

5 Probenaufbau und Probenpräparation

5.1 Probenaufbau für Messungen an V_2O_5

Die Untersuchungen wurden mit V_2O_5 -Kristallen unterschiedlichen Ursprungs durchgeführt. Die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden an Kristallen durchgeführt, die uns von Prof. Dr. S. Horn (Universität Augsburg) zur Verfügung gestellt wurden. Die thermodesorptionsspektroskopischen Messungen wurden an V_2O_5 -Kristallen durchgeführt, die im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 546 (Struktur, Dynamik und Reaktivität von Übergangsmetalloxid-Aggregaten) in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. K. H. Ploog (Paul-Drude-Institut, Berlin) hergestellt wurden. Während die V_2O_5 -Kristalle in Augsburg mittels chemischen Transports hergestellt wurden, fand am Paul-Drude-Institut das Verfahren des Zonenschmelzens Verwendung. Diese unterschiedlich hergestellten Kristalle wiesen makroskopisch deutliche Differenzen auf. So zeigten die Berliner Kristalle eine nahezu ideale Ausprägung der rhombischen Kristallstruktur, und auch die Spaltflächen waren zweifelsfrei identifizierbar. Die Augsburger Kristalle hingegen ließen zum Teil deutliche Kristallbaufehler erkennen, und die Spaltflächen waren nicht immer auf Anhieb ersichtlich. Charakteristische Abmessungen sowohl der Berliner als auch der Augsburger V_2O_5 -Kristalle waren ungefähr $10 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ (Abbildung (21)). Die Kristalle wurden mittels eines Ultrahochvakuum-kompatiblen Klebstoffs (Torr seal, hergestellt von der Firma Varian vacuum products) auf einen Edelstahlprobenhalter, dargestellt in Abbildung (21), geklebt, dessen Frontseite den Kristalldimensionen angepaßt war.

Um eine elektrische Aufladung der isolierenden V_2O_5 -Kristalle zu verhindern, die elektronenspektroskopische Messungen stark beeinträchtigt hätte, wurde der Klebstoff mit Leitsilber abgedeckt. Der Probenhalter wird über bifilar in Al_2O_3 -Röhrchen angebracht.

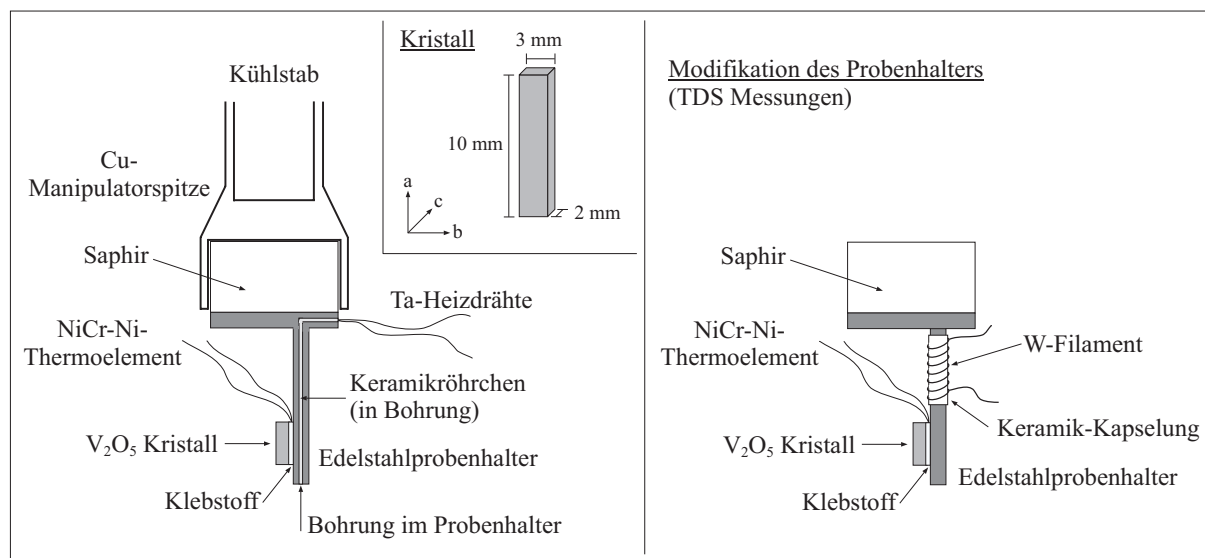


Abbildung 21: Seitenansicht des V₂O₅-Probenhalters, sowie des für die thermodesorptionsspektroskopischen Messungen modifizierten Modells.

te Tantaldrähte geheizt, was die durch den Heizstrom verursachten magnetischen Felder kompensiert. Wegen des verwendeten Klebstoffs durfte eine maximale Temperatur von 200° C jedoch nicht überschritten werden. Auf Elektronenstoßheizen wird hingegen verzichtet, da die hochenergetischen Elektronen Defekte erzeugen, wenn sie auf die Kristalloberfläche treffen. Für die thermodesorptionsspektroskopischen Messungen wurde die Probenheizung modifiziert. Auf die Schwierigkeiten, die sich daraus ergaben, wird im entsprechenden Kapitel genauer eingegangen. Die Temperaturbestimmung erfolgt mittels eines im Klebstoff eingebetteten NiCr-Ni Thermoelements.

5.1.1 Präparation der V₂O₅ (001)-Oberfläche

Die zu untersuchenden (001)-Oberflächen wurden durch Spalten der V₂O₅-Einkristalle im Ultrahochvakuum mit einer speziell hierfür vorgesehenen Kristallsplattzange erzeugt, die in Abbildung (22) dargestellt ist.

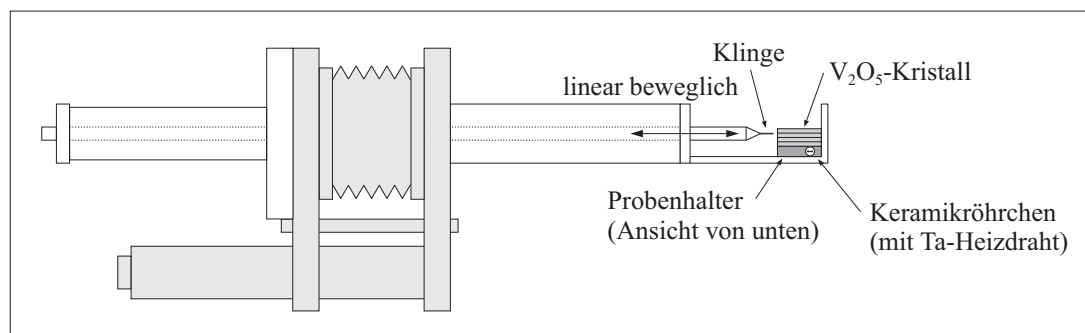


Abbildung 22: Spaltzange zur Präparation der V_2O_5 -Kristalle. Detailinformationen über den Probenhalter sind Abbildung (21) zu entnehmen.

Die Spaltvorrichtung besteht aus einem linear beweglichen Messer und einer seitlich angebrachten Halterung aus Edelstahl, wodurch eine Deformation des Probenhalters infolge der Kräfteübertragung während des Spaltvorgangs minimiert wird.

5.2 Züchtung eines dünnen VO_2 -Films

Auf Grund der Schwierigkeit, genügend große VO_2 -Einkristalle zu züchten, gibt es nur sehr wenige Strukturuntersuchungen an VO_2 -Einkristalloberflächen [33, 34, 35]. VO_2 -Einkristalle sind zwar in situ spaltbar, die Spaltflächen aber meist von schlechter Qualität und rauher Oberfläche. Die Beugung niederenergetischer Elektronen an unterschiedlichen Spaltflächen ergibt meist diffuse Reflexe und keine charakteristischen Beugungsbilder [33]. Bei Verwendung ungespaltener Kristalle erweist sich die Präparation als problematisch, denn es besteht die Gefahr, daß man die Probe, auf Grund des kleinen Homogenitätsbereichs (dargestellt in Abbildung (1)), sehr schnell zu einem im Phasendiagramm benachbarten Vanadiumoxid oxidiert respektive reduziert. Es ist daher von großem Interesse, geordnete VO_2 -Filme zu erzeugen, deren Schichtdicken zudem groß genug sind, um die Eigenschaften einer Einkristalloberfläche wiederzugeben. Darüber hinaus ist die Anzahl der Spaltungen durch die Größe des Kristalls begrenzt und erlaubt meist nur sehr

wenige Präparationen, bevor der Kristall ausgewechselt werden muß. Ein dünner Film hingegen kann je nach Bedarf im allgemeinen mit geringem Aufwand reproduziert werden.

5.2.1 Probenaufbau für Messungen an einem VO₂-Film

Als Substrat für die Züchtung eines dünnen VO₂-Films fand ein TiO₂-Kristall mit Rutilstruktur, die thermodynamisch stabilste Phase des TiO₂, Verwendung [16]. Unter den drei niedrigindizierten Flächen ist (110) die thermodynamisch stabilste und einzige ladungsneutrale Fläche. Im Gegensatz dazu zeigen die (100)- und (001)-Oberflächen nur eine nicht einfach zu präparierende (2 × 1)-Rekonstruktion. Die im Rahmen dieser Arbeit zu präparierende (110)-Fläche wies jedoch keine Rekonstruktion auf. Die Gitterkonstanten des Rutils $a_{Rutil}=4.584 \text{ \AA}$ und $c_{Rutil}=2.953 \text{ \AA}$ [7] sind denen der tetragonalen VO₂-Phase $a_{tetr}=4.551 \text{ \AA}$ und $c_{tetr}=2.851 \text{ \AA}$ [11] sehr ähnlich, so daß kaum Spannungen zwischen Film und Unterlage zu erwarten sind. Der TiO₂-Kristall hatte einen Durchmesser von 10 mm und eine Dicke von 2 mm. Als Probenhalter diente eine 20 × 25 × 1 mm³ große Molybdänplatte, die rückseitig durch Elektronenbeschuß geheizt werden kann. Der Kristall wurde mit zwei Kerben in Richtung [001] versehen und mit Hilfe zweier aufgeschraubter, dünner 18 × 4 × 0.1 mm³ großer Molybdänklemmbleche, wie aus Abbildung (23) ersichtlich, auf der Platte befestigt. Das NiCr-Ni Thermoelement wurde an einem der Klemmbleche fixiert und in die Kerbe eingeschoben.

5.2.1.1 Präparation eines VO₂-Films

Die Präparation des VO₂-Films erfolgte im Ultrahochvakuum. Dazu wurde metallisches Vanadium auf die zuvor präparierte TiO₂-Einkristalloberfläche aufgedampft und anschließend durch Heizen in Sauerstoff oxidiert.

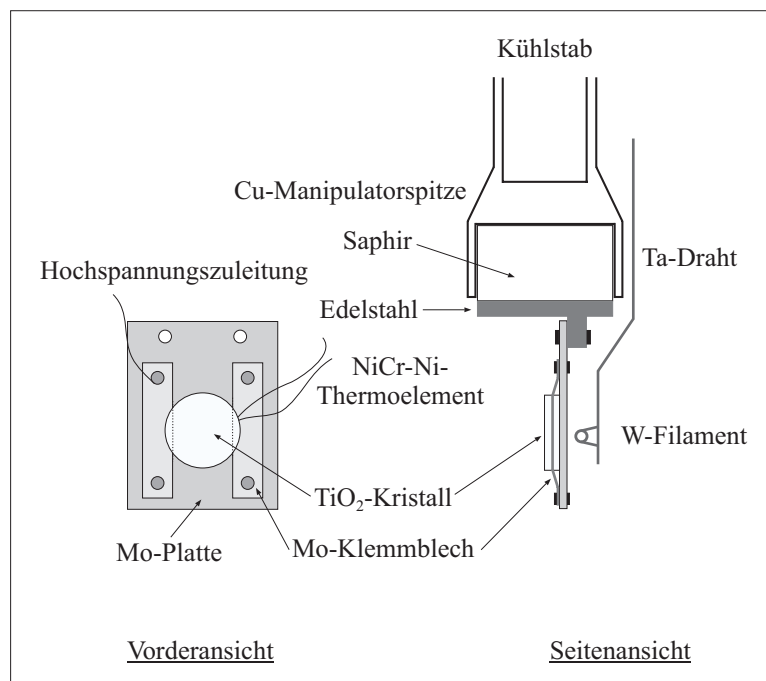


Abbildung 23: Probenhalter des TiO_2 -Kristalls.

Bevor das Vanadium jedoch auf die Oberfläche aufgebracht werden konnte, erfolgte zuvor die Präparation der reinen TiO_2 -Oberfläche. Rutil ist ein elektrischer Isolator mit einer Bandlücke von etwa 3.1 eV bei Raumtemperatur [36]. Elektronenspektroskopische Untersuchungen sind an Isolatoren infolge eintretender Aufladungseffekte jedoch problematisch. Daher ist es ratsam, zunächst Defekte im Festkörper zu erzeugen, so daß insbesondere die Beugung niederenergetischer Elektronen zur Charakterisierung der Oberfläche ermöglicht wird. Rutil verliert beim Heizen im Ultrahochvakuum Sauerstoff und wird halbleitend [37]. Ein deutliches Anzeichen für Defekte ist die sich mit zunehmender Reduktion verändernde Farbe. So wechselt die Farbe des ehemals weiß-durchsichtigen Kristalls von hellgelb über hellblau bis zu grau-metallisch [37].

Die Reinigung der TiO_2 -Kristalloberfläche erfolgte durch den Beschuß mit Argonatomen bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV. Die Oberflächenpräparation erfolgte in mehreren Zyklen von Argonbeschuß und Heizen in 10^{-6} mbar Sauerstoff bei etwa 700°C , um die Oberfläche auszuheilen und gleichzeitig, bedingt durch die hohe Temperatur, die

benötigte Defektdichte zu erreichen. Dieser Reinigungsprozeß wurde solange fortgesetzt, bis ein (1×1) -Beugungsbild, dargestellt in Abbildung (24), erschien.

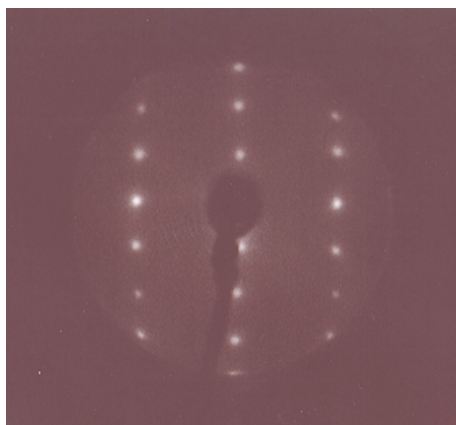


Abbildung 24: Das Beugungsbild einer TiO_2 (110)-Oberfläche, aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 104 eV.

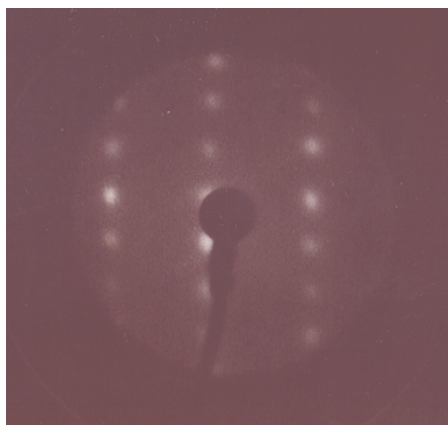


Abbildung 25: Das Beugungsbild eines $\text{VO}_2(110)/\text{TiO}_2(110)$ -Films, aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 103 eV.

Das Vanadium wurde mit Hilfe eines kommerziellen EFM3 Verdampfers der Firma Omicron durch Elektronenbeschuß von einem 1 mm Draht verdampft. Die mittels einer Schwingquarzwage bestimmte Aufdampftrate betrug 0.5 \AA pro Minute. Liegt das Vanadium als Metall vor, so hat das Vanadiumatom einen Radius von 1.31 \AA [16] und kristallisiert in einer kubisch innenzentrierten Kugelpackung mit der Gitterkonstante $a = 3.025 \text{ \AA}$ [16]. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Kugelpackung läßt sich die mittlere Schichtdicke einer Monolage auf etwa 1.9 \AA abschätzen.

Nach dem Aufdampfen des Vanadiums wird das Beugungsbild diffus, und es ist fast keine Struktur mehr erkennbar. Photoelektronenspektroskopische und röntgenphotoelektronenspektroskopische Messungen zeigen, daß das Vanadium im Submonolagenbereich auf einer Rutiloberfläche die Titanionen reduziert und einen Ladungstransfer vom Vanadium in das Titan begünstigt [38, 39]. Es kommt zur Ausbildung einer dünnen ungeordneten Lage, bestehend aus einer Titan-Sauerstoff-Vanadium-Verbindung [38]. Die

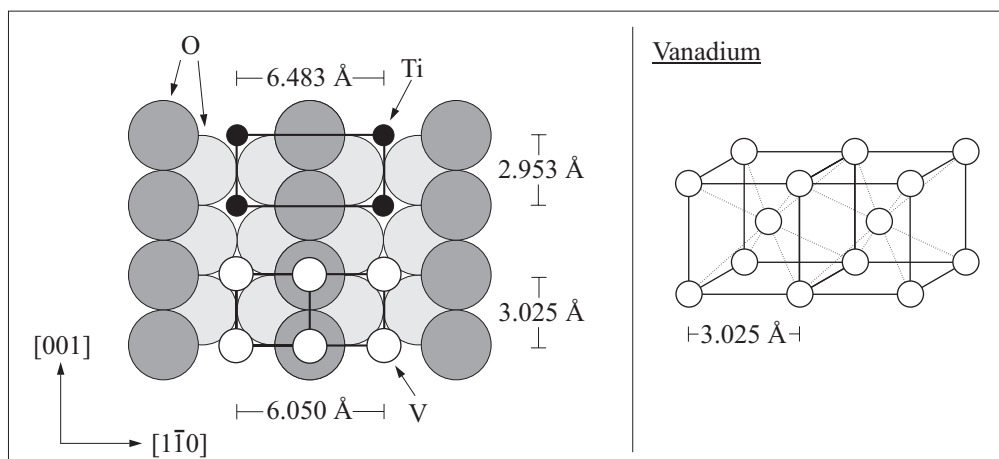


Abbildung 26: Aufwachsen des metallischen Vanadiums auf der TiO_2 (110)-Oberfläche.

Konkurrenz beider Kationen um die Gittersauerstoffatome führt schließlich zu einer Oxidation der Vanadiumatome und einer Reduktion der Ti^{4+} -Kationen. Wird die Menge des aufgetragenen Vanadiums über den Submonolagenbereich hinaus erhöht, so bildet sich über der ungeordneten Titan-Sauerstoff-Vanadium-Verbindung eine aus metallischem Vanadium bestehende Lage aus [38]. Diese Wechselwirkungen zwischen dem Vanadium und einer TiO_2 -Oberfläche werden auch an Hand von photoelektronenspektroskopischen Messungen offenkundig. Abbildung (27) zeigt die Photoelektronenspektren einer reinen TiO_2 (110)-Oberfläche, einer mit 5 Å metallischem Vanadium belegten TiO_2 (110)-Oberfläche sowie eines 15 Å starken VO_2 (110)-Films.

Nach der Deposition des Vanadiums verändert sich das Profil der Sauerstoff-2p-Banden des TiO_2 . Die Form dieser Banden ist weniger strukturiert, und sie werden geringfügig in Richtung höherer Bindungsenergien verschoben. Eine derartige Erscheinung wurde bereits von Zhang et al. [38] und Møller et al. [40] beobachtet. Sie stellten Übereinstimmungen zwischen den Sauerstoff-2p-Banden fest, wenn man zum einen Vanadium auf einer stöchiometrisch intakten TiO_2 -Oberfläche deponiert und zum anderen die TiO_2 -Oberfläche durch Ionenbeschuss reduziert und damit gezielt Sauerstoff-Fehlstellen er-

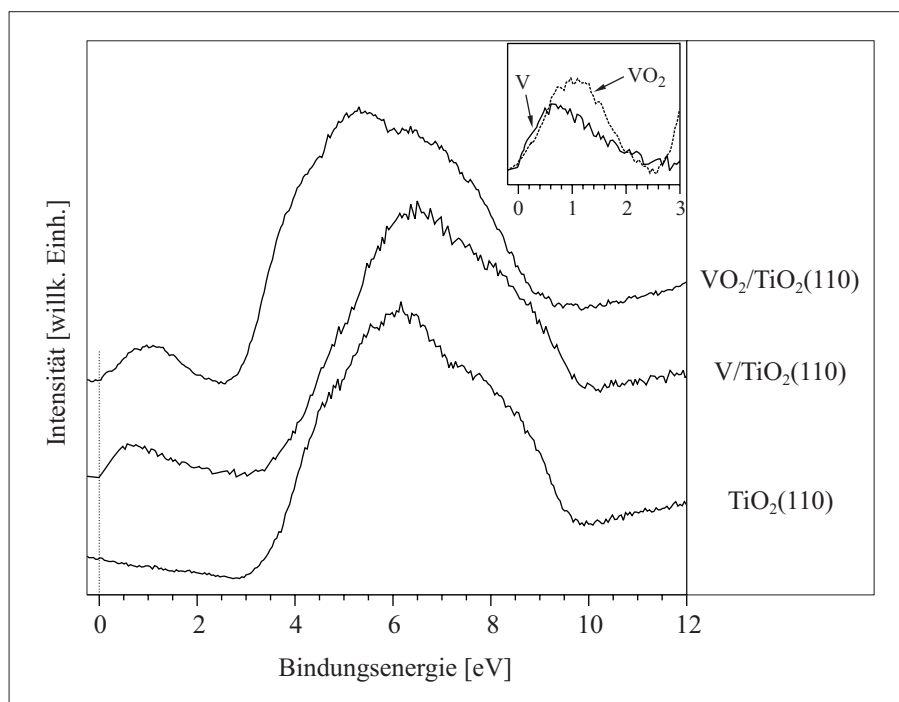


Abbildung 27: Die Photoelektronenspektren einer reinen TiO_2 (110)-Oberfläche, einer vanadiumbedampften TiO_2 (110)-Oberfläche und eines VO_2 (110)/ TiO_2 (110)-Films ($h\nu=40.8$ eV, Normal-emission, $T=300$ K).

zeugt [38]. Eine Deposition des Vanadiums auf einer durch Ionenbeschuss reduzierten TiO_2 -Oberfläche beeinflusst die Sauerstoff-2p-Banden hingegen nicht weiter. Durch den Ladungstransfer vom Vanadium in die Titankationen des Substrats werden die Ti^{4+} -Kationen des stöchiometrisch intakten TiO_2 zu Ti^{3+} -Ionen reduziert. Infolgedessen treten 3d-Elektronen des reduzierten Titans sowie 3d-Elektronen eines oxidierten Vanadiumzustandes auf, und es entsteht eine weitere Bande bei etwa 2 eV. Die Fermikante andererseits ist ein deutliches Anzeichen für das Vorhandensein von metallischem Vanadium oder eines metallischen Vanadiumoxids. Nach der Oxidation des Vanadiums zu VO_2 kommt es wiederum zu einer Veränderung der Struktur der Sauerstoff-2p-Bande, die außerdem in Richtung geringerer Bindungsenergien verschoben wird. Die Zustandsdichte an der Fermikante verschwindet, und es bildet sich eine Bande bei etwa 1 eV aus, die den Vanadium-3d-Elektronen eines

Vanadiumoxids zugeordnet werden kann. Heizen in Sauerstoff reoxidiert demnach die an der Oberfläche reduzierten Titanatome, stellt die Ordnung der Oberfläche wieder her und oxidiert die Vanadiumatome [39]. Danach erscheint deutlich sichtbar das in Abbildung (25) dargestellte Beugungsbild. Röntgenphotoelektronenspektroskopische Messungen zeigen außerdem, daß die Wechselwirkungen zwischen dem Vanadiumoxid und dem Substrat schwächer sind als die zwischen Substrat und metallischem Vanadium [38].

Bevor mit der Züchtung eines VO_2 -Films begonnen werden kann, ist es zunächst von Interesse, in welcher Form das aufgedampfte Vanadium auf der TiO_2 -Oberfläche aufwächst. Grundsätzlich ist es möglich, drei anschauliche Modelle des Filmwachstums, dargestellt in Abbildung (28), zu unterscheiden.

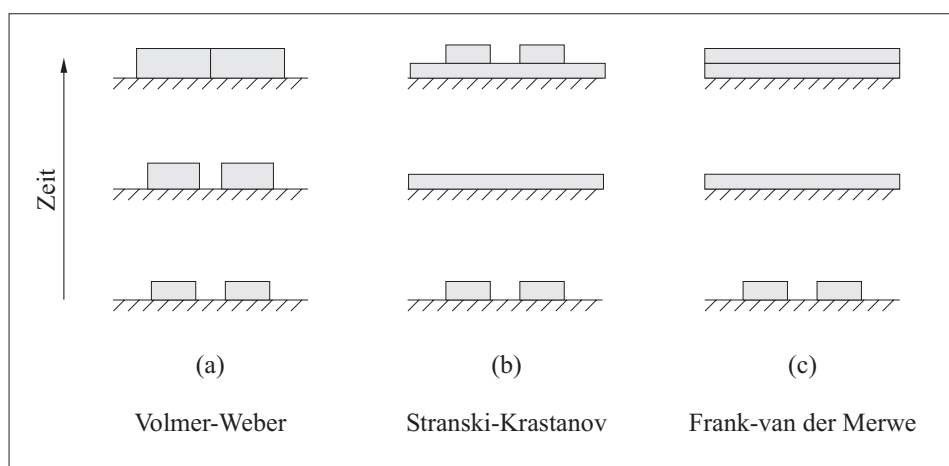


Abbildung 28: Schematische Darstellung der drei Basismodelle, die das Wachstum eines dünnen Films beschreiben [41].

Das Volmer-Weber-Modell beschreibt das Aufwachsen dreidimensionaler Kristallite, das Stranski-Krastanov-Modell das Aufwachsen einiger Monolagen gefolgt von dreidimensionalen Kristalliten und das Frank-van der Merwe-Modell gibt das schichtweise Aufwachsen von Monolagen wieder. Die thermodynamische Grundlage für diese Differenzierung ist der Zusammenhang zwischen den spezifischen freien Oberflächenenergien des Adsorbats

γ_{ad} , des Substrats γ_{sub} und der Grenzfläche am Übergang zwischen Substrat und Adsorbat γ_{gr} [42, 43]. Diese Modelle sind nur im thermodynamischen Gleichgewicht gültig, da beispielsweise weder Diffusionsprozesse zwischen den Komponenten, die zur Ausbildung von Oberflächenlegierungen führen, noch chemische Reaktionen zwischen Adsorbat und Substrat berücksichtigt werden. Der Wachstumstyp wird durch den Parameter Δ beschrieben:

$$\Delta = \gamma_{ad} + \gamma_{gr} - \gamma_{sub} \quad (30)$$

Nimmt der Energieterm Δ einen positiven Wert an, so resultiert ein Volmer-Weber-Wachstum. Ist der Energieterm Δ hingegen null oder negativ so ist eine geschlossene Lage zu erwarten, und das Wachstum folgt dem Stranski-Krastanov- oder dem Frank-van der Merwe-Modell. Letzteres setzt jedoch voraus, daß die Bedingung $\Delta \leq 0$ für jede Lage erfüllt ist. Ein kontinuierliches Lagenwachstum ist typisch für homoepitaktische Systeme, bei denen Substrat und Adsorbat chemisch identisch sind. In diesen Fällen ist $\gamma_{sub} = \gamma_{ad}$ und die Grenzflächenenergie γ_{gr} nimmt den Wert null an. Im Gegensatz dazu spielt die Grenzflächenenergie γ_{gr} bei der Betrachtung heteroepitaktischer Systeme eine entscheidende Rolle. Obgleich γ_{gr} experimentell nur schwer zugänglich ist lassen sich bei Kenntnis von γ_{ad} und γ_{sub} dennoch eine Reihe von Voraussagen treffen. Ist $\gamma_{ad} > \gamma_{sub}$, so ist ein Volmer-Weber-Wachstum zu erwarten, vorausgesetzt, daß die Grenzflächenenergie diesen Effekt nicht überkompensiert. Ist $\gamma_{ad} < \gamma_{sub}$, so ergibt sich, ebenfalls unter Vernachlässigung der Grenzflächenenergie γ_{gr} , ein Stranski-Krastanov- oder ein Frank-van der Merwe-Wachstum. Auf Grund der Größenunterschiede von Substrat- und Adsorbatatomen sind bei heteroepitaktischen Systemen Gitterfehlpassungen und Spannungen zu erwarten, denen das System auszuweichen versucht. Diese mechanischen oder chemischen Wechselwirkungen im Bereich der Grenzschicht zwischen Film und Substrat sind im Parameter der Grenzflächenenergie γ_{gr} enthalten.

Eine einfache Bestimmung der Art des Wachstums ist mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie möglich. Bei konstanten Aufdampfbedingungen wird die Veränderung der normierten Intensität des Vanadiumsignals gegen die Aufdampfmenge aufgetragen (normiert bedeutet: die Intensität des Vanadiumsignals wird durch die Summe der Intensitäten des Vanadium- und des Titansignals dividiert) [41]. Aus einer derart entstandenen Kurve, veranschaulicht in Abbildung (29), läßt sich der Wachstumsmodus ableiten und einem der vorgestellten Modelle zuordnen.

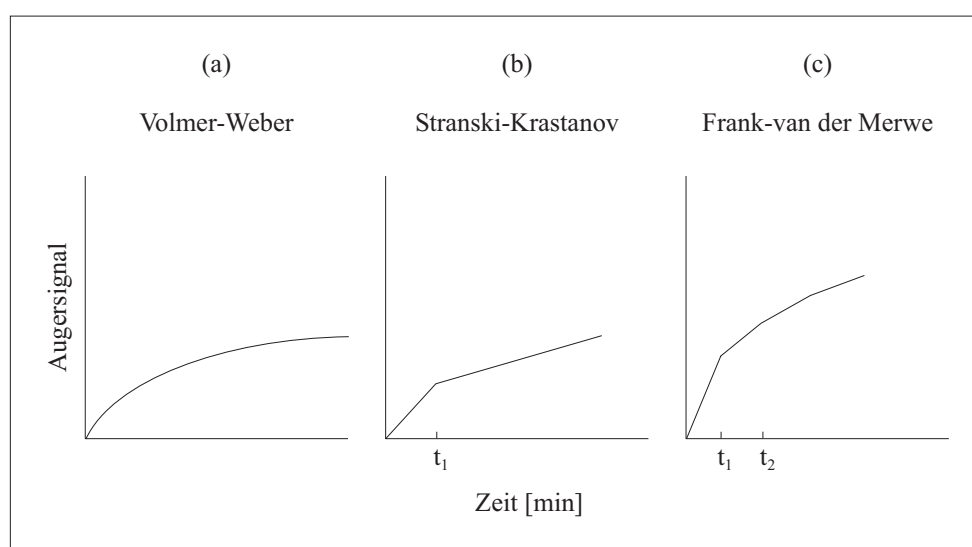


Abbildung 29: Die Veränderung der normierten Intensität des Adsorbatsignals, aufgetragen gegen die Aufdampfzeit. t_1 und t_2 geben die Zeiten an, nach denen die erste respektive zweite Monolage vollständig ist [41].

Vanadium weist zwei signifikante Augerverluste bei 437 eV und 473 eV auf, Titan bei 388 eV und 419 eV [44]. Mit Zunahme der Aufdampfmenge ist zu erwarten, daß die Intensität der Titansignale in gleichem Maße abnimmt, wie die Intensität der Vanadiumsignale ansteigt. Abbildung (30) zeigt die Augerspektren von metallischem Vanadium auf der Rutiloberfläche. Trägt man nun, wie oben beschrieben, die Veränderung der normierten Intensität des Vanadiumsignals gegen die aufgedampfte Menge auf, so erhält man die in

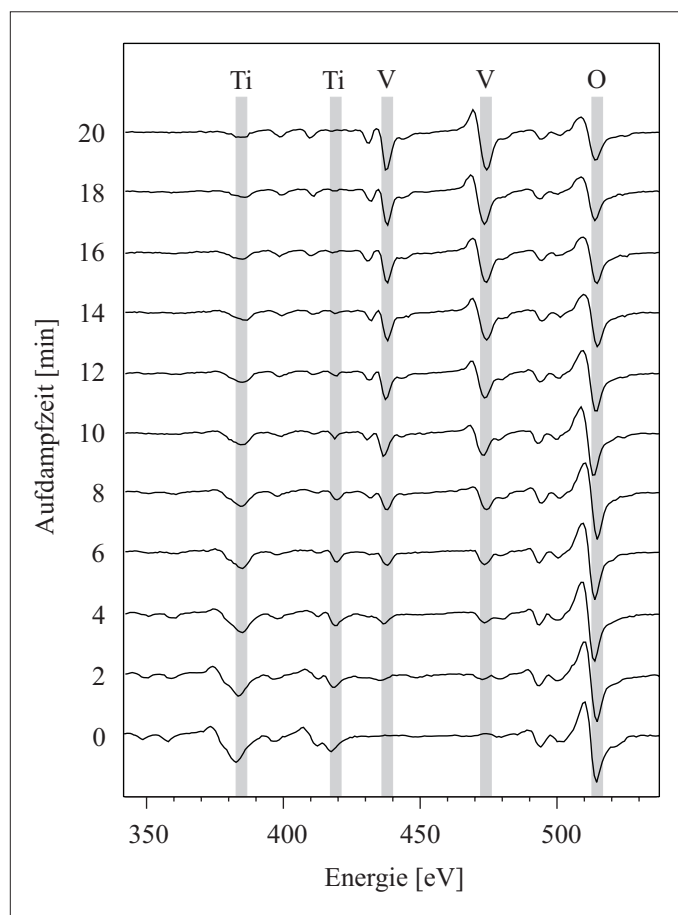


Abbildung 30: Augerspektren einer TiO_2 -Oberfläche, die einer ansteigenden Aufdampfmenge metallischen Vanadiums ausgesetzt wurde.

Abbildung (31) gezeigte Kurve. Der Vergleich mit den in Abbildung (29) dargestellten Kurven zeigt, daß es nicht möglich ist, zweifelsfrei einen Punkt t_1 festzulegen, der die Existenz einer ersten Monolage angibt. Vielmehr ist die experimentell bestimmte Kurve mit dem Volmer-Weber Modell vergleichbar, welches wie bereits erwähnt ein Aufwachsen dreidimensionaler Kristallite beschreibt.

Während Zhang et al. [38] auf Grund differierender augerelektronenspektroskopischer Meßergebnisse lediglich mutmaßten, es würde kein Lagenwachstum vorliegen, konnten Sambti et al. [39] mit Hilfe der Photoelektronenbeugung zeigen, daß etwa fünf Monolagen Vanadium Inseln mit der Struktur einer kubisch innenzentrierten Kugelpackung bilden, deren [100] Richtung senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet ist [45] (vergl. Abbildung

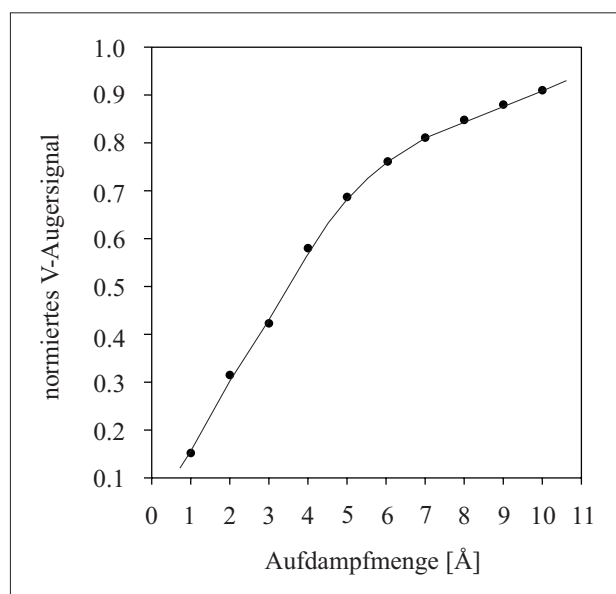


Abbildung 31: Veränderung der normierten Intensität des Vanadiumsignals, aufgetragen gegen die Aufdampfmenge.

(26)). Das Substrat beeinflusst demnach die Orientierung der Vanadiumlagen. Zwei kubische Vanadium-Einheitszellen passen auf eine tetragonale Oberflächeneinheit des Rutil. Die Gitterfehlpassung der Grenzschicht beträgt dadurch nur 2 % entlang der kurzen und 7 % entlang der langen Seite [45].

Zur Herstellung des VO₂-Films werden 5 Å Vanadium auf die zuvor präparierte TiO₂-Oberfläche aufgebracht und der Kristall für die Dauer von fünf Minuten in $5 \cdot 10^{-7}$ mbar Sauerstoff bei 473 K (200° C) geheizt. Höhere Temperaturen sind nicht zugänglich, denn die Vanadiumlage ist thermisch nicht stabil und beginnt ab 573 K (300° C) in den Festkörper zu diffundieren [38, 46]. Der Dampfdruck des Vanadiums ist bei dieser Temperatur sehr gering ($< 10^{-18}$ Torr [47]), so daß eine Desorption ins Vakuum ausgeschlossen werden kann. Dieser Aufdampf-Heiz-Zyklus wird dreimal wiederholt, so daß sich ein Film von nicht weniger als 15 Å Schichtdicke ausgebildet hat. In Abbildung (32) sind die Augerspektren eines derart erzeugten VO₂-Films und des reinen TiO₂ aufgetragen. Da die Augersignale des Titans kaum mehr vorhanden sind, hat sich ein Film ausgebildet, der die TiO₂-Fläche nahezu vollständig bedeckt. Allerdings wird dieser Film stöchiometrisch nicht perfekt sein.

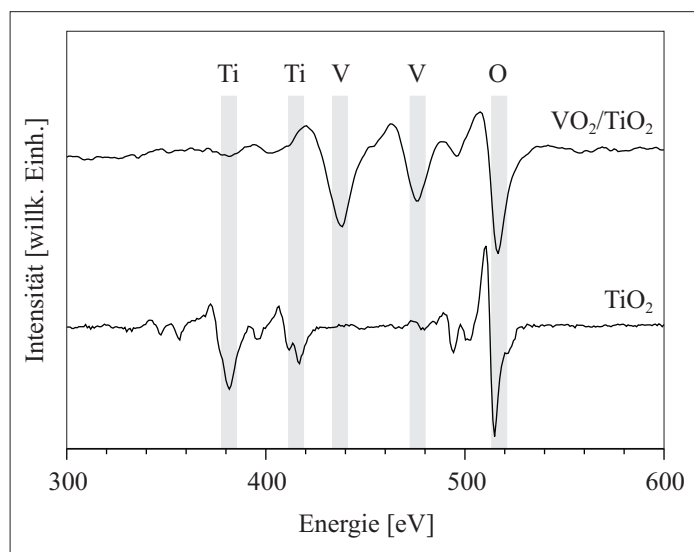


Abbildung 32: Die Augerspektren eines dünnen VO₂/TiO₂-Films und der reinen TiO₂-Oberfläche.

Vielmehr sind höchstwahrscheinlich Bereiche vorhanden, in denen die aufgedampften Vanadiuminseln eventuell zu kompakt sind, um durch den Sauerstoff vollständig zu oxidieren. Zudem entstehen Versetzungen, Kanten und Stufen, wenn die beschriebenen Inseln auf der Oberfläche zusammenwachsen, um einen Film auszubilden. Diese Defekte könnten sich zwar beim Heizen glätten, doch an Hand der vorliegenden Ergebnisse sind keine zweifelsfreien Aussagen möglich, ob die Temperatur von 473 K ausreicht, die Oberfläche vollständig zu ordnen. Die Bereiche, in denen stöchiometrisch intaktes VO₂ vorliegt, überwiegen, denn an Hand des Beugungsbilds (Abbildung (25)) erkennt man die tetragonale Struktur des VO₂. Es gibt jedoch auch einen deutlichen Hinweis auf das Vorhandensein von Fehlstellen, denn die Beugungsreflexe sind ein wenig diffus und verbreitert.