

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 Gitterebenschale 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 Symmetrieoperationen 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:

$$\Delta s = \Delta s_1 + \Delta s_2 = \underbrace{\mathbf{T} \cdot \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} - \mathbf{T} \cdot \frac{\mathbf{k}'}{|\mathbf{k}'|}}_{\text{Projektion von T auf } \mathbf{k}/\mathbf{k}'}$$

$$\Delta s = \frac{\lambda}{2\pi} \mathbf{T} \cdot \Delta \mathbf{k}$$

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:

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

$$= C \frac{\Phi_0}{r'} \exp(i(|\mathbf{k}'|r' - \omega t)) \cdot \underbrace{(1 + \exp(-i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}))}_{:=A}$$

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

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

Die Streuung erfolgt eigentlich kontinuierlich d

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

2 Messmethoden

2.1 PLD

2.2 XRD

Nachdem die Dünnschichten hergestellt wurden, ist der nächste Schritt, ihre Struktur zu charakterisieren. Zwischen Dünnschichten 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 Dünnschichten zu charakterisieren. Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. *X-Ray diffraction*) ist eine weit verbreitete Methode, um die Kristallstruktur von Dünnschichten 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.

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.

Röntgendetektor Die durch die Röntgenquelle erzeugten Strahlen gelangen nach Reflexion an der Probe in den Detektor. Dieser dient dazu, den reflektierten Strahl in

ein elektrisches Signal umzuwandeln. Kategorisieren kann man Röntgendetektoren nach ihrer Funktionsweise. Eine weitere Unterteilung erfolgt nach der Dimensionalität des Detektors. Es können Punktdetektoren (0D), Linien- (1D) oder Flächendetektoren (2D) verwendet werden. Im hauseigenen Röntgendiffraktometer ist ein Halbleiterdetektor verbaut, der in verschiedenen Dimensionalitäten arbeiten kann. Wichtig ist, dass die maximale Zählrate des Detektors nicht überschritten wird. Das führt zu nichtlinearen Antworten und kann den Sensor beschädigen. Um das zu vermeiden, können Filter und Attenuatoren verwendet werden.

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.

2.3 AFM

Das Raster-Kraft-Mikroskop 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 Abbildung 1 dargestellt. Markierung 1 zeigt den Cantilever, der mit einer Messspitze mit Dimensionen im Nanometerbereich ausgestattet ist. Fährt diese über die Probe, siehe Markierung 2, so wirken Kräfte auf die Spitze, welche den Cantilever auslenken. Diese Auslenkung wird mittels eines Ablenkungserkennungssystems, Markierung 3, ausgewertet. Hierbei wird ein Laserstrahl an der Rückseite des Cantilevers reflektiert, welcher anschließend auf einen Photodetektor trifft. Dieser Detektor kann nun anhand der Intensitätsverteilung auf den einzelnen Sektoren die Auslenkung und Torsion des Cantilevers messen. Die gemessene Auslenkung wird an das Feedback System übergeben, was Markierung 4 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. Die z-Position des Cantilevers wird aufgezeichnet und als Topographiesignal am Computer ausgewertet, siehe Markierung 5.

2.3.2 PID-System