

7 Bandstrukturbestimmung an VO_2/TiO_2 (110)

Es ist gelungen, die Banddispersion eines dünnen wohlgeordneten VO_2/TiO_2 (110)-Films zu untersuchen. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Messungen kurz vorgestellt und sowohl mit den Ergebnissen berechneter Bandstrukturen als auch mit photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen an VO_2 (110)-Einkristalloberflächen verglichen.

In Abbildung (52) sind die tetragonale Elementarzelle der metallischen VO_2 -Hochtemperaturphase und das reziproke Gitter mit der entsprechenden Brillouinzone gegenübergestellt. Die Messungen wurden in normaler sowie in nichtnormaler Emissionsrich-

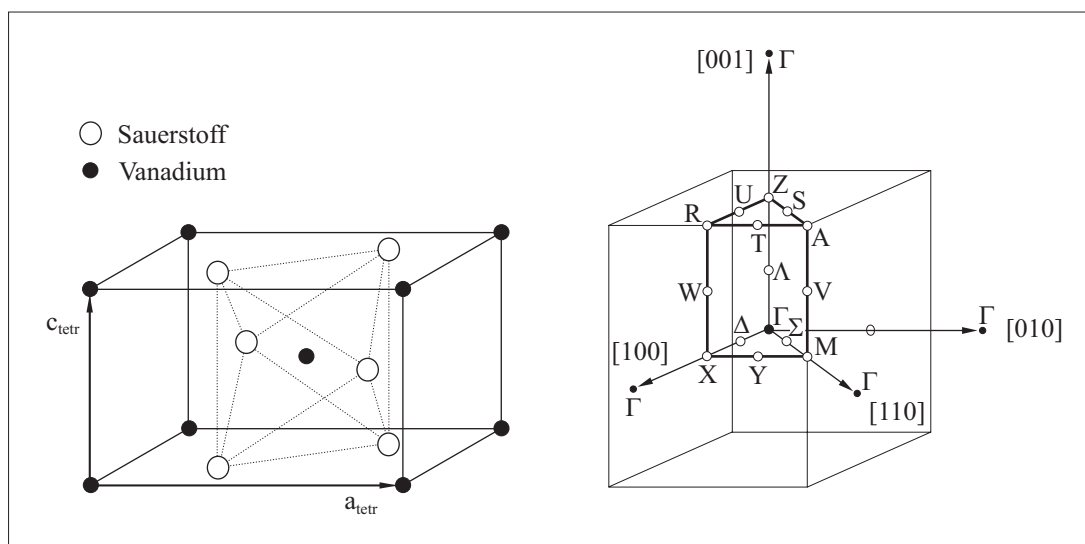


Abbildung 52: Die tetragonale Elementarzelle der metallischen VO_2 -Hochtemperaturphase sowie das reziproke Gitter und die entsprechende Brillouinzone.

tung durchgeführt. Die Messungen in normaler Emissionsrichtung wurden in Abhängigkeit von der Photonenenergie mit unterschiedlichen Photoneneinfallswinkeln α (35° , 45° und 70°) durchgeführt. Für die Messungen in nichtnormaler Emissionsrichtung wurde der polare Winkel θ bei konstantem Azimutwinkel variiert. Durch die Variation des Winkels zwischen Probe und Analysator ist es möglich, die Banddispersion in Abhängigkeit von der

parallelen Impulskomponente k_{\parallel} sowie der senkrechten Impulskomponente k_{\perp} zu bestimmen. Die photonenergieabhängigen Messungen hingegen bestimmen die Banddispersion in Abhängigkeit allein von der senkrechten Impulskomponente k_{\perp} .

Obgleich sämtliche Messungen bei einer Temperatur von 300 K durchgeführt wurden, zeigte das Beugungsbild eindeutig die tetragonale Struktur der Hochtemperaturphase. Das Verhalten des VO₂-Films am Metall-Isolator-Übergang wurde indes im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Die Bindungsenergie bezieht sich auf die Fermikante des metallischen Vanadiums.

7.1 Messung in normaler Emissionsrichtung

Die folgenden Photoelektronenspektren, dargestellt in Abbildung (53), wurden in normaler Emissionsrichtung gemessen. Eine Veranschaulichung der Meßanordnung wurde bereits in Abbildung (18) gezeigt.

Durch die Variation der Photonenenergie ist es möglich, Punkte im reziproken Raum auszuwählen, an denen gezielt Photoelektronen angeregt werden. Für Elektronen, die in Richtung der Oberflächennormalen [110] emittiert werden, ist die Normalkomponente des Elektronenimpulses entlang der Γ - Σ -M-Achse der Brillouinzone orientiert, und der elektronische Übergang findet an einem Punkt dieser Achse statt. Wie bereits in Abschnitt (4.4) erläutert, ist der Beitrag des Parallelimpulses k_{\parallel} zum Gesamtimpuls des Elektrons laut Gleichung (19) null, und nur die Werte der senkrechten Impulskomponente k_{\perp} tragen zur gemessenen Intensität bei. Der Bereich zwischen 2 und 9 eV läßt sich Sauerstoff-2p-artigen Zuständen zuordnen, während der Bereich von 0 bis 2 eV vornehmlich Vanadium-3d-Charakter hat. Im Sauerstoff-2p-Bereich der Spektren sind keine deutlich trennbaren Strukturen ausgebildet, und es ist schwierig, einzelne Energiebänder aufzulösen. Gleichwohl sind Modifikationen mit Änderung der Photonenenergie erkenn-

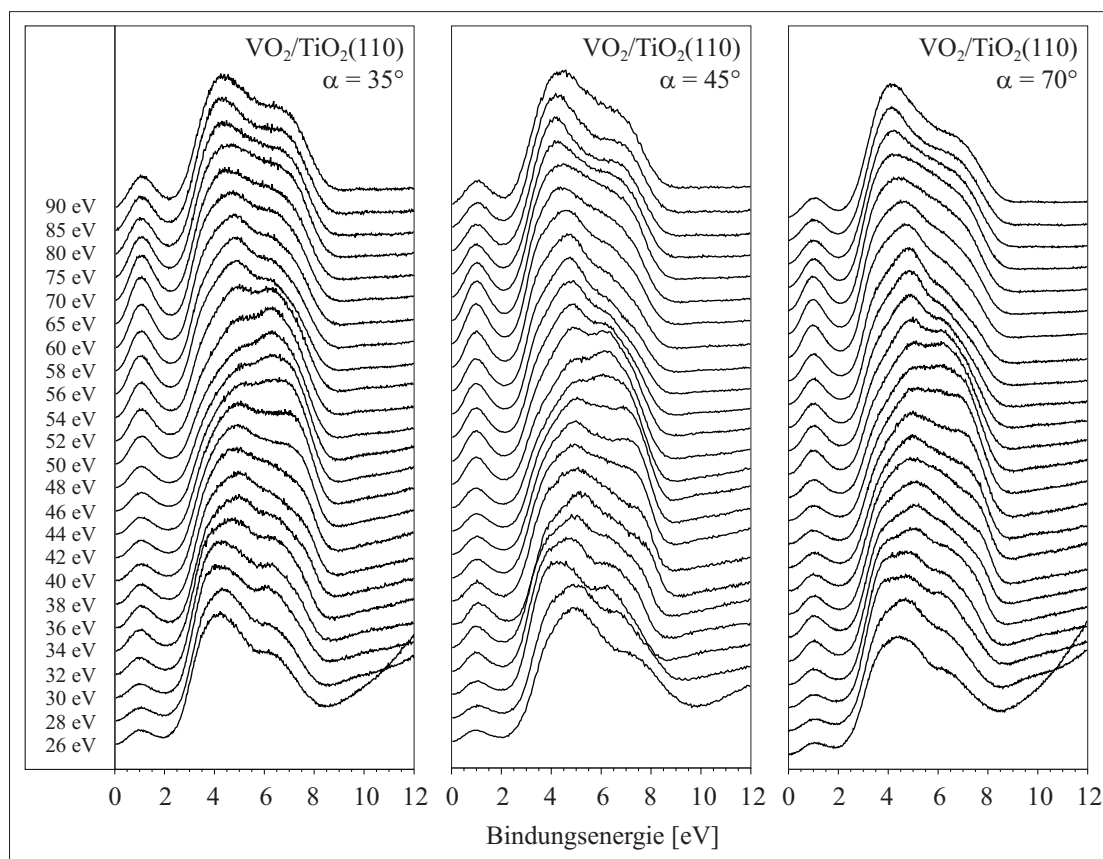


Abbildung 53: Die photonenenergieabhängigen Emissionsspektren eines dünnen $\text{VO}_2(110)/\text{TiO}_2(110)$ -Films (Normalmission, $T=300\text{ K}$).

bar. Ob diese Veränderungen allerdings durch eine Variation der Intensität oder durch Dispersionseffekte hervorgerufen werden, ist nicht sofort ersichtlich. Um die Bandstruktur zu bestimmen, ist es zunächst einmal notwendig, die einzelnen Energiebänder aufzulösen und deren energetische Positionen zu bestimmen.

Ein gemessenes Photoelektronenspektrum setzt sich zusammen aus der Überlagerung eines Instrumentenprofils und eines Probenprofils. Das Instrumentenprofil wird hauptsächlich durch die Analysatorfunktion bestimmt, und es wird angenommen, daß das Profil durch eine Gaußverteilung beschreibbar ist. Die mathematische Verknüpfung, die diese Überlagerungen verschiedener Profile beschreibt, ist die Faltung. Sei $F(x)$ die Funktion,

die den probenbedingten Einfluß beschreibt und $G(x)$ die Funktion, die den instrumentellen Einfluß auf das Profil beschreibt, so erhält man das Gesamtprofil [93]

$$H(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(u) G(x-u) du = |F * G| \quad (31)$$

Der Wert von G an der Stelle $(x-u)$ wird mit dem Wert von F an der Stelle u multipliziert. Anschließend wird dieses Produkt bezüglich u integriert. Eine Entfaltung erlaubt die Trennung des Probenbeitrags und des instrumentellen Beitrags zum Profil, da es experimentell nur möglich ist, das Gesamtprofil $H(x)$ zu vermessen, nicht aber die unterschiedlichen Einzelprofile. Aus jedem der gemessenen Photoelektronenspektren wurde der durch eine Gaußfunktion beschreibbare, instrumentelle Anteil herausgefaltet, um so die Positionen der einzelnen Energiebänder zu bestimmen. Durch geeignete Wahl eines instrumentellen Anteils, dessen Breite eine physikalisch sinnvoll vertretbare Größenordnung jedoch nicht unterschreiten sollte, konnten im Mittel fünf bis sechs Bandpositionen eindeutig bestimmt werden. Setzt man nun die unter Verwendung der Entfaltung ermittelten Energiewerte in die Gleichung (20) ein, so kann man die Energiedispersion $E(k_{\perp})$ als Funktion der senkrechten Impulskomponente k_{\perp} auftragen, wie in Abbildung (54) gezeigt. Darüber hinaus ist die von Hermann et al. [94] berechnete Bandstruktur bezüglich der Γ -M-Richtung den experimentell bestimmten Daten unterlegt.

Die experimentell bestimmte Bandstruktur, dargestellt in Abbildung (54), zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Dispersion der berechneten Energiebänder [94]. Eindeutig identifizierbar ist das aus den Vanadium-3d-Elektronen resultierende Band, bei einer Bindungsenergie von ungefähr 1.1 eV. Im Energiebereich zwischen 3 und 9 eV sind die experimentell bestimmten Werte hingegen stark gestreut und infolge der starken Dispersion der Energiebänder ist es schwierig, diese zu trennen und im einzelnen zu charakterisieren.

Neben der direkten Photoemission eines Elektrons ist es möglich, ein Vanadium-3p-

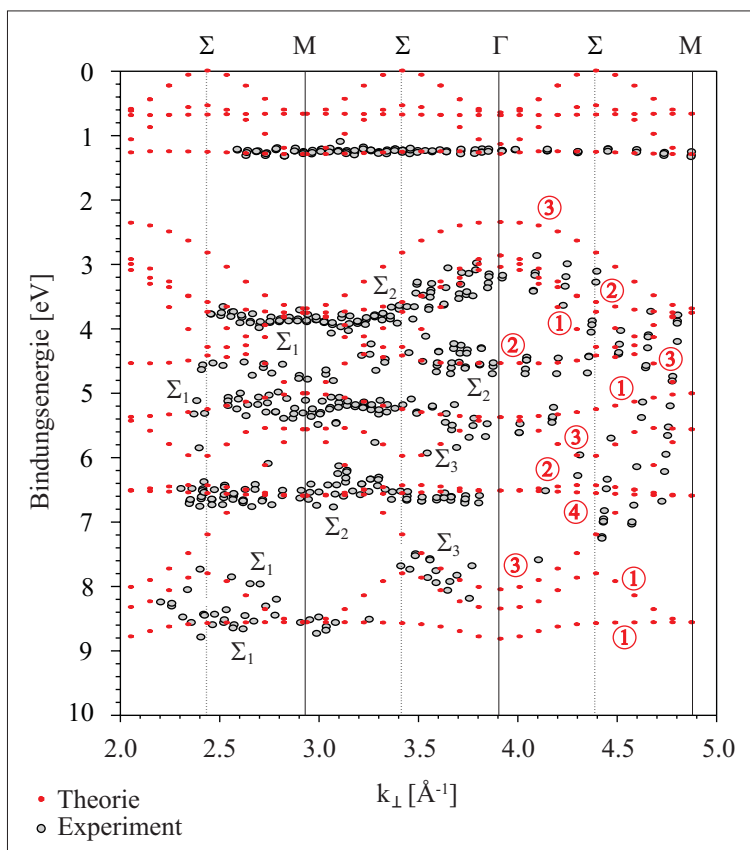


Abbildung 54: Darstellung der Banddispersion eines VO_2/TiO_2 (110)-Films bezüglich der Richtung Γ -M als Funktion der senkrechten Impulskomponente k_{\perp} . Ein Vergleich der theoretisch [94] und experimentell bestimmten Werte. Die Symmetrielabel wurden gemäß Hardman et al. [95] angegeben.

Elektron in ein Vanadium-3d-Orbital anzuregen. Dieser Vorgang wird als Resonanz und die Methode als resonante Photoelektronenspektroskopie bezeichnet. Das derart entstandene Vanadium-3p-Loch zerfällt unter Rekombination mit Vanadium-3d-Elektronen und die Energiedifferenz wird an ein anderes Elektron abgegeben. Allerdings ist dieses eine sehr vereinfachte Darstellung, und es darf nicht unberücksichtigt bleiben, daß die Bindung im VO_2 auch kovalente Anteile hat. Es gibt demnach keine reinen Sauerstoff-2p- oder Vanadium-3d-Zustände, und in einen derartigen Zerfall können durchaus auch Sauerstoffzustände involviert sein. Prinzipiell ist jedoch die höchste Intensität zu erwarten,

wenn nur Vanadiumzustände beteiligt sind, da der Überlapp der Vanadium-3d-Orbitale mit den Vanadium-3p-Orbitalen größer sein sollte als der Überlapp der Sauerstoff-2p-Orbitale. Hierbei ist zu bedenken, daß die Sauerstoff-2p-Orbitale diffus sind, so daß ein Überlapp mit den Vanadium-3p-Orbitalen nicht gleich Null, jedoch eher klein sein sollte. Wählt man eine hohe Photonenenergie, in diesem Fall 120 eV, so können Vanadium-3p-Elektronen emittiert werden. Die Emission dieser Vanadium-3p-Elektronen ist, wie aus Abbildung (55) ersichtlich, bei einer Bindungsenergie von ungefähr 37 eV zu beobachten. Die Bande bei etwa 22 eV resultiert aus der Emission der Sauerstoff-2s-Elektronen.

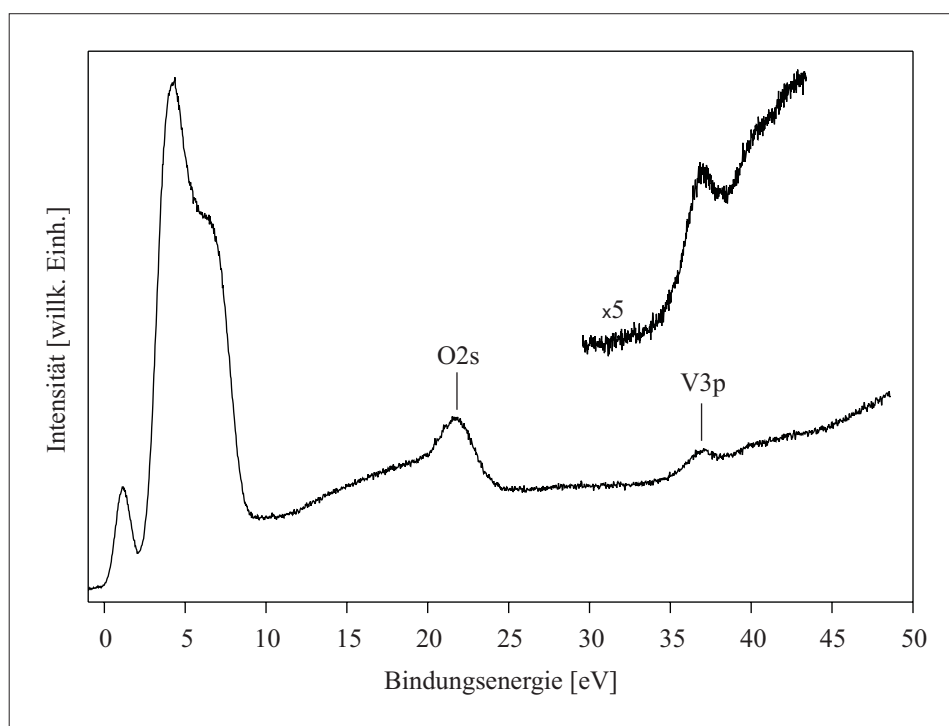


Abbildung 55: Photoelektronenspektrum eines $\text{VO}_2(110)/\text{TiO}_2(110)$ -Films ($h\nu=120$ eV, Normalemission, $T=300$ K).

Durch die Einstellung der Photonenenergie auf einen zur Anregung der $3p \rightarrow 3d$ -Resonanz benötigten Wert sollte es möglich sein, ein Vanadium-3p-Elektron in ein Vanadium-3d-Orbital anzuregen, bevor es als Photoelektron emittiert wird. Wie aus Abbildung (54)

ersichtlich, äußert sich diese Resonanz in einem Anstieg der Vanadium-3d-Bande um 50 eV Photonenenergie.

Ein Vergleich der Meßdaten des VO_2/TiO_2 (110)-Films mit denen einer VO_2 (110)-Einkristalloberfläche [33, 96, 97] offenbart, wie aus Abbildung (56) ersichtlich, deutliche Unterschiede.

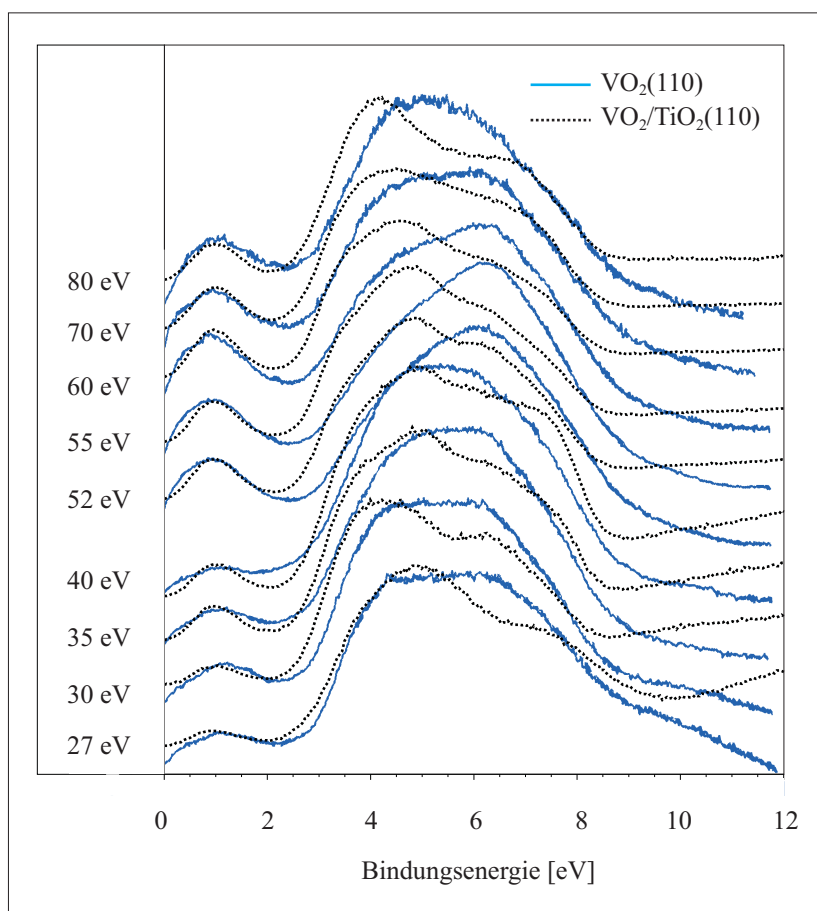


Abbildung 56: Photoelektronenspektren eines VO_2/TiO_2 (110)-Films sowie eines VO_2 (110)-Einkristalls [33].

So zeigen die Photoelektronenspektren der Einkristalloberfläche schwächere Strukturen als die Spektren eines dünnen Films. En Detail ist die Ausbildung der Sauerstoff-2p-Bande in geringerem Maße strukturiert als die eines dünnen Films. Diese Tatsache erschwert auch

das Auflösen einzelner Energiebänder, denn bei diesem Vorgang ist die Wahl einer geeigneten Anpassungsmethode von entscheidender Bedeutung, um die korrekten energetischen Positionen zu bestimmen. Auch der Vergleich einer sogenannten Energieserie, wie in Abbildung (53) gezeigt, läßt deutliche Unterschiede erkennen. So ist die Dispersion der Bänder bereits bei Betrachtung dieser Spektrenserie ersichtlich, wohingegen Einkristalldaten dieses auf den ersten Blick nicht zeigen. Überdies geben die gemessenen Einkristalldaten, im Gegensatz zu denen des dünnen Films, die Dispersion einer berechneten Bandstruktur in keiner Weise wieder [33]. Eine mögliche Ursache für diese Unterschiede scheint die bereits diskutierte schwierige Präparation einer wohlgeordneten Einkristalloberfläche zu sein, so daß es nicht zweifelsfrei ist, ob die Oberfläche stöchiometrisch und geordnet ist.

7.1.1 Dipol-Auswahlregeln für die Photoemission

In einem Photoelektronenspektrum treten zumeist Zustände unterschiedlicher Symmetrien auf. Um diesen Zuständen einen Symmetriecharakter zuordnen zu können, sind Auswahlregeln sehr hilfreich. Wird die Polarisationsrichtung des Lichts verändert, so ist eine Anregung aus unterschiedlichen Anfangszuständen in das durch die Emissionsgeometrie erlaubte Endband möglich und die möglichen besetzten Zustände, aus denen in ein bestimmtes unbesetztes Endband angeregt werden kann, hängen von der Polarisationsrichtung des Lichtes ab. Bei leichten Elementen ist eine nichtrelativistische Betrachtung in den meisten Fällen ausreichend, andernfalls wird die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung erforderlich.

Das Matrixelement $|\langle \Psi_f | \vec{A}_0 \vec{p} | \Psi_i \rangle|$ aus Gleichung (15) für den direkten Dipolübergang vom Zustand $|\Psi_i\rangle$ in den Zustand $|\Psi_f\rangle$ muß invariant bezüglich aller Symmetrioperationen der betrachteten Punktgruppe sein. Obwohl der Endzustand stets totalsymmetrisch ist, lassen sich durch die Emissionsrichtung die erlaubten irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe beziehungsweise der Doppelgruppe (bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-

Kopplung) angeben.

VO₂ gehört der symmorphen Raumgruppe P 4₂/m 2₁/n 2/m (D_{4h}¹⁴) an, und für die Σ -Richtung [110] kann die Symmetrie durch die Punktgruppe 2mm (C_{2v}) beschrieben werden [95, 98, 99].

C _{2v}	E	σ_x	σ_y	C _{2x}	erlaubte Lichtpolarisation
Σ_1	1	1	1	1	z
Σ_2	1	1	-1	-1	x
Σ_3	1	-1	1	-1	y
Σ_4	1	-1	-1	1	—

Tabelle 1: Dipolauswahlregeln für die Punktgruppe 2mm (C_{2v}) [95].

In Tabelle (1) sind die Dipolauswahlregeln für die Punktgruppe 2mm (C_{2v}) angegeben. Die z -Richtung liegt parallel zur Oberflächennormalen [110], und die Richtungen x und y liegen in der Ebene parallel zur Oberflächennormalen wobei $x \parallel [1\bar{1}0]$ und $y \parallel [001]$ ist. Wie man Tabelle (1) entnehmen kann werden Σ_1 -Grundzustände angeregt, wenn eine Komponente des Polarisationsvektors \vec{E}_p des einfallenden Lichts parallel zur Oberflächennormalen [110] ausgerichtet ist. Komponenten des Vektors \vec{E}_p , die parallel zu $[1\bar{1}0]$ liegen regen Σ_2 -Übergänge an und Komponenten parallel $[001]$ regen Σ_3 -Übergänge an. Σ_4 -Zustände hingegen sind in normaler Emissionsrichtung verboten.

Hardman et al. [95, 100, 101] bestimmten die Bandstruktur von TiO₂ entlang der Σ -Richtung. Die Symmetrielabel der berechneten VO₂-Bänder, dargestellt in Abbildung (54), wurden deren Veröffentlichung entsprechend übernommen.

Der TiO₂-Kristall wurde derart auf den Probenhalter montiert, daß die Polarisationsrichtung des Lichtes mit der [001]-Richtung des Kristalls zusammenfällt, und das Licht sowohl y - als auch z -polarisierte Anteile hat. Im Verlauf der Messungen wurde die Position des Kri-

stalls nicht variiert, so daß eine Emission aus Σ_3 -Zuständen eigentlich gar nicht registriert werden dürfte. Gleichwohl sind an Hand der Abbildung (54) jedoch Bereiche erkennbar, in denen experimentell bestimmte Σ_3 -Bänder vorhanden sind. Lediglich das oberste Σ_3 -Band, im Energiebereich zwischen 2.2 eV und 3.6 eV wurde nicht beobachtet. Eine mögliche Ursache für eine derartige Beobachtung ist zum einen auf die Tatsache zurückzuführen, daß das Licht nicht vollständig polarisiert ist und nicht zu vernachlässigende nicht-polarisierte Anteile besitzt. Andererseits kann die Qualität des VO_2 -Films Einfluß haben. Wie bereits in Kapitel (5.2.1.1) diskutiert, gibt es an Hand des Beugungsbilds deutliche Hinweis auf das Vorhandensein von Fehlstellen, denn die Beugungsreflexe sind ein wenig diffus und verbreitert. Demgegenüber ist die Besetzung der Σ_1 - und Σ_2 -Zustände offenkundig.

7.2 Messung in nichtnormaler Emissionsrichtung

Die Bestimmung von Punkten der Brillouinzone, die nicht mit der Richtung der Oberflächennormalen zusammenfallen, erlaubt die Messung in nichtnormaler Emissionsrichtung. Wird die Richtung des Azimuts konstant gehalten, so bewegt man sich in einer ausgesuchten Ebene der Brillouinzone, die senkrecht auf der Oberfläche steht. Das bedeutet, es wird die Emission von Zuständen unter verschiedenen Winkeln beobachtet. In Abbildung (57) ist die Anordnung der winkelvariierten Photoelektronenmessungen für die zwei durchgeführten Experimente gezeigt.

Bei konstant gehaltenem Azimut wird der Winkel θ variiert. Zum einen werden nur Photoelektronen registriert, die entlang der (100)-Ebene emittiert werden, um die Impulskomponente $k_{||}$ entlang der $\bar{\Gamma}$ - $\bar{\Sigma}$ - \bar{M} -Symmetrierichtung zu bestimmen (im folgenden wird diese als Anordnung *A* bezeichnet), und zum anderen werden die Photoelektronen entlang der ($\bar{1}\bar{1}0$) Ebene gezählt und die Impulskomponente $k_{||}$ entlang der Symmetrierichtung $\bar{\Gamma}$ - $\bar{\Lambda}$ - \bar{Z} bestimmt (im folgenden als Anordnung *B* bezeichnet).

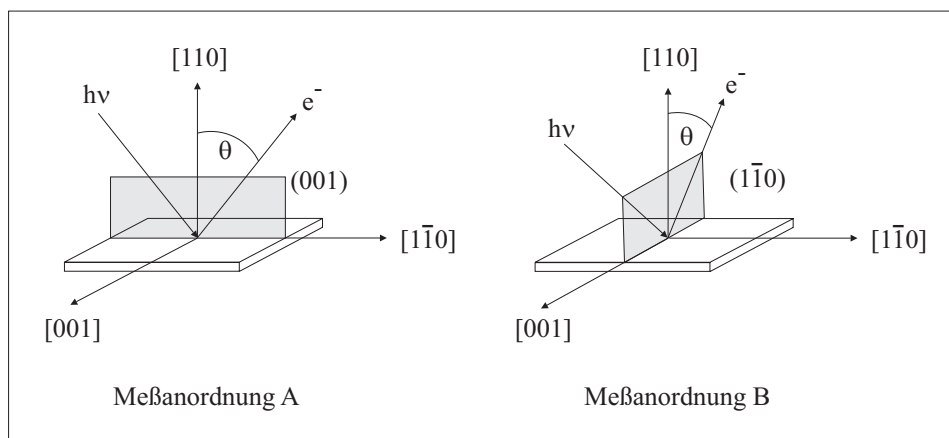


Abbildung 57: Die Meßanordnung A beziehungsweise B der zwei durchgeführten winkelvariieren Experimente.

In Abbildung (58) ist die Oberflächen-Brillouinzone in einer Orientierung gezeigt, die einer (110)-Oberfläche entspricht.

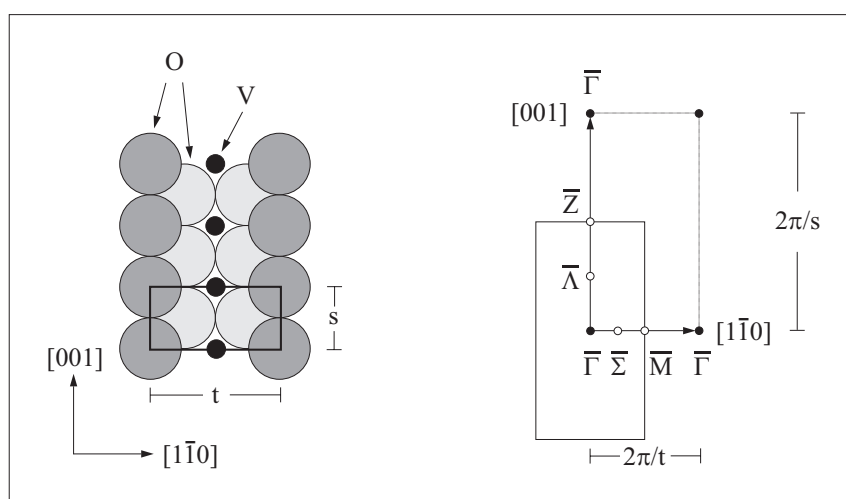


Abbildung 58: Elementarzelle einer VO_2 (110)-Oberfläche mit den Gitterparametern $s=|c|=2.851 \text{ \AA}$ und $t=\sqrt{2}|a|=6.436 \text{ \AA}$ sowie die entsprechende Oberflächen-Brillouinzone mit den Gitterparametern $2\pi/s=2.204 \text{ \AA}^{-1}$ und $2\pi/t=0.976 \text{ \AA}^{-1}$.

Die nach Meßanordnung *A* beziehungsweise Anordnung *B* aufgenommenen winkelaufgelösten Photoelektronenspektren des dünnen VO₂ (110)/TiO₂ (110)-Films sind in den Abbildungen (59) bis (64) gezeigt. Die Spektren wurden mit Photonenenergien von 25, 36 und 55 eV unter einem Photoneneinfallswinkel α von 35°, 45° und 70° aufgenommen. Bedingt durch die Apparatur betrug der maximal erreichbare Winkel bei Meßanordnung *A* lediglich 55°. Bei sämtlichen Spektren tritt die charakteristische Vanadium-3d-Bande bei ungefähr 1 eV in Erscheinung, während sich der Bereich zwischen 2 und 9 eV Sauerstoff-2p-artigen Zuständen zuordnen läßt. Diese Sauerstoff-2p-Bande zeigen deutliche Modifikationen mit Änderung des Detektionswinkels θ . Zur Bestimmung der Bandstruktur wurden die einzelnen Energiebänder, wie bereits beschrieben, entfaltet, um ihre energetischen Positionen zu bestimmen. Die derart bestimmten Energiewerte werden in die Gleichung (19) eingesetzt und die Energiedispersion als Funktion der parallelen Impulskomponente k_{\parallel} aufgetragen, wie in den Abbildungen (65), (66) und (67) dargestellt. Auf Grund der ausgeprägten Dispersion der Energiebänder im Bereich zwischen 3.5 und 8.5 eV lassen sich einzelne Bänder nur schwer charakterisieren. Lediglich das Vanadium-3d-Energieband bei ungefähr 1.2 eV ist eindeutig identifizierbar.

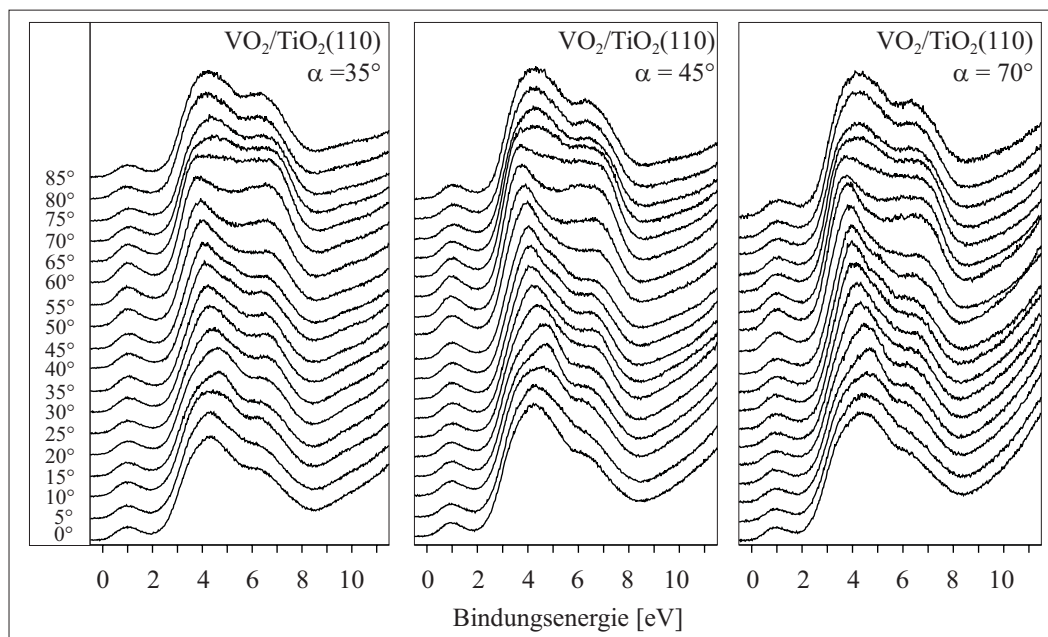


Abbildung 59: Die Photoelektronenspektren eines $\text{VO}_2(110)/\text{TiO}_2(110)$ -Films, aufgenommen in Meßanordnung B ($h\nu=25$ eV, $T=300$ K).

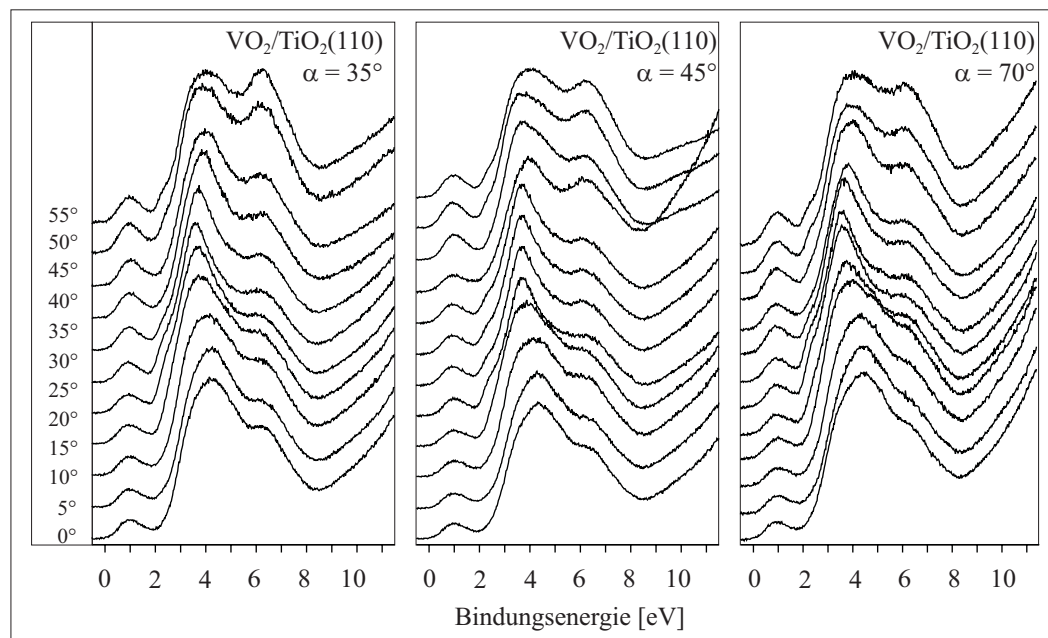


Abbildung 60: Die Photoelektronenspektren eines $\text{VO}_2(110)/\text{TiO}_2(110)$ -Films, aufgenommen in Meßanordnung A ($h\nu=25$ eV, $T=300$ K).

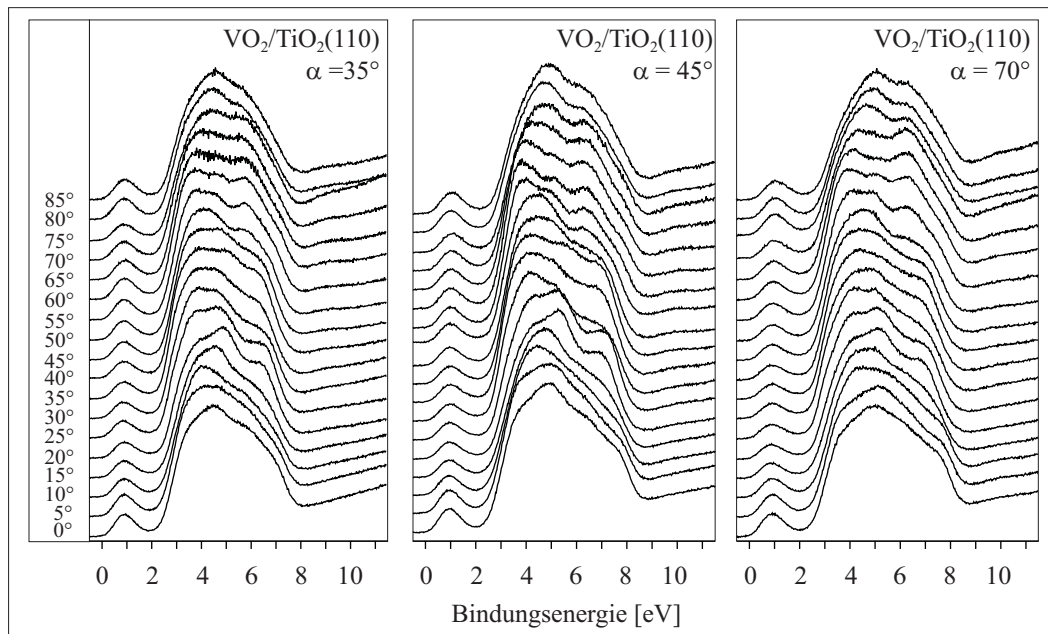


Abbildung 61: Die Photoelektronenspektren eines VO_2 (110)/ TiO_2 (110)-Films, aufgenommen in Meßanordnung B ($h\nu=36$ eV, $T=300$ K).

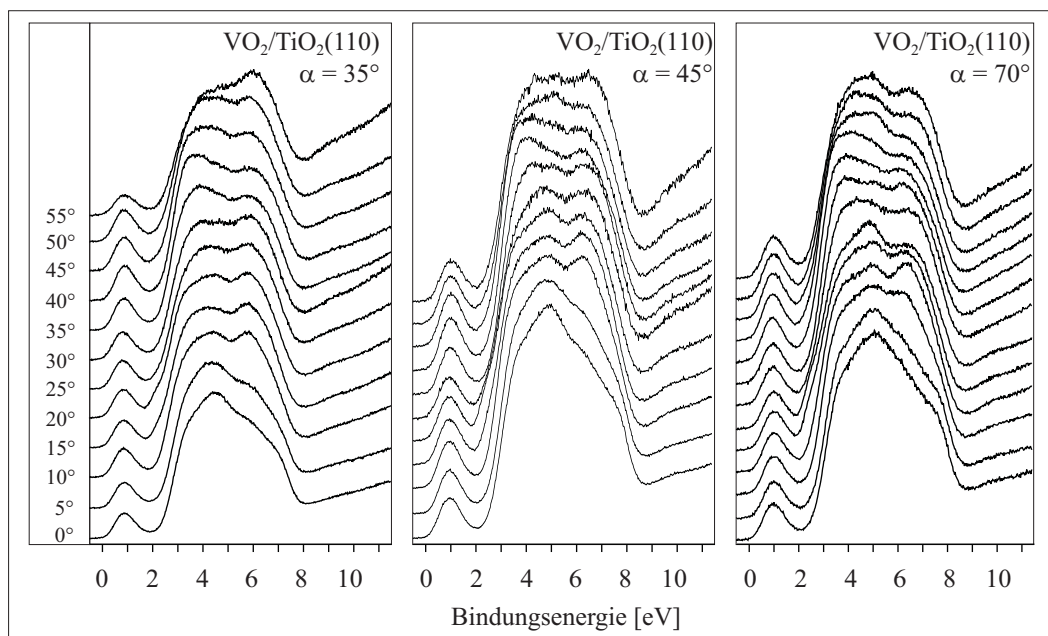


Abbildung 62: Die Photoelektronenspektren eines VO_2 (110)/ TiO_2 (110)-Films, aufgenommen in Meßanordnung A ($h\nu=36$ eV, $T=300$ K).

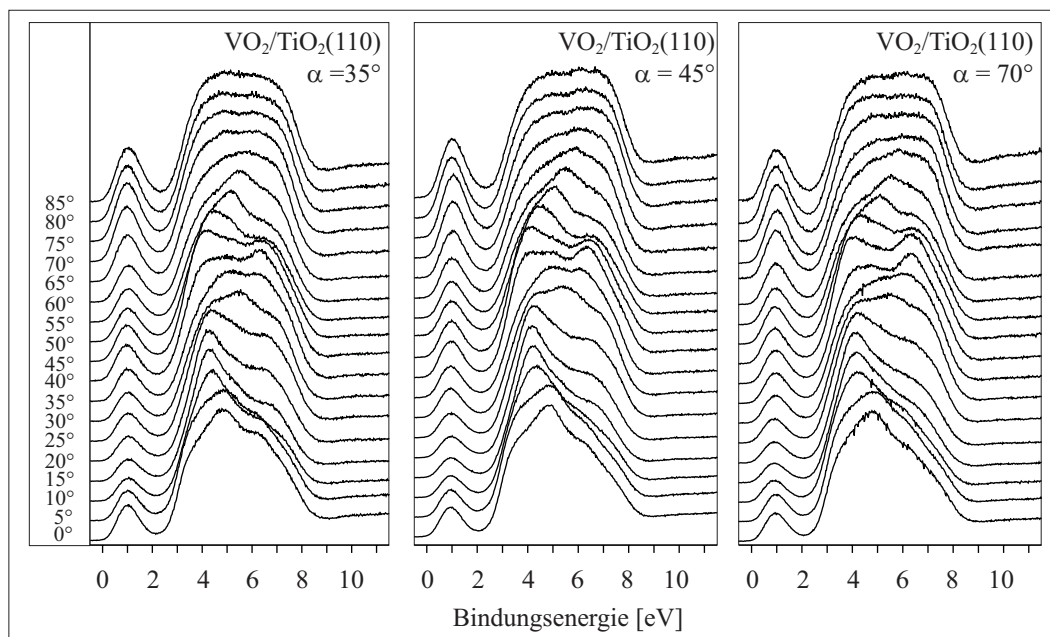


Abbildung 63: Die Photoelektronenspektren eines $\text{VO}_2(110)/\text{TiO}_2(110)$ -Films, aufgenommen in Meßanordnung B ($h\nu=55$ eV, $T=300$ K).

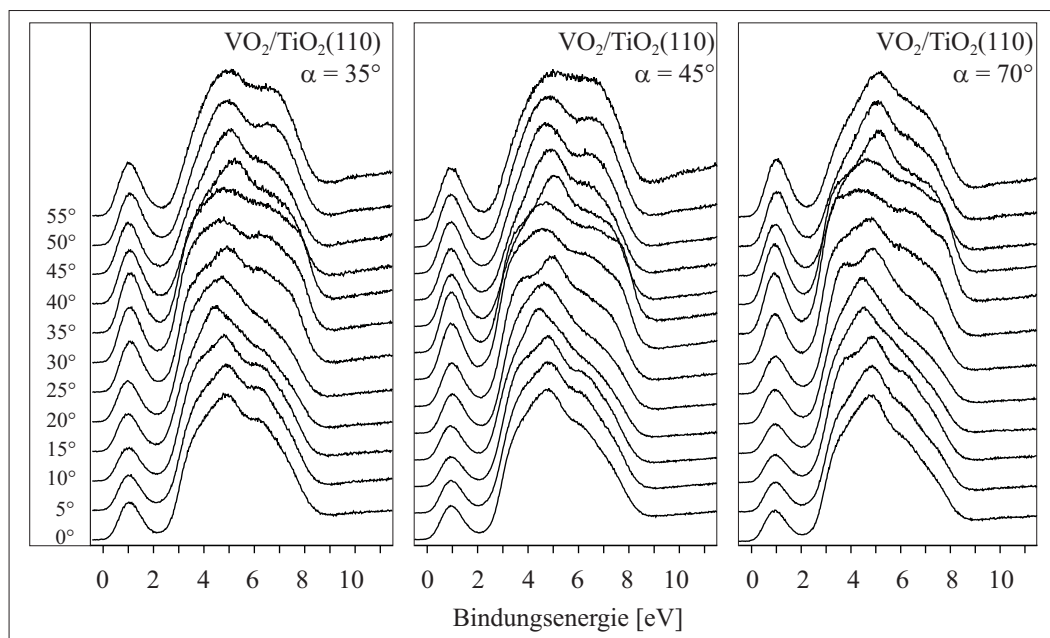


Abbildung 64: Die Photoelektronenspektren eines $\text{VO}_2(110)/\text{TiO}_2(110)$ -Films, aufgenommen in Meßanordnung A ($h\nu=55$ eV, $T=300$ K).

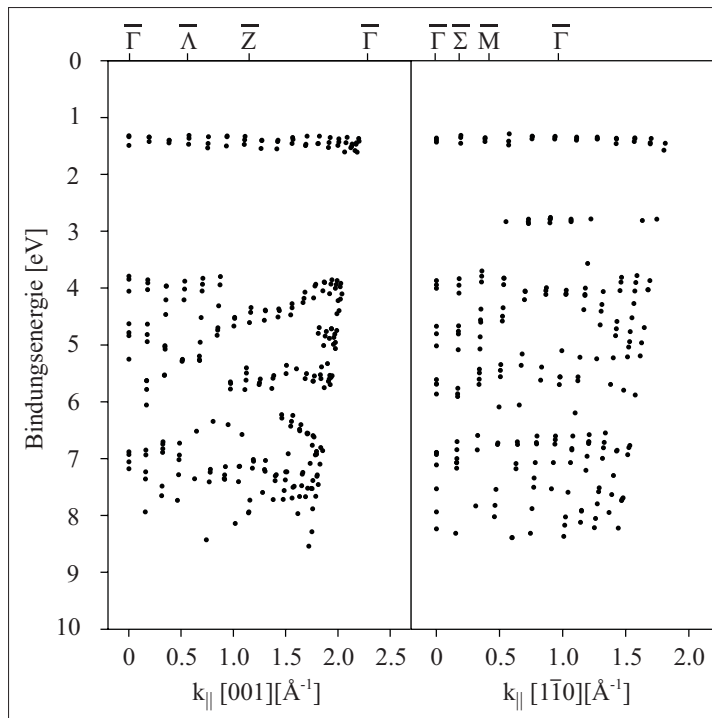


Abbildung 65: Darstellung der Banddispersion der Oberflächen-Brillouinzone eines VO_2/TiO_2 (110)-Films bezüglich der Richtungen $\bar{\Gamma}$ - $\bar{\Sigma}$ - \bar{M} und $\bar{\Gamma}$ - $\bar{\Lambda}$ - \bar{Z} als Funktion der parallelen Impulskomponente $k_{||}$ ($h\nu=25$ eV).

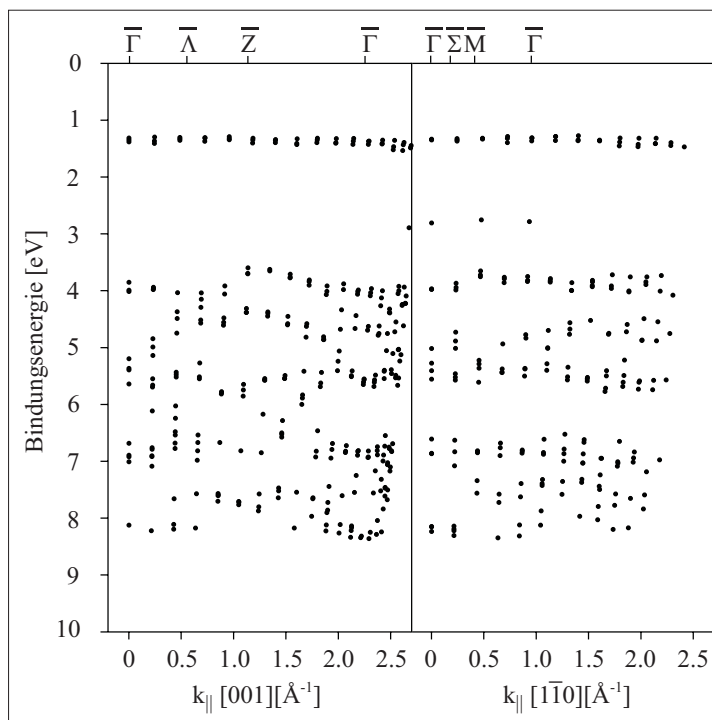


Abbildung 66: Darstellung der Banddispersion der Oberflächen-Brillouinzone eines VO_2/TiO_2 (110)-Films bezüglich der Richtungen $\bar{\Gamma}$ - $\bar{\Sigma}$ - \bar{M} und $\bar{\Gamma}$ - $\bar{\Lambda}$ - \bar{Z} als Funktion der parallelen Impulskomponente $k_{||}$ ($h\nu=36$ eV).

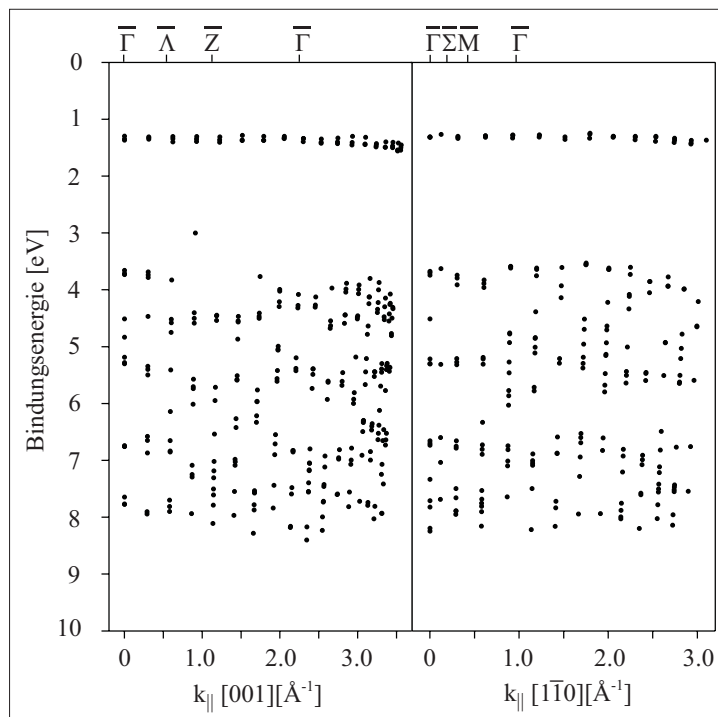


Abbildung 67: Darstellung der Banddispersion der Oberflächen-Brillouinzone eines VO_2/TiO_2 (110)-Films bezüglich der Richtungen $\bar{\Gamma}$ - $\bar{\Sigma}$ - \bar{M} und $\bar{\Gamma}$ - $\bar{\Lambda}$ - \bar{Z} als Funktion der parallelen Impulskomponente k_{\parallel} ($h\nu=55$ eV).