

1 Theorie

1.1 Kristallgitter

Um das Material (MgCoNiCuZn)O, sowie die Messtechnik XRD verstehen zu können, ist ein grundlegendes Verständnis über die Struktur von kristallinen Festkörpern unerlässlich. Die nachfolgenden Seiten dienen also als Zusammenfassung für die relevanten Konzepte der Festkörperphysik.

1.1.1 Bravaisgitter, Elementarzelle und Basis

Als Idealisierung vieler Festkörper wird als Modell des idealen Kristalls herangezogen. Ein idealer Kristall ist eine dreidimensionale, unendlich ausgedehnte Anordnung, die sich aus identischen, periodisch wiederkehrenden Baueinheiten zusammensetzt. Diese Baueinheiten werden als Basis bezeichnet. Sie können einzelne Atome, aber auch komplexe Atomstrukturen repräsentieren. reduziert man jede Baueinheit auf einen einzigen Punkt, so entsteht ein einfach zu beschreibendes Punktgitter.¹ Dieses unterliegt verschiedenen Symmetrien, sodass das Gitter in unterschiedliche Kristallsysteme eingeteilt werden kann. Eine einfache Einteilung kann mithilfe von Drehachsen erfolgen. Hierbei betrachtet man diejenigen Rotationsoperatoren $R_{\hat{e}}(2\pi/n)$ für eine beliebige Achse \hat{e} um einen Winkel $2\pi/n$, die das Punktgitter auf sich selbst abbilden. Der Parameter n wird als Zähligkeit bezeichnet und teilt die Punktgitter in sieben verschiedene Kristallklassen ein:²

Kristallsystem	Gitterkonstanten	Winkel	Zähligkeit
triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1
monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	2
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2 (zwei)
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	6
trigonal (rhomboedrisch)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3
kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 (vier)

Tabelle 1: Klassifikation der verschiedenen Kristallsysteme.

Aus: Hunklinger, *Festkörperphysik*, S. 65

Eine weitere wichtige Symmetrie ist die Translationssymmetrie. Betrachtet man diejenigen Translationsoperatoren $T(\mathbf{O})$, die das Gitter auf sich selbst abbilden, dann erkennt man aufgrund der Periodizität des Gitters den Zusammenhang $\mathbf{O} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, wobei $\mathbf{a}_i \in \mathbb{R}^3, n_i \in \mathbb{Z}$.³ Die Vektoren \mathbf{a}_i definieren ein schiefwinkliges Koordinatensystem und werden als primitive Gittervektoren bezeichnet. Sie spannen ein dreidimensionales Bravaisgitter auf. Die Abstände zwischen zwei benachbarten Gitterpunkten, also die Größen $|\mathbf{a}_i|$, werden Gitterkonstanten genannt.⁴ Mithilfe der Definition einer Basis und eines Bravaisgitters lässt sich jeder ideale Kristall beschreiben. Eine Kristallstruktur wird also durch identische Kopien der Basis an jedem Punkt des Bravaisgitters aufgebaut.⁵ Man

¹Hunklinger, *Festkörperphysik*, S. 49.

²Hunklinger, *Festkörperphysik*, S. 53.

³Hunklinger, *Festkörperphysik*, S. 50.

⁴Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 82.

⁵Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 94–95.

kann Teilmengen des Ortsraumes geschickt wählen, die durch Aneinanderreihung den gesamten Raum lückenlos und überlappungsfrei überdecken. Solche Mengen nennt man Elementarzellen. Wählt man die Elementarzelle so, dass sie nur einen Gitterpunkt enthält, tritt der Spezialfall einer primitiven Elementarzelle ein. Mit einer primitiven Elementarzelle lässt sich der Raum lückenlos und überlappungsfrei überdecken, indem man die Zelle entlang der primitiven Gittervektoren verschiebt. Eine einfache Konstruktion liefert ein Parallelepiped, welches von den drei Basisvektoren aufgespannt wird. Das Volumen $V_{EZ} = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|$ dieses Parallelepipeds, gibt das effektive Volumen pro Gitterpunkt an.⁶

Da man die Symmetriebeziehungen voll ausschöpfen möchte, benutzt man meist keine primitiven Elementarzellen, sondern wählt geschickt nicht-primitive Elementarzellen, die möglichst viele Punktsymmetrieelemente beinhalten. Das führt zu einer Einteilung in 14 Bravaisgitter.⁷

1.1.2 Relevante Gittertypen

1.1.3 Reziprokes Gitter

Das reziproke Gitter spielt für die weitere Betrachtung von periodischen Strukturen eine fundamentale Rolle. Ziel ist es, eine Funktion zu konstruieren, die gitterperiodisch im Bravaisgitter ist. Für diese Funktion soll also gelten $f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x} + \mathbf{O})$ falls $\mathbf{O} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \mathbf{a}_i$. Mithilfe einer Reihenentwicklung erhalten wir die folgende, allgemeine Form:

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{R}} a_{\mathbf{R}} \cdot \exp(i\mathbf{R} \cdot \mathbf{x})$$

$$f(\mathbf{x} + \mathbf{O}) = \sum_{\mathbf{R}} a_{\mathbf{R}} \cdot \exp(i\mathbf{R} \cdot \mathbf{x}) \cdot \underbrace{\exp(i\mathbf{R} \cdot \mathbf{O})}_{\stackrel{!}{=1}} \stackrel{!}{=} f(\mathbf{x})$$

Erkennbar ist die notwendige Bedingung $\exp(i\mathbf{R} \cdot \mathbf{O}) = 1$. Dies ist äquivalent zur Aussage $\mathbf{R} \cdot \mathbf{O} = 2\pi n$ mit $n \in \mathbb{N}_0$. Damit lässt sich das reziproke Gitter durch die Menge $\{\mathbf{R} \mid \exp(i\mathbf{R} \cdot \mathbf{O}) = 1 \quad \forall \mathbf{O} \in \text{span}(\mathbf{a}_i)\}$ definieren.⁸ Analog zum Ortsraum lassen sich auch hier primitiven Vektoren mit folgender Vorschrift bilden:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V_{EZ}} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V_{EZ}} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V_{EZ}}$$

Jeder Punkt im reziproken Gitter kann durch $\sum_{i=1}^3 \beta_i \mathbf{b}_i$ mit $\beta_i \in \mathbb{Z}$ beschrieben werden. Es gelten die Relation $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$. Hierbei ist δ_{ij} das Kronecker-Delta.⁹

1.1.4 Indizierung von Gitterebenen und Gitterrichtungen

Die erste wichtige Anwendung des reziproken Gitters ist die Charakterisierung von Gitterebenen. Eine Gitterebene ist eine beliebige, im Bravaisgitter liegende Ebene, die mindestens drei nicht kollineare Gitterpunkte enthält. Aufgrund der Kristallsymmetrie liegen

⁶Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 90–91.

⁷Hunklinger, *Festkörperphysik*, S. 51.

⁸Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 108.

⁹Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 109.

damit unendlich viele weitere Gitterpunkte innerhalb der Ebene. Mithilfe der Translationssymmetrie findet man parallele Gitterebenen im Abstand d . Diese fasst man als Gitterebenscharen zusammen.

Nun kann man diese Gitterebenscharen mithilfe des reziproken Gitters charakterisieren, denn für jede Gitterebenschare im Abstand d existieren Vektoren des reziproken Gitters, welche senkrecht auf den Ebenen stehen. Für die eindeutige Beschreibung wählt man den kleinsten dieser Vektoren, stets welche die Länge $2\pi/d$ besitzt. Auch die Umkehrung gilt: Für jeden Vektor \mathbf{R} aus dem reziproken Gitter, existiert eine Schar von senkrechten Gitterebenen. Der Abstand d dieser Ebenen ist an den Betrag den kleinsten parallelen Vektor \mathbf{r} durch $|\mathbf{r}| = 2\pi/d$ gekoppelt. Es existiert also eine einfache Möglichkeit, Gitterebenen mithilfe von reziproken Gittervektoren eindeutig zu identifizieren.¹⁰

Nun können wir die sogenannten Millerschen Indizes verwenden, um Gitterebenscharen eindeutig zu bestimmen. Sei dazu \mathbf{r} der kürzeste reziproke Gittervektor, welcher senkrecht auf der zu charakterisierenden Ebene steht. Dieser lässt sich darstellen durch $\mathbf{r} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$. Das Tupel $(h\ k\ l)$ sind die Millerschen Indizes, welche definitionsgemäß aus ganzen Zahlen bestehen müssen.

Für die Millerschen Indizes existiert eine geometrische Interpretation, die es erlaubt, die Indizes im Ortsraum zu visualisieren. Für jede Gitterebene findet man ein entsprechendes A , sodass die Ebenengleichung $\mathbf{r} \cdot \mathbf{x} = A$ erfüllt ist. Nun definieren wir die Durchstoßpunkte zwischen den durch die primitiven Vektoren \mathbf{a}_i aufgespannten Koordinatenachsen und der Ebene durch die Zahlen $x_1\mathbf{a}_1, x_2\mathbf{a}_2, x_3\mathbf{a}_3$. Da die Durchstoßpunkte in der Ebene liegen, ist die Ebenengleichung $\mathbf{K} \cdot (x_i\mathbf{a}_i) = A$ erfüllt und man findet mit $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi h$, $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k$, $\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi l$ folgenden Zusammenhang:

$$x_1 = \frac{A}{2\pi h}, \quad x_2 = \frac{A}{2\pi k}, \quad x_3 = \frac{A}{2\pi l}$$

Kennt man die Achsendurchstoßpunkte, kann man die Millerschen Indizes finden, indem man den Parameter A kleinstmöglich wählt, sodass h , k und l ganzzahlig sind.¹¹

Nicht nur Gitterebenen, sondern auch Gitterrichtungen lassen sich in ähnlicher Weise indizieren. Das Tupel $[h\ k\ l]$ beschreibt diejenige Richtung, die durch den Vektor $\mathbf{R} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$ dargestellt werden. Zu beachten ist, dass Richtungsvektoren in unserem Kontext im Ortsraum leben, währenddessen Ebenennormalenvektoren durch Vektoren im reziproken Raum dargestellt werden. Um dies zu verdeutlichen werden eckige anstelle der runden Klammern verwendet. Es existiert weiterhin eine besondere Notation zur Kennzeichnung äquivalenter Gitterebenscharen und Raumrichtungen. In diesem Kontext bedeutet das, dass die Möglichkeit besteht, äquivalente Gitterebenscharen und Raumrichtung durch Symmetrioperationen ineinander zu überführen. Äquivalente Ebenen notiert man mit $\{h\ k\ l\}$, für Richtungen gilt entsprechend $\langle h\ k\ l \rangle$.

1.1.5 Röntgenbeugung und die Laue Bedingung

Ziel ist es, mithilfe von elektromagnetischer Strahlung und den bisherigen Überlegungen, Aussagen über die Kristallstruktur eines Festkörpers zu gewinnen. Genauer gesagt sucht man einen Formalismus, um die elastische Streuung am Kristallgitter zu beschreiben. Für eine geeignete Wellenlänge der Photonen betrachtet man die typische zwischenatomare Entfernung von circa 1 \AA . Aus der Optik ist bekannt, dass mindestens eine Wellenlänge in

¹⁰ Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 113.

¹¹ Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 115.

der gleichen Größenordnung genutzt werden muss, um beide Punkte hinreichend genau aufzulösen. Entsprechend muss die Photonenenergie in der Ordnung von $\hbar\omega = hc/\lambda \simeq 12.3 \text{ eV}$ liegen. Solche Energien sind charakteristisch für Röntgenstrahlung.¹²

Laue und Bragg entwickelten zwei Formalismen, um die Physik hinter der Gitterstreuung zu verstehen. Im Folgenden wird der Laue-Formalismus erklärt und die Äquivalenz zur Bragg-Bedingung gezeigt.

Beugungsbedingung nach Laue Zuerst betrachtet man die Bestrahlung zweier Gitterpunkte mit Photonen unter Annahme elastischer Streuung. Dabei ist die einfallende Strahlung durch den Wellenzahlvektor \mathbf{k} charakterisiert. Es gilt die Dispersionsrelation:

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Die gestreute Strahlung wird durch den Wellenvektor \mathbf{k}' beschrieben. Da nur elastische Streuung betrachtet wird, gilt $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$. Somit sind die Frequenzen (ω und ω') beider Wellen gleich. Für den Wegunterschied findet man anhand der Skizze den Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \Delta s &= \Delta s_1 + \Delta s_2 = \underbrace{\mathbf{T} \cdot \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} - \mathbf{T} \cdot \frac{\mathbf{k}'}{|\mathbf{k}'|}}_{\text{Projektion von T auf } \mathbf{k}/\mathbf{k}'} \\ \Delta s &= \frac{\lambda}{2\pi} \mathbf{T} \cdot \Delta \mathbf{k} \end{aligned}$$

Hierbei ist $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Für konstruktive Interferenz ergibt sich die bekannte Bedingung $\Delta s = n\lambda$, sodass man durch gleichsetzen die Beziehung $\mathbf{T} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi n$ erhält.

Beschreibung durch Kugelwellen Betrachtet man nun die Überlagerung zweier Streuzentren, die durch den Vektor \mathbf{T} voneinander verschoben sind, so findet man folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \Phi &= C \frac{\Phi_0}{r'} \exp(i(|\mathbf{k}'|r' - \omega t)) + C \frac{\Phi_0}{r'} \exp(i(|\mathbf{k}'|r' - \omega t - \underbrace{\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{T}}_{\substack{\text{Phasendifferenz} \\ \Delta \varphi = (2\pi/\lambda) \cdot \Delta s}})) \\ &= C \frac{\Phi_0}{r'} \exp(i(|\mathbf{k}'|r' - \omega t)) \cdot \underbrace{(1 + \exp(-i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}))}_{:=A} \end{aligned}$$

A definiert die sogenannte Streuamplitude. Nun möchte man nicht über zwei Streuzentren, sondern über alle Gittervektoren im Kristall summieren. Diese sind gegeben durch $\mathbf{o}_{mnp} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + p\mathbf{a}_3$. Dabei ändert sich nur der zweite Produktterm, sodass für diesen gilt:

$$A = \sum_{mnp} \exp(-i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mnp})$$

Die tatsächliche Streuung erfolgt an der Elektronenverteilung. Das führt zu zusätzlichen Effekten wie den Atomformfaktor und den Strukturfaktor, welche für weitere Betrachtungen jedoch vernachlässigt werden können.

$$A \propto \int n(\mathbf{r}) \exp(-i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\lambda^3$$

¹²Ashcroft und Mermin, *Solid state physics*, S. 115.

Schlussfolgerung Damit die Streuamplitude maximal wird, muss die Interferenzbedingung $\mathbf{r}_{mnp} \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi ni$ für alle m, n, p gelten. Zerlegt man \mathbf{r}_{mnp} in seine Komponenten, erhält man folgende Gleichungen:

$$\mathbf{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi h$$

$$\mathbf{a}_2 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi k$$

$$\mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi l$$

Dies sind die Laue Gleichungen für Beugungsmaxima. Sie sind erfüllt, falls $\Delta \mathbf{k}$ ein reziproker Gittervektor ist. Für die Strukturamplitude ergibt sich anschließend:

$$A \propto \sum_{mnp} \underbrace{\exp(-i \cdot 2\pi \cdot \underbrace{(mh + nk + pl)}_{\in \mathbb{Z}})}_{=1}$$

Bragg-Bedingung Nun können wir mithilfe der Laue-Bedingung die Bragg-Bedingung herleiten. Betrachtet man die einen Vektor $\Delta \mathbf{k}$, so ist sein Betrag gegeben durch:

$$\begin{aligned} |\Delta \mathbf{k}|^2 &= \langle \Delta \mathbf{k}, \Delta \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{k} - \mathbf{k}' \rangle = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(\alpha) \\ &= 2k^2(1 - \cos(\alpha)) = 4k^2 \sin^2\left(\frac{\alpha}{2}\right) \end{aligned}$$

Hierbei ist $\nu = \alpha/2$ der Vragg Da $\Delta \mathbf{k}$ ein Vektor aus dem reziproken Raum ist und senkrecht auf der Gitterebene steht, an welcher er gestreut wird, existiert ein kürzester Vektor \mathbf{g} , sodass $n \cdot \mathbf{g} = \Delta \mathbf{k}$. Nach obiger Aussage wissen wir, dass \mathbf{g} den Abstand der Netzebenen definiert mit $d = 2\pi \cdot |\mathbf{g}|^{-1}$. Daraus folgt $|\Delta \mathbf{k}| = n|\mathbf{g}| = 2\pi n/d$. Kombiniert man beide Gleichungen miteinander, ergibt sich die Bragg-Bedingung:

$$\begin{aligned} 2k \sin(\nu) &= \frac{2\pi n}{d} \\ 2d \sin(\nu) &= n\lambda \end{aligned}$$

2 Probenherstellung und Messmethoden

2.1 Pulsed Laser Deposition

Die erste Aufgabe des Versuchs besteht darin, (MgCoNiCuZn)O-Dünnschichten herzustellen, die eine Dicke von wenigen hundert Nanometern aufweisen. Um das zu erreichen, verwendet man Pulsed Laser Deposition (PLD). Dafür wird ein Laserstrahl auf einen Festkörper, dem Target, ausgerichtet, welches beginnt zu verdampfen und sich auf ein Substrat absetzt. Im Folgenden soll dieser Mechanismus genauer beschrieben werden.

2.1.1 Aufbau

Ein PLD-System besteht aus einem Laser, einer Vakuumkammer und den darin befindlichen Komponenten.

Laser Der Laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) bildet das Herzstück des gesamten PLD Prozesses. In diesem wechselwirken Gasatome mit einem elektrischen Feld, sodass sie in einen angeregten Zustand übergehen. Anschließend wird das Prinzip der stimulierten Emission genutzt. Das angeregte Elektron verweilt vergleichsweise lange im angeregten Zustand und relaxiert durch ein weiteres Photon von außerhalb zurück in den Grundzustand. Bemerkenswerterweise haben beide Photonen dadurch identische Eigenschaften wie Phase, Amplitude und Frequenz. Somit wird ein Lichtstrahl erzeugt, der sich durch Kohärenz und Monochromatizität auszeichnet. Durch einen Satz von Spiegeln im Inneren des Lasers kann der Strahl durch die Stimulierung weiterer Gasatome verstärkt werden. Abschließend wird der Strahl durch ein halbdurchlässiges Fenster emittiert.¹³

Vakuumkammer Der Laserstrahl wird anschließend durch ein Fenster in die Vakuumkammer, dem nächsten Bestandteil des PLD Prozesses, geleitet. In dieser kann mithilfe von Vor- und Turbomolekularpumpen ein Vakuum in der Größenordnung von 10^{-4} mbar erzeugt werden. Zusätzlich können auch Hintergrundgase wie Sauerstoff, Stickstoff oder Argon in die Kammer eingelassen werden. Das Vakuumlevel beeinflusst einerseits die Zusammensetzung der Plasmawolke, andererseits auch die Zeit, die benötigt wird, um eine einzelne Schicht von Adsorbaten auf dem Substrat abzuscheiden. Eine Reduktion des Drucks führt damit zu einer stabileren Umgebung für die Dünnschichtabscheidung.¹⁴

Targethalter, Substrathalter, Heizer In der Vakuumkammer ist ein scheibenförmiges Target an einer Halterung montiert, welches aus dem Material besteht, aus dem der Dünnschicht hergestellt werden soll. Da das Target durch den Laserstrahl nur an einer kleinen Stelle erhitzt wird, ist es notwendig, dass sich das Target relativ zum Laserstrahl bewegt, um eine gleichmäßige Abtragung zu gewährleisten. Dafür reicht eine einfache Rotation aus.

Hinzu kommt ein Substrathalter, auf dem das Substrat montiert wird. Dieses kann durch einen Widerstandsheizer auf eine Temperatur von bis zu 1000 °C beziehungsweise mithilfe

¹³Shepelin u. a., "A practical guide to pulsed laser deposition", S. 2296–2297.

¹⁴Shepelin u. a., "A practical guide to pulsed laser deposition", S. 2297–2298.

eines Laserheizers auf circa 1500 °C erhitzt werden. Das Substrat selbst hat üblicherweise die Maße von circa 10 mm².¹⁵

2.1.2 Abscheidungsprozess

Mithilfe der oben genannten Komponenten kann der Abscheidungsprozess durchgeführt werden. Die Laserphotonen treffen auf das Target und regen dort Elektronen an. Diese erfahren einen Intradband-Übergang, wodurch sie in einen angeregten Zustand übergehen. Durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung relaxiert das Elektron und gibt dabei Energie in Form von Phononen ab. Dies führt zur Erhitzung des Targets, welche nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Inneren stattfindet. Durch die hohe Temperatur beginnt das Target zu Verdampfen.

Auch die verdampften Konstituenten des Targets wechselwirken mit den Laserphotonen. Durch Photoionisation werden Elektronen herausgelöst, sodass eine Plasmawolke entsteht. Diese breitet sich in der Vakuumkammer in Richtung Substrat aus und beginnt sich auf dem diesem abzusetzen. Durch Adsorptionsprozesse beginnt die Bildung eines Dünnsfilms.¹⁶

2.2 XRD

Nachdem die Dünnsfilme hergestellt wurden, ist der nächste Schritt, ihre Struktur zu charakterisieren. Zwischen Dünnsfilmen und ihren korrespondierenden Massivkörpern existieren signifikante Unterschiede. Diese resultieren vorrangig aus dem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, sowie den jeweiligen Wachstumsbedingungen, wie Temperatur, Druck und Substrat. Sie zeigen sich beispielsweise in der Qualität der Kristallinität, sowie in Kompositionsgradienten. Da Proben mit unterschiedlichen Wachstumsbedingungen hergestellt wurden und deren Eigenschaften dadurch maßgeblich beeinflusst werden, ist es notwendig, die Kristallinität der Dünnsfilme zu charakterisieren. Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. *X-Ray diffraction*) ist eine weit verbreitete Methode, um die Kristallstruktur von Dünnsfilmen zu bestimmen. Dabei wird ein Röntgendiffraktometer verwendet.

2.2.1 Röntgendiffraktometer

Das Röntgendiffraktometer besteht aus fünf Hauptkomponenten: Röntgenquelle und Detektor, Ein- und Ausfallsoptik, sowie dem Goniometer. Zusätzlich ist das Diffraktometer durch eine Strahlungsschutzverkleidung abgeschirmt und mit einer Steuerungssoftware verbunden. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten näher erläutert.

Röntgenquelle Die Röntgenstrahlen werden in einer Röntgenröhre erzeugt. In dieser werden Elektronen aus einer Wolfram-Glühkathode emittiert und durch das elektrische Feld auf eine Anode beschleunigt. Die Anode besteht meist aus hochreinem Kupfer. Stromstärke und Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre müssen so gewählt werden, dass die Energie beim Auftreffen der Elektronen auf die Anode ausreicht, um die gebundenen Elektronen der Atome auf das nächsthöhere Energieniveau anzuregen. Aufgrund der daraus resultierende Wärme muss die Anode ständig wassergekühlt werden. Im haus-eigenen Röntgendiffraktometer wird eine Beschleunigungsspannung von 40 kV und eine Stromstärke von 40 mA verwendet.

¹⁵Shepelin u. a., "A practical guide to pulsed laser deposition", S. 2299.

¹⁶Shepelin u. a., "A practical guide to pulsed laser deposition", S. 2299–2301.

Nach der Kollision zwischen Kupferatom und Elektron relaxiert das Elektron unter Bildung eines Röntgenphotons. Man erhält ein Spektrum, welches durch die charakteristische Strahlung der Anode sowie durch Bremsstrahlung geprägt ist. Die charakteristische Strahlung wird vorrangig durch die K-Linien, insbesondere K_{α_1} , K_{α_2} und K_{β} , dominiert. Da K_{α_1} und K_{α_2} energetisch sehr nahe beieinander liegen, können sie nicht immer einzeln aufgelöst werden. Die K_{β} Strahlung ist größtenteils unerwünscht und kann durch geeignete Filter unterdrückt werden.

Die Wolfram-Glühkathode emittiert unerwünschterweise nicht nur Elektronen, sondern auch Wolfram-Atome in kleinen Mengen. Über längere Zeiträume führt dies zu einer nicht mehr zu vernachlässigenden Kontamination der Anode. Dadurch können bei Elektronenstößen auch Wolfram-Atome angeregt werden, was zu einer zusätzlichen Wellenlänge im Spektrum führt. In den späteren Messergebnissen sind diese Beiträge erkennbar. Abschließend gelangen die Röntgenstrahlen durch ein Berylliumfenster in die Einfallsoptik.

Goniometer Das Goniometer ist die mechanische Komponente des Röntgendiffraktometers. Es besteht aus mehreren Drehachsen, die es ermöglichen, die Probe in unterschiedlichsten Winkeln auszurichten. Nach der Braggschen Beugungstheorie ergeben sich konstruktive Interferenzen an denjenigen Winkeln, die der Bragg-Bedingung genügen. Existieren Möglichkeit, die Winkel für Quelle und Detektor zu variieren, kann diese Interferenz beobachtet werden. Im Allgemeinen ist die Röntgenquelle jedoch fest, eine äquivalente Drehung von Probe und Detektor ist deshalb gängig. In der einfachsten Betrachtungsweise muss das Goniometer also den Winkel zwischen Probe und Quelle (ω) und dem Winkel zwischen Probe und Detektor (2θ) einstellen können. Diese Freiheit reicht zwar für Pulverproben, jedoch nicht für Dünnschichten. Zwar kann man mit beiden Freiheitsgraden Messungen durchführen, welche die out-of-plane Orientierung charakterisieren, jedoch ist es nicht möglich, die in-plane Orientierung zu bestimmen. Dafür werden weitere Achsen, wie φ und χ , benötigt. Eine Konstruktion mit den vier Achsen wird Euler-Wiege genannt.

Ein- und Ausfallsoptik Es existieren zwei primäre Möglichkeiten, um den Strahlengang zwischen Quelle, Probe und Detektor zu modifizieren: Bragg-Brentano-Geometrie und parallele Geometrie. In der Bragg-Brentano-Geometrie wird ein hochintensiver, divergierender Röntgenstrahl auf die Probe gerichtet, welcher unter Ausnutzung bestimmter Geometrien zurück auf den Detektor fokussiert werden kann. Aufgrund der Divergenz des Strahls ist diese Methode fehleranfällig und gerade für φ und ω scans ist eine Parallelstrahl-optik, wie in Abb. 1 gezeigt, von Vorteil. Die aus der Quelle austretenden divergierenden Strahlen werden durch einen Göbel-Spiegel parallelisiert und durchlaufen anschließend einen Eingangs- und Axialspalt, die den Winkelbereich festlegen. Dazwischen liegt ein Soller Spalt, der die Divergenz in axialer Richtung begrenzt, da diese nicht durch den Göbel-Spiegel eliminiert werden kann. Anschließend reflektiert der Strahl an der Probe und gelangt über weitere Spalte zum Detektor.

Detektor Der Röntgendetektor dient dazu, die Intensität der reflektierten Röntgenstrahlen zu messen und in elektrische Signale umzuwandeln. Im hauseigenen Röntgendiffraktometer wird ein Halbleiterdetektor verwendet. Die Grundidee eines Halbleiterdetektors ist, das Material durch Photonen zu ionisieren und dabei freie Ladungsträger zu erzeugen. Diese werden über ein elektrisches Feld extrahiert und elektronisch gezählt.

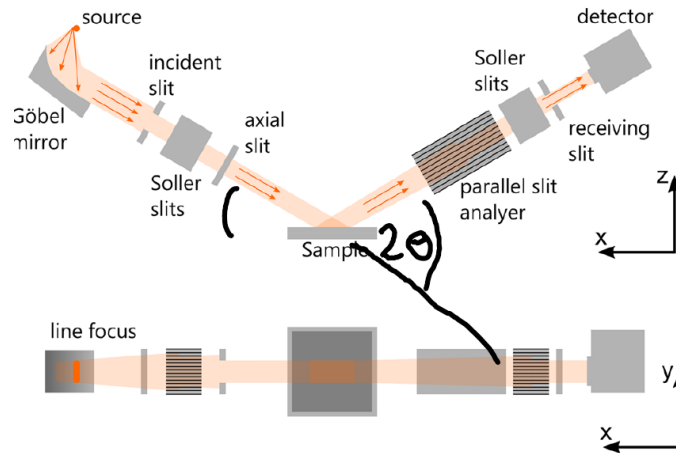


Abbildung 1: Aufbau der Parallelstrahl-optik

Nach: Harrington und Santiso, "Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films", S. 146

Durch die matrixartige Anordnung einzelner Halbleiterzellen kann die Intensität in Abhängigkeit der Position bestimmt werden. Somit können unterschiedliche Detektormodi realisiert werden, wie 0D Punktdetektion, 1D Linien- oder 2D Flächendetektion. Wichtig ist, dass die maximale Zählrate des Detektors nicht überschritten wird. Das führt zu nicht linearen Antworten und kann den Sensor beschädigen. Um das zu vermeiden, können Filter und Attenuatoren verwendet werden.

2.2.2 Scanmethoden

Durch den hohen Freiheitsgrad des Goniometers können unterschiedliche Scanmethoden realisiert werden. Diejenigen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind im Folgenden beschrieben.

$2\theta/\omega$ scan Ein $2\theta/\omega$ scan ist eine einfache Methode, um die Kristallstruktur von Dünnschichten zu bestimmen und bildet die Grundlage für weitere Messungen. Die Probe wird auf den Probenhalter montiert und in das Goniometer eingesetzt. Der Winkel zwischen Probenoberfläche und Quelle wird als ω und der Winkel zwischen Probenoberfläche und Detektor als 2θ bezeichnet. Als Anfangsbedingung legt man Messdauer und ein Intervall für ω fest und startet die Messung. Nun fahren Goniometer und Detektor über den angegebenen Winkelbereich mit der Bedingung $\omega = \theta$. Als Ausgabe bekommt man ein Intensitätsprofil in Abhängigkeit von 2θ , in denen im Idealfall charakteristische Peaks erkennbar sind. Diese Peaks entstammen der Bragg-Reflexion von Kristallebenen, die parallel zur Probenoberfläche liegen. Kennt man die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, so kann man mithilfe der Peaks den Gitterabstand bestimmen. Somit ist es möglich, Rückschlüsse auf die vorhandenen Kristallstrukturen im Dünnschicht zu ziehen.

ω scan

φ scan

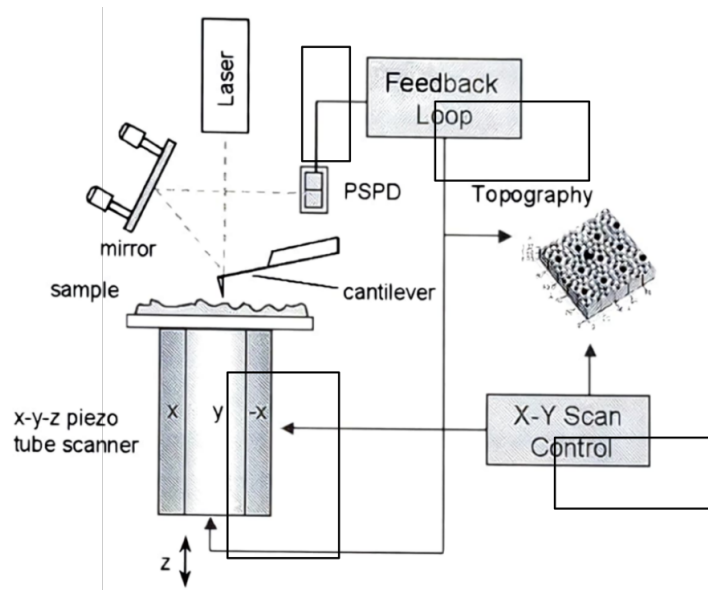


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.
 Nach: XE-150. *High Accuracy Large Sample SPM*, S. 12

2.3 Rasterkraftmikroskopie

Nachdem die Kristallinität mithilfe von XRD untersucht wurde, kann durch Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *Atomic Force Microscopy*) die Oberflächenstruktur der Dünnschichten charakterisiert werden. Das Rasterkraftmikroskop ist ein hochpräzises Messinstrument zum Erfassen von Oberflächenstrukturen. Anders als bei Licht- oder Elektronenmikroskopie wird hierbei eine mechanische Funktionsweise umgesetzt. Dabei fährt eine Messapparatur, der Cantilever, rasterweise über eine Oberfläche und tastet diese ab. Die auf den Cantilever wirkenden atomaren oder magnetischen Kräfte werden gemessen, woraus eine Topographiekarte der Oberfläche erstellt wird.

2.3.1 Schematischer Aufbau und Funktionsweise

Die grundlegende Funktionsweise ist in Abb. 2 dargestellt. Markierung 1 zeigt den Cantilever, der mit einer Messspitze mit Dimensionen im Nanometerbereich ausgestattet ist. Fährt diese über die Probe, so wirken Kräfte auf die Spitze, welche den Cantilever auslenken. Diese Auslenkung wird mittels eines Ablenkungserkennungssystems, Markierung 2, ausgewertet. Die gemessene Auslenkung wird an das Feedback System übergeben, was Markierung 3 zeigt. Basierend auf dem gewählten Betriebsmodus wird versucht, die gemessene Kraft oder Amplitude konstant zu halten. Mithilfe dieser Regulation wird ein Korrektursignal ausgegeben, welches die Position des Cantilevers anpasst. Dies geschieht mithilfe von Piezoelementen, wodurch der Cantilever in x , y oder z -Richtung bewegt werden kann, siehe Markierung 4. Die z -Position des Cantilevers wird aufgezeichnet und als Topographiesignal am Computer ausgewertet, siehe Markierung 5. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten näher erläutert.¹⁷

¹⁷Voigtlander, *Atomic Force Microscopy*, S. 8–10.

2.3.2 Interaktion zwischen Probe und Spitze

Zuerst wird die Wechselwirkung zwischen Cantileverspitze und Probe betrachtet. Die auf die Spitze wirkende Gesamtkraft setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen. Der wichtigste und weitreichendste Beitrag entspringt der Van-der-Waals Wechselwirkung. Diese ist eine attraktive Kraft, welche durch spontane Formationen fluktuierender Dipole entsteht. Für einzelne Edelgasatome lässt sich das Potential der Wechselwirkungen durch $U_{\text{vdW}} \propto -r^{-6}$ annähern. Obwohl diese Näherung für einzelne Atome gilt, kann sie durch Integration über das Probe-Spitze System genutzt werden, um es zu beschreiben. Für Distanzen zwischen Probe und Spitze größer als 1 nm ist die Van-der-Waals Wechselwirkung dominierend.

Für kleinere Distanzen müssen zwei weitere Interaktionen berücksichtigt werden. Überlappen die äußeren Elektronenhüllen von Proben- und Spitzenatomen, so können chemische Bindungen entstehen, welche eine attraktive oder repulsive Kraft hervorrufen. Betrachtet man noch kleinere Distanzen, so wird die Pauli-Abstoßung zwischen den Elektronen der Atome relevant. Da die geschlossenen Elektronenschalen der Atome nicht überlappen können, müssen die zusätzlichen Elektronen auf ein höheres Energieniveau gehoben werden. Dadurch entsteht eine effektive repulsive Kraft.

Obwohl das System quantenmechanisch präzise beschrieben werden kann, ist die Lösung für solch komplexe Systeme nicht trivial. Aus diesem Grund werden Modellpotentiale genutzt, die die Interaktionen zwischen Probe und Spitze approximieren. Ein beliebtes ist das Lennard-Jones-Potential, welches sowohl die Van-der-Waals Wechselwirkung als auch die repulsiven Anteile berücksichtigt.

$$U_{\text{LJ}} = 4U_0 \left[\left(\frac{R_a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{R_a}{r} \right)^6 \right]$$

Hierbei ist U_0 die Tiefe des Potentials, R_a der Gleichgewichtsabstand und r der Abstand zwischen den Atomen. Auch wenn das Lennard-Jones-Potential für atomare Wechselwirkungen entwickelt wurde, erklärt es die relevanten Kräfte zwischen Probe und Spitze.¹⁸

2.3.3 Auslenkungserkennungssystem

Nachdem der Cantilever durch die Wechselwirkungskräfte ausgelenkt wurde, muss diese Auslenkung gemessen werden. Das System ist in Abb. 3 dargestellt. Ein Laserstrahl wird aus einer Laserdiode emittiert und auf die Rückseite des Cantilevers gerichtet. Dieser besitzt eine reflektierende Rückseite, sodass der Strahl am Cantilever zum beweglichen Spiegel reflektiert wird. Über diesen lässt sich die Position des Strahls auf den folgenden Spiegel steuern. Der letzte Spiegel reflektiert den Strahl auf einen positionsabhängigen Photodetektor. Dieser besitzt vier Segmente, die die Intensität des reflektierten Strahls messen. Im unausgelenkten Zustand, muss der bewegliche Spiegel so eingestellt werden, dass der Strahl mittig auf die vier Segmente trifft. Kommt es zur Auslenkung, ändert sich der Winkel des Cantilevers und damit auch die Position des Strahls auf dem Photodetektor. Über die vier Segmente kann die Auslenkung und Torsion des Cantilevers bestimmt werden.

¹⁸Voigtlander, *Atomic Force Microscopy*, S. 161–164.

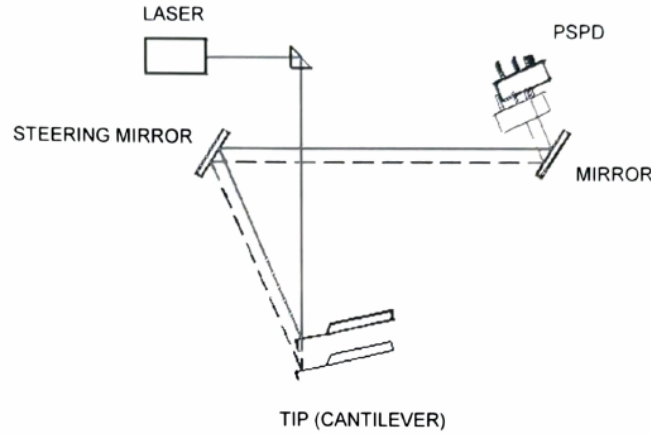


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Auslenkungserkennungssystems.
 Nach: XE-150. *High Accuracy Large Sample SPM*, S. 17

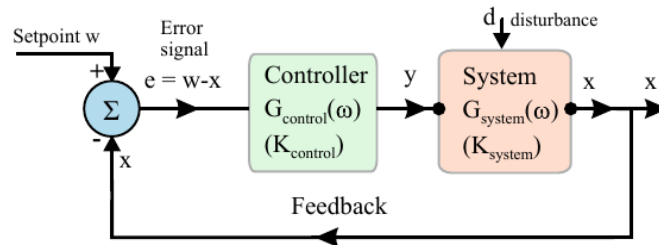


Abbildung 4: Blockschaltbild eines Feedback-Controllers.
 Nach: Voigtlander, *Atomic Force Microscopy*, S. 14

2.3.4 Feedback Controller

Damit eine möglichst genaue Topografiekarte aufgezeichnet werden kann, ist ein schnelles und präzises Regelsystem von großer Bedeutung. Ziel ist es, eine vorgegebene Kenngröße möglichst konstant zu halten, beispielsweise die Auslenkung des Cantilevers. Dafür wird ein geschlossenes Regelkreissystem verwendet, welches in Abb. 4 dargestellt ist. Der Ausgabewert des Systems $x(t)$, beispielsweise die Cantileverauslenkung, wird gemessen, zunächst mit dem Sollwert w verglichen und das Fehlersignal $e(t) = w - x(t)$ berechnet. Dieses Fehlersignal wird an den Controller übergeben, der daraufhin ein Korrektursignal $y(t)$ ausgibt. Dieses Korrektursignal wird vom System aufgenommen und intrinsisch verarbeitet, sodass der Ausgabewert $x(t)$ näher am Sollwert w liegt.¹⁹ Von besonderem Interesse ist nun die genaue Gestalt der Korrekturfunktion $y(t)$. In der Regel wird diese durch einen Proportional-Integral-Controller (PI-Controller) realisiert und hat folgende Form:

$$y(t) = \underbrace{K_P(w - x(t))}_{1. \text{ Proportional}} + \underbrace{K_I \int_0^t (w - x(\tau)) d\tau}_{2. \text{ Integral}}$$

¹⁹Voigtlander, *Atomic Force Microscopy*, S. 99–101.

²⁰Voigtlander, *Atomic Force Microscopy*, S. 104–105.

1. Proportional: Das Ausgabesignal wird Proportional zum Fehlersignal mit Proportionalitätskonstante K_P ausgegeben. Dies ist die einfachste Art der Regulation, welche nur auf den aktuellen Zustand reagiert. Der P-Regler zeichnet sich durch ein typisches Einschwingsignal aus, welches durch die Trägheit des Systems zustande kommt. Durch die Verzögerung zwischen Eingangssignal und Ausgangsreaktion des Systems entsteht oft eine Überreaktion, diese Überschreitung ruft eine Gegenreaktion hervor, welche sich rekursiv zu einer Schwingung entwickelt. Der größte Nachteil des P-Reglers ist, dass er nicht in der Lage ist, den Sollwert unter konstanter Störung exakt zu erreichen. Um diesen Nachteil zu beheben, wird zusätzlich ein I-Regler hinzugefügt.²¹

2. Integral: Der Integralanteil des Reglers reagiert auf die Summe der bisherigen Abweichungen mit Proportionalitätskonstante K_I . Damit eliminiert er alle konstanten Störungen, die durch den P-Regler nicht beseitigt werden konnten. Da das Integral des Fehlersignals über die Zeit gebildet wird, ist der I-Regler am Anfang sehr langsam. In einigen Varianten wird nicht über das gesamte, sondern über ein konstantes Zeitintervall integriert.²²

Kombiniert man nun Proportional- und Integralregler, so können kurzzeitige Abweichungen durch den schnellen P-Regler und langzeitige Abweichungen durch den langsamen I-Regler korrigiert werden.

2.3.5 Piezoelemente und Positionierung

Um den Cantilever in z , sowie die Probe in xy -Richtung zu bewegen, werden Piezoelemente verwendet. Um diesen Mechanismus zu beschreiben, muss der Piezoeffekt betrachtet werden. Setzt man Kristalle wie Quartz, die bestimmte Symmetrieeigenschaften aufweisen, unter mechanische Spannung, so kann unter bestimmten Bedingungen elektrische Spannung induziert werden. Diesen Effekt sieht man beispielsweise in Feuerzeugen. Nun kann auch die Umkehrung des Effekts genutzt werden. Legt man eine Spannung an einen Piezokristall an, kann dieser deformiert werden. Für kleine Spannungen kann man so Deformationen im Bereich von 0.1 nm erreichen.²³

Um den Piezoeffekt zu nutzen, werden nun spezielle Metallbiegeelemente verwendet. Das sind Metallblöcke, die sich in einer Richtung durch kleine Einschnitte federähnlich verformen lassen, während sie in anderen Richtungen starr sind. In diese können Piezoelemente eingebettet werden, sodass sich beim Anlegen einer Spannung der Block in eine Richtung verformt und sich somit die Probe oder der Cantilever bewegt. Wie in Abb. 5 dargestellt, lassen sich zwei orthogonale Piezoelemente kombinieren, um eine Bewegung in xy -Richtung zu erreichen. Abb. 2 zeigt, zeigt eine Grobpositionsbühne, die mithilfe von Stellschrauben motorisiert gesteuert wird. Die Feinpositionierung und die Scanbewegung erfolgt dann mit den darauf montierten Piezo-Biegeelementen. Der Cantilever samt Detektor wird unterhalb eines Piezoelements montiert, sodass er in z -Richtung bewegt werden kann.²⁴

2.3.6 Betriebsmodi

Das Rasterkraftmikroskop verfügt über unterschiedliche Betriebsmodi. In der vorliegenden Arbeit wurde im statischen Kontaktmodus verwendet, um die Oberflächenstruktur

²¹Voigtlander, *Atomic Force Microscopy*, S. 101–102.

²²Voigtlander, *Atomic Force Microscopy*, S. 102–104.

²³Voigtlander, *Atomic Force Microscopy*, S. 35–36.

²⁴Voigtlander, *Atomic Force Microscopy*, S. 79–80.

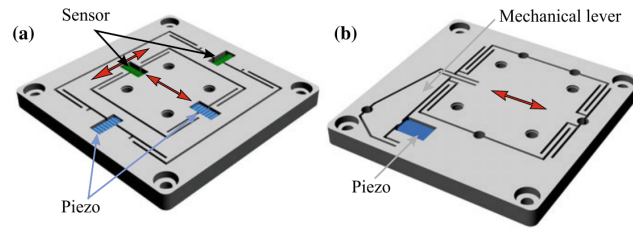


Abbildung 5: Aufbau eines Biegeelements.
 Nach: Voigtlander, *Atomic Force Microscopy*, S. 74

zu erfassen. Dabei wird die Probe in xy -Richtung bewegt, während die Spitze des Cantilevers einen so kleinen Abstand zur Probe hat, dass die repulsiven Kräfte dominieren. Diese bewirken eine Auslenkung Δz des Cantilevers, welche durch das Erkennungssystem aufgezeichnet wird. Mithilfe eines *setpoint*-Parameters wird eine konstante Auslenkung festgelegt, die vom Feedback-System eingehalten wird. Scannt man über eine Erhöhung, so ändert sich die Auslenkung und das Feedback-System versucht, den Cantilever erneut auszurichten, indem es die Höhe anpasst. Dadurch entsteht eine Topografiekarte der Oberfläche. Dadurch, dass sich die Spitze in stetigem Kontakt mit der Oberfläche befindet, müssen die Wechselwirkungskräfte möglichst klein gehalten werden, da ansonsten die Spitze leicht kontaminiert oder beschädigt werden kann.²⁵

Nicht nur statische, sondern auch dynamische Betriebsmodi existieren. Dabei wird der Cantilever mit einer bestimmten Frequenz und Amplitude angeregt, während er über die Probe fährt. Ändert sich die Kraft, ändert die Resonanzfrequenz und damit auch die Amplitude. Das Topografiesignal wird durch die Forderung einer konstanten Amplitude erzeugt.²⁶

²⁵Voigtlander, *Atomic Force Microscopy*, S. 199–201.

²⁶Voigtlander, *Atomic Force Microscopy*, S. 209.