinkel  $4\pi$  emittiert wird, wird in der Synchrotronstrahlungsquelle sehr stark gerichtete Strahlung erzeugt. Dadurch hebt sich die Qualität dieser Quelle deutlich ab: die Strahlung ist nicht nur scharf gebündelt, sie ist auch polarisiert, überstreicht einen großen Wellenlängenbereich (weißes Spektrum), besitzt eine Zeitstruktur und eine kleine Quellgröße. Alle diese Eigenschaften sind für spezielle Streuexperimente an Festkörpern von großer Bedeutung.

Neutronenquellen und Synchrotronröntgenquellen sind Großgeräte, die speziell für die Bedürfnisse der Festkörperforschung instrumentiert werden und einem großen Nutzerkreis an Universitäten, Großforschungseinrichtungen oder Max-Planck-Instituten und der Industrie offen stehen. Als Beispiel ist in Abb. 5 die Instrumentierung am Forschungsreaktor DIDO des Forschungszentrums Jülich gezeigt. Insgesamt 8 Neutronenstreuexperimente umgeben dichtgedrängt das Reaktorcore, viele weitere sind in einer sogenannten externen Neutronenleiterhalle untergebracht [7].

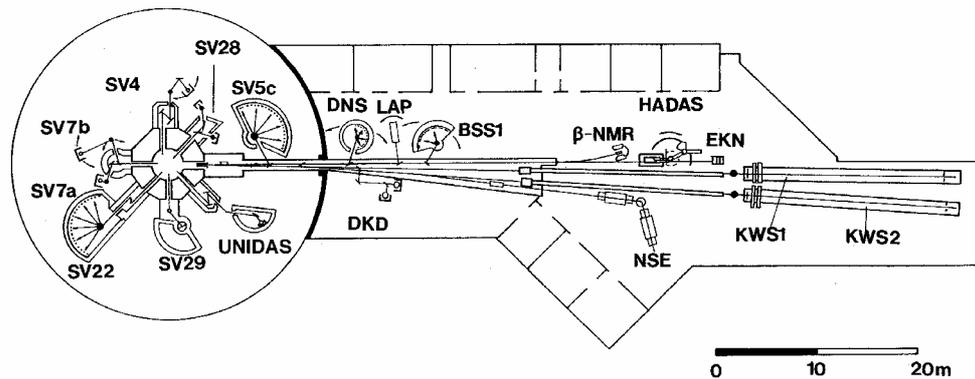


Abb. 5: Neutronenstreuexperimente am Forschungsreaktor DIDO des Forschungszentrums Jülich als Beispiel für die Instrumentierung eines Großgerätes.

- |                                         |                                          |
|-----------------------------------------|------------------------------------------|
| Diffraktometer:                         | SV 28, SV 7                              |
| Kleinwinkelstreuung:                    | DKD, KWS 1, KWS 2                        |
| Reflektometer:                          | HADAS                                    |
| Spektrometer für inelastische Streuung: | SV 5, SV 29, SV 4, UNIDAS, DNS, BSS, NSE |

Zur Beschreibung des Streuprozesses müssen die Wechselwirkungsmechanismen der Strahlung mit dem Festkörper bekannt sein. Die für uns relevanten (aber bei weitem nicht die einzigen) Wechselwirkungen sind:

1. Die Wechselwirkung des Neutrons mit den Atomkernen:

Als Baryon wechselwirkt das Neutron mit den Atomkernen aufgrund der starken Wechselwirkung. Trotzdem ergibt sich im Festkörper eine sehr geringe Streuwahrscheinlichkeit aufgrund der Tatsache, daß die Wellenlänge thermischer Neutronen sehr viel größer ist als der Kernradius. Daher kann der Streuer auch als punktförmig angenommen werden, d. h. es ergibt sich isotrope (sogenannte S-Wellen-) Streuung. Während also die exakte Form der Wechselwirkung von Neutronen mit Kernmaterie immer noch ein aktives Forschungsgebiet der Kern- und Hochenergiephysik darstellt, nimmt für unsere Bedürfnisse das Wechselwirkungspotential eine sehr einfache Form an:

$$V(\underline{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b \cdot \delta(\underline{r} - \underline{R}) \quad (7)$$

Dieses sogenannte Fermi'sche Pseudopotential drückt die Tatsache aus, daß der Streuer punktförmig ist: die  $\delta$ -Funktion beschreibt, daß das Neutron mit Ortsvektor  $\underline{r}$  nur eine Wechselwirkung am Ort  $\underline{R}$  des Kerns verspürt. Die sogenannte Streulänge  $b$  ist ein Maß für die Streuwahrscheinlichkeit und ist charakteristisch für einen bestimmten Atomkern. Die Bedeutung des Fermi-Pseudopotentials liegt darin, daß sich damit die Streuung thermischer Neutronen am Festkörper im Rahmen der Born'schen Näherung beschreiben läßt.

## 2. Wechselwirkung des Neutrons mit dem Spinnmoment eines ruhenden Elektrons:

Gemäße Tabelle 1 besitzt das Neutron ein magnetisches Dipolmoment und kann dadurch mit dem Magnetfeld wechselwirken, welches von den ungepaarten Elektronen im Festkörper erzeugt wird:

$$V(\underline{r}) = -\underline{\mu}_n \cdot \underline{B}(\underline{r}) \quad (8)$$

Für den einfachsten Fall eines im Ursprung des Koordinatensystems ruhenden Elektrons ergibt sich dieses Magnetfeld als Dipolfeld gemäß:

$$\underline{B}(\underline{r}) = \nabla \times \left( \frac{\underline{\mu}_e \times \underline{r}}{r^3} \right) \quad \text{für } e^- \text{ bei } (0,0,0) \quad (9)$$

## 3. Wechselwirkung eines Photons mit einem freien Elektron:

Aus der relativistischen Elektrodynamik ist bekannt, daß der Impuls des Elektrons im Strahlungsfeld durch die Bewegungsgröße  $\underline{p} - \frac{e}{c} \cdot \underline{A}$  ersetzt werden muß, wobei  $\underline{A}$  das Vektorpotential darstellt. In transversaler Eichung ergibt sich damit aus dem Hamilton-

Operator für die kinetische Energie eines freien Elektrons  $H = \frac{p^2}{2m}$  der Term:

$$H = \frac{p^2}{2m} \quad \begin{array}{l} \text{Vektorpot. } A \\ \text{transv. Eichung} \end{array} \rightarrow H = \frac{\left( \underline{p} - \frac{e}{c} \underline{A} \right)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 - \frac{e}{mc} \underline{p} \cdot \underline{A}$$

Daraus erhält man das Wechselwirkungspotential zu:

$$V = \frac{e^2}{2mc^2} A^2 - \frac{e}{mc} \underline{p} \cdot \underline{A} \quad (10)$$

#### 4. Wechselwirkung eines Photons mit dem Spinmoment eines ruhenden Elektrons:

Analog zu (8) ergibt sich diese Wechselwirkung der magnetischen Induktion  $\underline{B}$  der elektromagnetischen Welle mit dem Dipolmoment  $\underline{\mu}_e$  des Elektrons zu:

$$V = -\underline{\mu}_e \cdot \underline{B} = \mu_B S \cdot \underline{B} \quad (11)$$

Wie bereits erwähnt, ist diese Aufzählung der Wechselwirkungspotentiale keineswegs vollständig. Für die vollständige Beschreibung des Wechselwirkungsprozesses wird auf die einschlägige Literatur verwiesen [2,4].

Zum Schluß soll noch auf einige ganz wesentliche Unterschiede zwischen Neutronen- und Röntgenstreuung am Festkörper hingewiesen werden, die dazu führen, daß sich die beiden Sonden vorzüglich ergänzen. Vergleichen wir z. B. die Kernstreuung der Neutronen mit der Ladungsstreuung von Röntgenstrahlen am selben Atom, so ergibt sich das in Abb. 6 gezeigte Verhalten. Dort ist der totale Streuquerschnitt für einige ausgewählte Elemente als Kreisfläche dargestellt. Anschaulich stellt diese Fläche ein Maß für die Streuwahrscheinlichkeit dar. Die Streuung von Röntgenstrahlung am Atom ist proportional zur Anzahl der Hüllenelektronen. Daher nimmt der totale Streuquerschnitt stetig mit der Kernladungszahl zu. Deshalb ist z. B. der Kontrast zwischen benachbarten Elementen (etwa Eisen und Nickel in Abb. 6) extrem schwach. Andererseits ist ein Wasserstoffatom mit nur einem Elektron gegenüber Metallatomen praktisch unsichtbar. Bei der Kernstreuung von Neutronen dagegen spielt der detaillierte Aufbau des Kerns eine wesentlich Rolle. Benachbarte Elemente können daher sehr stark unterschiedliche Streuquerschnitte aufweisen. Selbst die Streuwahrscheinlichkeit für verschiedene Isotope ein und desselben Elements kann sehr unterschiedlich ausfallen, wie Abb. 6 zeigt. Für die Neutronen ist Wasserstoff durchaus kein schwacher Streuer mehr. Der Streuquerschnitt ist etwa vergleichbar mit dem von Titan. Diese unterschiedlichen Kontrastverhältnisse können nun systematisch ausgenutzt werden, um an ein und derselben Probe komplementäre Information mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstrahlung zu erhalten. An dieser Stelle sei auf einen weiteren Unterschied in der magnetischen Streuung der beiden Strahlungsarten hingewiesen werden. Während nach (8) und (11) beide Sonden auf den Magnetismus empfindlich sind, ist die Intensität der magnetischen Streuung für Neutronenstrahlung vergleichbar mit der Kernstreuung des Neutrons, während die Intensität der magnetischen Photonenstreuung um typischerweise sechs Größenordnungen kleiner ist als die Intensität der Ladungsstreuung. Die Untersuchung der magnetischen Festkörpereigenschaften mit Hilfe von Röntgenstrahlung ist daher nur an den intensitätsstarken Synchrotronstrahlungsquellen möglich.

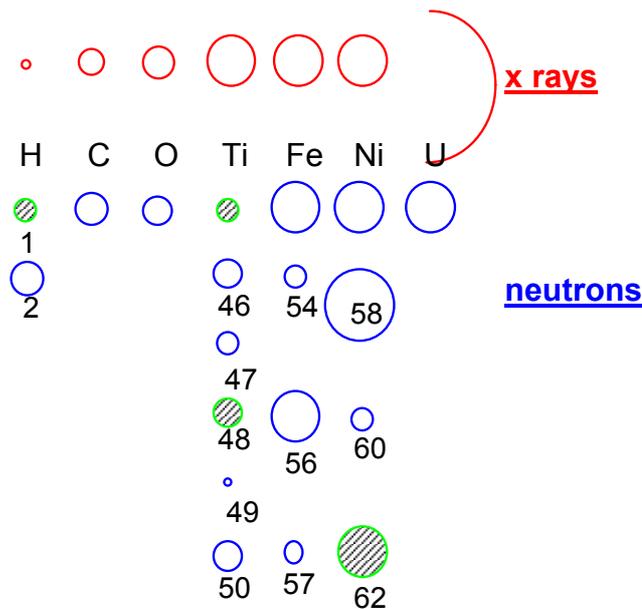


Abb. 6: Vergleich der totalen Streuquerschnitte von Röntgen- und Neutronenstrahlen. Die Kreisfläche ist proportional zum Streuquerschnitt, bei den schraffierten Isotopen (Neutronenstreuung) tritt ein zusätzlicher Phasensprung von  $\pi$  auf.

#### 4. Weitwinkelbeugung an Schichtsystemen

Seit der Entdeckung der Röntgenbeugung durch Max von Laue, Friedrich und Knipping 1912 verdanken wir unsere Kenntnisse über den atomaren Aufbau von Festkörpern im Wesentlichen dieser Technik. Selbstverständlich ist die Röntgen-Bragg-Beugung auch an Schichtsystemen möglich. Die Anwendungen sind so mannigfaltig, daß in dem vorgesteckten Rahmen kein Überblick über diese Methodik gegeben werden kann. Die Möglichkeiten der Bragg-Beugung sollen nur an einem einzigen Beispiel aufgezeigt werden. Dieses Beispiel betrifft die Bestimmung der Struktur eines Vielschichtsystems von abwechselnd Eisen- und Golddoppellagen (siehe Abb. 7). Wird ein solches Schichtsystem durch Molekularstrahlepitaxie auf einem Substrat aufgebracht, so ergibt sich die Frage, ob, wie in der Abbildung gezeigt, das Wachstum tatsächlich Monolage nach Monolage erfolgt oder ob sich etwa eine ungeordnete Eisen-Gold-Legierung ergibt. Diese Frage kann durch Weitwinkelröntgenbeugung gelöst werden. Im einfachsten Fall wird dabei eine Geometrie gewählt, bei der der Streuvektor  $Q$  parallel zur Schichtnormalen (z-Richtung) liegt. Nach (5) ergibt sich dann die Streuamplitude zu:

$$\begin{aligned}
& \underline{Q} = (0, 0, Q) \\
A = \int \sigma_s(\underline{r}) e^{i\underline{Q} \cdot \underline{r}} d^3 r & \stackrel{\downarrow}{=} \int dz e^{iQz} \underbrace{\iint \sigma_s(\underline{r}) dx dy}_{=: \overline{\sigma_s(z)}} \quad (12)
\end{aligned}$$

d. h. die Streuamplitude mißt die eindimensionale Fouriertransformierte der Projektion der Streudichteverteilung auf die z-Richtung. Betrachten wir die zwei Extremfälle, die ungeordnete Eisen-Gold-Legierung und die Vielfachschicht aus Eisen- und Gold-Doppellagen (siehe Abb. 8). Im Fall der ungeordneten Eisen-Gold-Legierung zeigt  $\overline{\sigma_s(z)}$  periodische Maxima im Abstand der Gitterkonstanten  $c_0$ . Im Falle einer Vielfachschicht aus Eisen-Gold-Doppellagen ist die Streukraftdichte entlang z mit der vierfachen Periode  $4 c_0$  moduliert (zur Vereinfachung wird hier angenommen, daß alle Lagen gleich dick seien). Gemäß (12) muß nun diese eindimensionale Streukraftdichteverteilung Fourier-transformiert werden, um die Streuamplitude entlang  $Q_z$  zu erhalten. Im Falle der ungeordneten Eisen-Gold-Legierung erhält man durch Fouriertransformation der periodischen Struktur mit Gitterkonstante  $c_0$  wieder eine periodische Struktur mit der Gitterkonstanten  $\frac{2\pi}{c_0}$ . Im Falle vieler Monolagen ergeben sich scharfe Bragg-

Reflexe, für dünnere Vielfachschichten werden diese Reflexe verbreitert. Im Falle der geordneten Vielfachschicht aus Eisen-Gold-Doppellagen ist die Periode der Streukraftdichte vervierfacht, was im Fourierraum einer Periodenviertelung entspricht. Es ergeben sich also zusätzliche Überstrukturreflexe zwischen den Hauptreflexen, deren Intensitäten vom Kontrast zwischen den beiden Elementen abhängen. Die Abb. 8 zeigt, wie aus einer Messung der Intensitätsverteilung entlang  $Q_z$  eindeutig zwischen den beiden extremen Ordnungszuständen unterschieden werden kann. In Realität wird sich weder der rein ungeordnete noch der rein geordnete Zustand einstellen. Der Grad der Ordnung läßt sich prinzipiell quantitativ bestimmen, indem die Intensitäten der Überstrukturreflexe mit den Intensitäten der Hauptreflexe verglichen werden. Die Abb. 9 zeigt schließlich als praktisches Beispiel, daß sich bei sorgfältiger Präparation tatsächlich ein solches geordnetes Eisen-Gold-Übergitter herstellen läßt (Probe von D. Olligs & P. Grünberg, IFF). Deutlich sind die Überstrukturreflexe zu erkennen, aber auch zusätzliche Nebenmaxima (siehe vergrößerten Ausschnitt) aufgrund der endlichen Anzahl der Doppelschichten.

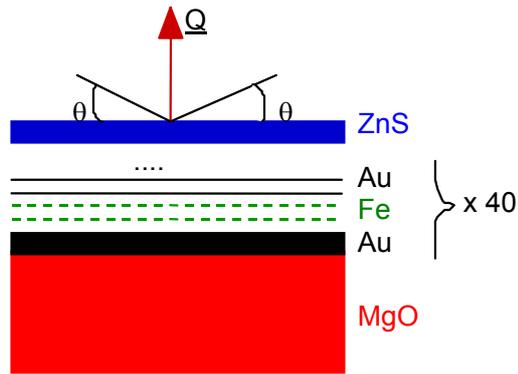


Abb. 7: Bestimmung der atomaren Struktur am Beispiel von 40 (Fe/Au) Doppellagen.

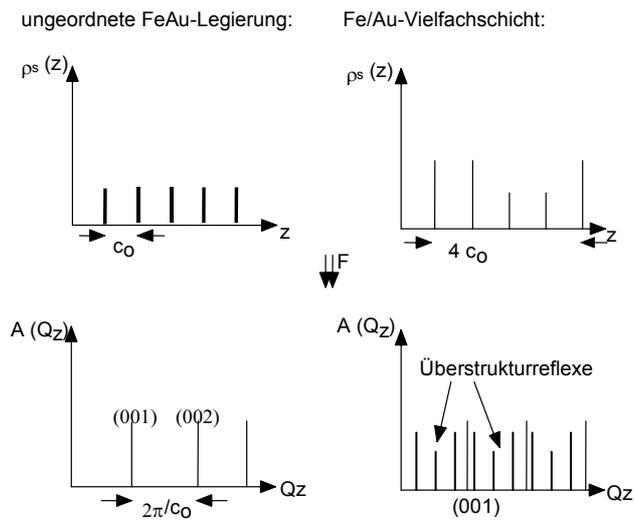


Abb. 8: Schematische Darstellung der Streukraftdichteverteilung und der daraus resultierenden Streuamplituden im Falle einer ungeordneten Legierung (links) und einer geordneten Fe/Au Überstruktur (rechts).

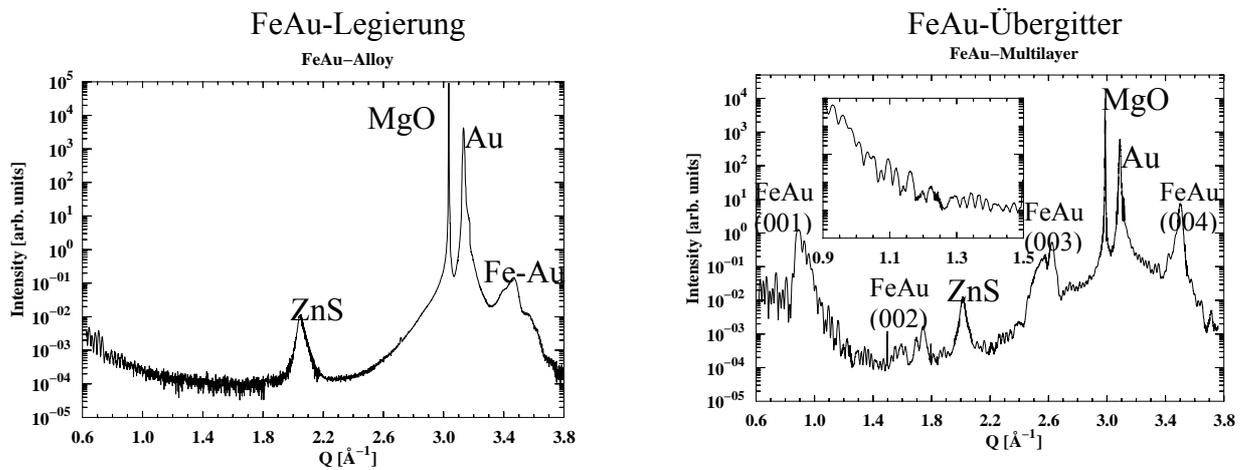


Abb. 9: Gemessene Intensitätsverteilung entlang  $Q_z$ .

## 5. Reflektometrie an Schichtsystemen

Während die Weitwinkelbeugung Aussagen über den atomaren Ordnungszustand ermöglicht, wird zur Untersuchung von Grenzflächen insbesondere die Technik der Reflektometrie angewandt. Bei dieser Technik trifft die einfallende Welle unter sehr kleinem Glanzwinkel  $\theta$  ( $0 < \theta < \text{einige Grad}$ ) auf die Probe, und es wird die Intensität der unter gleichem Winkel  $\theta$  spekulär reflektierten Welle gemessen. Wie wir weiter unten sehen werden, ist diese Methode aufgrund des streifenden Einfalls besonders oberflächensensitiv. Völlig analog zu den Überlegungen, die zu (12) führten, ist diese Methode aufgrund der Bedingung Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel (d. h. der Streuvektor  $\underline{Q}$  ist parallel zur Grenzflächennormale) nur empfindlich auf die senkrecht zur  $z$ -Achse gemittelte Streukraftdichteverteilung. Aufgrund des kleinen Beugungswinkels  $2\theta$  gilt:  $|\underline{Q}| \ll \frac{2\pi}{a}$ . Daher kann die atomare Struktur der Materie im Rahmen von Reflektometriemessungen vernachlässigt und die Materie als Kontinuum beschrieben werden.

Im folgenden wird der Formalismus der Reflektometrie kurz beschrieben, für Detailfragen sei auf die weiterführende Literatur verwiesen [8].

### 5.1 Die Wellengleichung im homogenen Medium

Neutronen		Röntgen
Schrödingergleichung: $\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta + (V(\underline{r}) - E) \right] \Psi(\underline{r}) = 0$	Wellengleichung im homogenen Medium	Maxwellgl. ohne Vakuumquellen $\underline{\nabla} \times \underline{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \underline{B} = 0; \underline{\nabla} \cdot \underline{B} = 0$ $\underline{\nabla} \times \underline{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \underline{D} = 0; \underline{\nabla} \cdot \underline{D} = 0$
$V(r) = \frac{1}{v} \int V_{Fermi}(r) d^3r = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum b_j \rho_j$ <p style="text-align: center;">Anzahldichte</p> $\Downarrow$ $\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta + \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b \cdot \rho - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_n} \right) \right] \Psi(\underline{r}) = 0$	Materie als nicht-magnetisches Kontinuum  Wellengleichung $\left[ \Delta + k^2(r) \right] \Psi(\underline{r}) = 0$	$\underline{D}(\underline{r}, \omega) = \varepsilon(\omega) \underline{E}(\underline{r}, \omega)$ $\underline{B}(\underline{r}, \omega) = \mu(\omega) \underline{H}(\underline{r}, \omega)$ $\Downarrow$ $\Delta \underline{E} + \omega^2 \frac{\varepsilon\mu}{c^2} \underline{E} = 0$
$n = \sqrt{1 - \frac{1}{\pi} \lambda^2 \sum_j b_j \rho_j}$	Brechungsindex $k = n \cdot k_0$ $n \approx 1 - 10^{-6}$	Dispersionstheorie: $n = 1 - \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_j \rho_j \cdot f_j$ $= : 1 - \delta - i\beta$

Tab. 2: Ableitung der Wellengleichung für Neutronen- und Röntgenstrahlen

In Tabelle 2 ist vergleichend dargestellt, wie sich die Wellengleichung für die Neutronen- bzw. Röntgenreflektometrie ableiten läßt. In beiden Fällen geht man aus von der Wellengleichung im homogenen Medium. Für Neutronen handelt es sich dabei um die Schrödingergleichung, Röntgenstrahlung wird durch die Maxwellgleichungen beschrieben. In einem ersten Schritt wollen wir hier die Gleichungen für ein nichtmagnetisches Medium herleiten und vernachlässigen daher die magnetischen Wechselwirkungen. Wie bereits in der Einleitung ausgeführt, läßt sich aufgrund des kleinen Betrags des Streuvektors die Materie als Kontinuum beschreiben. Für Neutronen ergibt sich das Wechselwirkungspotential  $V(\mathbf{r})$  demnach durch eine Volumenmittelung des Fermi-Pseudopotentials. Im Falle von Röntgenstrahlung wird in Kontinuumsnäherung die Materie durch die frequenzabhängigen Konstanten  $\epsilon$  (Dielektrizitätskonstante) und  $\mu$  (Permeabilität) beschrieben, welche den Zusammenhang herstellen zwischen der elektrischen Feldstärke  $\underline{E}$  und der dielektrischen Verschiebung  $\underline{D}$  einerseits und der magnetischen Feldstärke  $\underline{H}$  und der magnetischen Induktion  $\underline{B}$  andererseits. Im Rahmen dieser Kontinuumsnäherung erhält man dann für beide Strahlungsarten ein und dieselbe fundamentale Wellengleichung, Gleichung (13) in Tabelle 2. Im Falle von Materiewellen bezeichnet  $\psi$  hier die quantenmechanische Wahrscheinlichkeitsamplitude, im Fall von elektromagnetischen Wellen etwa eine Komponente der elektrischen Feldstärke oder des Vektorpotentials. Der Betrag des Wellenvektors  $\underline{k}$  wird nun in Materie ortsabhängig  $\underline{k}(\mathbf{r})$  und definiert über sein Verhältnis zum Wellenvektor  $\underline{k}_0$  im Vakuum den Brechungsindex  $n$  (siehe Gleichung (14) in Tabelle 2). Für Neutronen ist der Wert von  $n$  direkt aus unserer Herleitung der Wellengleichung abzulesen. Für die elektromagnetischen Wellen folgt  $n$  aus einer Dispersionstheorie der Materie, wie sie etwa in Elektrodynamiklehrbüchern abgehandelt wird [9]. Sowohl für Neutronen als auch für Röntgenstrahlen ist der Brechungsindex  $n$  im allgemeinen kleiner als 1 (im Gegensatz etwa zu Lichtwellen). Durch Einsetzen typischer Werte in die Relationen von (14) findet man jedoch, daß die Abweichung vom Wert 1 nur etwa in der Größenordnung von  $10^{-6}$  liegt. Diese Abweichung vom Wert 1 wird auch oft durch die Symbole  $\delta + i\beta$  bezeichnet, wobei  $\delta$  den Realteil und  $\beta$  den Imaginärteil darstellt.

## 5.2 Lösung der Wellengleichung für eine scharfe Grenzfläche

Im folgenden wollen wir uns nun der Lösung der Wellengleichung für eine scharfe Grenzfläche zuwenden. Gemäß Abb. 10 soll an der Stelle  $z = 0$  ein Potentialsprung auftreten. Dann hängt der Parameter  $k$  in der Wellengleichung (13) nur noch von der  $z$ -Koordinate senk-

recht zur Grenzfläche ab. Die Wellengleichung läßt sich dann durch den Ansatz  $\psi(\mathbf{r}) = \psi(x) \cdot \psi(y) \cdot \psi(z)$  separieren. Für die z-Koordinate ergibt sich:

$$\Psi''(z) + k_z^2(z)\Psi(z) = 0 \quad (15)$$

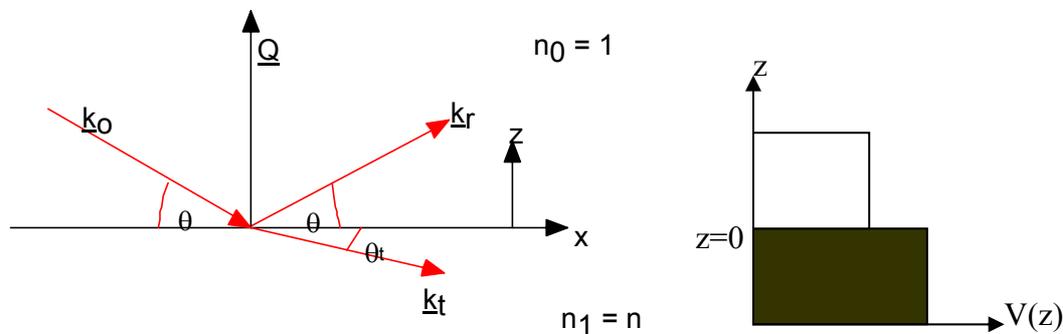


Abb. 10: Geometrie bei der Reflexion an einer scharfen Grenzfläche zwischen Vakuum und Materie.

Zur Lösung dieser eindimensionalen homogenen Differentialgleichung machen wir den Ansatz:

$$\Psi(z) = Ae^{ik_z z} + Be^{-ik_z z} \quad (16)$$

Dabei wird unterschieden zwischen den Amplituden im Vakuum ( $j = 0$ ) und in Materie ( $j = 1$ ). Eine eindeutige Lösung von (15) erhält man durch Vorgabe der Randbedingungen. So entfällt in einem Medium, das in negativer z-Richtung unendlich ausgedehnt ist, die reflektierte Welle, d. h. die Amplitude  $B_1$  verschwindet. Weiterhin muß an der Grenzfläche die Stetigkeit der Amplitude  $\psi$  und ihrer ersten Ableitung gefordert werden. Insgesamt erhält man also die Randbedingungen:

$$\begin{aligned} \psi_0(z=0) &= \psi_1(z=0) \\ \psi_0'(z=0) &= \psi_1'(z=0) \\ B_1 &\equiv 0 \end{aligned} \quad (17)$$

Mit diesen Randbedingungen ergeben sich aus der Wellengleichung (15) und dem Ansatz (16) die folgenden Kontinuitätsgleichungen für die Amplituden:

$$\begin{aligned} A_0 + B_0 &= A_1 \\ k_{z0}(A_0 - B_0) &= A_1 \cdot k_{z1} \end{aligned} \quad (18)$$

Dieses Gleichungssystem läßt sich in Form einer Matrixgleichung zusammenfassen:

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}}_0 \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}}_0 \begin{pmatrix} A_1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (19)$$

Daraus ergibt sich die Reflektivität in der Form:

$$R = \left| \frac{B_0}{A_0} \right|^2 \quad (20)$$

Neben der Reflektivität R läßt sich in gleicher Weise die Transmissivität T ableiten.

Insgesamt erhält man so für den Fall einer glatten Grenzfläche die Fresnel'schen Formeln:

$$\text{Reflektivität } R = \left| \frac{k_{o,z} - k_{1,z}}{k_{o,z} + k_{1,z}} \right|^2 = \left| \frac{\theta - n\theta_t}{\theta + n\theta_t} \right|^2 \quad (21)$$

$$\text{Transmissivität } T = \left| \frac{2k_{oz}}{k_{oz} + k_{1z}} \right|^2 = \left| \frac{2\theta}{\theta + n\theta_t} \right|^2 \quad (22)$$

### 5.3 Brechungsgesetz und Totalreflektion

In den Fresnel'schen Formeln (21) und (22) tritt neben dem Einfallswinkel  $\theta$  der Winkel  $\theta_t$  auf. Dieser wird vom Wellenvektor  $\underline{k}_t$  der transmittierten Welle mit der Grenzfläche eingeschlossen. Den Zusammenhang zwischen  $\theta$  und  $\theta_t$  kann man leicht aus der Stetigkeitsbedingung für die Tangentialkomponenten des Wellenvektors  $k_{0x} = k_{tx}$  (siehe Abb. 10) zusammen mit der Formel für den Brechungsindex  $k_t = k_0 \cdot n$  ableiten. Aus einfachen trigonometrischen Überlegungen ergibt sich dann das Snellius'sche Brechungsgesetz:

$$\frac{\cos\theta}{\cos\theta_t} = \frac{k_t}{k_o} = n \quad (23)$$

Wie aus (14) hervorgeht, ist der Brechungsindex für Röntgenstrahlung stets kleiner als 1. Dasselbe gilt für Neutronen in einem Material mit positiver Streulänge. In beiden Fällen wird also beim Übergang von Vakuum in Materie die Welle zur Grenzfläche hin gebrochen, wie in Abb. 10 dargestellt ist. Bei Brechung von Licht ergibt sich gerade das entgegengesetzte Verhalten. Wird der Einfallswinkel  $\theta$  mehr und mehr verkleinert, so ergibt sich nach (23) irgendwann der Fall, daß  $\theta_t$  zu 0 wird. Für diesen Fall tritt kein Energiefluß in das Medium mehr

auf. Vielmehr breitet sich eine exponentiell quergedämpfte Quelle (sogenannte evaneszente Welle) entlang der Oberfläche aus. Da kein Energiefluß in das Medium mehr stattfindet, wird die Welle totalreflektiert. Man spricht dann von externer Totalreflektion an der Grenzschicht zwischen Vakuum und Medium. Den Winkel, für den  $\theta_t$  verschwindet, bezeichnet man als den Grenzwinkel für externe Totalreflektion  $\theta_c$ .  $\theta_c$  ergibt sich aus der Bedingung:

$$n < 1 \Rightarrow \text{externe Totalreflektion für } \boxed{\cos \theta_c = n} \quad (24)$$

Mit Hilfe des Snellius'schen Brechungsgesetzes (23) lassen sich die Fresnel'schen Formeln (21) und (22) nun darstellen als Funktion des Einfallswinkels  $\theta$  alleine bzw. als Funktion des Betrags des Streuvektors  $Q$ . Als Beispiel ist in der Abb. 11 die Reflektivität und Transmissivität von Neutronen an einer Nickeloberfläche gezeigt. Die Absorption von thermischen Neutronen in Nickel ist praktisch vernachlässigbar. Es ergibt sich dann der Verlauf, der durch die durchgezogene Linie gegeben wird. Ganz klar ist der Bereich der Totalreflektion zu erkennen, für den die Reflektivität den Wert 1 annimmt. Die Transmissivität steigt in diesem Bereich stetig an, bis sie am Grenzwinkel der Totalreflektion den Wert 4 erreicht. Dieses Ergebnis ist auf den ersten Blick sehr überraschend. Berechnet man jedoch den Energiefluß mit Hilfe des Pointingvektors, so kann man zeigen, daß der Energiesatz natürlich nicht verletzt wird. Der Wert 4 für die Transmissivität ergibt sich dadurch, daß sich einfallende und reflektierte Welle zu einem stehenden Wellenfeld vor der Oberfläche überlagern. Die Amplitude dieses Wellenfeldes ist doppelt so groß wie die Amplitude der einfallenden Welle. Für die Intensität ergibt sich daher der Faktor 4. Um den Einfluß der Absorption auf die Reflektivität und Transmissivitätskurven zu zeigen, sind die Fresnel'schen Formeln in Abb. 11 auch dargestellt für ein imaginäres Material, für welches der Realteil des Brechungsindex  $\delta$  mit dem von Nickel übereinstimmt, welches jedoch noch einen Imaginärteil enthält, der die Absorption von Neutronen in Materie beschreibt. Daß der Imaginärteil des Brechungsindex mit der Absorption zusammenhängt, ist leicht aus folgender Überlegung zu sehen:

$$e^{ik_t z} = e^{ink_o z} = e^{ik_o(1-\delta-i\beta)z} = e^{ik_o(1-\delta)z} \cdot e^{(k_o\beta)(-z)} \quad (25)$$

Demnach wird die transmittierte Welle mit zunehmender Eindringtiefe  $-z$  in das Medium aufgrund des Koeffizienten  $\beta$  exponentiell geschwächt. Wie in Abb. 11 zu sehen, bewirkt die Absorption in der Reflektivität ein Verschwinden des Plateaus für Totalreflektion und in der Transmissivität ein Abrunden der Spitze am kritischen Winkel.

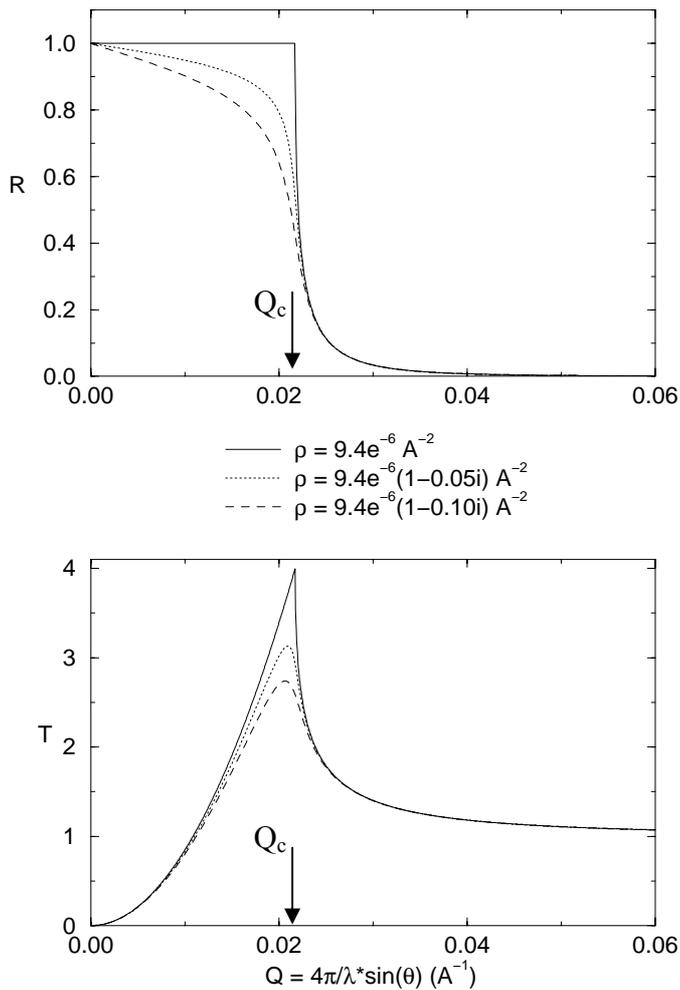


Abb. 11: Reflektivität und Transmissivität von Neutronen an einer Ni-Oberfläche.

#### 5.4 Reflektivität eines Vielschichtsystems

Bisher wurde die Reflektivität von Röntgen- oder Neutronenstrahlung an nur einer idealen Grenzfläche zwischen Vakuum und Materie behandelt. Der Formalismus läßt sich aber sehr leicht erweitern zur Beschreibung der Reflektivität eines Vielschichtsystems. Wir wollen an dieser Stelle den etwas länglichen Formalismus nicht im Detail ausbreiten. Hierfür wird auf die einschlägige Literatur verwiesen [3,8]. Die Idee ist jedoch sehr einfach. An jeder Grenzfläche wird die Kontinuitätsgleichung für die Amplituden in Matrixform [siehe (19)] aufgestellt:

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \underline{\underline{M}}_0 \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = M_1 \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}; \dots \quad (26)$$



Als Beispiel ist in Abb. 13 die Reflektivität von Neutronen an einer Nickelschicht auf einem Glassubstrat dargestellt. Solche Nickelschichten werden in Neutronenleitern verwendet, in denen die Neutronen durch Totalreflektion über große Entfernungen verlustfrei geführt werden. Die Abbildung zeigt eine Messung der Reflektivität an dem Reflektometer HADAS des Forschungsreaktors DIDO zusammen mit einer Anpassung gemäß (28). Man beachte, daß die Reflektivität oberhalb des Grenzwinkels für Totalreflektion sehr rasch abfällt, weshalb die Ordinate in einem logarithmischen Maßstab dargestellt wurde. Sehr eindrucksvoll sind die Oszillationen der Reflektivität aufgrund des oben beschriebenen Interferenzeffektes sichtbar. Bei kleinen Winkeln liegen die Interferenzmaxima aufgrund des Effektes der Brechung etwas dichter beisammen, bei großen Werten für den Betrag des Streuvektors kann die Formel (30) angewandt werden, um aus dem Abstand der Interferenzmaxima die Schichtdicke zu bestimmen. Aus der Verfeinerung ergibt sich die Schichtdicke zu etwa 84 nm. Um zu einer optimalen Anpassung zu gelangen, müssen jedoch auch Schichttrauhigkeiten und die endliche experimentelle Auflösung berücksichtigt werden. Diese Effekte werden in späteren Kapiteln behandelt.

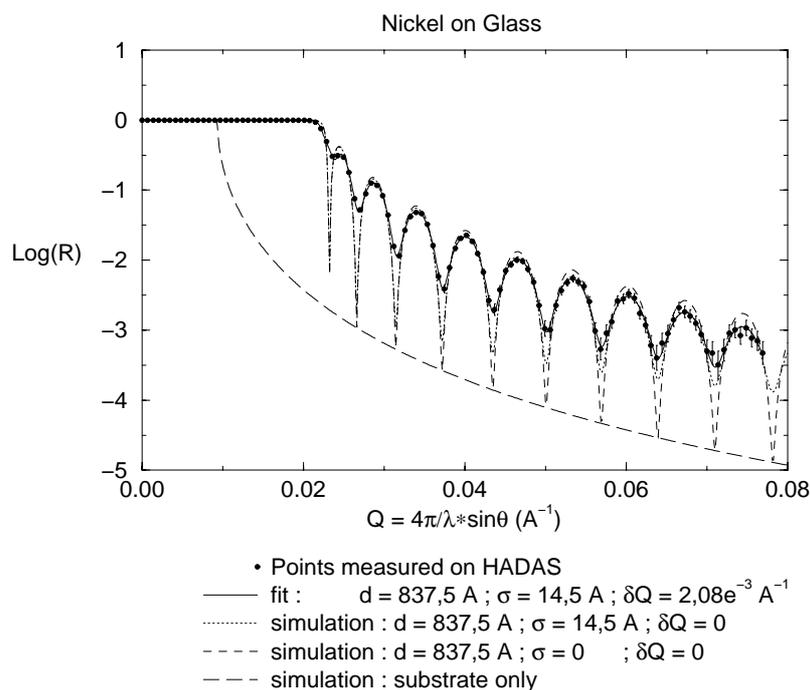


Abb. 13: Reflektivität von Neutronen an einer Ni-Schicht auf Glassubstrat (Neutronenleiter).

Vernachlässigt man diese Effekte, so kann man in Simulationen den Einfluß der beiden Parameter, Schichtdicken und Streukraftdichten, studieren. So zeigt Abb. 14 wieder für die

Neutronenreflektion an einer Nickelschicht auf Glassubstrat den Einfluß der Schichtdicke. Die dünnere Schicht entspricht einem Interferenzmuster mit einer größeren Periode. In jedem Fall kommen die Minima der Interferenzmuster auf der Reflektivitätskurve für das Glassubstrat zu liegen. Interessant ist der Bereich unterhalb  $Q = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ . Für die dickere Schicht erkennt man klar, daß der Grenzwinkel für Totalreflektion von Nickel wesentlich höher als der Grenzwinkel für Glas liegt. Bei der dünnen Schicht wird dieses Verhalten etwas aufgeweicht: die evaneszente Welle ist zwar in Richtung der Schichtnormalen exponentiell gedämpft, erreicht aber noch eine merkliche Amplitude an der Grenzschicht Nickel-Glas. Dies führt zu einer Abrundung des Totalreflektionsplateaus. In Abb. 15 ist der Einfluß des Schichtmaterials dargestellt und zwar für den Fall von Nickel-, Silber- und Manganschichten auf Kupfer. Bemerkenswert ist das Verhalten der Silberschicht, deren Streukraftdichte zwischen der des Kupfersubstrats und 0 liegt. Hier kommen die Maxima des Interferenzmusters auf der Reflektivitätskurve des Substrats zu liegen, sonst gilt dies für die Minima.

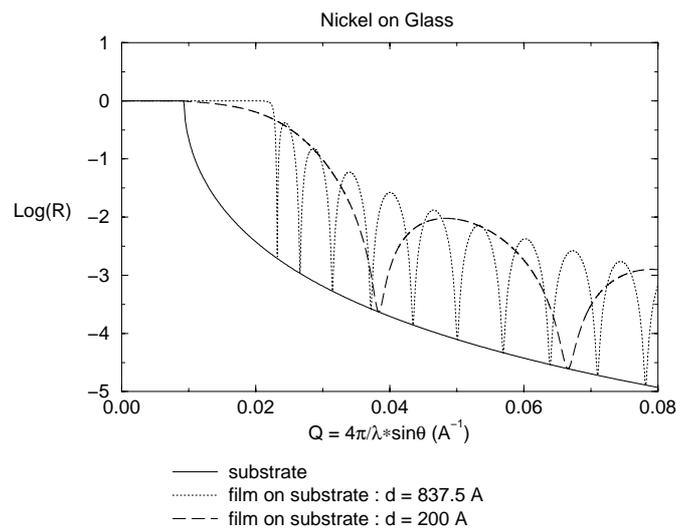


Abb. 14: Neutronen-Reflektivität, Einfluß der Schichtdicke.

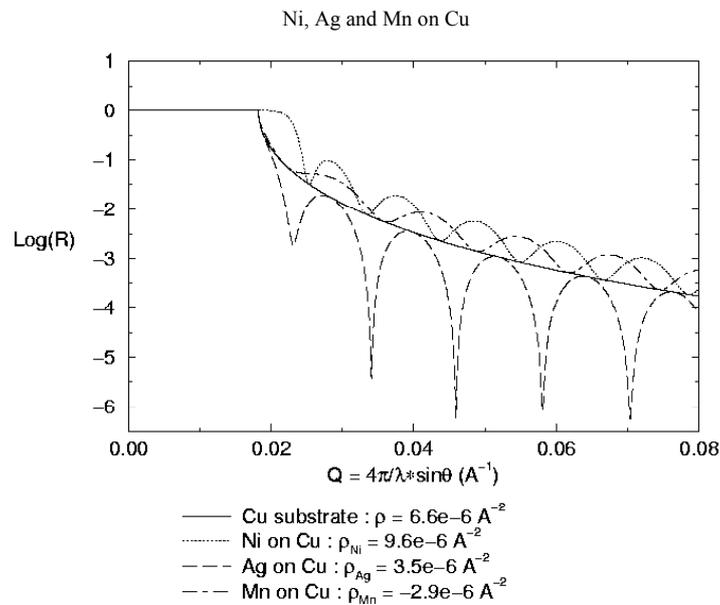


Abb 15: Neutronen-Reflektivität, Einfluß des Schichtmaterials.

Abb. 16 zeigt eine Simulation der Neutronenreflektivität an einer Vielfachschicht auf einem Silbersubstrat. Die Vielfachschicht besteht aus 10 Doppellagen von 100 Å Eisen und 40 Å Mangan. Deutlich sind die ausgeprägten Maxima aufgrund der Periodizität der Eisen-Mangan-Doppelschicht der Dicke  $d = 140 \text{ Å}$  zu erkennen. Dazwischen gibt es sehr viele schwächere Oszillationen (beachte den logarithmischen Maßstab) mit einer Periode, welche der Gesamtdicke des Schichtsystems  $D$  entspricht. Bemerkenswert ist das Auslöschen des erwarteten starken Maximums bei etwa  $0.32 \text{ Å}^{-1}$ .

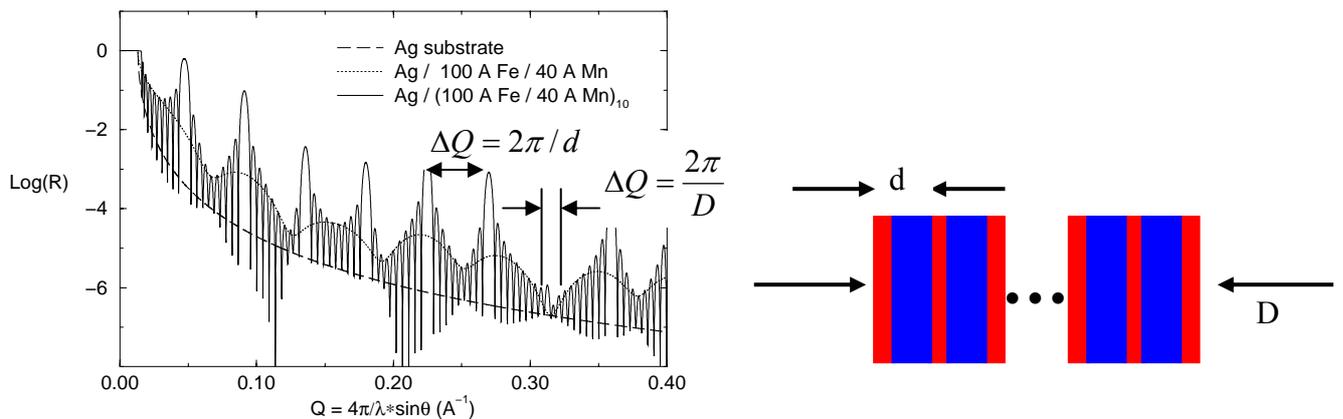
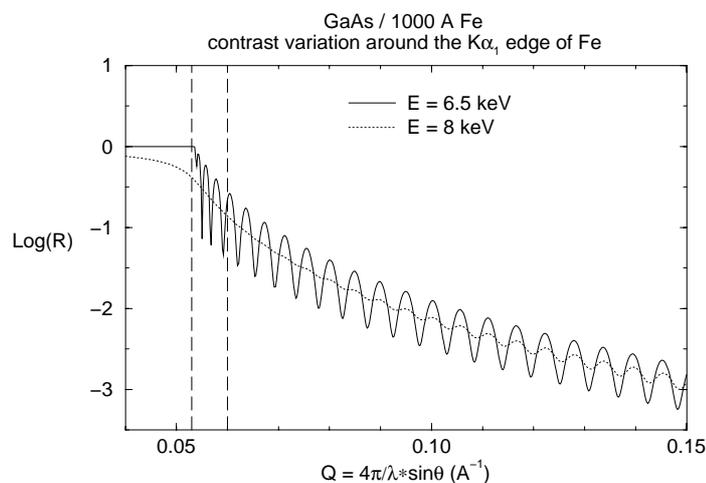
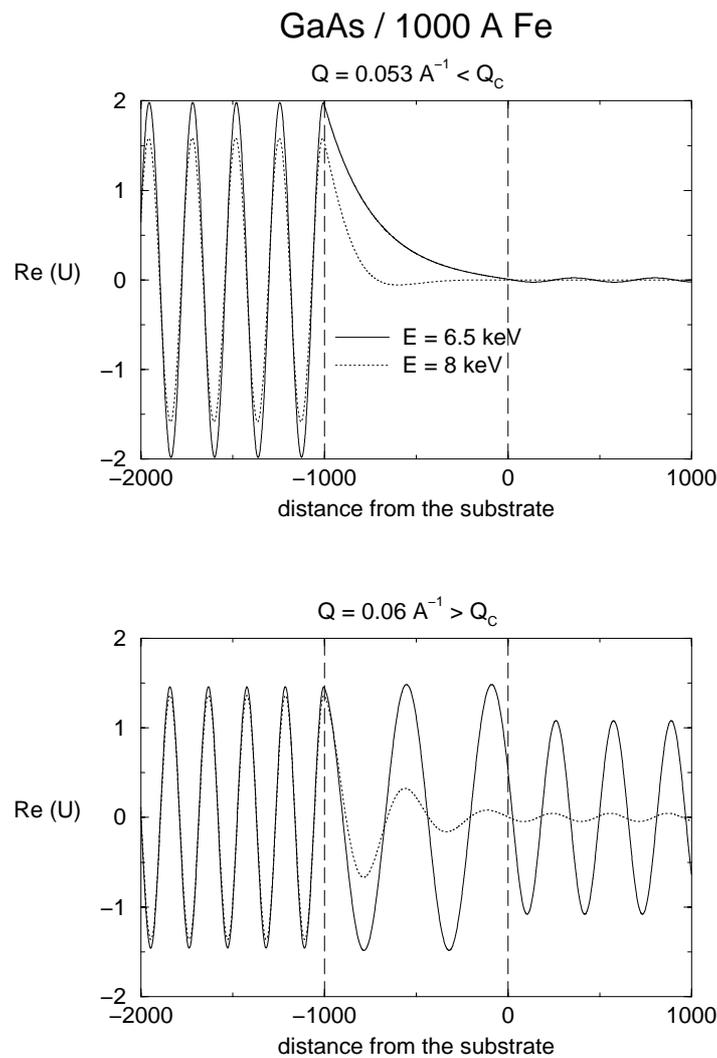


Abb. 16: Neutronen-Reflektivität an einer Vielfachschicht.

Soweit haben wir die Neutronenreflektivität an Übergangsmetallschichtsystemen betrachtet. Hierbei ist die Absorption vernachlässigbar. Dies gilt nicht mehr, wenn man die Röntgenreflektivität an dickeren Schichten betrachtet. Auch dieser Effekt ist bereits in (28) enthalten, wenn man den Imaginärteil des Brechungsindex mitberücksichtigt. Abb. 17 zeigt die Röntgenreflektivität einer 1 000 Å dicken Eisenschicht auf einem Galliumarsenidsubstrat - und zwar einmal für eine Energie unterhalb der Eisen-K-Kante, einmal für eine Energie oberhalb der Kante. Für die Energie unterhalb der Kante, bei der die Absorption keine große Rolle spielt, erkennt man deutlich das Plateau der Totalreflektion und die bis zu großen Werten von  $Q$  fast ungedämpft verlaufenden Oszillationen der Reflektivität. Oberhalb der Kante wird die Absorption merklich und das Totalreflektionsplateau verschwindet, wie wir bereits in Abb. 11 gesehen haben. Für sehr stark streifenden Einfall, d. h. sehr kleine Werte von  $Q$ , wird der Weg durch die Eisenschicht sehr lang und der transmittierte Strahl fast vollständig absorbiert. In der Reflektivitätsmessung ist nur der Strahl sichtbar, der an der Grenzfläche Vakuum-Eisen reflektiert wurde. Erst bei größeren Winkeln  $\theta$ , d. h. größeren Werten von  $Q$ , wird der Weg durch die Eisenschicht so kurz, daß auch der an der Grenzfläche Eisen-Galliumarsenid reflektierte Strahl wieder sichtbar wird. Dann treten die bekannten Interferenzmuster auf.



**Abb. 17:** Röntgen-Reflektivität, Einfluß der Absorption. Die senkrechten gestrichelten Linien markieren die  $Q$ -Werte, für die in Abb. 18 das Verhalten der Wellenfunktion dargestellt ist.

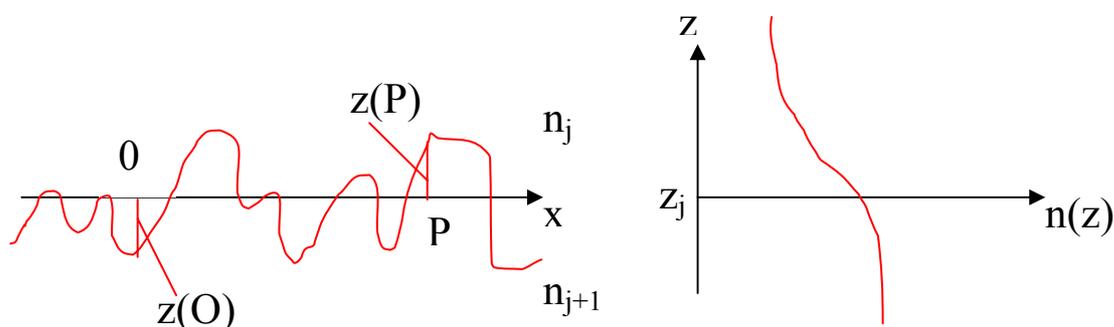


**Abb. 18:** Röntgen-Reflektivität, Verhalten des Realteils der Wellenfunktion.

Für den eben behandelten Fall einer Eisenschicht auf Galliumarsenid zeigt nun Abb. 18 den Verlauf der Wellenfunktion nach (15) und zwar für die zwei in Abb. 17 durch senkrechte gestrichelte Linien markierten  $Q$ -Werte. In Abb. 18 oben ist die Situation nahe am Grenzwinkel für Totalreflektion gezeigt. Hier überlagern sich die aus dem Vakuum einfallende und die totalreflektierte Welle konstruktiv und erzeugen vor der Grenzfläche ein stehendes Wellenfeld der doppelten Amplitude. In der Eisenschicht verläuft nur eine evaneszente Welle, die mit der Tiefe exponentiell abfällt. Ein fast verschwindend kleiner Anteil der Energie leckt in das Substratmaterial. In Abb. 18 unten ist die Situation für einen Winkel deutlich größer als der Grenzwinkel der Totalreflektion gezeigt. Hier hat die Amplitude der reflektierten Welle abgenommen, die resultierende Amplitude des stehenden Wellenfeldes im Vakuum vor der Grenzfläche ist deutlich kleiner als 2. Der Effekt des von 1 verschiedenen Brechungsindex wird in der Änderung der Periode im Medium sichtbar.

## 5.5 Einfluß der Grenzflächenrauhigkeit auf die Reflektivität

Bisher sind wir von ideal glatten Grenzflächen ausgegangen. Eine reale Grenzfläche wird immer eine gewisse Rauigkeit auf atomarem Niveau aufweisen, wie dies in Abb. 19 angedeutet ist. Der Verlauf der Grenzfläche wird dann durch die Parametrisierung  $z(x, y)$  vollständig beschrieben. Die Detailinformation über eine individuelle Grenzfläche ist von keinerlei Interesse. Interessant sind vielmehr einfache statistische Parameter, wie etwa die mittlere quadratische Abweichung von ideal glatten Grenzflächen oder laterale Korrelationslängen (siehe das Kapitel 6 über diffuse Streuung). Genau diese statistischen Parameter sind mit Hilfe von Streumethoden zugänglich.



**Abb. 19:** Rauigkeit einer realen Grenzfläche, beschrieben durch die Parametrisierung  $z(x, y)$  und Verlauf des Brechungsindex.

Im einfachsten Modell nimmt man an, daß die Höhenkoordinate  $z$  über der Grenzfläche einer Zufallsverteilung um die nominelle Lage  $z_j$  der glatten Grenzfläche folgt. Ist diese Zufallsverteilung durch eine Gauss-Funktion beschrieben

$$P(\Delta z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left(-\frac{\Delta z^2}{2\sigma^2}\right) \quad (31)$$

,so nimmt das Brechungsindexprofil die Form an:

$$n(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{z - z_j}{\sqrt{2} \sigma_j}\right) \quad (32)$$

mit der "Error"-Funktion:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (33)$$

Den Zusammenhang zwischen  $P(\Delta z)$  und  $n(z)$  kann man sehr leicht beweisen, indem man das Brechungsindexprofil  $n(z)$  nach  $z$  differenziert und die Grenzwerte für  $z \rightarrow \pm \infty$  ( $= n_j + 1$  bzw.  $n_j$ ) bestimmt. Die Reflektivität einer solchen rauhen Grenzfläche erhält man durch eine Mittelung über die Reflektivitäten einer Schar von Grenzflächen, welche das Brechungsindexprofil beschreiben. Die entsprechende Mittelung ist in Nevot und Croce im Detail abgeleitet [10]. Als Ergebnis erhält man, daß man die Fresnel-Koeffizienten der ideal glatten Grenzflächen durch modifizierte Fresnel-Reflektivitäten ersetzen muß:

$$R_{\text{rauh}} = R_{\text{glatt}} \cdot \exp\left(-4\sigma_j^2 k_{zj} k_{zj+1}\right) \quad (34)$$

In dieser Gleichung beschreibt  $\sigma_j$  die mittlere quadratische Abweichung von der nominalen Lage der glatten Grenzfläche. Der exponentielle Dämpfungsfaktor, der vom Quadrat der mittleren quadratischen Abweichung  $\sigma_j$  abhängt, ähnelt sehr stark dem Debye-Waller-Faktor der Beugung. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß der Debye-Waller-Faktor ebenfalls eine Verschmierung des Streuzentrums (hier des Atoms) beschreibt. Sowohl in der Reflektivität als auch in der Beugung folgt aus dieser Verschmierung eine exponentielle Dämpfung der Interferenzmuster für größere Impulsüberträge.

Der Effekt der Grenzflächenrauigkeit wurde in Abb. 20 und 21 für die Neutronenreflektivität an einem Silbersubstrat bzw. an einer 500 Å dicken Eisenschicht auf einem Silbersubstrat simuliert. Abb. 20 zeigt klar, daß die Reflektivität bei größeren Impulsüberträgen aufgrund der Rauigkeit sehr stark abnimmt. Der Einfluß der Rauigkeit wird sichtbar, wenn der Betrag des Streuvektors die Größe  $1/\sigma$  übersteigt. Will man also sehr kleine Rauigkeiten bestimmen, so muß man bis zu sehr großen Reflektionswinkeln messen, d. h. einen sehr großen dynamischen Bereich der Reflektivität überstreichen.

Abb. 21 zeigt den Einfluß der Rauigkeit einer Einzelschicht. Die Simulation wurde durchgeführt für ideal glatte Grenzflächen, für eine raue Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht, für eine raue Grenzfläche zwischen Schicht und Vakuum und für den Fall, daß beide Grenzflächen rau sind. Man erkennt aus Abb. 21, daß zwischen den vier Fällen eindeutig unterschieden werden kann. Wenn nur eine der beiden Grenzflächen rau ist, so werden bei

höherem Beugungswinkel, wo die Höhenfluktuationen der einen Schicht spürbar werden, die Interferenzmuster aufgrund der Reflexion an oberer und unterer Grenzfläche unterdrückt. Sind beide Schichten rau, so erfolgt ein schnellerer Abfall der mittleren Reflektivität.

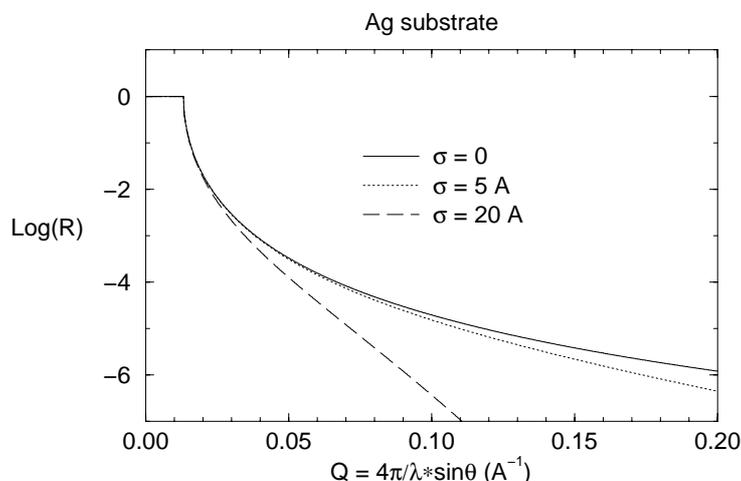


Abb. 20: Neutronen-Reflektivität beim Übergang von Vakuum nach Silber. Einfluß der Oberflächenrauigkeit.

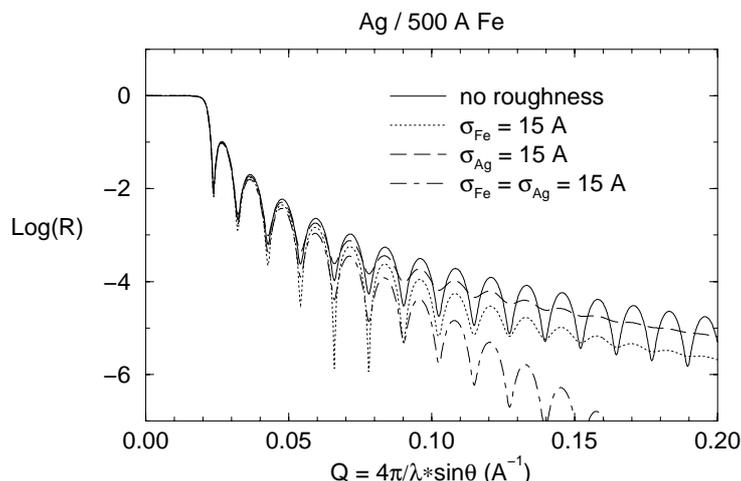


Abb. 21: Neutronen-Reflektivität an einer Eisenschicht auf Silbersubstrat. Einfluß der Grenzflächenrauigkeiten.

Schließlich sei nochmals darauf hingewiesen, daß Reflektivitätsmessungen nur etwas aussagen können über das Streukraftdichteprofil in Richtung der Schichtnormalen. Dies bedeutet aber, daß Reflektivitätsmessungen nicht unterscheiden können etwa zwischen Grenzflächenrauigkeit und Interdiffusion. Dies ist nur mit Hilfe der Messung der diffusen Streuung möglich, die im nächsten Kapitel behandelt wird.

## 6. Diffuse Streuung unter streifendem Einfall

Das spekulär reflektierte Signal erhält man für den Fall, daß Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel ist und der Streuvektor senkrecht zur Schicht liegt. Die Intensität, die außerhalb des Bereichs des spekulären Strahls beobachtet wird, bezeichnet man als diffuse Streuung. Die diffuse Streuung erhält nun Information über die laterale Struktur der Grenzfläche. Dies ist in Abb. 22 veranschaulicht, wo eine recht regelmäßige quasiperiodische Grenzflächenrauigkeit angenommen wurde. Ein solcher Fall ist nicht ganz unrealistisch, er kann z. B. beim Inselwachstum auftreten. Neben dem spekulär gestreuten Strahl erhält man dann ganz analog zu einem (schlechten) Reflektionsgitter in der Optik diffuse Streuung mit Maxima in recht wohldefinierten Richtungen.

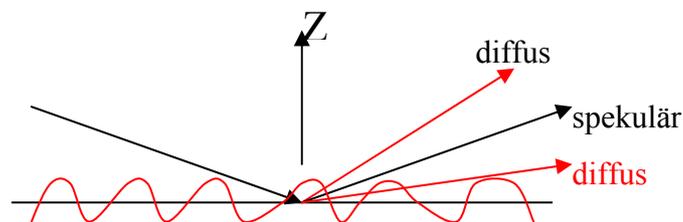


Abb. 22: Diffuse Streuung aufgrund einer quasiperiodischen lateralen Rauigkeit.

Für die Reflektivitätsmessungen haben wir die Grenzflächenrauigkeit nur durch einen Parameter beschrieben, die mittlere quadratische Abweichung von der ideal glatten Grenzfläche. Für die stochastische Beschreibung der Grenzflächen für die diffuse Streuung führen wir nun Korrelationsfunktionen ein und zwar:

1. die Höhen-Höhen-Autokorrelationsfunktion:

$$C_j(\underline{R}) = C_{jj}(\underline{R}) = \langle \Delta z_j(\underline{r}) \cdot \Delta z_j(\underline{r} + \underline{R}) \rangle \quad (35)$$

2. und die Kreuzkorrelationsfunktion:

$$C_{jk}(\underline{R}) = \langle \Delta z_j(\underline{r}) \cdot \Delta z_k(\underline{r} + \underline{R}) \rangle \quad (36)$$

Die spitzen Klammern bezeichnen die Mittelwertbildung über das Schichtsystem. Die Höhen-Höhen-Autokorrelationsfunktion gibt uns nun die Wahrscheinlichkeit an, daß in der Grenzschicht  $j$  zwei Höhenabweichungen  $\Delta z_j$  im Abstand  $\underline{R}$  miteinander korreliert auftreten.

Durch Fouriertransformation von  $C_j(\underline{R})$  kann man Periodizitäten der Grenzflächenrauigkeit, wie sie etwa in Abb. 22 angedeutet sind, an mehr oder minder scharfen Maxima erkennen. Im Unterschied zu der Autokorrelationsfunktion einer Grenzfläche definiert die Kreuzkorrelationsfunktion (36) die Korrelation zwischen zwei Grenzflächen  $j$  und  $k$ . Verschwindet die Kreuzkorrelationsfunktion, so handelt es sich um unkorrelierte Grenzflächen. Ein nichtverschwindendes  $C_{jk}(\underline{R})$  ist ein Indikator dafür, daß Grenzflächenrauigkeiten durch das Schichtsystem hindurch korreliert sind (vergleiche Abb. 2).

Die Berechnung der diffusen Streuung ist kein einfaches Unterfangen und ist immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung [11-13]. Selbstverständlich kann man im Bereich der Totalreflektion die einfache Born'sche Näherung, d. h. Störungstheorie erster Ordnung unter Annahme einer einlaufenden und auslaufenden ebenen Welle, nicht mehr ansetzen. Im Bereich der Totalreflektion spielen ja gerade die Vielfachstreuungsprozesse die dominierende Rolle. Die Lösung dieses Problems kann im Rahmen der sogenannten "Distorted Wave Born Approximation (DWBA)" angegangen werden [4]. Auch hier beschreibt man die Dichtefluktuationen an der Grenzfläche im Rahmen der Störungstheorie erster Ordnung. Als ungestörtes System nimmt man aber das homogene Schichtsystem mit den ideal glatten Grenzflächen an. Für dieses System ist die exakte Lösung bekannt im Rahmen der Fresnel-Theorie.

Wir können hier nur die Idee der DWBA für eine einzelne Grenzfläche beschreiben und ein einfaches Ergebnis für die diffuse Streuung zitieren. Wie bereits für die Beschreibung der Reflektivität gehen wir aus von der Wellengleichung:

$$\left(\Delta + nk_o^2\right)\Psi(\underline{r}) = 0 \quad (37)$$

und beschreiben den Brechungsindex am Ort  $\underline{R}$  durch einen mittleren Brechungsindex und die Fluktuationen um diesen Mittelwert:

$$n(\underline{r}) = \langle n \rangle + \Delta n(\underline{r}) \quad (38)$$

Entsprechend setzen wir die Wellenfunktion an als eine Summe

$$\Psi(\underline{r}) = \Psi_o(\underline{r}) + \Delta\Psi(\underline{r}) \quad (39)$$

,wobei  $\psi_o$  die Lösung der Fresnel-Theorie für eine ideale Grenzfläche darstellt, d. h. die Gleichung erfüllt:

$$\left(\Delta + \langle n \rangle k_o^2\right)\Psi_o(\underline{r}) = 0 \quad (40)$$

Durch Einsetzen von (39) und (38) in die Wellengleichung (37) und unter Berücksich-

tigung von (40) erhält man schließlich eine inhomogene lineare Differentialgleichung für  $\Delta\Psi$ :

$$\left(\Delta + \langle n \rangle^2 - k_o^2\right)\Delta\Psi = -k_o^2\Delta n(\Psi_o + \Delta\Psi) \quad (41)$$

Die Näherung, die zur Lösung von (41) führt, besteht nun darin, daß man den Term vernachlässigt, der proportional zu  $\Delta n \cdot \Delta\Psi$  ist, was für kleine Dichtefluktuationen erlaubt sein sollte. Dann kann man zu einer Lösung von (41) kommen, indem man die Differentialgleichung in eine Integralgleichung umwandelt und diese mit der Green-Funktionsmethode löst. Als Lösung erhält man die Intensität der diffusen Streuung in der Form [11]:

$$I_{diffus} \sim T(\underline{k}_i) \cdot T(\underline{k}_f) \cdot S(\underline{Q}) \quad (42)$$

Die Intensität der diffusen Streuung ist also proportional zu einem Strukturfaktor  $S(\underline{Q})$ , der nur von der Differenz der Wellenvektoren  $\underline{k}_f - \underline{k}_i$  abhängt, und dem Produkt zweier Transmissivitäten für den einfallenden bzw. ausfallenden Wellenvektor. Die Intensität ist modelliert durch die Transmissivität, wie sie in Abb. 11 dargestellt ist. Da diese Transmissivität ein scharfes Maximum am Grenzwinkel für Totalreflektion aufweist, zeigt auch die diffuse Streuung derartige Maxima, die man als sogenannte Yoneda-Peaks bezeichnet. Anschaulich kann man argumentieren, daß, wenn die Probe unter dem Grenzwinkel der Totalreflektion entweder zum einfallenden oder zum ausfallenden Strahl steht, besonders viel Intensität in bzw. aus der Probe herausleckt. An diesen Stellen hat das stehende Wellenfeld vor der Grenzfläche eine besonders hohe Amplitude, was, beim Vorhandensein von Grenzflächenrauhigkeiten, zu einer besonders hohen diffusen Streuung führt.

Der Strukturfaktor selber hängt von den Korrelationsfunktionen (35) und (36) ab. Im allgemeinen Fall ist dieser Zusammenhang recht kompliziert. Wir verweisen auf die einschlägige Literatur [11-13]. Eine recht einfache Form erhält man für die diffuse Streuung an einer einzelnen Grenzfläche, solange die Bedingung  $Q_z \ll \frac{1}{\sigma}$  gilt, d. h. die mittlere quadratische Rauigkeit noch vernachlässigbar ist. Dann ergibt sich der Strukturfaktor  $S(\underline{Q})$  zu:

$$S(\underline{Q}) \approx \int \int dXdY C(X,Y) e^{i(Q_x X + Q_y Y)} \quad (43)$$

$\uparrow$   
 $Q_z \cdot \sigma \ll 1$

(43) zeigt, daß man in der diffusen Streuung die Fouriertransformierte der Höhen-Höhen-Autokorrelationsfunktion mißt.

Schließlich seien noch zwei Beispiele für die diffuse Streuung unter streifendem Einfall gezeigt. Diese Messungen wurden durchgeführt an der JUSIFA-Beamline des Forschungszentrums Jülich am HASYLAB in Hamburg. Abb. 23 zeigt den Aufbau des Instruments. Ein monochromatischer Röntgenstrahl fällt unter einem Winkel nahe am Grenzwinkel der Totalreflektion auf die leicht schräg gestellte Probe. Das Beugungsbild wird mit einem zweidimensional ortsauflösenden Detektor nachgewiesen. In Abb. 24 a ist gegenübergestellt die Streuung von einem polierten Galliumarsenidwafer und von einem bei 630 °C getemperten Wafer. Diese Wärmebehandlung wird unter UHV-Bedingungen durchgeführt, um den Galliumarsenidwafer von oberflächlichen Verunreinigungen (z. B. einer Oxydschicht) zu reinigen, wenn er als Substrat für eine MBE-Bedampfung verwendet werden soll. Deutlich ist zu sehen, wie durch den Temperprozeß die diffuse Streuung stark zunimmt. Der spekuläre Reflex geht völlig in der diffusen Streuung des Yoneda-Peaks unter. Dies weist eindeutig darauf hin, daß das Galliumarsenidsubstrat durch die Wärmebehandlung aufgeraut wird. Dieses Verhalten wurde auch durch STM-Messungen bestätigt, der zugrundeliegende Mechanismus ist noch nicht vollständig verstanden. In Abb. 24 b schließlich ist die diffuse Streuung einer Eisenschicht auf einem dicken Silberbuffer gezeigt. Man sieht deutlich die sogenannten "Bragg-Sheets" in der diffusen Streuung, die zustande kommen durch Interferenzen von Strahlen, die an der Ober- und Unterseite der Eisenschicht gestreut werden.

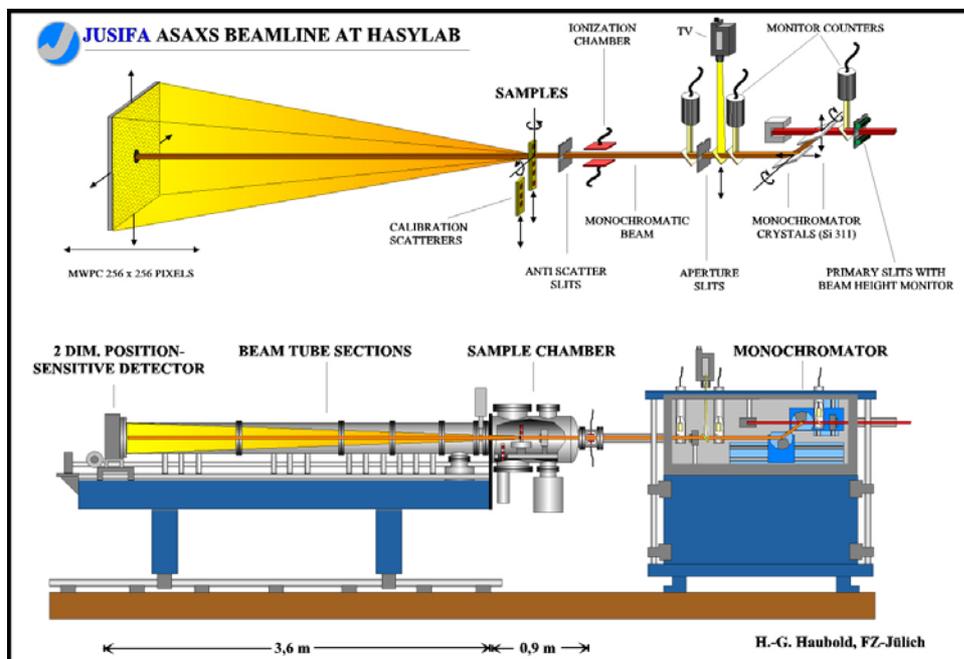


Abb. 23: Aufbau des Instruments JUSIFA (nach H.-G. Haubold, IFF).

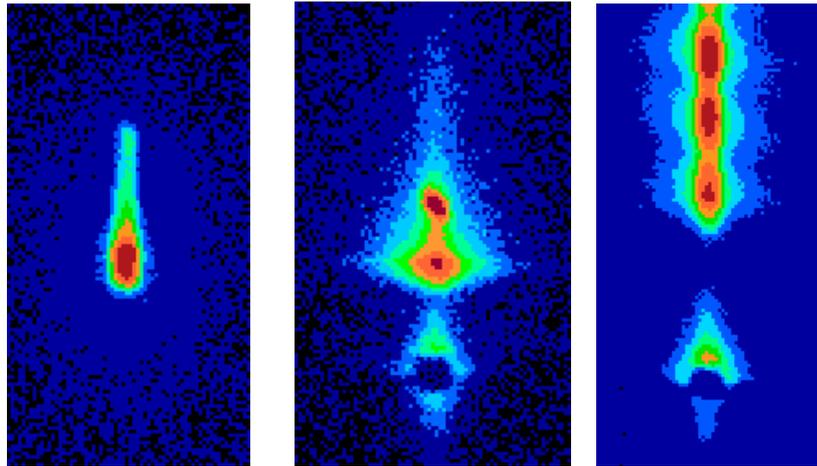


Abb. 24: Diffuse Streuung eines getemperten (Mitte) und ungetemperten (links) GaAs-Wafers; Diffuse Streuung einer Eisenschicht auf Silberbuffer (rechts).

## 7. Polarisierte Neutronenreflektometrie

In den bisherigen Kapiteln haben wir nur die strukturelle Charakterisierung von Schichtsystemen mit Hilfe von Streumethoden besprochen. Tatsächlich sind jedoch gemäß (8) bzw. (11) sowohl Neutronen- als auch Röntgenstrahlen auch auf den Magnetismus der Proben sensitiv. Ganz analog zu der in Kapitel 4 besprochenen Weitwinkelbeugung kann man z. B. antiferromagnetische Strukturen in Schichtsystemen mit Hilfe von Beugung auf atomarer Skala bestimmen. In dem vorliegenden Kapitel möchten wir uns allerdings der Frage zuwenden, welche Information man über den Magnetismus von Schichtsystemen mit Hilfe der Methode der Reflektometrie erhalten kann. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit den magnetischen Momenten wollen wir uns auf die Reflektometrie von Neutronen beschränken. Nun haben wir in den vorhergehenden Kapiteln bereits gelernt, daß in Reflektometriemessungen aufgrund des kleinen Betrags des Streuvektors das Medium als Kontinuum beschrieben werden kann. Antiferromagnetische Schichten mit verschwindender Gesamtmagnetisierung sind daher der Untersuchung durch Reflektometriemessungen nicht zugänglich. Dagegen lassen sich Magnetisierungsdichten ferromagnetischer Schichten mit Hilfe der Neutronenreflektometrie auf absoluter Skala bestimmen.

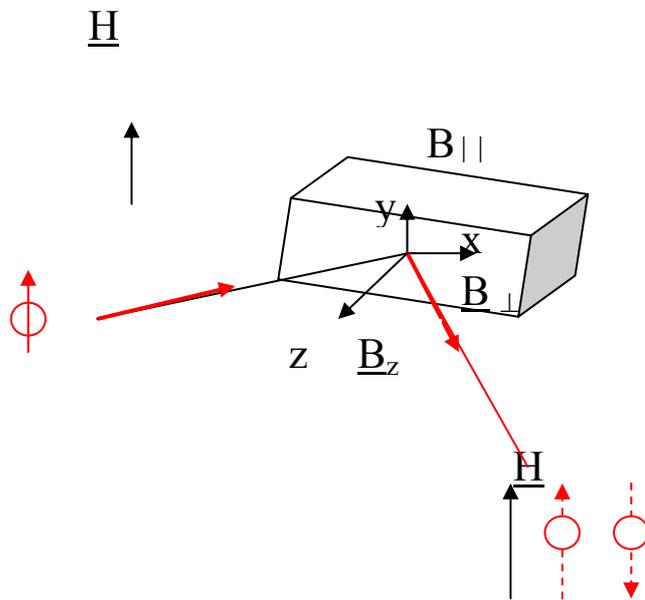


Abb. 25: Geometrie bei der Reflektometrie polarisierter Neutronen.

Da es sich bei der Magnetisierung um eine Vektoreigenschaft handelt, nutzt man die zusätzliche Information, die in der Neutronenkernspinrichtung steckt. Abb. 25 zeigt das Meßprinzip: der einfallende Neutronenstrahl wird als vollständig polarisiert angenommen, d. h. die Richtung der magnetischen Momente der Neutronen sind alle ausgerichtet bezüglich einer durch ein externes Magnetfeld  $\underline{H}$  vorgegebenen Quantisierungsachse. Beim Streuprozeß können nun zwei Fälle eintreten: entweder die Spinrichtung relativ zu  $\underline{H}$  bleibt dieselbe oder die Spinrichtung kehrt sich um. Man spricht dann von sogenannten „Non-Spin-Flip“ (NSF)- oder „Spin-Flip“ (SF)-Prozessen. Insgesamt können daher vier verschiedene Streuquerschnitte gemessen werden, nämlich  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{++}, \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{+-}, \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{-+}, \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{--}$ , wobei das Vorzeichen jeweils die Spinrichtung relativ zum Führungsfeld  $\underline{H}$  angibt, einmal vor und einmal nach dem Streuprozeß.

Gemäß (8) ergibt sich das magnetische Wechselwirkungspotential zu:

$$V_M = -\underline{\mu}_n \cdot \underline{B} \quad (8)$$

Völlig analog zur Herleitung der Fresnel'schen Formeln gehen wir bei der Beschreibung der polarisierten Neutronenreflektometrie aus von der eindimensionalen Schrödingergleichung:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \left( V - \frac{\hbar^2 k_o^2}{2m} \right) \right] \Psi = 0 \quad (44)$$

,wobei dem zusätzlichen Spinfreiheitsgrad Rechnung getragen wird, indem die Wellenfunktion die Form eines Spinors annimmt:

$$\Psi \rightarrow \begin{pmatrix} \Psi_+(z) \\ \Psi_-(z) \end{pmatrix} \begin{matrix} \underline{s}_n \uparrow\uparrow \underline{H} \\ \underline{s}_n \uparrow\downarrow \underline{H} \end{matrix} \quad (45)$$

Das Wechselwirkungspotential setzt sich zusammen aus einem Anteil aufgrund von Kernstreuung und aus einem Anteil aufgrund von magnetischer Streuung:

$$V = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b\rho - \gamma\mu_N \underline{\sigma} \cdot \underline{B} \quad (46)$$

,wobei die magnetische Induktion  $\underline{B}$  in Materie durch die Summe aus externem Magnetfeld  $\underline{H}$  und Probenmagnetisierung  $\underline{M}$  gegeben ist:  $\underline{B} = \underline{H} + 4\pi\underline{M}$ . Das Symbol  $\underline{\sigma}$  in (46) steht für die drei Pauli-Spin-Matrizen:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (47)$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke (45) bis (47) in die eindimensionale Schrödingergleichung (44) erhält man schließlich ein System von gekoppelten linearen Differentialgleichungen der folgenden Form:

$$\begin{aligned} \Psi_+''(z) + \left[ k_{oz}^2 - 4\pi b\rho + \frac{2m\gamma\mu_N}{\hbar^2} B_{\parallel} \right] \Psi_+(z) + \frac{2m\gamma\mu_N}{\hbar^2} B_{\perp} \Psi_-(z) &= 0 \\ \Psi_-''(z) + \left[ k_{oz}^2 - 4\pi b\rho + \frac{2m\gamma\mu_N}{\hbar^2} B_{\parallel} \right] \Psi_-(z) + \frac{2m\gamma\mu_N}{\hbar^2} B_{\perp} \Psi_+(z) &= 0 \end{aligned} \quad (48)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichungen erfolgt völlig analog zur Herleitung der Fresnel'schen Formeln: man macht einen Lösungsansatz  $\psi_{\pm}(z) = A_{\pm} \cdot e^{-k_z z}$  und bestimmt die Amplituden  $A_{\pm}$  aus den Nullstellen der Determinante. Die Randbedingungen an den Grenzflächen führen zu einem System von Matrixgleichungen. Wir wollen hier nicht weiter auf die etwas längliche Algebra eingehen und verweisen auf die einschlägige Literatur [3]. Dagegen lassen sich aus (48) einfache Regeln für folgende Fälle ableiten:

1. Die magnetische Induktion steht senkrecht zur Schicht, d. h.  $B_z = B$ ,  $B_{\perp} = B_{\parallel} = 0$ . In diesem Fall verschwinden sämtliche magnetischen Terme in (48), d. h. man kann keinen magnetischen Effekt in der Reflektivität erwarten. Der Grund hierfür ist, daß die Komponente  $B_z$  sich aufgrund  $\underline{\nabla} \cdot \underline{B} = 0$  an der Oberfläche nicht ändern kann und daher kein Sprung in der magnetischen Induktion auftritt, der zu einer magnetischen Reflektion der

Neutronen führen könnte.

2. Die magnetische Induktion steht parallel zur Quantisierungsachse  $\underline{H}$ , d. h.  $B_{\parallel} = B, B_z = B_{\perp} = 0$ . In diesem Fall verschwinden in (48) die Terme, welche die beiden Komponenten des Spinors mischen. Es tritt daher nur "Non-Spin-Flip"-Streuung auf. Dagegen erhält der Brechungsindex einen magnetischen Beitrag, welcher von der Richtung des Dipolmoments des Neutrons relativ zur magnetischen Induktion abhängt: je nach Spinrichtung wird ein magnetischer Beitrag entweder addiert oder subtrahiert.
3. Die magnetische Induktion steht senkrecht zur Quantisierungsachse  $\underline{H}$ , d. h.  $B_{\perp} = B, B_{\parallel} = B_z = 0$ . In diesem Fall verbleiben in (48) die Kreuzterme, welche die Komponenten des Spinors mischen: es tritt „Spin-Flip“-Streuung auf. Diese „Spin-Flip“-Streuung gibt also einen Hinweis darauf, daß die Magnetisierung der Schicht dem äußeren Feld nicht vollständig folgt, wie es z. B. bei gekanteten Strukturen der Fall ist.

Die Abb. 26 und 27 zeigen als Beispiel Messungen der polarisierten Neutronenreflektometrie an Eisen-Mangan-Eisen-Dreifachlagen. Abb. 26 zeigt den Fall eines Schichtsystems, bei dem die beiden ferromagnetischen Eisenschichten kollinear sind, erzwungen durch ein starkes äußeres Feld. Der Effekt der magnetischen Reflektivität ist deutlich an dem Unterschied zwischen dem ++ und dem -- Signal zu erkennen. Abb. 27 zeigt den Fall von biquadratisch gekoppelten ferromagnetischen Eisenschichten. In diesem Fall ist die Magnetisierung in den beiden Schichten nicht kollinear, sondern gekantet. Dies führt dazu, daß ein zusätzliches Signal im Spin-Flip-Kanal auftritt. Durch Auswertung derartiger Messungen kann der Winkel zwischen den Magnetisierungen der beiden Schichten bestimmt werden.

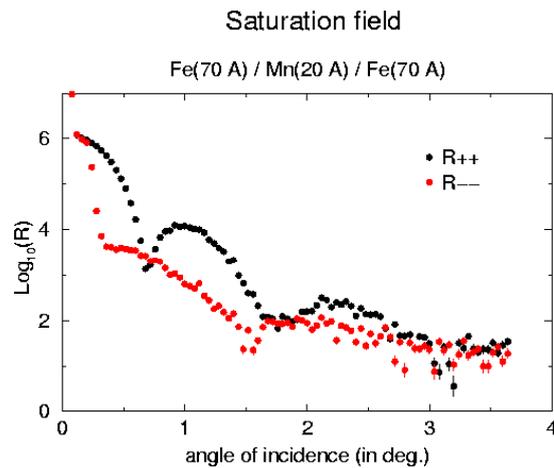


Abb. 26: Polarisierte Neutronenreflektometrie an Fe/Mn/Fe-Schichten, ferromagnetische Kopplung.

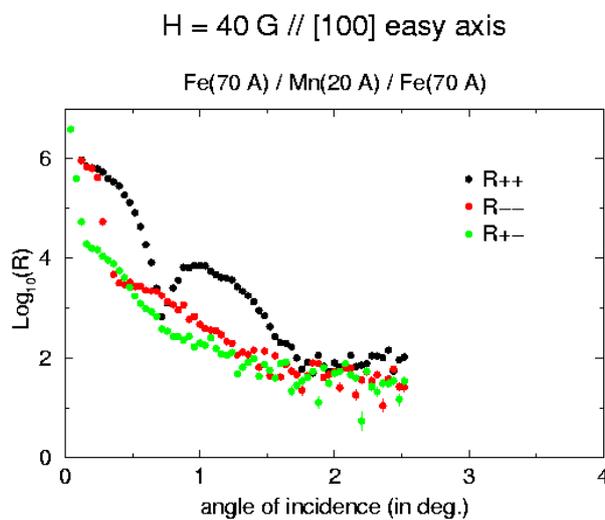


Abb. 27: Polarisierte Neutronenreflektometrie an Fe/Mn/Fe-Schichten, nicht-kollineare Kopplung.

Zum Abschluß dieses Kapitels soll noch kurz ein Beispiel eines experimentellen Aufbaus - das Neutronenreflektometer am Forschungsreaktor DIDO des Forschungszentrums Jülich - vorgestellt werden, siehe Abb. 28. Dieses Instrument befindet sich in der Neutronenleiterhalle, vergleiche Abb. 5. Dort werden die Neutronen durch sogenannte Neutronenleiter an die Experimente geführt. Die Neutronenleiter bestehen aus auf der Innenseite mit Nickel beschichtetem Glas, haben einen rechteckigen Querschnitt und sind evakuiert. Neutronen, welche unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflektion auf eine Innenwandung des Neutronenleiters fallen, werden gemäß Abb. 13 totalreflektiert. Die Neutronen aus dem Reaktor besitzen eine breite Maxwell'sche Energieverteilung, die aus der Temperatur des Moderators resultiert. Für die Reflektometrie ist es günstig, mit langwelligen Neutronen zu arbeiten, da man dann eine bes-

sere Impulsraumauflösung erreicht. Daher wird als Moderator für die Neutronenleiterhalle eine sogenannte kalte Quelle eingesetzt, welche aus flüssigem Wasserstoff bei einer Temperatur von ca. 20 K besteht. Das Maxwellspektrum ist dann zu längeren Wellenlängen hin verschoben. HADAS wird mit Wellenlängen im Bereich von 4 bis 6.5 Å betrieben. Die Monochromatisierung erfolgt durch Bragg-Streuung an hochorientierten (sogenannten pyrolytischen) Graphitkristallen in einer Doppelmonochromatoranordnung. Die resultierende Wellenlängenunschärfe  $\Delta\lambda/\lambda$  nach der Monochromatisierung beträgt etwa 1,5 %. Der Fluß an der Probe beträgt ca.  $2 \cdot 10^{-6}$  Neutronen/s  $\cdot$  cm<sup>2</sup>. Um die nötige Auflösung zu erreichen, damit etwa die Interferenzmuster der Abb. 13 noch sichtbar werden, wird der Neutronenstrahl nach dem Monochromator durch zwei vertikal angeordnete Schlitzblenden kollimiert. Je nach Öffnung der beiden Schlitzblenden kann die Kollimation  $\Delta\theta$  im Bereich zwischen 0 und 20 mrad variiert werden. Die Abb. 13 demonstriert einen typischen Auflösungseffekt. Dort wurde die Simulation für eine unendlich gute Auflösung durchgeführt und mit den tatsächlichen Meßwerten verglichen. Durch die endliche Auflösung werden die scharfen Interferenzminima unterdrückt. Ein Monitor vor der Probe mißt die einfallende Intensität, um eine Korrektur der Meßdaten auf konstanten einfallenden Fluß zu ermöglichen. Ein zweidimensional ortsempfindlicher Detektor befindet sich am Ende eines evakuierten Streuarmes. Bei einer Reflektivitätsmessung wird nun die Probe mit Hilfe eines Goniometers um den Winkel  $\theta$  gedreht, während der Detektor um den Winkel  $2\theta$  nachfährt. Für die Polarisationsanalyse müssen noch ein Polarisator und ein Polarisationsanalysator eingebaut werden. Diese bestehen auch aus magnetischen Vielfachschichten, die so gewählt werden, daß über einem bestimmten Winkelbereich ein scharfes Interferenzmaxima für eine Polarisationsrichtung und eine verschwindende Reflektivität für die andere Polarisationsrichtung auftreten [14].

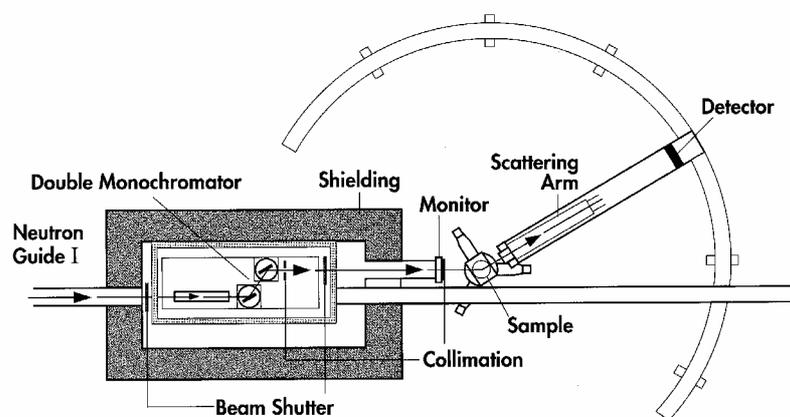


Abb. 28: Schemazeichnung des Neutronenreflektometers HADAS [7].

## 8. Magnetische Röntgenstreuung

Zum Abschluß dieses Kurses soll noch, sozusagen als Appetitanreger und Ausblick, eine relativ junge Streumethode eingeführt werden - die magnetische Röntgenbeugung. Während die magnetische Röntgenstreuung ja zum Studium der chemischen Struktur von Materie seit nahezu 90 Jahren äußerst erfolgreich eingesetzt wird, ist die Untersuchung magnetischer Strukturen ein sehr modernes Gebiet. Dies scheint auf den ersten Blick erstaunlich, denn die Röntgenstrahlung ist ja eine *elektromagnetische* Strahlung und muß daher auch mit den atomaren magnetischen Momenten wechselwirken. Tatsächlich ist jedoch diese magnetische Streuung eine relativistische Korrektur zur Ladungsstreuung. Es ist in der Intensität um etwa sechs Größenordnungen schwächer. Aus diesem Grund läßt sich die magnetische Streuung an den Laborröntgenröhren nur mit äußerster Mühe nachweisen und sicher nicht zum Studium magnetischer Materialien nutzen. Diese Anwendung kam daher erst zum Tragen mit dem Aufkommen der intensitätsstarken Synchrotronstrahlungsquellen. Einen Überblick über das Gebiet gibt [15].

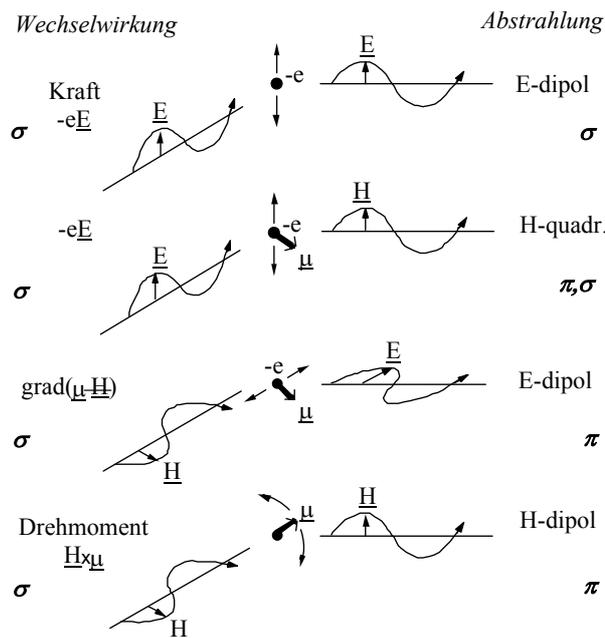


Abb. 29: Klassisches Bild der Röntgenstreuung am freien Elektron (nach [16]).

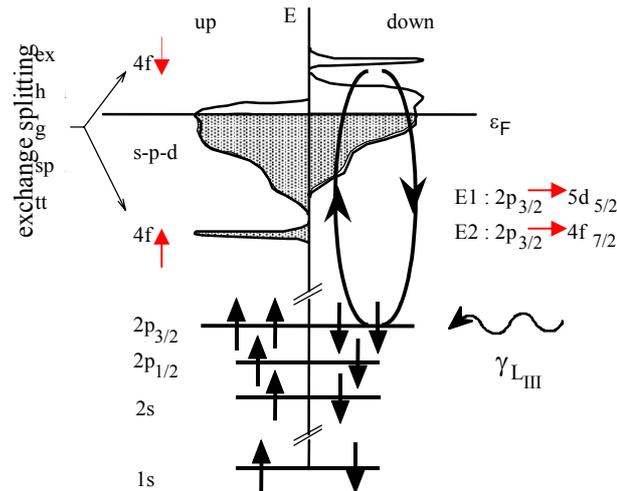
Abb. 29 zeigt in einem einfachen klassischen Bild für ein freies Elektron mit Spinmoment die Mechanismen, die zu der Streuung von Röntgenstrahlung führen. In dem obersten

Teilbild ist eine einlaufende elektromagnetische Welle gezeigt, welche am Ort des Elektrons eine zeitlich oszillierende elektrische Feldstärke zur Folge hat. Das Elektron wird zu harmonischen Schwingungen angeregt und strahlt als beschleunigte Ladung elektrische Dipolstrahlung ab. Dieser Mechanismus, die sogenannte Ladungsstreuung oder Thomson-Streuung, ist die Grundlage sämtlicher Röntgenstrukturbestimmungen. Im zweiten Teilbild ist ein Mechanismus erläutert, bei welchem das magnetische Moment des Elektronenspins direkt beteiligt ist. Der Mechanismus der Anregung ist wieder der gleiche: aufgrund der Coulombwechselwirkung führt das Elektron - und damit auch das Spinmoment - harmonische Schwingungen aus. Zusätzlich zu der beschleunigt bewegten elektrischen Ladung existiert jetzt auch ein beschleunigt bewegtes magnetisches Moment. Dies führt zu der Ausstrahlung von magnetischer Quadrupolstrahlung. Das dritte Teilbild zeigt einen Prozeß, bei dem durch die Wechselwirkung  $\nabla (\underline{\mu} \cdot \underline{H})$  das magnetische Moment direkt mit dem Magnetfeld der einfallenden Welle wechselwirkt. Das Elektron wird nun wieder zu harmonischen Schwingungen angeregt und strahlt als beschleunigte Ladung elektrische Dipolstrahlung ab. Im letzten Teilbild schließlich ist gezeigt, wie das Drehmoment  $\underline{H} \times \underline{\mu}$  zu einer Nutation des magnetischen Moments  $\underline{\mu}$  führt und die Abstrahlung von magnetischer Dipolstrahlung zur Folge hat.

Neben der Ladungsstreuung gibt es also drei Mechanismen, die zu sogenannter magnetischer Streuung führen. Diese Mechanismen haben verschiedene Winkel- und Polarisationsabhängigkeiten. Der Streuquerschnitt nimmt eine recht komplizierte Form an. Im Vergleich zum Streuquerschnitt thermischer Neutronen ist dies in gewisser Weise ein Vorteil, da durch geschicktes Experimentieren mehr Information auch über recht komplizierte Spinstrukturen gewonnen werden kann. Es sei noch darauf hingewiesen, daß, ähnlich wie im Fall der Neutronenstreuung, auch die magnetische Röntgenbeugung eine Änderung der Polarisation der gestreuten Strahlung zur Folge haben kann. Dies ist direkt am Teilbild 1 und 2 der Abb. 29 zu sehen. In beiden Fällen schwingt der  $\underline{E}$ -Vektor der einfallenden Welle senkrecht zu der durch  $\underline{k}_i$  und  $\underline{k}_f$  aufgespannten Streuebene. Man spricht dann von  $\sigma$ -Polarisation der einfallenden Strahlung ( $\sigma$  steht für senkrecht). Bei der Ladungsstreuung ist auch die ausfallende Strahlung wieder  $\sigma$ -polarisiert. Bei der magnetischen Streuung, wie sie in Abb. 29, Teilbild 2, gezeigt ist, ist für die gestreute Welle der Vektor der magnetischen Feldstärke senkrecht zur Beugungsebene gerichtet. Die elektrische Feldstärke liegt also in der Beugungsebene, man spricht dann von  $\pi$ -Polarisation ( $\pi$  für parallel). Während also bei der Ladungsstreuung die Polarisation der elektromagnetischen Welle nicht geändert wurde, tritt im Fall der hier gezeigten magnetischen Streu-

ung eine Änderung der Photonenpolarisation auf. Diese Eigenschaft erlaubt es, magnetische Streuung eindeutig von Ladungsstreuung zu unterscheiden.

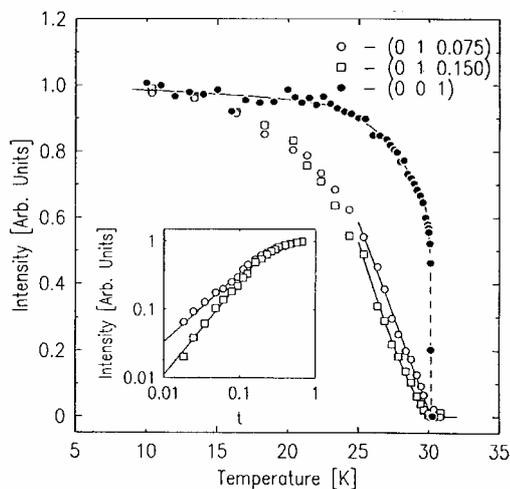
Die in Abb. 29 gezeigten Streuprozesse treten am freien Elektron auf, oder im Festkörper immer dann, wenn die Energie der Röntgenquanten sehr viel größer als die Bindungsenergie der Elektronen ist. Liegt jedoch die Photonenenergie in der Nähe von Absorptionskanten der magnetischen Elemente, so tritt ein zusätzlicher Prozeß auf, den man als resonante Austauschstreuung bezeichnet. Der Prozeß ist in Abb. 30 für ein magnetisches Selten-Erd-Ion (etwa  $\text{Gd}^{3+}$ ) veranschaulicht. Einfallende Röntgenstrahlung in der Nähe der  $L_{\text{III}}$ -Absorptionskante hat gerade genügend Energie, um Elektronen aus der inneren  $2p_{3/2}$ -Schale in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermienergie anzuregen. Dieser Prozeß führt zur photoelektrischen Absorption von Röntgenstrahlung. Beschreibt man den Wechselwirkungsprozeß zwischen dem Strahlungsfeld und dem Atom in zweiter Ordnung Störungstheorie, so findet man neben diesen reinen Absorptionsprozessen auch Prozesse, wo die Elektronen nur virtuell in Zwischenzustände oberhalb der Fermikante angeregt werden, dann wieder ein Photon der gleichen Energie emittieren und auf den Ausgangszustand zurückfallen. Diese Prozesse führen zu anomaler Ladungsstreuung und in magnetischen Substanzen zur sogenannten resonanten Austauschstreuung. Dabei kommt, wie in Abb. 30 veranschaulicht, die Sensitivität auf den Magnetismus durch eine Austauschspaltung der  $4f$  und der Leitungsbandelektronen zustande. So gibt es mehr freie Zustände für die Minoritätsladungsträger als für die Majoritätsladungsträger. Dadurch wird der Streuprozeß auf den Magnetismus sensitiv. Diese Art der Streuung wird als resonante Streuung bezeichnet, da sie zu einer Resonanzverstärkung des magnetischen Signals führen kann. Diese Resonanzverstärkung ist vernachlässigbar an den K-Kanten der Übergangsmetalle, beträgt etwa zwei Größenordnungen an den  $L_{\text{II}}$ - und  $L_{\text{III}}$ -Kanten der Lanthanide, aber sogar sieben Größenordnungen an den  $M_{\text{II}}$ - bis  $M_{\text{IV}}$ -Kanten der Aktinide.



**Abb. 30:** Das schematische Termschema (Zustandsdichten) eines magnetischen Selten-Erd-Ions (etwa  $Gd^{3+}$ ) und die Veranschaulichung des Prozesses der resonanten Austauschstreuung.

Während die nichtresonante magnetische Streuung ein sehr schwaches Phänomen ist, kann die resonante Austauschstreuung in günstigen Fällen fast vergleichbar mit der Ladungsstreuung werden. Nun ist der monochromatische Photonenfluß an den Instrumenten moderner Synchrotronstrahlungsquellen viele Größenordnungen höher als der Neutronenfluß eines Forschungsreaktors. Dies ist eine Folge davon, daß die Synchrotronstrahlung bereits auf natürliche Weise sehr stark kollimiert ist. Typische Divergenzen betragen 0.1 mrad, so daß von einer weiteren Kollimation, welche immer einen Intensitätsverlust zur Folge hat, abgesehen werden kann. Somit erreicht man einen Fluß an der Probe von etwa  $10^{11}$  Photonen/s  $\cdot$  mm<sup>2</sup>. Als Folge dieses hohen Flusses wird nun mit der resonanten Austauschstreuung die magnetische Röntgenbeugung sogar auf den Oberflächenmagnetismus sensitiv. Als Beispiel ist in Abb. 31 die magnetische Röntgenstreuung der Verbindung  $UO_2$  gezeigt [17]. Die Volumenbraggstreuung zeigt deutlich, daß die Untergittermagnetisierung bei der Néel-Temperatur einen Sprung macht, d. h. im Volumen tritt ein Phasenübergang erster Art auf. Unter streifendem Einfall dagegen wird die magnetische Röntgenbeugung oberflächensensitiv, da das evaneszente Wellenfeld unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflektion nur etwa 50 Å tief in die Probe eindringt. Wie Abb. 31 zeigt, ist das Verhalten der Untergittermagnetisierung in dieser oberflächennahen Schicht völlig verschieden vom Verhalten im Volumen: die Untergittermagnetisierung zeigt

keinen Sprung bei der Néel-Temperatur, sie wächst kontinuierlich an mit abnehmender Temperatur. Im Gegensatz zum Volumen ist also der magnetische Phasenübergang nahe der Oberfläche von zweiter Art.



**Abb. 31:** Die Temperaturabhängigkeit der resonanten Austauschstreuung von  $\text{UO}_2$ , einmal für die Streuung am Volumen und einmal für Streuung an einer dünnen Oberflächenschicht (streifender Einfall). Aus [17].

## **9. Zusammenfassung**

Ich hoffe, Ihnen mit diesem Kurs an ganz wenigen einfachen ausgewählten Beispielen die Möglichkeiten von Neutronen- und Röntgenstreuung für die Untersuchung magnetischer Schichtsysteme aufgezeigt zu haben. Die Stärke der beiden Sonden ist die atomare Auflösung. Mit Hilfe von Weitwinkelbeugung läßt sich die kristallographische Struktur der Schichtsysteme bestimmen. Unter streifendem Einfall wird die Beugung oberflächensensitiv, und es lassen sich Oberflächenstrukturen bestimmen, die aufgrund von Rekonstruktionen sehr verschieden von den Strukturen im Volumen sein können. Reflektometrie und diffuse Streuung unter streifendem Einfall erlauben eine detaillierte Charakterisierung auch der vergrabenen Grenzflächen auf einer Subnanometerskala. Diese Experimente liefern direkt die relevanten statistischen Größen für eine Beschreibung von Interdiffusion, Grenzflächenrauigkeiten oder Dichtefluktuation.

Neben dieser strukturellen Charakterisierung geben die Streumethoden auch direkten Zugang zu den mikroskopischen magnetischen Eigenschaften. Durch Polarisationsanalyse läßt sich die magnetische Streuung eindeutig von der rein strukturellen Streuung unterscheiden. Und dies sowohl für die Neutronen-, als auch für die Röntgenstreuung. Magnetische Strukturen antiferromagnetischer Schichten lassen sich durch Weitwinkelbeugung bestimmen. Neutronenreflektometrie mit Polarisationsanalyse erlaubt die Bestimmung des Absolutwerts der Magnetisierung dünnster ferromagnetischer Schichten bis herab in den Monolagenbereich. Sind zwei oder mehr ferromagnetische Schichten über eine diamagnetische Zwischenschicht gekoppelt, so kann mit Neutronenreflektometrie der Winkel zwischen den Magnetisierungsrichtungen bestimmt werden. Schließlich ist die magnetische Röntgenstreuung eine moderne Methode, deren Potential noch längst nicht voll ausgeschöpft ist. Erste Experimente zur Bestimmung magnetischer Oberflächenstrukturen lassen jedoch auf eine sehr vielversprechende Zukunft hoffen.

## **Literatur**

- [1] J. M. Cowley „Diffraction Physics“  
North-Holland, Amsterdam 1990
- [2] S. W. Lovesey „Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter“ Band 1 & 2  
Clarendon Press, Oxford 1987
- [3] C. F. Majkrzak, J. F. Ankner, N. F. Berk & D. Gibbs  
„Neutron and X-ray Diffraction Studies of Magnetic Multilayers“  
in: L. H. Bennett & R. E. Watson (Eds) „Magnetic Multilayers“  
World Scientific, Singapore 1994
- [4] A. Messiah „Quantenmechanik“ Band 2  
Walter de Gruyter, Berlin 1979
- [5] H. Conrad  
Physik in unserer Zeit 29 [2] (1998), 69
- [6] K. Wille „Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen“  
B. G. Teubner, Stuttgart 1992
- [7] D. Schwahn & U. Buchenau (Eds) „Neutronenstreuexperimente am FRJ-2 in Jülich“  
Forschungszentrum Jülich 1996
- [8] X. L. Zhou & S. H. Chen

Physics Reports 257 (1995), 223

- [9] H. Stumpf & W. Schuler „Elektrodynamik“  
Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1981
- [10] L. Névot & P. Croce  
Rev. de Phys. appl. 15 (1980), 761
- [11] S. K. Shina, E. B. Sirota, S. Garoffe & H. B. Stanley  
Phys. Rev. B 38 (1988), 2297
- [12] V. Holy, J. Kubena, I. Ohlídal, K. Lischka & W. Plotz  
Phys. Rev. B 47 (1993), 15896
- [13] V. Holy & T. Baumbach  
Phys. Rev. B 49 (1994), 10668
- [14] W. G. Williams „Polarized Neutrons“  
Clarendon Press, Oxford 1988
- [15] S. W. Lovesey & S. P. Collins „X-Ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials“  
Clarendon Press, Oxford 1996
- [16] F. de Bergevin & M. Brunel  
Acta Cryst. A 37 (1981), 314
- [17] G. M. Watson et al  
Phys. Rev. Lett. 77 (1996), 751