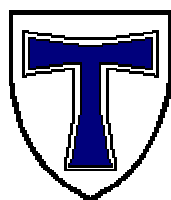


**Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie**  
an Gruppe-III-Nitriden  
und Übergangsmetall-Oxiden

**Dissertation**  
von  
**Wolfgang Niessner**

vorgelegt am  
**02. Februar 2000**

**JUSTUS-LIEBIG-**



**UNIVERSITÄT  
GIESSEN**



**I. Physikalisches Institut**



# Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie an Gruppe-III-Nitriden und Übergangsmetall-Oxiden

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften

am Fachbereich 07 – Fachrichtung Physik  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von  
Wolfgang Niessner  
geb. in Allendorf/Lahn

<b>Dekan:</b>	Prof. Dr. A. Beutelsbacher
<b>1. Berichterstatter:</b>	Prof. Dr.D.Sc. Dr.h.c.mult. A. Scharmann
<b>2. Berichterstatter:</b>	Prof. Dr. B.K. Meyer
<b>Tag der mündlichen Prüfung:</b>	03. März 2000

## Inhaltsverzeichnis

<b>I. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>II. Experimentelle und theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Elektronen-Spektroskopie	3
2.2 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS)	5
2.2.1 Energieverlustfunktion und Dielektrische Funktion	6
2.2.2 Der Meßaufbau	7
2.2.3 Elementare Elektronen-Anregungen	8
2.2.4 Das EELS-Spektrum	9
2.2.5 Auswertung von EELS-Messungen	10
2.3 Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, UPS)	11
2.4 Augerelektronen-Spektroskopie (AES)	12
2.5 Chemische Bindung im Festkörper	14
2.6 Molekülorbital-Theorie	14
2.6.1 $\sigma$ -Bindungen	14
2.6.2 $\pi$ -Bindungen	16
2.6.3 Ligandenfeld-Aufspaltung	17
2.6.4 Jahn-Teller-Effekt	19
2.7 Freies Elektronengas nach Drude-Modell	19
<b>III. Gruppe-III-Nitride</b>	<b>21</b>
3.1 Eigenschaften von Nitriden	21
3.1.1 Typische Kristallgitter	22
3.1.2 Valenzband	24
3.1.3 Herstellungsmethoden	25
3.2 Aluminiumnitrid, AlN	25
3.2.1 EELS-Messungen	26
3.2.2 Qualitative Charakterisierung	27
3.3 Galliumnitrid, GaN	29
3.3.1 XPS-Messungen	30
3.3.2 Valenzband	31
3.3.3 $N_{KVV}$ -Augersignale an GaN und AlN	32
3.3.4 EELS-Messungen	34
3.3.5 Qualitative Charakterisierung	35
3.4 III-V-Legierungen von Nitriden	36
3.4.1 Charakteristische Größen	36
3.4.2 Aluminiumgalliumnitrid, $Al_xGa_{1-x}N$	37
3.4.3 XPS-Messungen	38
3.4.4 EELS-Messungen	39
3.4.5 Indiumgalliumnitrid, $In_{0,5}Ga_{0,5}N$	41
3.4.6 EELS-Messungen	42

<b>IV. Übergangsmetall-Oxide</b>	<b>44</b>
4.1 Eigenschaften	44
4.2. Rutil-Struktur	46
4.3 EELS-Valenzbandspektren	48
4.4 Binäre Oxide	49
4.4.1 Titanoxide	49
4.4.2 Titandioxid, $\text{TiO}_2$	49
4.4.3 Vanadiumoxide	52
4.4.4 Vanadiumpentoxid, $\text{V}_2\text{O}_5$	53
4.4.5 Vanadiumdioxid, $\text{VO}_2$	56
4.5 Dotiertes Vanadiumdioxid	61
4.5.1 Wolfram-Dotierung, $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$	62
4.5.2 Fluor-Dotierung, $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$	66
4.5.3 Titan-Dotierung, $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$	68
4.5.4 Ausblick auf weitere Dotierungen	69
4.6 Ternäre Oxide (Scheelite)	70
4.6.1 Bleiwolframat, $\text{PbWO}_4$	72
4.6.2 Kalziumwolframat, $\text{CaWO}_4$	76
<b>V. Zusammenfassung</b>	<b>79</b>

---

## Anhang

---

<b>A. Die Ausgangsmetalle Aluminium und Vanadium</b>	<b>82</b>
<b>A.1 Aluminium</b>	<b>82</b>
A.1.1 Gitterstruktur	82
A.1.2 Bandstruktur	82
A.1.3 Probenmaterial	82
A.1.4 Atomare Rumpfniveaus	83
A.1.5 Fermikante	83
A.1.6 Tiefenprofil	84
A.1.7 Plasmonen durch Röntgen-Photoelektronenemission	85
A.1.8 Plasmonen in EELS-Spektren	85
<b>A.2 Vanadium</b>	<b>87</b>
A.2.1 Bandstruktur von Übergangsmetallen	87
A.2.2 Valenzband	88
A.2.3 Energieabhängige EELS-Messungen	88
A.2.4 EELS-Valenzbandspektrum	89
A.2.5 Energieverlustfunktion aus optischen Daten	91

<b>B. Vanadiumnitrid, VN</b>	<b>93</b>
B.1 Eigenschaften	93
B.2 XPS-Messungen	93
B.3 EELS-Messungen	95
B.4 V3s- und N1s-Absorptionskanten	95
B.5 Energieniveau-Schema	96
<b>C. Berylliumoxid, BeO</b>	<b>97</b>
C.1 Eigenschaften	97
C.2 XPS-Messungen	97
C.3 Be1s- und O1s-Absorptionskanten	99
C.4 Bandstruktur nach Molekülorbital-Modell	100
C.5 Bandübergänge	101
C.6 Energieniveau-Schema	102
<b>D. Galliumoxid, <math>\beta</math>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>103</b>
D.1 Bandstruktur	103
D.2 EELS-Messungen	103
<b>E. Kupferindiumdiselenid, CuInSe<sub>2</sub></b>	<b>107</b>
E.1 EELS-Messungen	107
E.2 Bandstruktur	108
<b>F. Kaliumzinkfluorid, KZnF<sub>3</sub></b>	<b>109</b>
F.1 Optische Eigenschaften	109
F.2 Prognostizierte Bandstruktur	110
F.3 EELS-Messungen	111
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>113</b>
<b>Abkürzungen</b>	<b>117</b>
<b>Publikationen</b>	<b>119</b>
<b>Danksagung</b>	<b>120</b>
<b>ESCA-Anlage</b>	<b>121</b>

## 1. Einleitung

Bereits seit 1936 [Rud] ist bekannt, daß bei der Streuung von langsamen Elektronen an einer Festkörper-Oberfläche charakteristische Energieverluste  $\Delta E$  auftreten. Diese Beobachtung gilt zugleich als Geburtsstunde der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie.

Bei dieser Analysemethode erfolgt eine Anregung des Festkörpers durch den Beschuß mit monoenergetischen Primärelektronen. Neben Übergängen aus dem Valenzband und den atomaren Rumpfniveaus, werden dabei auch Plasmaschwingungen der Valenzelektronen beobachtet. Diese Anregungen treten als charakteristische Energieverluste  $\Delta E$  im Spektrum der inelastisch gestreuten Primärelektronen auf und liefern Einblicke in die elektronische Struktur von Festkörpern.

Im I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen steht eine multifunktionale Ultrahochvakuum-Anlage zur Verfügung, die im wesentlichen für die Photoelektronen- (XPS, UPS) und Augerelektronen-Spektroskopie (AES) konzipiert ist.

Da auch die Energieverteilung von elastisch und inelastisch gestreuten Primärelektronen gemessen werden kann, wird die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie EELS als zusätzliche Methode für die Oberflächenanalytik möglich.

Gegenwärtig läßt sich der Einsatz und die Weiterentwicklung der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie EELS generell in drei Schwerpunkte skizzieren:

1. Moderne Transmissions-Elektronenmikroskope TEM mit Elektronenenergien bis ca. 300keV ermöglichen standardmäßig, EELS zur Struktur- und Elementbestimmung von Festkörpern zu betreiben.
2. Mit langsamen Elektronen ( $\sim 1\text{keV}$ ) sind mittlerweile Ortsauflösungen von  $\Delta x < 100\text{nm}$  möglich. In der Augerelektronen-Spektroskopie AES, die seit Jahrzehnten zu den Standard-Analyseverfahren zählt, sind lateral abbildende Oberflächen-Analysen und gepulste Tiefenprofile möglich. Diese Optionen können auch für die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie genutzt werden.
3. Durch den Einsatz von Doppelmonochromatoren erreichen kommerzielle EELS-Apparaturen mit sehr langsamen Elektronen ( $E_0 < 50\text{eV}$ ) eine energetische Höchstauflösung von  $0,5\text{meV}$ , die der theoretischen Grenze von  $0,3\text{meV}$  [Iba] sehr nahe kommt. Dadurch wird der Oberflächenphysik mit EELS ein Experimentierfeld zugänglich, das mit der optischen Spektroskopie im fernen Infrarot FIR vergleichbar ist.

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse aus EELS-Untersuchungen präsentiert, die zentrale Forschungsschwerpunkte im I. Physikalischen Institut sind:

### **Nitride mit großer, direkter Bandlücke**

AlN, GaN, InN und deren Mischphasen AlGaN und InGaN sind moderne Halbleiter-Materialien in der Optoelektronik aus denen blau emittierende Leucht- und Laserdioden realisiert werden. Dadurch wird mittlerweile der gesamte Spektralbereich des sichtbaren Lichts durch optoelektronische Bauelemente abgedeckt.

## Transparente, thermochrome VO<sub>2</sub>-Dünnschichten

Vanadiumdioxid durchläuft bei  $T_C = 341\text{K}$  einen Halbleiter-Metall-Übergang. Auf der Grundlage dieses Phasenüberganges wird ein „intelligentes Architekturglas“ mit Vanadiumdioxid-Beschichtung entwickelt, dessen Transmission sich temperaturabhängig anpaßt. Es ist bekannt, daß sich die Übergangstemperatur  $T_C$  durch geeignete Dotierung beeinflussen läßt. Der Einbau von Dotierstoffen (Wolfram, Fluor, Titan) wirkt sich neben der Erzeugung von zusätzlichen Ladungsträgern, auch auf die Bandstruktur von VO<sub>2</sub> aus, was durch EELS-Studien erstmals erfaßt wird.

## PbWO<sub>4</sub>-Kristalle als effiziente Szintillatoren

Bleiwolframat ist ein Szintillator-Material, das zum Nachweis hochenergetischer Photonen und Teilchen eingesetzt wird. Aktuelle Forschungen zielen darauf, die Lichtausbeute der PbWO<sub>4</sub>-Kristalle zu verbessern. In der Strukturgruppe der Scheelite wird besonders der Unterschied zwischen PbWO<sub>4</sub> und CaWO<sub>4</sub> diskutiert, das als Röntgenleuchtstoff in Bildplatten Anwendung findet.

Darüber hinaus werden zahlreiche Keramiken und Kristalle für spezielle Anwendungen untersucht:

**BeO**-Keramiken werden als Dosimeter für die Exoelektronen-Dosimetrie herangezogen.

**CuInSe<sub>2</sub>** bildet die Absorberschicht in Dünnschicht-Solarzellen, von denen man sich in naher Zukunft einen kostengünstigen Einsatz der Photovoltaik verspricht.

**Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**-Kristalle finden bereits als Gas-Sensoren für Schwelbrandmelder in Kohlekraftwerken und zur Automatischen Luftklappen-Steuerung in Automobilen Einsatz.

Ein durchstimmbarer Festkörper-Laser im infraroten Spektralbereich läßt sich durch chromdotierte **KZnF<sub>3</sub>**-Kristalle konstruieren.

Die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie erweist bei diesen Materialsystemen als eine ausgezeichnete experimentelle Methode zur Bestimmung von Bandstrukturen. Für die vielfältigen Forschungsschwerpunkte kann die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie ergänzende Beiträge bei der Charakterisierung der Werkstoffe liefern. Dadurch können interessante Aspekte und neue Erkenntnisse in die wissenschaftliche Diskussion und in die Proben-Herstellung eingebracht werden. An einigen Materialien wurden somit erstmalig EELS-Studien durchgeführt.



## 2. Experimentelle und theoretische Grundlagen

Eine Analyse der Zusammensetzung und der Eigenschaften von Festkörper-Oberflächen sind eine unabdingbare Voraussetzung für die Forschung und Material-Entwicklung in Wissenschaft und Technik. Optische Methoden haben gewöhnlich einen relativ einfachen experimentellen Aufbau, sind jedoch oft nicht oberflächenempfindlich. Untersuchungsmethoden mit Partikeln haben den Vorteil, daß man die Information aus den obersten Atomlagen des Festkörpers erhält. Dafür sind allerdings Ultrahochvakuum-Bedingungen ( $p < 10^{-7}$ Pa) erforderlich.

		Nachweis		
		Elektronen	Photonen	Ionen
Anregung	Elektronen	AES, LEED, EELS, TEM	EMA, EDX, KL	ESD
	Photonen	XPS, UPS, X-AES, PARUPS	UV-VIS-IR, XA, PL, XRD, ESR, NMR	PD
	Ionen	INS	PIXE	SIMS, RBS

Tabelle 2.1: Matrix der oberflächenanalytischen Methoden

In der Tabelle 2.1 sind zentrale Methoden der Oberflächen-Analytik in einer Matrix nach anregenden und nachgewiesenen Teilchen zusammengestellt. Besonders die Methoden der Elektronenspektroskopie zählen seit den 70er Jahren zur standardmäßigen Analytik. Fortschritte in der Vakuumtechnologie haben diese Entwicklung begünstigt.

### 2.1 Elektronen-Spektroskopie

Im I.Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität steht seit 1989 eine multifunktionale ESCA-Anlage (Bild 2.1) für die Elektronen-Spektroskopie zur Verfügung. Die Bezeichnung ESCA (engl.: electron spectroscopy for chemical analysis) geht noch auf den schwedischen Physiker Siegbahn (Nobelpreis 1981) zurück, der die Photoelektronen-Spektroskopie zur chemischen Elementanalyse entwickelt hatte. Mittlerweile wird der Begriff ESCA synonym mit XPS (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy) verwendet.

Die Anlage wurde halbkommerziell aus Baugruppen der Firma VG (vacuum generator) erstellt. Im Rezipienten ( $V = 60\text{dm}^3$ ) wird durch eine Ionenzerstäuberpumpe (LH, IZ 400) ein Basisdruck von  $p = 10^{-9}$ Pa erreicht. Als Analysemethoden können XPS, UPS, AES, EELS und LEED betrieben werden.

Eine Oberflächenpräparation der Proben kann durch Zerstäuben mit einem gerasterten  $\text{Ar}^+$ -Ionenstrahl ( $E_{\text{kin}} \leq 5\text{keV}$ ) erfolgen. Bei längeren Zerstäubungszeiten lassen sich dadurch auch Tiefenprofile erstellen. Eine Elektronenstrahl-Heizung ermöglicht Temperprozesse bis 1300K. Durch eine  $\text{LN}_2$ -Kühlschleife können tiefe Proben-Temperaturen bis hinab zu 100K realisiert werden.

Die Elektronen werden unter einem breiten Winkel von der Probenoberfläche emittiert. Von einem elektrostatischen Linsensystem erfaßt, werden sie auf eine konstante Energie abgebremst und auf den Eingangsspalt des Elektronen-Analysators fokussiert. Der 150°-Halkugel-Analysator CLAM 100 fungiert als schmaler Energiefilter, der nur Elektronen mit einer Energie durchläßt, die der Potentialdifferenz zwischen der äußeren (-) und der inneren (+) Hemisphärenplatte entspricht.

Die meisten Messungen werden im CAE-Modus (constant analyser energy) mit einer konstanten Spannung durchgeführt. Bei einem idealen Photoelektronen-Signal wird bei Anregung mit  $MgK_{\alpha}$ -Strahlung ( $E_{1/2} = 0,75eV$ ) eine Energieauflösung  $E_{1/2}$  des Analysators gemäß Tabelle 2.2 erreicht:

Analysator-Energie CAE (eV)	5	10	20	50
Energieauflösung $E_{1/2}$ (eV)	0,88	0,95	1,15	2,0

Tabelle 2.2: Energieauflösung des CLAM 100 im CAE-Modus

Mit Ausnahme von CAE 50eV liefert dabei die  $MgK_{\alpha}$ -Strahlung den größten Beitrag zur Signalverbreiterung.

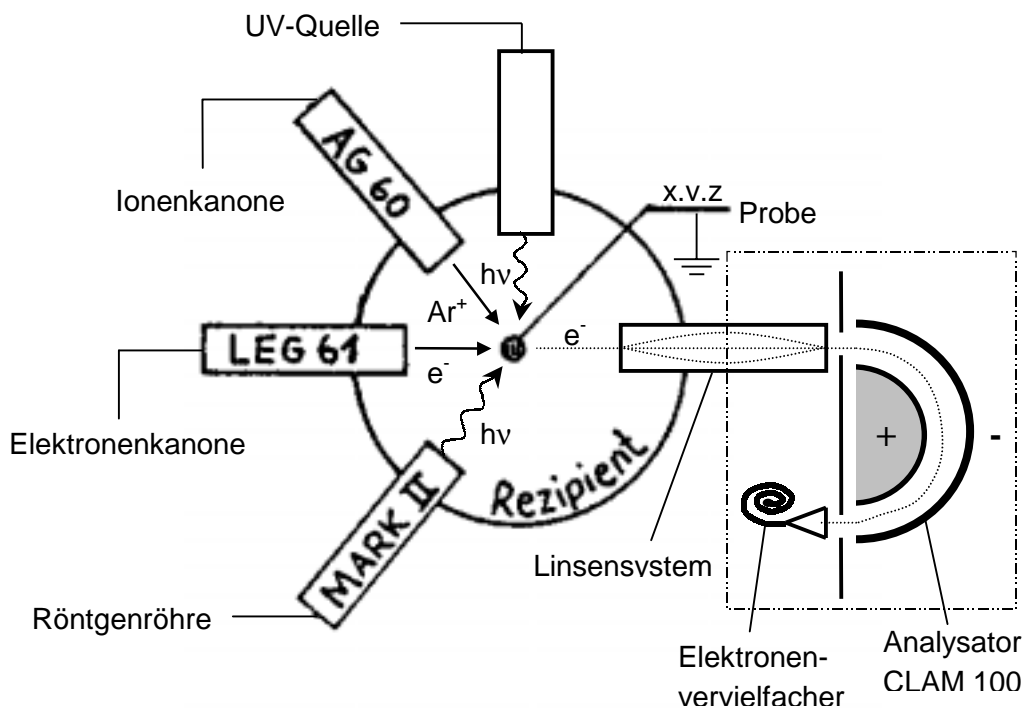


Bild 2.1: Schematische Darstellung der ESCA-Anlage

Im CRR-Modus (constant retard ratio) ändert sich die Analysator-Energie in einem festen Verhältnis mit der Bremsspannung. Üblicherweise wird die Augerelektronen-Spektroskopie (AES) im letztgenannten Analysator-Modus betrieben.

## 2.2 Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS)

Die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie stellt eine anerkannte Methode zur Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Festkörpern dar. Monoenergetische Primärelektronen treffen dabei auf einen Festkörper und durchlaufen einen inelastischen Streuprozess. Die Wechselwirkung erfolgt mit den Elektronen des Valenzbandes und der Atomhülle.

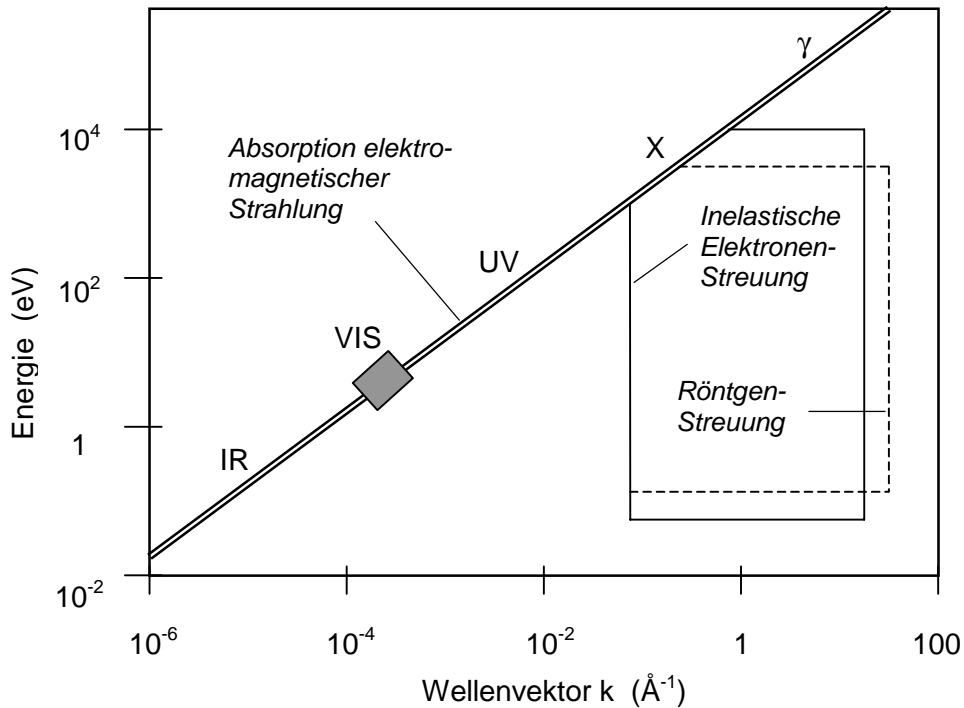


Bild 2.2: Energie-Wellenvektor-Diagramm für Spektroskopie mit Elektronen und Photonen [Kuz]

Im Vergleich zur Spektroskopie mit elektromagnetischer Strahlung hat EELS zwei entscheidende Vorteile, die sich dem Energie-Wellenvektor-Diagramm (Bild 2.2) entnehmen lassen:

1. Bei gleicher Energie haben Elektronen einen größeren Impuls als Photonen.
2. In einem Streuexperiment mit Elektronen können Energie und Impuls in einem weiten Bereich variiert werden.

Der Streuquerschnitt für die Elektronenstreuung (Glg. 2.1) läßt sich formal in einen elastischen und einen inelastischen Term separieren:

$$\text{Glg. 2.1: } \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \cdot S(\omega, q)$$

*elastisch*
*inelastisch*

mit  $\sigma$  = Wechselwirkungsquerschnitt,  
 $d\Omega$  = Raumwinkel,  $d\varepsilon$  = Energieintervall,  
 $q$  = Impulsübertrag,  $\omega$  = Winkelfrequenz

Während der elastische Streuterm für strukturell abbildenden Elektronen-Spektroskopien wie LEED und RHEED von Bedeutung ist, basiert EELS auf der inelastischen Streuung.

### 2.2.1 Energieverlustfunktion und Dielektrische Funktion

Die Verteilungsfunktion von gestreuten Elektronen kann als Antwort (engl.: response) eines Festkörpers auf einen monoenergetischen Elektronenstrahl angesehen werden.



Bild 2.3: Frage - Antwort

Nach der dielektrischen Theorie wird die Verteilungsfunktion der inelastisch gestreuten Elektronen durch die sogenannte Energieverlustfunktion (Glg. 2.2) beschrieben:

$$\text{Glg. 2.2: } S(\omega, q) \sim \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon(\omega, q)} \right\} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$$

Dadurch wird eine Verknüpfung mit der Dielektrischen Funktion (Glg. 3.3) hergestellt.

$$\text{Glg. 2.3: } \epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \cdot \epsilon_2(\omega)$$

Diese erfasst über einen Frequenzbereich von mehreren Größenordnungen hinweg die Polarisierbarkeit von Festkörpern, was in Bild 2.4 schematisch dargestellt ist. Für die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie ist hauptsächlich die elektronische Polarisierbarkeit von Bedeutung. Über die Dielektrische Funktion ergibt sich somit ein Bezug zu den optischen Größen.

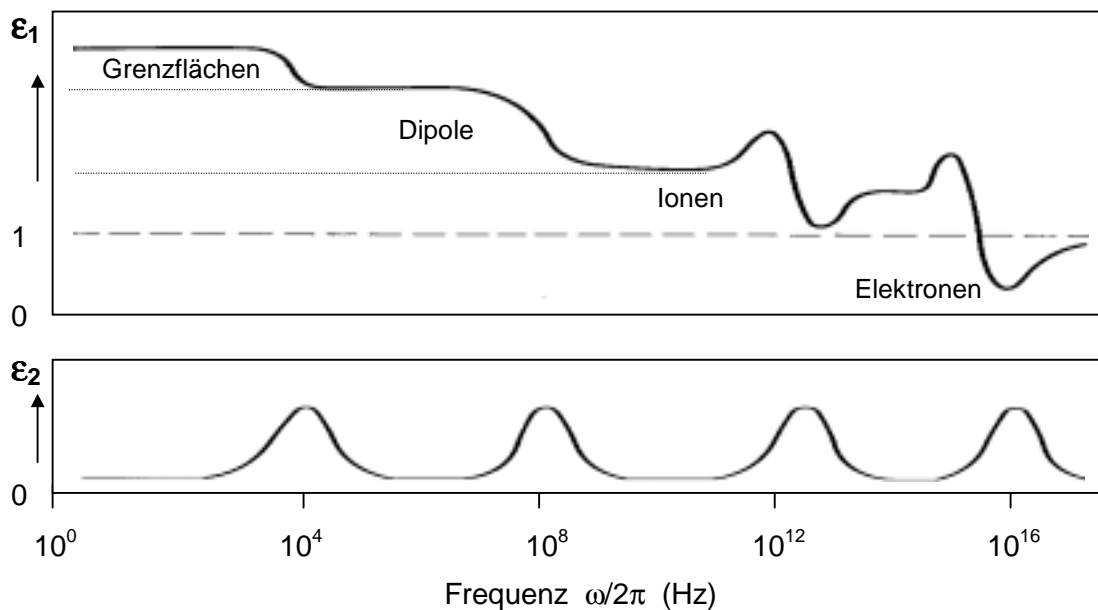


Bild 2.4: Frequenzabhängigkeit der Dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  [BS]

## 2.2.2 Der Meßaufbau

Die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie kann in zwei Arten durchgeführt werden:

### 1. Transmissions-Messung

An freitragenden dünnen Schichten sind Transmissions-Messungen möglich. Aufgrund der nötigen Eindringtiefe (Bild 2.9) können diese Messungen nur mit schnellen Elektronen ( $E_0 > 10\text{keV}$ ) durchgeführt werden. Die Energie- und Impulsbilanz der gestreuten Elektronen ist schematisch in Bild 2.3 dargestellt. Die Energieverluste  $\Delta E$  treten als Signale in der Verteilungsfunktion  $N(E_0 - \Delta E)$  der transmittierten Elektronen auf. Elektronen mit einem Impuls  $\Delta k = q$  werden unter einem bestimmten Winkel beobachtet. Deren Intensität nimmt allerdings mit  $1/q^2$  ab. Bei größeren Schichtdicken sind auch Mehrfachverluste innerhalb des Festkörpers zu berücksichtigen.

### 2. Reflexions-Messung

Um eine sehr oberflächenempfindliche Meßmethode handelt es sich bei der Reflexions-Messung (Bild 2.5), da hier die Elektronenstreuung bereits an den obersten Atomlagen des Festkörpers erfolgt. Diese Messungen werden gewöhnlich mit langsamen Elektronen ( $50\text{eV} \leq E_0 \leq 1000\text{eV}$ ) durchgeführt. Eine deterministische Deutung der Impulsbilanz wird dadurch erschwert, wenn nicht sogar unmöglich, daß die anregenden Primärelektronen neben einer inelastischen Streuung zusätzlich noch einen elastische Streuprozess durchlaufen müssen, um den Festkörper wieder zu verlassen.

In der vorliegenden Arbeit wurden alle EELS-Messungen als Reflexions-Messungen durchgeführt. Durch die Elektronenkanone LEG 61 wird ein monoenergetischer Elektronenstrahl mit einer kinetischen Energie von  $100\text{eV}$  bis  $5\text{keV}$  erzeugt. Da keine Monochromatisierung der Elektronen erfolgt, ist die energetische Halbwertsbreite des Elektronenstrahls im wesentlichen durch die thermische Verbreiterung bei der Glühemission bestimmt. Mit einem minimalen Filamentstrom läßt sich eine Halbwertsbreite  $E_{1/2}$  von ca.  $0,3\text{eV}$  erzielen. Als maximale laterale Auflösung wird vom Hersteller VG eine Breite von  $\Delta x = 5\mu\text{m}$  angegeben.

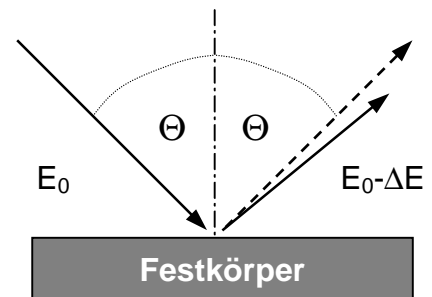


Bild 2.5: Streugeometrie bei Reflexions-EELS

Im Elektronen-Analysator CLAM 100 können nur kinetische Elektronenenergien bis  $2960\text{eV}$  gemessen werden. Daher läßt sich die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie bis zu einer maximalen Anregungsenergie von  $E_0 = 2,9\text{keV}$  betreiben.

### 2.2.3 Elementare Elektronen-Anregungen

Bei der inelastischen Streuung von monoenergetischen Elektronen an Festkörpern treten elementare Anregungen auf, die schematisch in Bild 2.6 dargestellt sind. Hier lassen sich prinzipiell zwei unterschiedliche Arten von Festkörper-Anregungen unterscheiden:

#### 1. Anregung von Einzelelektronen

Die Übergänge von Elektronen aus den besetzten Elektronenzuständen in die unbesetzten Zustände im Leitungsband stellen die typischen Anregungen von Einzelelektronen dar, die mit EELS beobachtet werden. In Bild 2.6 sind ein Valenzband-Übergang und ein Übergang aus einem atomaren Rumpfniveau in das Leitungsband als blaue Pfeile dargestellt. Die Energiedifferenz zwischen dem Ausgangs- und Endzustand läßt sich als charakteristischer Energieverlust  $\Delta E$  des Festkörpers im Energieverlust-Spektrum der inelastisch gestreuten Elektronen nachweisen.

#### 2. Kollektive Anregungen

Ab einer Anregungsenergie oberhalb von 1keV können die Valenzband-Elektronen im Festkörper als quasifreie Elektronen betrachtet werden. Bei ihrer Anregung treten kollektive Resonanzen im Festkörper auf, deren Energiequant  $\hbar \omega_B$  als Plasmon bezeichnet wird. Diese Plasmaresonanz folgt dabei der Resonanzbedingung in Glg. 2.4. In die Elektronenkonzentration  $n$  ( $m^{-3}$ ) gehen dabei alle Elektronen des Valenzbandes ein.  $m_{eff}$  kann als  $m_0 = 9,11 \cdot 10^{-31} kg$  angesetzt werden und ist hier nicht mit der effektiven Elektronenmasse von Leitungsband-Elektronen zu verwechseln.

Plasmonen können auch an der Oberfläche eines Festkörpers angeregt werden. Es handelt sich dann um ein Oberflächenplasmon, das theoretisch mit der 0,707-fachen Energie des Volumenplasmons auftritt.

Glg. 2.4:

$$E(\omega_B) = \hbar \cdot \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{m_{eff} \cdot \epsilon_0}}$$

*Plasmaresonanz*

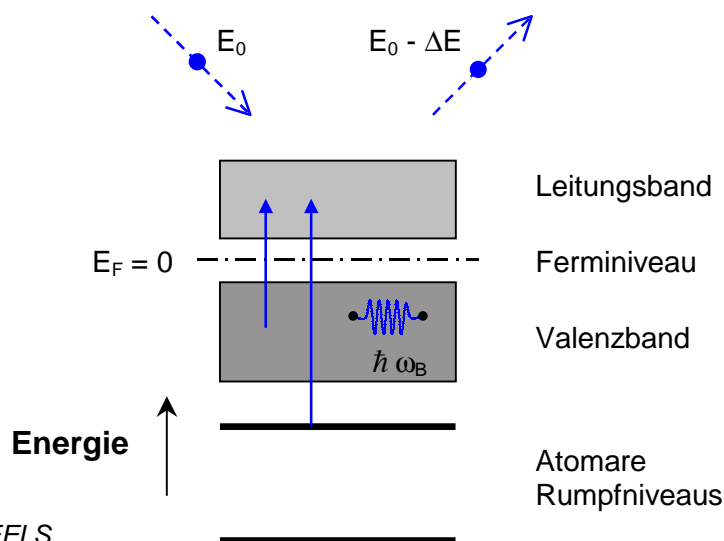


Bild 2.6:  
Anregungsschema bei EELS

### 2.2.4 Das EELS-Spektrum

Aus der Reflexion monoenergetischer Primärelektronen an einer Festkörper-Oberfläche erhält man ein  $N(E_{\text{kin}})$ -Spektrum gestreuter Elektronen. In Bild 2.7 ist als Beispiel dafür das komplette Energieverlust-Spektrum von Vanadium mit einer Anregungsenergie von  $E_0 = 1500\text{eV}$  dargestellt. Das Spektrum kann in fünf Teilbereiche (I-V) eingeteilt werden.

#### I. Elastischer Peak:

Am linken Bildrand tritt ein intensives Signal elastisch gestreuter Elektronen auf. Das Maximum dieses Signals fungiert als 0-Punkt für die Verlustenergie-Skala. Bei einer Halbwertsbreite der anregenden Elektronen von typ.  $0,5\text{eV}$  tragen niederenergetische Energieverluste aus Phononenanregungen zu einem asymmetrischen Kurvenverlauf bei.

#### II. Bandübergänge und Plasmonen:

Die Übergänge aus dem Valenzband verursachen im Verlustenergie-Bereich von ca.  $1\text{eV}$  bis  $20\text{eV}$  eine ausgeprägte Nahkantenstruktur. In diesem Bereich treten auch Plasmonen auf, die aus einer kollektiven Anregung von Valenzelektronen resultieren. Auch die Übergänge aus schwachgebundenen Rumpfniveaus, wie z.B. aus den  $\text{N}2\text{s}$ -,  $\text{O}2\text{s}$ -,  $\text{Ga}3\text{d}$ - oder  $\text{In}4\text{d}$ -Orbitalen können vorliegen.

#### III. Rumpfniveau-Anregungen:

Die Anregungen atomarer Rumpfniveaus treten mit einer geringen Intensität im Spektrum auf. Da diese Anregungen in unbesetzte Elektronenniveaus erfolgen, kann aus dem Verlauf der sogenannten Absorptionskante unmittelbar auf die Struktur des Leitungsbandes geschlossen werden.

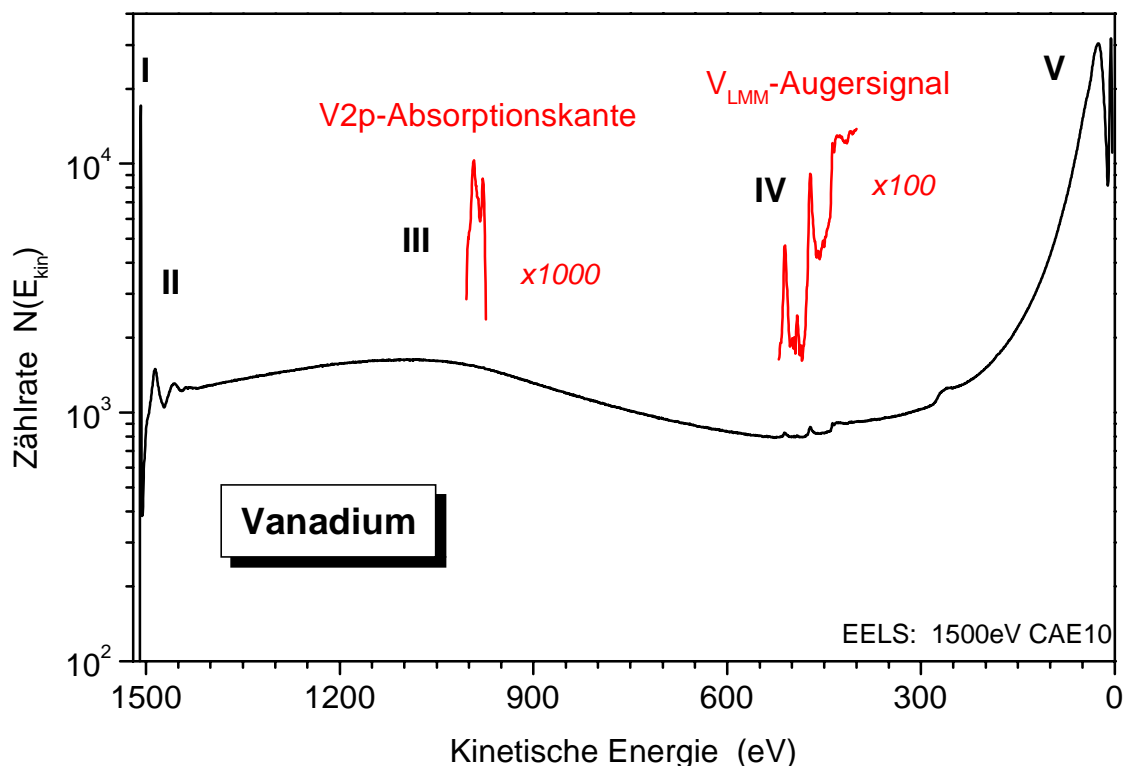


Bild 2.7: EELS-Spektrum von Vanadium in halblogarithmischer Darstellung

#### IV: Augerelektronen:

Die Emission eines Augerelektrons stellt den Folgeprozeß einer Rumpfniveau-Ionisation dar. Daher treten die Augersignale auch im niederenergetischen Bereich des Spektrums auf. In § 2.4 wird dies separat beschrieben.

#### IV: Sekundärelektronen:

Der Großteil des Gesamtspektrums wird durch Sekundärelektronen gebildet. Ihre Intensitätsverteilung trägt nur wenig materialspezifische Informationen, da die Sekundärelektronen durch unstrukturierte Elektronenstöße aus dem Festkörper emittiert werden. Eine effektive Erzeugung von Sekundärelektronen wird in Elektronenvervielfachern (Bild 2.1) zur Signalverstärkung genutzt.

### 2.2.5 Auswertung von EELS-Messungen

Bis auf die Ausnahme der Plasmaresonanz stellen die Elektronen-Anregungen in Bild 2.6 Übergänge in unbesetzte Elektronenzustände des Festkörper dar. Die Nahkanten- und Absorptionskanten-Strukturen können im Einteilchen-Bild mathematisch als Faltung der Ausgangszustände (Valenzband, Rumpfniveau) mit den Endzuständen (Leitungsband) betrachtet werden. Aus deren Intensitätsverteilung  $N(E)$  kann somit die Struktur des Leitungsbandes und die Größe der Bandlücke im Festkörper-Material bestimmt werden.

Im Gegensatz zu vergleichbaren anderen Spektroskopie-Methoden, wie z.B. der optischen UV-VIS-Spektroskopie oder der Röntgenabsorption unterliegt die Anregung bei der inelastischen Elektronen-Streuung keinen optischen Auswahlregeln ( $\Delta l = 1$ ), die bestimmte Übergänge wie z.B. einen d-d-Übergang verbietet. Mit EELS können auch indirekte Bandübergänge ( $\Delta k \neq 0$ ) spektroskopiert werden.

Für die meisten Materialien finden sich theoretische Bandberechnungen in der wissenschaftlichen Literatur. Die Berechnungen geben gewöhnlich qualitativ den Bandverlauf gut wieder. Allerdings variieren die angegebenen Werte für Bindungsenergien und Bandabstände oftmals mit der Berechnungsmethode und können in ungünstigen Fällen sogar deutlich von den experimentellen Meßergebnissen abweichen.

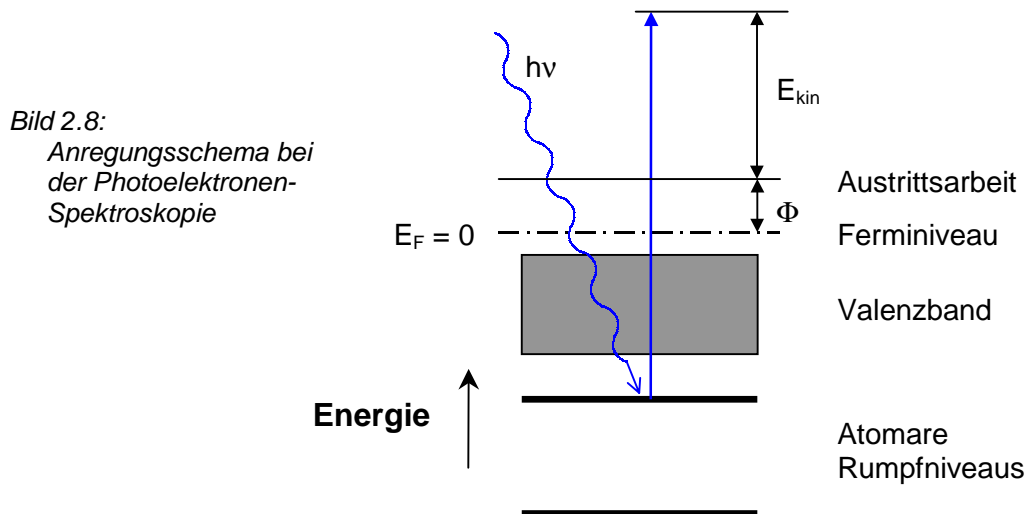
Die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie bietet sich hier als experimentelle Methode an, um Bandstrukturen von neuen Werkstoffen zu bestimmen, sowie theoretisch begründete Prognosen an bekannten Materialien zu überprüfen. In der vorliegenden Arbeit wird der Nachweis dafür an Metallen (Anhang A), Nitriden (§ 3) und Oxiden (§ 4) für die verschiedensten Festkörper-Materialien erbracht.

Die Intention dabei ist, die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie EELS als ergänzende Methode zu den häufig genutzten Photoelektronen-Spektroskopien XPS und UPS in der Oberflächenanalytik zu etablieren.



### 2.3 Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, UPS)

Die physikalische Grundlage dieser Untersuchungsmethoden stellt der photoelektrische Effekt dar, für dessen Beschreibung Einstein 1921 den Nobelpreis erhielt. Mit der Photoelektronen-Spektroskopie lassen sich die besetzten Elektronenzustände untersuchen. Bei der Absorption elektromagnetischer Strahlung werden Photoelektronen aus dem Festkörper emittiert. Die Anregung erfolgt dabei mit monoenergetischer Strahlung  $h\nu$ .



Über die kinetische Energie der emittierten Elektronen kann nach Glg. 2.5, aufgrund der Energieerhaltung, die Bindungsenergie  $E_B$  der Elektronenniveaus bestimmt werden.

$$\text{Glg. 2.5: } E_B = h\nu - (E_{kin} + \phi) \quad \phi = \text{Austrittsarbeit des Elektronen-Analysators}$$

Mit XPS und UPS stehen zwei Methoden der Photoelektronen-Spektroskopie zur Verfügung, die sich im wesentlichen durch ihre Anregungsenergien (Tabelle 2.3) unterscheiden.

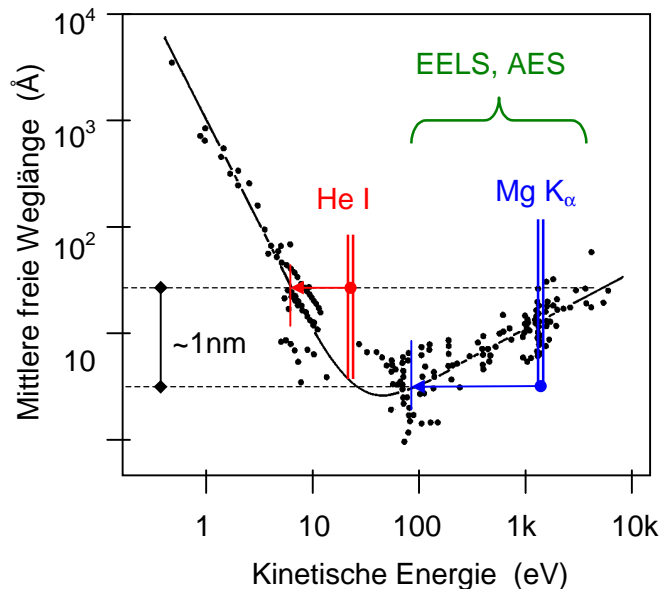
*Tabelle 2.3:*  
Anregungsenergien  
und Halbwertsbreiten  
bei XPS und UPS

Methode	Anregung	$E_0$ (eV)	$E_{1/2}$ (eV)
XPS	Al $K_\alpha$	1486,6	0,85
	Mg $K_\alpha$	1253,6	0,70
UPS	He II	40,84	0,017
	He I	21,21	0,003

Da die Bindungsenergien für jedes Element charakteristisch sind, wird XPS überwiegend zur chemischen Analyse von Festkörpern genutzt. Mit UPS kann die Struktur des Valenzbandes besser bestimmt werden.

Der Vorteil dieser Untersuchungsmethode gegenüber elektronenangeregten Spektroskopien ist, daß die untersuchten Proben durch die Photonen-Bestrahlung nicht verändert werden. Da die Photoelektronen nur eine mittlere freie Weglänge von typ. 1nm (Bild 2.9) haben, sind die XPS- und UPS-Messungen äußerst oberflächensensitiv.

Bild 2.9: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie



Die Element-Anteile an der Proben-Oberfläche können mit XPS durch die Glg. 2.6 über die Intensität der charakteristischen Photoelektronen-Signale bestimmt werden.

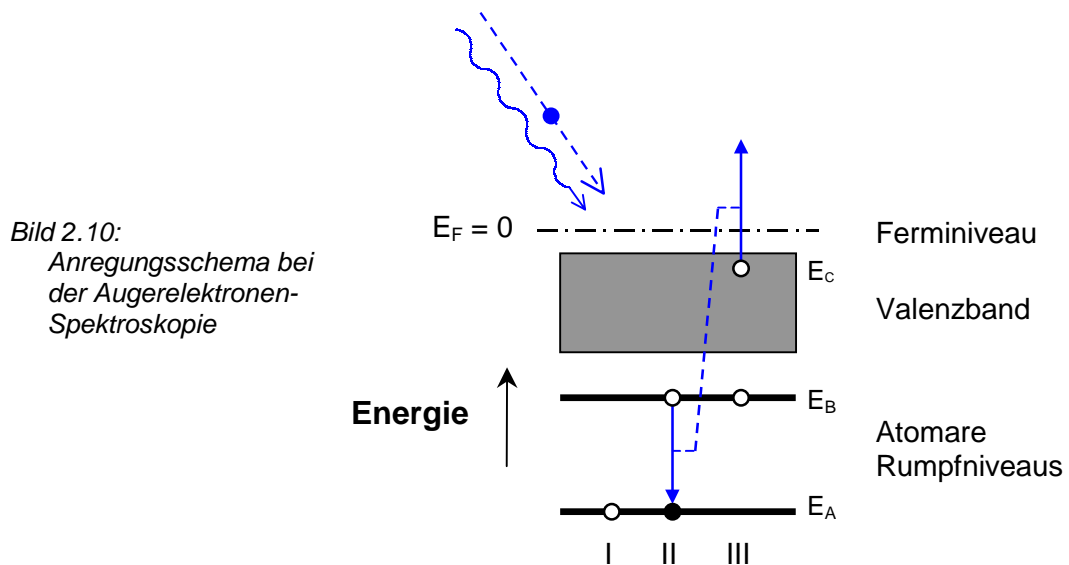
$$Glg. 2.6: \quad c_x = \frac{I_x / S_x}{\sum_i I_i / S_i} \quad \text{mit } c_x = \text{Anteil eines Elements } x$$

$I = \text{Intensität des charakt. XPS-Signals}$   
 $S = \text{charakteristischer Sensitivitätsfaktor}$

### 2.4 Augerelektronen-Spektroskopie (AES)

Der Auger-Effekt ist ein Drei-Stufen-Prozeß, der schematisch in Bild 2.10 dargestellt ist. Zur Emission eines Augerelektrons ist zuvor die Ionisation eines atomaren Rumpfniveaus erforderlich. Dies kann durch einen Elektronenstoß (AES) oder durch eine Photo-Ionisation (XPS, X-AES) vorliegen. Im Zusammenhang mit EELS wurde der Auger-Effekt in § 2.2.4 bereits erwähnt. Dieser Prozeß liefert die Basis für die Augerelektronen-Spektroskopie AES. Ähnlich wie bei XPS handelt es sich dabei um eine oberflächensensitive chemische Analyse-methode. Die Augerelektronen-Spektroskopie verfügt gegenüber der Photoelektronen-Spektroskopie über die folgenden Vorteile:

- Die Emission der Augerelektronen erfolgt unabhängig von der Anregungsart ( $e^-$ ,  $h\nu$ ).
- Bei der Anregung mit Elektronen wird eine hohe laterale Ortsauflösung erzielt.



Die kinetische Energie eines emittierten Augerelektrons ergibt sich in grober Näherung durch die Energieniveaus, die am Auger-Prozeß (Bild 2.10) beteiligt sind. Da das Atom nach der Emission des Augerelektrons zweifach ionisiert vorliegt, tritt in der Gleichung 2.7 ein sogenannter Korrelationssterm  $U$  auf, um diese Abweichung zu erfassen.

$$\text{Glg. 2.7: } E_{kin} = E_1 - (E_2 + E_3 + U) \quad E_A \gg E_B \geq E_C$$

Die Augersignale können mathematisch als Faltung der am Auger-Prozeß beteiligten Energieniveaus interpretiert werden. Berücksichtigt man die energetische Reihenfolge in Glg. 2.7, so sind in der schematischen Darstellung (Bild 2.10) drei Augersignale möglich ( $E_{ABB}$ ,  $E_{ABC}$  und  $E_{ACC}$ ).

Eine ähnliche energetische Anordnung liegt beispielsweise in den Atomen von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor vor. Diese Elemente verfügen über ein starkgebundenes  $1s$ -Orbital ( $E_A$ ) und ein schwachgebundenes  $2s$ -Orbital ( $E_B$ ) als atomare Rumpfniveaus. Das Valenzband ( $E_C$ ) wird überwiegend aus den Beiträgen der  $2p$ -Elektronen gebildet. Die Augersignale dieser Elemente treten besonders intensiv in den Spektren auf.

Das breiteste Signal  $E_{ACC}$  resultiert aus einem Auger-Prozeß, an dem zwei Valenzelektronen beteiligt sind. Von besonderem Interesse kann hier das Signal  $E_{ABC}$  sein. Bei diesem sind alle Elektronen-Niveaus beteiligt. Da die ersten beiden Rumpfniveaus im Vergleich zum Valenzband nur eine geringe energetische Breite aufweisen, wird beim Auger-Prozeß die Struktur des Valenzbandes als Signalstruktur von  $E_{ABC}$  abgebildet.

## 2.5 Chemische Bindung im Festkörper

Die chemischen Bindungsarten, die in Festkörpern auftreten, lassen in drei Klassen einteilen:

**1. Ionenbindung:** Zwischen Elementen mit einer großen Elektronegativitäts-Differenz stellt sich eine Bindung ein, die auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Ionen beruht. Diese Stoffe besitzen eine große Bandlücke und sind optisch transparent (Bsp.: Kochsalz).

**2. Kovalente Bindung:** Auf der Überlappung von den Wellenfunktionen der Valenzelektronen beruht die kovalente Bindung. Diese Bindungen sind stark gerichtet und führen häufig zu einer Kristallstruktur mit einer geringen Raumauffüllung (Bsp.: Diamant).

**3. Metallische Bindung:** Durch eine Delokalisierung der Valenzelektronen wird die Bindung in Metallen beschrieben. Diese bilden eine negative Raumladung (Elektronengas), welche die positiven Ionenladungen in einem Kristallgitter zusammenhält.

## 2.6 Molekülorbital-Theorie

Während die Ligandenfeld-Theorie die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Metall- und Liganden-Ionen in einer Ionenbindung berücksichtigt, beschreibt die Molekülorbital-Theorie, die 1931 von Pauling vorgeschlagen wurde, ein Modell kovalenter Bindungen. Nach diesem Modell werden durch Hybridisierung gerichtete Elektronenpaar-Bindungen um das Zentralion gebildet. In einem oktaedrischen Übergangsmetall-Komplex sind zwölf Elektronen nötig, um die bindenden  $d^2sp^3$ -Hybridorbitale zu besetzen. Im Gegensatz zum älteren Valenzbindungs-Modell sind diese im Molekülorbital-Modell (Bild 2.12) nicht mehr energetisch entartet. Es bleiben noch drei nichtbindende  $t_{2g}$ -Orbitale übrig, die keinen Überlapp mit den Liganden-Orbitalen aufweisen (Bild 2.13). Da diese in die Zwischenräume der Liganden zeigen, ist eine Gesamtzahl von 12 bis 18 Valenzelektronen möglich. Bei weniger als 12 Elektronen geht die oktaedrische Koordination verloren.

### 2.6.1 $\sigma$ -Bindungen

Unter Berücksichtigung der Überlappungsregeln<sup>1)</sup> für Elektronenorbitale können sich nach dem Molekülorbital-Modell grundsätzlich nur Orbitale gleichen Symmetrietyps überlagern. Dabei werden bindende und antibindende Molekülorbitale (MO) gebildet. Übrig bleiben nichtbindende Atomorbitale (AO), die nicht an den Elektronenbindungen im Gitter beteiligt sind.

Geht man von den 3d-Übergangsmetallen aus, so sind die 3d-, 4s- und 4p-Valenzorbitale in die Elektronenbindungen mit den Liganden einzubeziehen. Das würde in unserem Fall bedeuten, daß z.B. die 2p-Ligandenorbitale von Sauerstoff, die eine  $t_{1u}$ -Symmetrie besitzen, nicht mit den 4s- und 3d-Orbitalen ( $a_{1g}$ , bzw.  $e_g$  und  $t_{2g}$ ) von beispielsweise Vanadium überlappen könnten. Dieser scheinbare Widerspruch wird jedoch durch gruppentheoretische Überlegungen gelöst:

Die sechs  $\sigma$ -Orbitale der Liganden bilden eine geschlossene Gruppe, d.h. sie lassen sich durch Symmetrioperationen ineinander überführen. Wird den Orbitalen im Oktaeder eine Individualität zugeordnet, können durch Linearkombinationen neue Untergruppen, die sogenannten Liganden-gruppenorbitale, gebildet werden. Aus sechs  $t_{1u}$ -Orbitalen werden somit drei Orbitale mit  $t_{1u}$ -, zwei mit  $e_g$ -, und eines mit  $a_{1g}$ -Symmetrie gebildet.

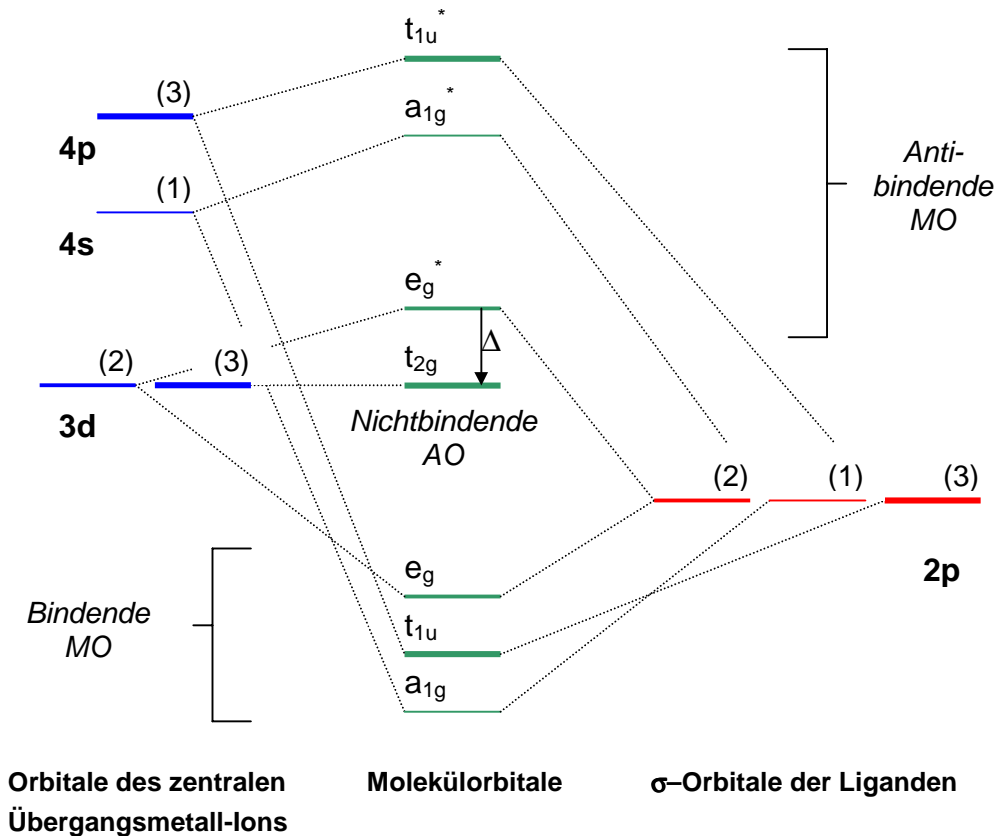


Bild 2.12: Energieniveau-Schema für Molekülorbitale in oktaedrischen Komplexen

Für diese Gruppenorbitale ist eine Überlappung mit den Orbitalen des Zentralions wieder möglich. Die daraus resultierenden Bindungsverhältnisse sind in Bild 2.12 dargestellt. Dabei werden allerdings nur  $\sigma$ -Bindungen berücksichtigt.

Auch aus diesem Ansatz kann eine Aufspaltung von d-Elektronenzuständen hergeleitet werden. Während diese in der Ligandenfeldtheorie durch ein elektrostatisches Feld verursacht wird, resultiert sie nach der MO-Theorie als Energielücke zwischen den nichtbindenden  $t_{2g}$ - und den schwach antibindenden  $e_g$ -Niveaus. Modellrechnungen zeigen, daß man für unterschiedliche Übergangsmetall-Ionen zwar verschiedene Orbitalenergien erhält, die relative Ordnung der Orbitale sich jedoch dabei in der Regel nicht ändert [MS].

1) Orbitale können nur dann überlappen, wenn das Integral  $S$  (Glg. 2.8) über die Überlappungszone ungleich 0 ist (Bild 2.11a,c). Daraus ergeben sich auch bestimmte Kombinationsverbote (b). Überlagern sich die Wellenfunktionen in Zonen mit gleichen Vorzeichen so werden bindende (a), bei ungleichen Vorzeichen antibindende, bindungslockernde Elektronenzustände (c) gebildet. Je nachdem wieviele Orbitallappen an einer Bindung beteiligt sind (1, 2 oder 4), spricht man von einer  $\sigma$ -,  $\pi$ - oder  $\delta$ -Bindung.

a: bindend ( $S > 0$ )      b: nichtbindend ( $S = 0$ )      c: antibindend ( $S < 0$ )

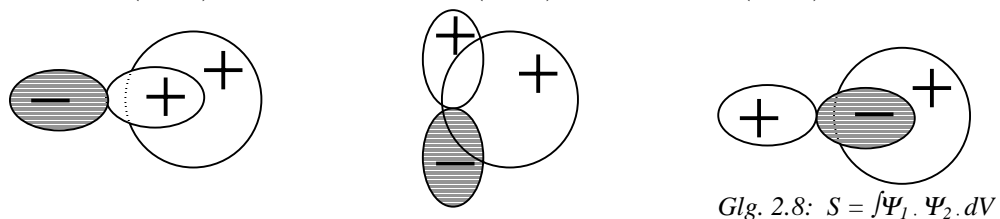


Bild 2.11:  $\sigma$ -Überlappungsmöglichkeiten für ein s- und ein p-Orbital

## 2.6.2 $\pi$ -Bindungen

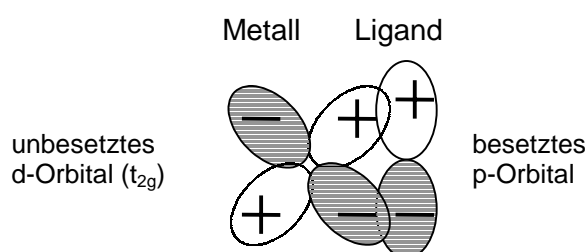
Eine Erweiterung des MO-Diagramms in Bild 2.12 wird notwendig, wenn man  $\pi$ -Bindungen in den Komplexen berücksichtigt.  $\pi$ -Bindungen entstehen durch die doppelte Überlappung der Wellenfunktionen zweier Orbitale. Demzufolge kann diese Bindungsart nicht mit den kugelsymmetrischen s-Orbitalen gebildet werden, sondern nur aus einer Kombination von p- und d-artigen Orbitalen resultieren.

Bezogen auf ein zentrales Metallion kann man zwischen  $\pi$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptor-Liganden unterscheiden. Halogenide sind gute Beispiele für  $\pi$ -Donor-Liganden, da deren besetzte Orbitale mit den unbesetzten d-Orbitalen des Metalls wechselwirken können. Kohlenmonoxid hingegen fungiert als ein typischer  $\pi$ -Acceptor-Ligand, da eine Überlappung der unbesetzten  $\pi^*$ -Orbitale des CO mit den besetzten Metallorbitalen möglich ist. Daraus ergibt sich folgende Zuordnung:

- Die besetzten  $\pi$ -Orbitale eines Komplexes sind unter Donor-Bedingungen ligandenartig, wie z.B. bei den Oxiden des Vanadium.
- Im Falle eines Acceptors weisen sie einen metallischen Charakter auf.

Die Umkehrung gilt dementsprechend für antibindende  $\pi^*$ -Orbitale. Diese sind in der Regel nicht besetzt und treten bei elektronischen Anregungen in Erscheinung.

Bild 2.13:  
Beispiel für eine  $p_\pi$ -Bindung  
hier:  $pd_\pi$ -Donor-Bindung



Bei der Einbeziehung von  $\pi$ -Bindungen kann das vereinfachte Energieniveau-Schema aus Bild 2.12 umfangreicher und unübersichtlicher werden, da nun deutlich mehr Wechselwirkungen zwischen den Elektronenzuständen zu beachten sind. In einem oktaedrischen Komplex können  $p_\pi$ -Orbitale<sup>2)</sup> der Liganden mit den nichtbindenden d-Orbitalen des Metallions wechselwirken. Beide Orbitale besitzen die gleiche  $t_{2g}$ -Symmetrie, was Voraussetzung für eine Überlappung ist. Die daraus resultierende  $\pi$ -Bindung bewirkt eine Verschiebung der ursprünglich lokalisierten p-Elektronen hin zum Metallion. Je größer die Ionisierungsenergie des Liganden-Ions, desto größer ist auch die Aufspaltung (Bild 2.14), die bei der  $\pi$ -Bindung entsteht. Aus der Bindung resultiert ein Energiegewinn, der sich in der Niveau-Absenkung der beteiligten Atomorbitale ausdrückt. Gleichzeitig tritt auch eine Verkleinerung der Ligandenfeld-Aufspaltung  $\Delta$  unter den d-Orbitalen auf.

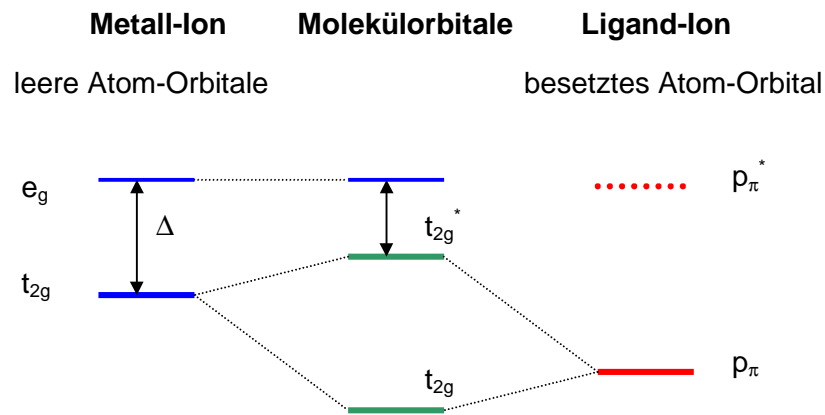


Bild 2.14: Energieniveau-Aufspaltung durch  $\pi$ -Bindung im oktaedrischen Komplex

Im gebundenen Zustand ist  $\Delta$  als Energielücke zwischen den  $t_{2g}^*$ - und  $e_g$ -Niveaus gegeben. Wenn das  $d(t_{2g})$ -Orbital im Metall-Ion schon teilweise besetzt ist, wie z.B. bei Vanadiumdioxid mit  $V^{4+}$  der Fall, so wird das überzählige Elektron im Grundzustand das antibindende  $t_{2g}^*$ -Niveau besetzen. Bei diesem Zustand dominiert - im Gegensatz zum ligandenartigen bindenden  $t_{2g}$ -Zustand - eher der metallische Charakter des d-Orbitals. Eine Besetzung dieses Zustandes bewirkt daher eine Destabilisierung, die mit einer Bindungsabschwächung einher geht.

### 2.6.3 Ligandenfeld-Aufspaltung

In chemischen Verbindungen und Komplexen liegen die Valenzelektronen gewöhnlich in einer Edelgas-Konfiguration vor. Bei den Übergangsmetallen wird sogar die Besetzungsanomalie wieder aufgehoben. Die höchste Elektronenschale ist dann, nach einem Ladungstransfer zu den benachbarten, negativen Ionen (Liganden), nicht mehr mit s-Elektronen besetzt. Die zurückbleibenden d-Elektronen verteilen sich auf Zustände, die durch das äußere, elektrostatische Feld aufspalten.

Generell sind zwei geometrische Fälle von Ligandenfeldern zu unterscheiden:

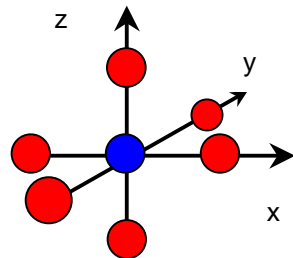
- Oktaedrische Geometrie
- Tetraedrische Geometrie

<sup>2)</sup> Eine Aufspaltung der p-Orbitale nach unterschiedlichen Gruppeneigenschaften erhält man - wie im Fall der  $\sigma$ -Orbitale - durch eine gruppentheoretische Betrachtung.

**Oktaedrisches Ligandenfeld**

Häufig kommen Komplexe mit einer oktaedrischen Symmetrie vor. Dabei liegt die Koordinationszahl 6 vor. Auch bei Vanadiumdioxid ist dies in der Rutilstruktur der Fall. Die negativ geladenen Liganden sitzen auf den kartesischen Achsen, wodurch deren gegenseitige elektrostatische Abstößung minimal wird. Im Koordinaten-Ursprung befindet sich das Übergangsmetall-Ion.

Vergleicht man diese Anordnung mit den Wellenfunktionen von d-Elektronen (nicht abgebildet), so wird deutlich, daß die  $e_g$ -Orbitale ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) hier auf die Liganden gerichtet sind.



- Ligand-Ion (-)
- Übergangsmetall-Ion (+)

Bild 2.15: Oktaedrischer Komplex

Die  $t_{2g}$ -Orbitale ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) hingegen zeigen in die Achsen-Zwischenräume und sind somit energetisch günstiger angeordnet. Daraus folgt eine energetische Aufspaltung der d-Orbitale.

**Tetraedrisches Ligandenfeld**

Eine andere Situation ist in tetraedrischen Komplexen gegeben. In der würfelförmigen Struktur (Bild 2.16) mit 4 Liganden sind die  $e_g$ -Orbitale räumlich in die Mitte zwischen den Liganden gerichtet. Die  $t_{2g}$ -Orbitale zeigen, zwar nicht unmittelbar auf die Liganden, sind aber räumlich näher zu diesen ausgerichtet. Daraus resultiert eine geringere Aufspaltung der d-Niveaus - allerdings in der umgekehrten Reihenfolge. Die atomar vorliegende Entartung der d-Orbitale wird also durch die Ligandenfelder aufgehoben. Die Größe der Aufspaltung wird  $\Delta$  bezeichnet und liegt im Bereich von 1eV bis 4eV.

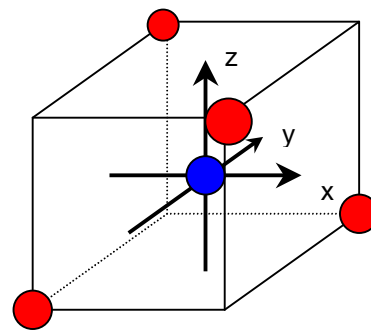


Bild 2.16: Tetraedrischer Komplex

In Bild 2.17 ist die Aufspaltung der d-Orbitale schematisch für beide Fälle dargestellt:

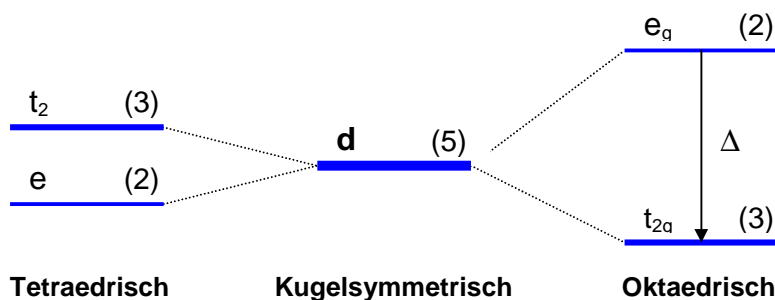


Bild 2.17: Aufspaltung der d-Orbitale durch Ligandenfelder

Im tetraedrischen Fall ändert sich durch das fehlende Symmetriezentrum die Gruppenbezeichnung der d-Orbitale. Bei konstantem Metall-Ligand-Abstand beträgt die tetraedrische Aufspaltung  $\Delta_{tet} = -4/9\Delta_{okt}$  und fällt mit  $a^{-5}$  als Funktion der Gitterkonstante  $a$  ab [Cal].



### 2.6.4 Jahn-Teller-Effekt

In Gittern mit einer idealen Symmetrie kann eine weitere Aufspaltung der d-Orbitale durch Verzerrungen verursacht werden. Dabei ist zwischen Streckungen und Stauchungen zu unterscheiden. Diese können zeitabhängig auftreten (Phononen) oder stationär als Verzerrung zur Absenkung der Gitterenergie führen. Das wirkt sich nicht nur auf die Reihenfolge bei der Besetzung von d-Orbitalen, sondern auch auf die Anfangs- und Endzustände bei der Anregung von d-Elektronen aus.

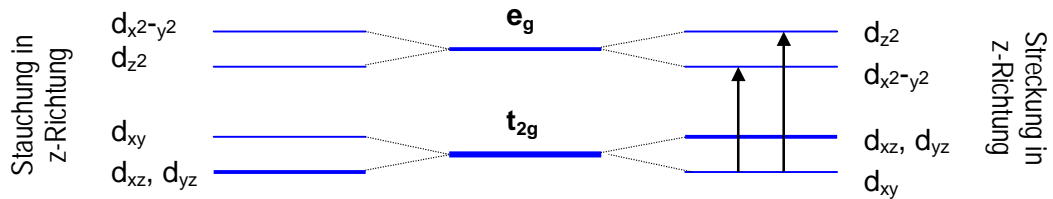


Bild 2.18: d-Niveaus in verzerrten oktaedrischen Komplexen, d-d-Übergänge bei  $d^1$ -Konfiguration

Neben der ionischen und der kovalenten Bindung stellt die metallische Bindung eine weitere Bindungsart dar. In Metallatomen sind die Valenzelektronen nur schwach gebunden. Im Gitterverbund verlieren sie vollständig ihre Lokalisation, wodurch ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem freien Elektronengas über den gesamten Festkörpern verteilt ist.

### 2.7 Freies Elektronengas nach Drude-Modell

In einem einfachen Modell für Elektronen in Festkörpern [Dru] sind die Elektronen mit elastischen Kräften an ihre Ruhelage gebunden. Ihre Bewegung wird im Kräftegleichgewicht durch eine Differential-Gleichung 2.Ordnung (Glg. 2.9) beschrieben:

$$\text{Glg. 2.9: } m \cdot \ddot{r} + \frac{m}{\tau} \cdot \dot{r} + D \cdot r = F_{ext}$$

*Trägheitskraft*
*Reibungskraft*
*Rückstellkraft*
*Äußere Kraft*

In diese Differentialgleichung geht die Elektronenmasse  $m$ , sowie ein Reibungskoeffizient  $\beta$  ein, der als Relaxationszeit interpretiert wird. Für freie Elektronen fällt die Rückstellkraft weg, so daß  $D \cdot r = 0$  ist. Die Lösung der Glg. 2.9 führt zur Drudeschen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon(\omega)$  des freien Elektronengases (Glg. 2.10), deren Verlauf u.a. in Bild 2.19 (oben) dargestellt ist:

$$\text{Glg. 2.10: } \epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_B^2}{\omega^2 - \frac{\omega}{i \cdot \tau}}$$

mit  $\omega_B = \text{Plasmaresonanzfrequenz}$

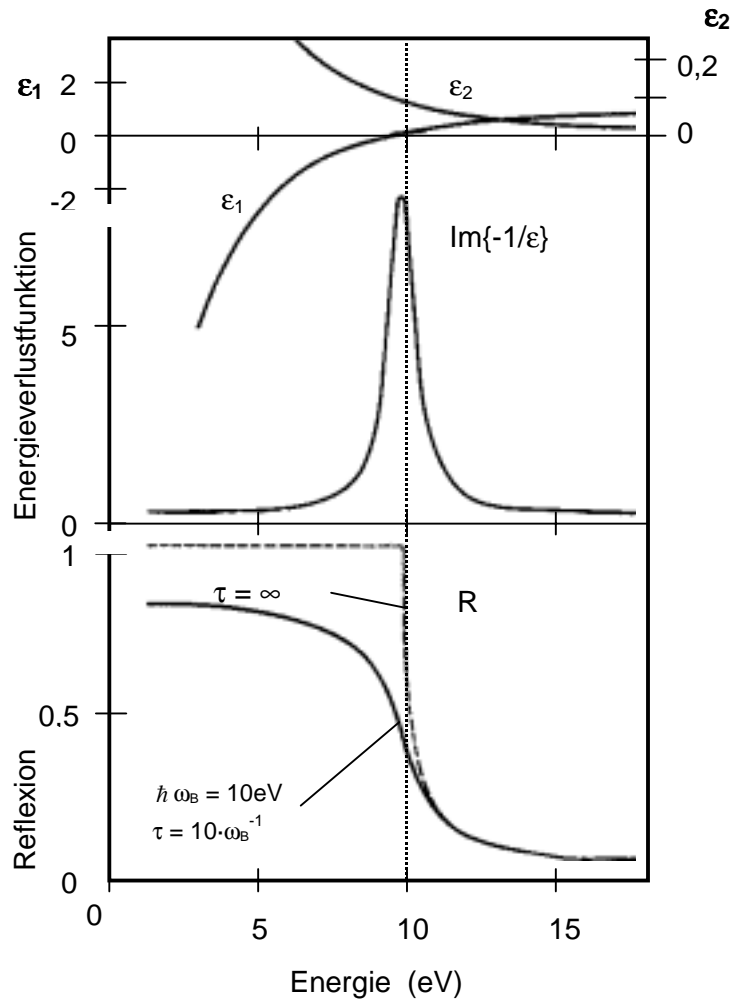


Bild 2.19: Dielektrische Funktion  $\epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2$ , Energieverlustfunktion  $\text{Im}\{-1/\epsilon\}$  und optische Reflexion  $R$  eines freien Elektronengases

Die physikalischen Eigenschaften von einfachen Metallen können durch das Drude-Modell gut erklärt werden. Eine charakteristische Plasmaresonanz  $\omega_B$  der freien Elektronen tritt bei der Resonanzbedingung  $\epsilon_1 = 0$  auf. In der Energieverlustfunktion  $\text{Im}\{-1/\epsilon\}$ , die in Kapitel 2.2.1 eingeführt wurde, tritt auf Grund dieser Resonanz ein Maximum auf.

Für Frequenzen  $\omega < \omega_B$  ist  $\epsilon_1 < 0$ . Die einfallende Strahlung wird in diesem Frequenzbereich reflektiert, da keine Wellenausbreitung im Festkörper möglich ist. Auf diese Reflektivität ist der metallische Glanz zurückzuführen. Bei höheren Frequenzen ( $\omega > \omega_B$ ) werden die Metalle transparent. Diese sogenannte UV-Transparenz tritt bei den Alkalimetallen (Gruppe Ia) auf, die als typische Freies-Elektronengas-Metalle gelten.

In EELS-Experimenten mit hohen Anregungsenergien ( $> 1\text{keV}$ ) treten auch bei Halbleitern und Isolatoren kollektive Anregungen von Valenzelektronen auf. Diese Resonanzen werden als Oszillationen der Valenzelektronen gegenüber den Ionenrümpfen interpretiert. Die Berechnungen nach dem Drude-Modell (Glg. 2.4) liefern auch hier eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

### 3. Gruppe-III-Nitride

Die III-V-Verbindungen der Bor- und Stickstoff-Gruppe (Tabelle 3.1) stellen derzeit neben den Elementen der Gruppe IV die wichtigsten Halbleiter-Werkstoffe dar. Bereits 1950 wurden die Halbleitereigenschaften an Indiumantimonid (InSb) entdeckt [WiB]. Galliumarsenid (GaAs) findet seit den 60er Jahren industriell als Ausgangsmaterial für Halbleiter-Bauelemente Anwendung. Im Vergleich zu Silizium besitzt GaAs eine direkte Bandlücke (1,42eV) und eine höhere Beweglichkeit der Ladungsträger. Da Silizium jedoch in technologischen (Kristallgröße, Reinheit, Dotierbarkeit) und wirtschaftlichen Belangen (Rohstoff, Kosten, Toxizität) der GaAs-Technologie überlegen ist, war dessen Anwendung meist auf Spezialfälle wie z.B. Hochfrequenztransistoren beschränkt. Aluminiumgalliumarsenid (AlGaAs) und Galliumphosphid (GaP) sind die derzeit meistverwendeten Ausgangsmaterialien für Leuchtdioden (LED). In der Mitte der 90er-Jahre sorgte die Herstellung einer blauen Leuchtdiode auf Galliumnitrid-Basis [Nak] weltweit für einen sprunghaften Anstieg des Interesses an den optischen Eigenschaften der III-V-Nitride, der bis heute anhält. Davor war die Forschung überwiegend auf den isolierenden und keramischen Charakter der III-V-Nitride ausgerichtet. Nitrid-Dünnschichten werden vielfältig zur Oberflächenvergütung eingesetzt. Mit Bornitrid (BN), das nach dem Diamant die größte Härte besitzt, werden beispielsweise Schneidwerkzeuge beschichtet. Der Brechungsindex von Antireflexschichten kann mit Siliziumoxinitrid ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) kontinuierlich über die Element-Anteile eingestellt werden [Gra]. Beschichtungen aus Titanitrid (TiN) sorgen dafür, daß billige Konsumprodukte wie Gold glänzen. Aluminiumnitrid [AlN], das durch die oben skizzierte Entwicklung in einem neuem „Licht“ erscheint, wird als Passivierungsschicht bei der Chip-Herstellung verwendet.

III b	V b
<b>B</b> <sup>5</sup> 2,0 2s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	<b>N</b> <sup>7</sup> 3,0 2s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>
<b>Al</b> <sup>13</sup> 1,6 3s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	<b>P</b> <sup>15</sup> 2,2 3s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>
<b>Ga</b> <sup>31</sup> 1,8 4s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	<b>As</b> <sup>33</sup> 2,2 4s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>
<b>In</b> <sup>49</sup> 1,8 5s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	<b>Sb</b> <sup>51</sup> 2,1 5s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>
<b>Tl</b> <sup>81</sup> 1,6 6s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	<b>Bi</b> <sup>83</sup> 2,0 6s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>

Tabelle 3.1:  
Elektronegativität der  
Borgruppe (IIIb) und  
Stickstoff-Gruppe (Vb)

#### 3.1 Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride

Im vertikalen Verlauf der Borgruppe weisen die physikalischen Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride (Tabelle 3.2) einen physikalischen Trend auf, der sich in der Schmelztemperatur  $T_m$  ausdrückt. Die Werte für die keramischen Nitride von Bor und Aluminium liegen in einem Bereich, der dem von oxidischen Keramiken wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  gleichkommt. Bei den schwereren Nitriden von Gallium und Indium ist die Angabe der Schmelztemperatur nur unter Vorbehalt zu registrieren. GaN beispielsweise zersetzt sich ab 800°C in nennenswertem Umfang, d.h. seine Bestandteile gehen in die Gasphase über (Bild 3.1a).

Nitrid	Schmelztemperatur (°C)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Bandlücke <sub>300K</sub> (eV)	Leitfähigkeit (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	EN-Differenz (nach Pauling)
<b>BN<sub>kub</sub></b>	> 2700	3,49	6,4	< 10 <sup>-11</sup>	1,00
<b>AlN</b>	3000	3,255	6,28	< 10 <sup>-11</sup>	1,43
<b>GaN</b>	1700	6,11	3,44	10	1,23
<b>InN</b>	1100	6,81	1,89	> 100	1,26

Tabelle 3.2: Physikalische Eigenschaften der Gruppe-III-Nitride [Mad2]

Die Stabilität der überwiegend kovalenten Nitrid-Bindungen korreliert nicht unbedingt mit den Elektronegativitäts-Differenzen. In Bild 3.1b sind die Größenverhältnisse der Bindungspartner graphisch dargestellt. Im Vergleich der abgebildeten Kovalenzradien  $[S_{an}]$  zeigt sich, daß Stickstoff als Element der 2.Reihe einen relativ kleinen Radius aufweist. Bei einem deutlich größerem Radius des Bindungspartners wird daher eine Destabilisation des Gitters verursacht.

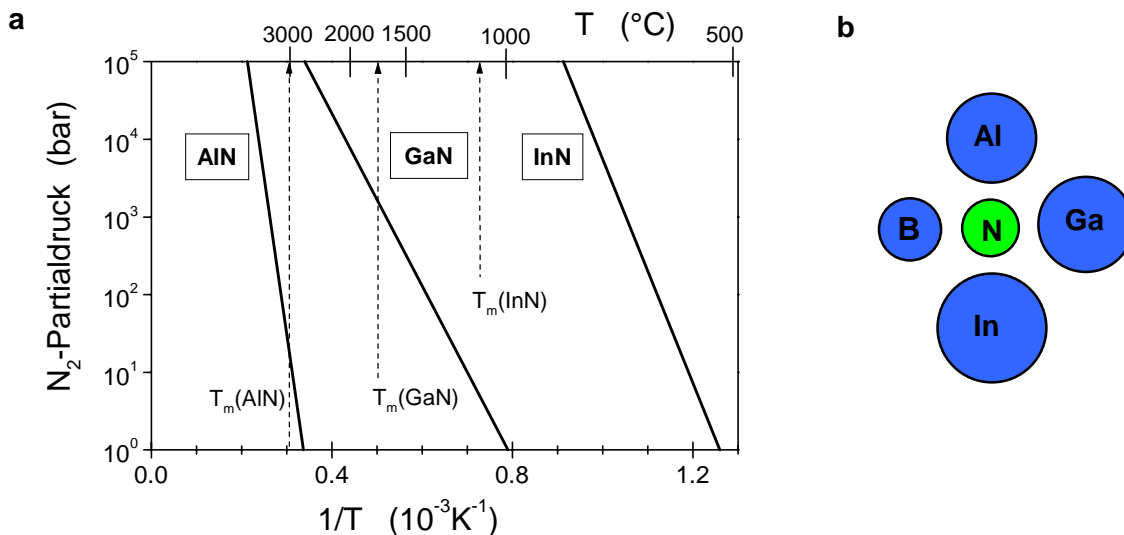


Bild 3.1: a) Temperaturabhängiger  $N_2$ -Partialdruck über AlN, GaN und InN [LB]  
b) Größenverhältnisse der Kovalenzradien von B, Al, Ga, In (blau) zu N (grün) [San]

Anhand der Größe der Bandlücken (Tabelle 3.2) läßt sich ein Trend in der Nomenklatur aufzeigen, der auf die Entwicklung der Halbleiter-Technologie und der Festkörperphysik in den letzten 40 Jahren zurückgeht. Früher wurden generell nur Materialien mit einer Bandlücke  $< 3eV$  als Halbleiter klassifiziert. Heute erfolgt die begriffliche Zuordnung ein wenig differenzierter. So steht es außer Frage, daß es sich beispielsweise bei GaN mit  $E_g = 3,44eV$  um einen halbleitenden Werkstoff handelt. Gelegentlich werden aber auch AlN ( $6,28eV$ ) und Diamant ( $5,50eV$ ) als Halbleiter mit einer großer Bandlücke oder „wide bandgap semiconductors“ deklariert.

Weitere physikalische Eigenschaften, wie die Leitfähigkeit und die Ladungsträgerkonzentration, sind neben dem Bandabstand für die begriffliche Zuordnung „Halbleiter oder Isolator?“ entscheidend.

### 3.1.1 Typische Kristallgitter

Die meisten III-V-Verbindungen kristallisieren in einem tetragonalen Gitter. Jedes Gitteratom wird dabei von vier Atomen des Bindungspartners (Bild 3.2) umlagert. Für diese Koordination existieren mit der Zinkblende- (kubisch) und der Wurtzit-Struktur (hexagonal) zwei unterschiedliche Gittertypen.

Als einfachstes Unterscheidung-Kriterium kann hier die Stapelfolge der Atome dienen. Ähnlich wie bei den monoatomaren fcc- und hcp-Gittern liegt nämlich eine periodischen Struktur von dicht gepackten Ebenen vor. Während sich die Stapelfolge der Zinkblende-Struktur nach drei Stapelungen (ABCABC...) ergibt, wiederholt sich diese in der Wurtzit-Struktur (ABABAB...) bereits nach der zweiten Stapelung. A, B und C stehen dabei jeweils für eine Doppelschicht der Bindungspartner. Aus der Stapelfolge ergibt sich für das Zinkblende-Gitter eine kubische und für das Wurtzit-Gitter eine hexagonale Symmetrie, obwohl beide eine tetraedrische Nahordnung (Bild 3.2) aufweisen.

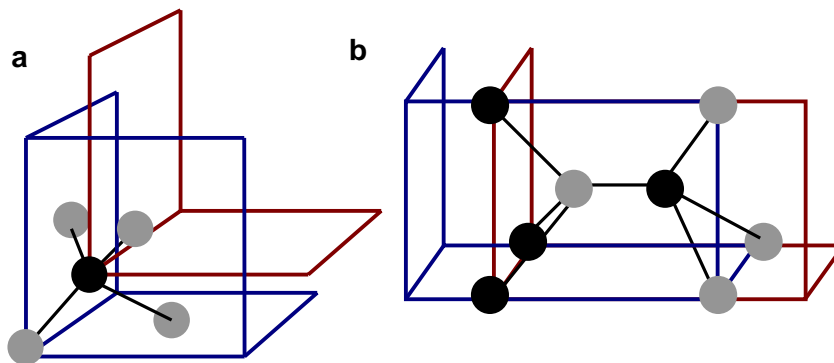


Bild 3.2:

Schematische Darstellung der tetraedrischen Nahordnung, die aus unterschiedlichen atomaren Untergittern in der Zinkblende- (a) und einer projizierten Wurtzit-Struktur (b) resultiert.

In beiden Fällen wird das resultierende Gitter durch eine Überlagerung von zwei atomaren Untergittern gebildet. Einige Nitride, z.B. GaN, kommen sowohl in der kubischen als auch in der hexagonalen Modifikation vor. In beiden Gitterarten ergibt sich für die Atome (Bild 3.2) das gleiche Tetraeder aus Nachbaratomen. Bei den übernächsten Nachbarn weichen die Positionen allerdings voneinander ab.

Tabelle 3.3:  
Gitterarten der  
Gruppe-III-Nitride  
[Mad2, CG]

Nitride	Gitterarten bei $p_0$	Druck für NaCl-Struktur (kbar)
<b>BN</b>	Wurtzit Zinkblende Hexagonal	839
<b>AlN</b>	Wurtzit	164
<b>GaN</b>	Wurtzit Zinkblende	511
<b>InN</b>	Wurtzit	213

Berechnungen zeigen, daß sich die Atome unter hohen Drücken (Tabelle 3.3) in die Kochsalz-Struktur mit einer oktaedrischen Nahordnung überführen lassen [CG].

### 3.1.2 Valenzband

Mit Ausnahme von BN liegt bei den Gruppe-III-Nitriden, wie in den meisten III-V-Verbindungen, eine direkte Bandlücke vor. Dadurch werden effiziente optoelektronische Anwendungen wie Leucht- und Laserdioden möglich. Die Oberkante des Valenzbandes VBM wird durch N2p-artige Zustände gebildet. Bei den Nitriden sind diese durch ein Ligandenfeld aufgespalten. Bei Lumineszenz-Anregung treten bei Galliumnitrid daher drei bandkanten nahe Exzitonen (A-, B- und C-Exziton) auf, die sich bei  $T = 1,6\text{K}$  jeweils  $28\text{meV}$ ,  $21\text{meV}$  und  $10\text{meV}$  unterhalb der Bandlücken-Energie befinden [Mad2].

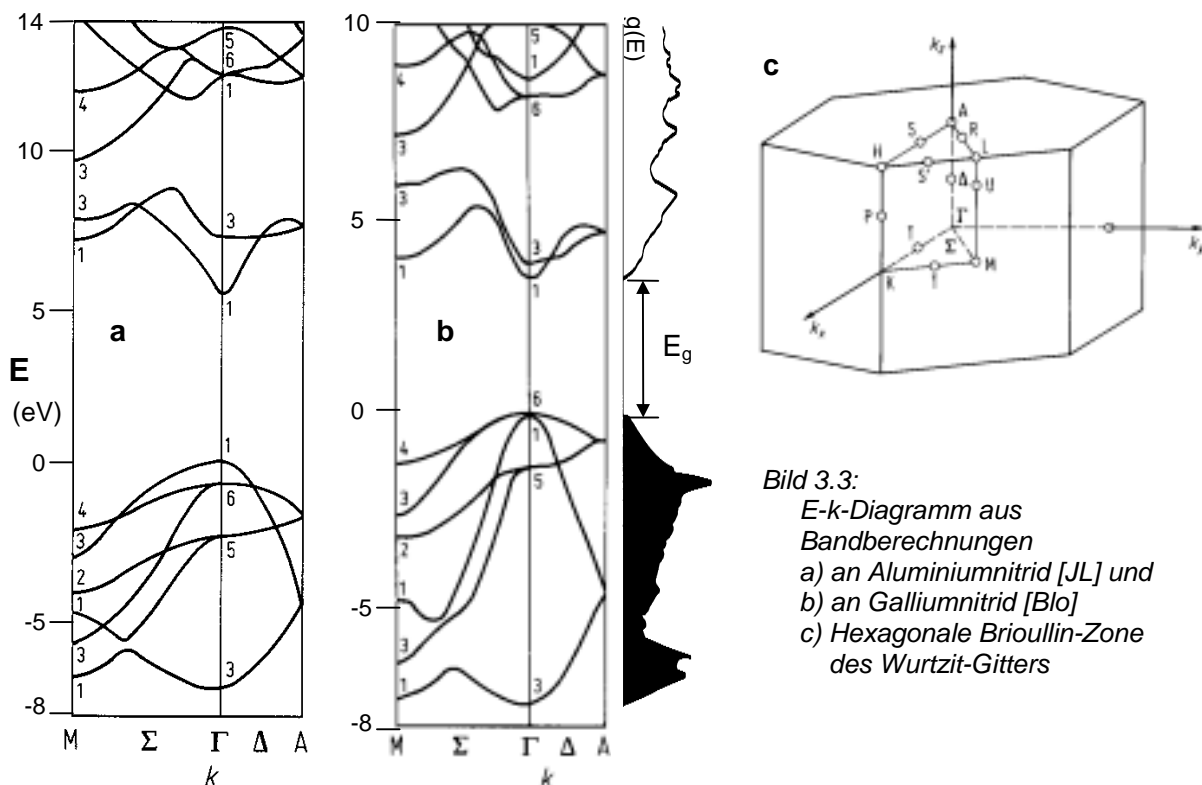


Bild 3.3:  
E-k-Diagramm aus  
Bandberechnungen  
a) an Aluminiumnitrid [JL] und  
b) an Galliumnitrid [Blo]  
c) Hexagonale Brillouin-Zone  
des Wurtzit-Gitters

Da die entsprechenden Bandzustände nichtparabolisch verlaufen, kann die übliche Effektive-Masse-Näherung bei den Nitriden nicht ohne weiteres angewendet werden [Nak].

Antibindende p-Zustände ( $\pi^*$ ) bilden das untere Leitungsband. Im Gegensatz zu AlN weisen GaN und InN unterhalb des Valenzbandes bei ca.  $20\text{eV}$  noch ein schwachgebundenes d-Rumpfniveau auf. Durch die zusätzliche Abschirmung des Kernfeldes hat dieses Niveau einen indirekten Einfluß auf die Lage des Valenzbandes und somit auch auf die Größe der Bandlücke [Lam].

In der E-k-Darstellung (Bild 3.3) sind die Valenzbänder von AlN und GaN in der Wurtzitstruktur abgebildet. Zusätzlich sind für GaN die Zustandsdichten  $D(E)$  eingetragen, deren Maxima gut mit den kritischen Punkten im Bandverlauf übereinstimmen. Der Verlauf der Zustandsdichten liefert den Ansatz zur Interpretation der Photoelektronen-Spektren der Valenzbänder (§ 3.2 und § 3.3.2).

### 3.1.3 Herstellungsmethoden

Mit der Metallorganischen Gasphasen-Epitaxie (MOCVD) wurde 1995 die industrielle Herstellung der blauen Leuchtdiode auf GaN-Basis realisiert. Sie ist auch die übliche Herstellungsmethode für optoelektronische Anwendungen. Mit dieser Methode werden Schichtwachstumsraten von 1-5 $\mu\text{m}/\text{h}$  bei einer guten Kristallinität erzielt.

Die qualitativ besten Ergebnisse bei der Abscheidung monokristalliner Schichten erzielt man mit der Molekularstrahl-Epitaxie (MBE). Da diese jedoch nur einen langsamen Schichtaufbau von 0,1-1 $\mu\text{m}/\text{h}$  ermöglicht, bleibt deren Anwendung weitgehend den Forschungs-Laboratorien vorbehalten.

Eine weitere chemische Abscheidungsmethode ist die Hydrid Gasphasen-Epitaxie (HVPE), die gelegentlich auch Halide Gasphasen-Epitaxie [Nak] bezeichnet wird. Im Gegensatz zur MOCVD kommt diese ohne organische Ausgangsmaterialien aus. Hier werden die höchsten Wachstumsraten von über 100 $\mu\text{m}/\text{h}$  erzielt. Allerdings auf Kosten einer schlechteren Schichtqualität.

Im I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen wurden GaN-Dünnschichten durch MOCVD [Top] und HVPE [Fis], sowie AlN-Dünnschichten durch HVPE und RF-Sputtern [Gra] hergestellt. Letztere Methode zählt zu den physikalischen Abscheidemethoden (PVD). In einer Plasmaentladung wird dabei molekulares  $\text{N}_2$  zu N-Radikalen aufgespalten. Diese reagieren an der Substratoberfläche mit dem zerstäubten metallischen Targetmaterial.

Große Kristalle können mit den klassischen Czochalski- und Bridgman-Verfahren gezogen werden. GaN und InN weisen jedoch einen hohen  $\text{N}_2$ -Partialdruck (Bild 3.1) unterhalb der Schmelztemperatur auf. Daher können Kristalle mit diesen Verfahren nur unter höchsten Drücken von über  $10^4$  bar wachsen.

## 3.2 Aluminiumnitrid, AlN

Reaktiv gesputterte Aluminiumnitrid-Dünnschichten wurden bereits in mehreren Arbeiten mittels optischer Absorption, LEED, XPS [Gra], SIMS [Wie] und EELS [WN] charakterisiert. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse werden in diesem Abschnitt Proben diskutiert, welche durch die chemischen Verfahren MOCVD und HTVPE abgeschieden wurden.

In einem Ausschnitt aus dem XPS-Spektrum (Bild 3.4) sind die wesentlichen Photoelektronensignale von AlN dargestellt. Lediglich die atomaren 1s-Niveaus von Stickstoff (397eV) und Aluminium (1559eV) fehlen noch. Das Al2p-Signal wird zur quantitativen Analyse herangezogen. Aus seiner Lage kann auch die chemische Bindung identifiziert werden. Während es im Metall mit 72,65eV auftritt, unterliegt dieses Niveau in  $\text{AlF}_3$  beispielsweise einer Bindungs-Verschiebung von ca. +3,5eV. Bei AlN wird seine Bindungsenergie mit  $74,5 \pm 0,2\text{eV}$  ermittelt.

Die obere Valenzbandkante VBM befindet sich 3eV unterhalb des Fermi-niveaus, was dem halben Wert der Bandlücke  $E_g$  entspricht. Bei Bandberechnungen wird gewöhnlich diese Bandkante (VBM) als Bezugspunkt gewählt. Das Valenzband von AlN (Bild 3.3) ist 8eV breit und zeigt eine Zweiteilung (a,b). Der obere Bandbereich resultiert aus einer kovalenten  $\text{Al}3\text{p}-\text{N}2\text{p}$ -Bindung. Der stärker gebundene Bereich hat in der Bindung von  $\text{Al}3\text{s}$ - und  $\text{N}2\text{p}$ -Zuständen seinen Ursprung.

Bei den entsprechenden Signalen im XPS-Spektrum (a,b) überwiegt spektroskopisch der Anteil der N2p-Orbitale. Bei niedrigen Anregungsenergien mit Synchrotron-Strahlung oder UPS wird ein Anstieg des Signal-Verhältnisses a/b beobachtet [Mar]. Ein separates N2s-Signal wird bei 17eV ermittelt.

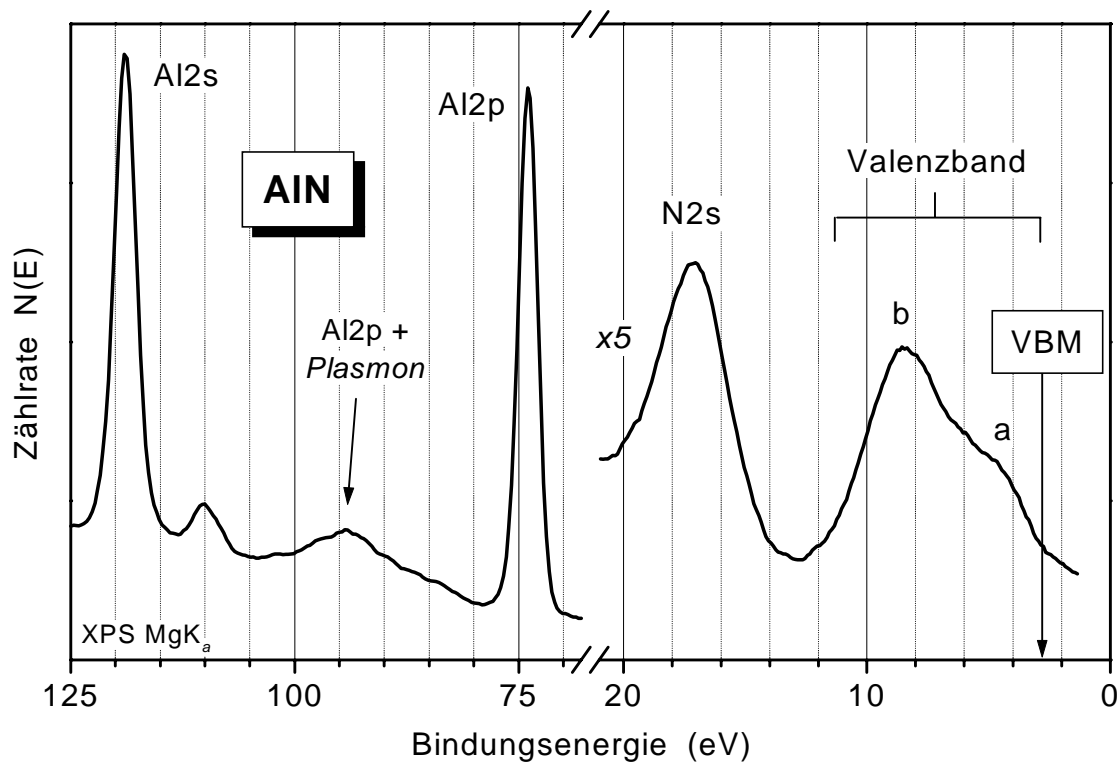


Bild 3.4: XPS-Spektrum von Aluminiumnitrid

### 3.2.1 EELS-Messungen

Eine ausgeprägte Struktur des Leitungsbandes bis 27eV oberhalb des Fermi-niveaus wurde an Aluminiumnitrid in mehreren EELS-Untersuchungen [LH, GDG, WN] nachgewiesen. Durch Auswertung der Al2p-Absorptionskante bei ca. 75eV konnte zusammen mit EELS-Valenzbandspektren ein Energieniveau-Schema mit Bandübergängen erstellt werden. Dabei wurde festgestellt, daß in polykristallinen Dünnschichten ein Defektzustand (DZ) in der verbotenen Zone auftritt.

Durch Variation der Anregungsenergien konnte gezeigt werden, daß in den EELS-Messungen an AlN oberhalb von  $E_0 = 1\text{keV}$  die kollektiven Elektronenanregungen in den Spektren dominieren [WN]. Bei 21eV tritt eine kollektive Anregung der Valenzelektronen auf, welche die Bandübergänge in diesem Energiebereich überlagert. In Bild 3.5 wird eine EELS-Messung an einer AlN-Dünnschicht der Fa. Aixtron gezeigt, die nach dem MOCVD-Verfahren abgeschieden wurde.



Im differenzierten Spektrum treten drei bandkantennahe Signale (a-c) auf, die in Messungen mit  $E_0 \leq 200\text{eV}$  noch deutlicher hervorkommen. Während (a) mit  $4\text{eV} < E_g$  noch kein Bandübergang sein kann, handelt es sich bei (b) und (c) um Übergänge, die vom oberen Valenzband in das Leitungsband erfolgen. Der Signalabstand von (b) und (c) ist mit  $3\text{eV}$  um ca.  $1\text{eV}$  kleiner als der Unterschied der Valenzband-Niveaus (a,b) im XPS-Spektrum (Bild 3.4). Demnach überlagern sich hier jeweils zwei Bandübergänge mit unterschiedlichen Ausgangs- und Endzuständen (Bild 3.6) zu einem verbreiterten EELS-Signal.

In den EELS-Übersichtsspektren an AlN treten Mehrfachverluste der kollektiven Anregung von  $21\text{eV}$  auf. Die dritte Mehrfach-Anregung von  $\hbar\omega$  (nicht abgebildet) macht sich an der Al2p-Absorptionskante noch als ansteigende Flanke eines Signal-Untergrundes bemerkbar.

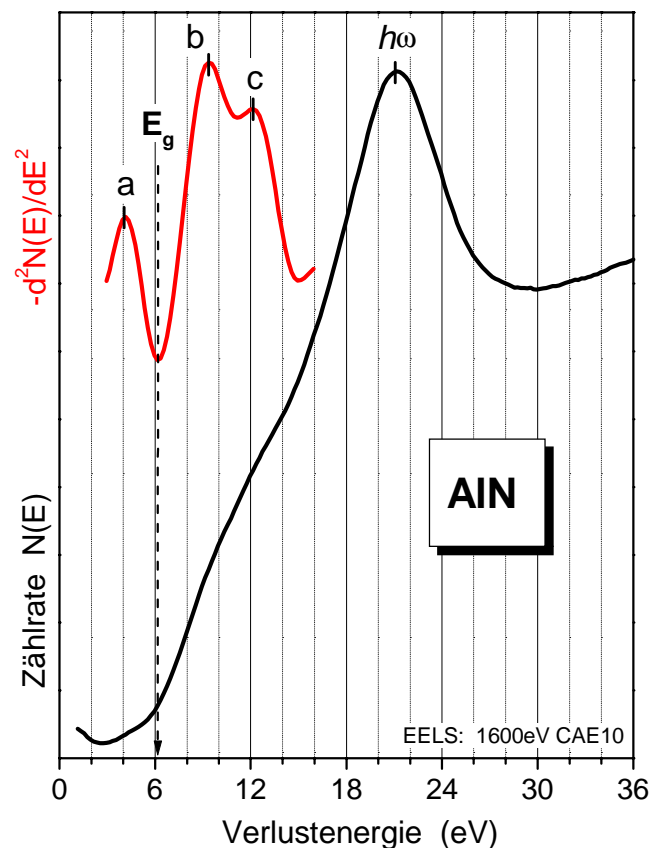


Bild 3.5: EELS-Valenzbandspektrum an AlN

### 3.2.2 Qualitative Charakterisierung

Anhand einer EELS-Meßreihe an AlN-Dünnschichten (Bild 3.8) wird der Versuch unternommen, die Schichtqualität von Proben zu beurteilen. Die Dünnschichten wurden nach dem HTVPE-Verfahren [Fis] mit drei verschiedenen Herstellungs-Temperaturen ( $1000^\circ\text{C}$  -  $1100^\circ\text{C}$ ) abgeschieden.

Die EELS-Meßkurve an MOCVD-AlN (Bild 3.5) zeigt bei  $6\text{eV}$  einen steilen Anstieg, der mit Erreichen des Bandabstandes  $E_g$  einsetzt. Bei den Messungen an HTVPE-AlN (Bild 3.7) treten besonders in den differenzierten Spektren deutliche Signale im Energiebereich unterhalb  $6\text{eV}$  auf. Diese weisen auf chemische Verunreinigungen oder Defektzustände hin.

Im Vergleich der Meßkurven von der  $1000^\circ\text{C}$ - zur  $1050^\circ\text{C}$ -Probe ist eine starke Zunahme dieser Signale festzustellen. Da in dem zugehörigen XPS-Spektren der  $1050^\circ\text{C}$ -Probe eine erhöhte Silizium-Kontamination beobachtet wurde, kann der abweichende Signalverlauf auf diese Verunreinigung zurückgeführt werden.

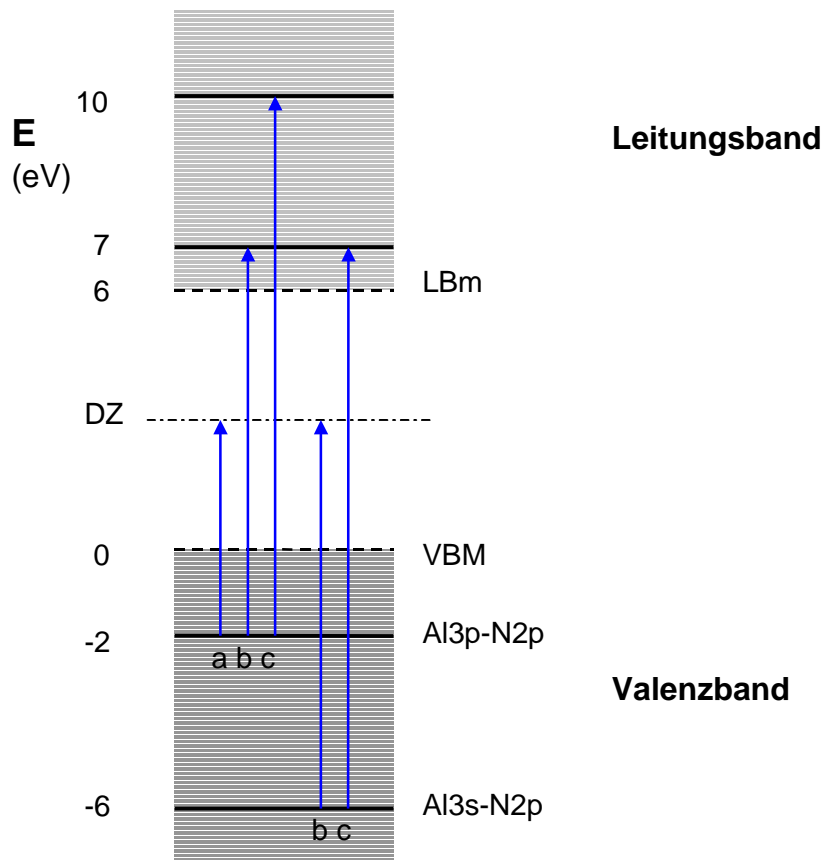


Bild 3.6: Energieniveau-Schema von Aluminiumnitrid, abgeleitet aus XPS- und EELS-Messungen (Bild 3.4 und 3.5)

Bei der 1100°C-Probe wird eine chemische Bandkanten-Verschiebung beobachtet. Das Signal der Bandkantenabsorption setzt im differenzierten Spektrum erst bei ca. 8eV ein. Vermutlich wird diese Signalverschiebung durch eine Oxid-Bildung ( $AlO_xN_y$  oder  $Al_2O_3$ ) bei der Proben-Herstellung verursacht.

Die beste Qualität weist daher die Probe auf, die bei der niedrigsten Temperatur von 1000°C hergestellt wurde. Bei höheren Temperaturen wurden beim Abscheidungsprozess offenbar chemische Kontaminationen in Form von Silizium eingebaut. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur setzt eine Verunreinigung durch Sauerstoff ein.

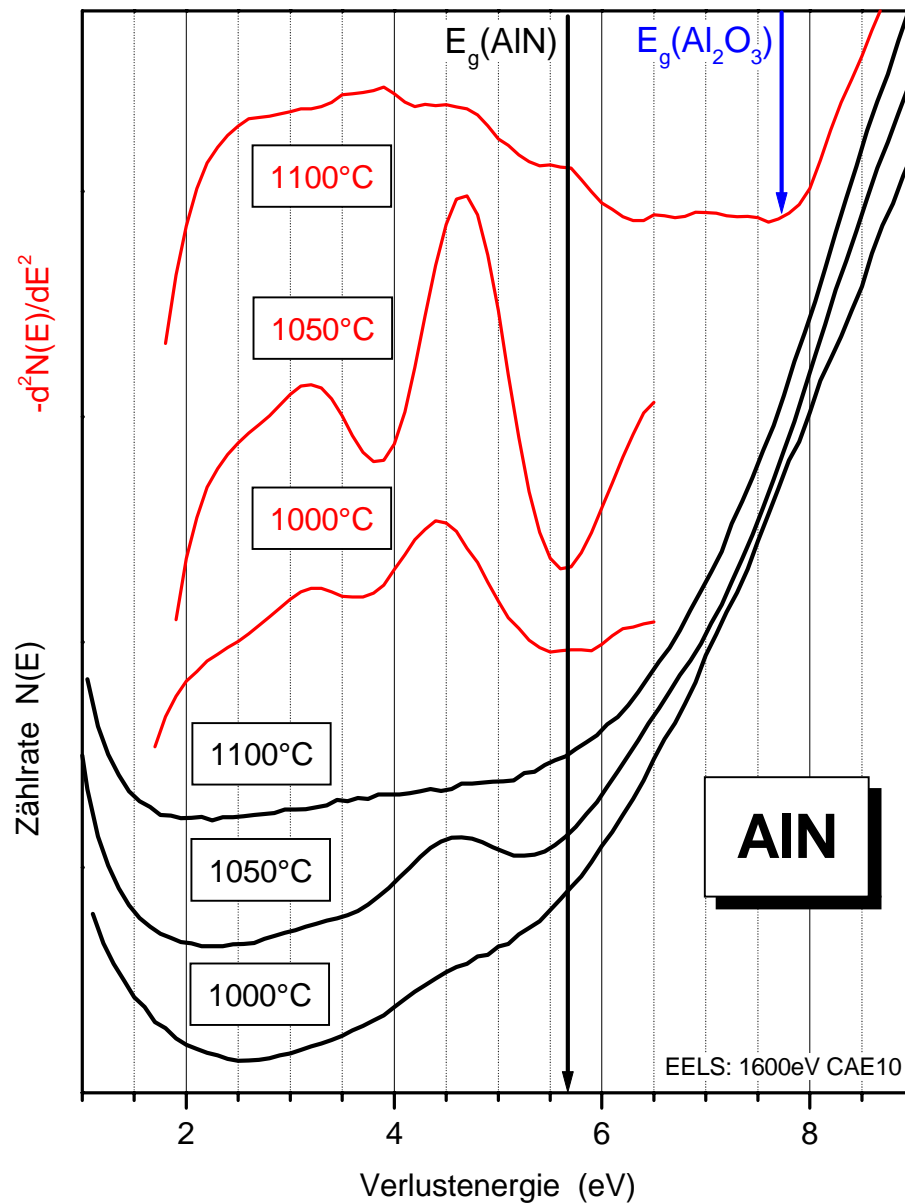


Bild 3.7: EELS-Meßreihe an HTVPE-AlN mit verschiedenen Prozeßtemperaturen, Differenzierte Spektren sind rot dargestellt.

### 3.3 Galliumnitrid, GaN

Nach der industriellen Herstellung der blauen Leuchtdiode auf Nitrid-Basis [Nak] hat sich GaN zum zentralen „wide-gap“-Halbleitermaterial entwickelt. Für die Halbleiter-Eigenschaften sind, neben einer direkten Bandlücke von 3,44eV, die Bandverläufe an der oberen Valenzbandkante VBM und der unteren Leitungsbandkante LBM verantwortlich.

### 3.3.1 XPS-Messungen

Die optischen Eigenschaften von GaN wurden in den letzten Jahren von zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht. Vergleichsweise eher selten wurden Photoelektronen-Untersuchungen an GaN [Mar, Lam, BL, DBH, Smi] durchgeführt. Aus diesen Messungen können die atomaren Rumpfniveaus und die gesamte Struktur des Valenzbandes bestimmt werden. In Bild 3.8 ist ein XPS-Übersichtsspektrum dargestellt, in dem neben den Rumpfniveaus von Stickstoff (1s) und Gallium ( $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ , 3p, 3d) noch eine Vielzahl von Augersignalen auftreten.

Das KVV-Signal von Stickstoff liegt nur mit einer geringen Intensität vor. Es resultiert aus der Wechselwirkung des N1s-Rumpfniveaus mit den Valenzbandzuständen. In diesem Übersichtsspektrum (Bild 3.8) dominieren die LMM-Augersignale von Gallium. Deren Ausgangsniveaus (Ga3p, Ga3d) sind energetisch schmal und werden von einer größeren Elektronenzahl (p-Orbitale:  $6e^-$ ; d-Orbitale:  $10e^-$ ) besetzt. Aus dem Auger-Prozess zwischen dem 2p- und den 3p- und 3d-Zuständen resultieren sechs Augersignale, die eindeutig zuzuordnen sind. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der Ga2p-Niveaus ( $L_2$  und  $L_3$ ) ist dabei für die auftretende Doppelstruktur verantwortlich.

Da alle beteiligten Niveaus im Vergleich zu den Valenzband-Zuständen nur einer geringen chemischen Verschiebung unterliegen, eignen sich die Auger-Spektren von Gallium nur bedingt, um Bindungstrends zu untersuchen.

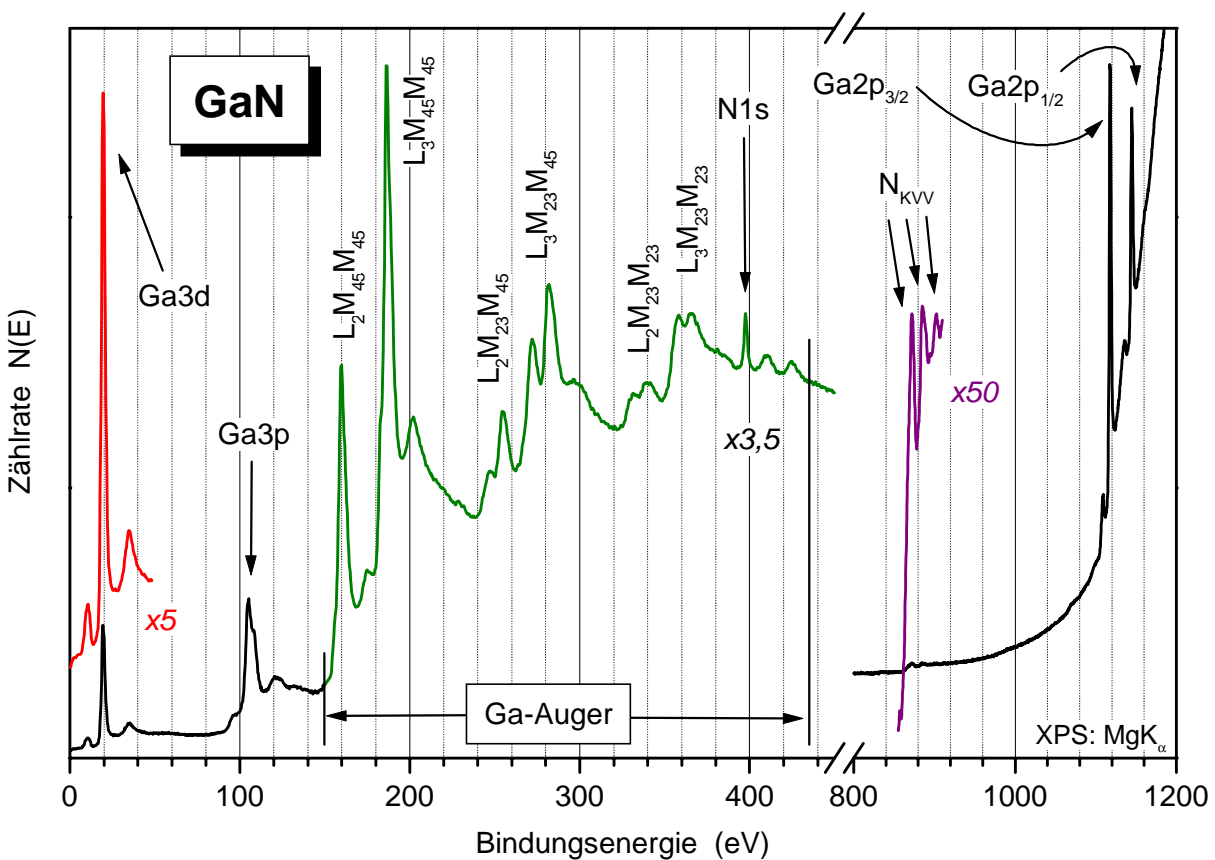


Bild 3.8: XPS-Übersichtsspektrum an Galliumnitrid mit KVV- (violett) und LMM-Augersignalen (grün)

### 3.3.2 Valenzband

Das intensitätsstarke 3d-Signal von Gallium erweist sich bei den XPS-Messungen als problematisch. Eine parasitäre  $K_{\beta}$ -Linie mit  $\Delta E = 10\text{eV}$  verursacht Störsignale im Energiebereich des Valenzbandes. Diese können zum Teil durch einen Entfaltungs-Algorithmus subtrahiert werden. UPS-Messungen sind jedoch wesentlich besser für Valenzband-Untersuchungen an GaN geeignet. Mit beiden Meßmethoden tritt eine Dreifach-Struktur (a-c) des Valenzbandes von GaN (Bild 3.9) auf, die auch durch Messungen von Lambrecht [Lam] bestätigt wird.

Bemerkenswert ist, daß alle anderen Autoren, ähnlich wie bei Aluminiumnitrid (Bild 3.4), nur über zwei Valenzbandsignale berichten.

Auch die berechneten Zustandsdichten (Bild 3.3) von Bloom deuten eher auf eine Zweiteilung des Valenzbandes hin. Im unteren Valenzband wird allerdings eine Doppelstruktur mit einer Energiedifferenz von ca. 0,6eV prognostiziert. In den Photoelektronen-Spektren läßt sich dies mit einer etwas größeren Energiedifferenz von 1,5eV durch die Signale (b) und (c) belegen.

Ein  $N_{2s}$ -Signal wird im Gegensatz zu AlN in den eigenen XPS-Messungen nicht direkt beobachtet, da es in GaN von der Intensität des benachbarten  $Ga_{3d}$ -Signals überlagert wird. Die Bindungsenergie des  $N_{2s}$ -Niveaus wird mit 14,2eV [Mar] bzw. 14,0eV [DBH] bezogen auf VBM angegeben. Mit Bezug auf das Fermi-niveau liegt ein Literaturwert von 17,5eV [BL] vor. Für das  $Ga_{3d}$ -Niveau finden sich Angaben mit 17,1eV [Mar] und 17,4eV [DBH]. Über den Charakter dieser 3d-Elektronen in der Nähe des Valenzbandes existieren gegensätzliche Ansichten:

In den meisten theoretischen Arbeiten wird der  $Ga_{3d}$ -Zustand als ein eingefrorenes Rumpfniveau behandelt. Obwohl dies eine stark vereinfachte Annahme darstellt, liegen kontroverse Prognosen bei der Berechnung der Gitterkonstanten und der Bandlücke vor:

- Wright und Nelson geben an, daß sie in ihren Berechnungen zu kleine Gitterkonstanten und einen zu großen Wert für die Bandlücke [Wri] erhalten.
- Auch über das Gegenteil wird berichtet [Lam]. Als Begründung wird angeführt, daß die d-Elektronen im atomaren Niveau eine höhere Geschwindigkeit haben. Eine Vergrößerung der Gitterkonstante senkt die Gesamtenergie des Systems wieder ab.

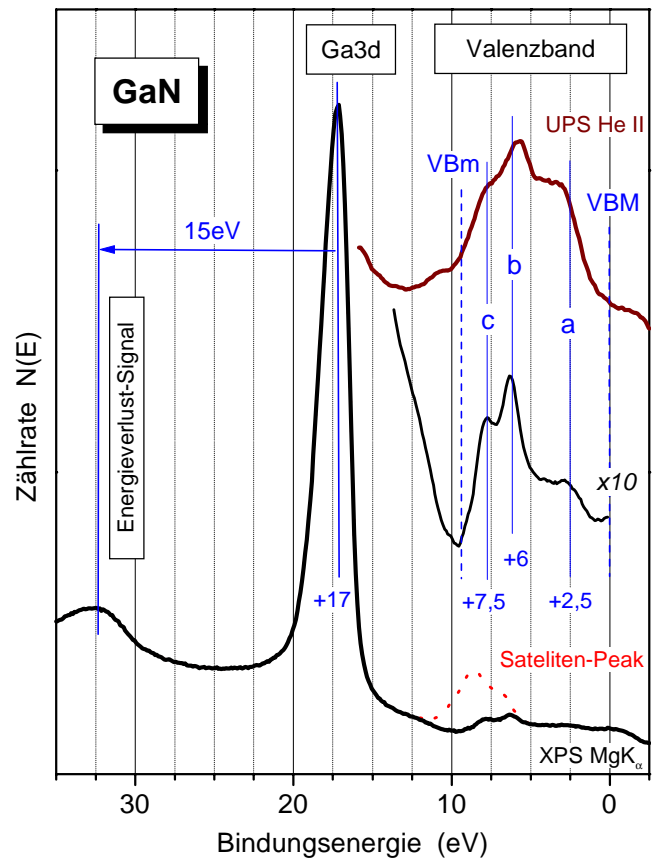
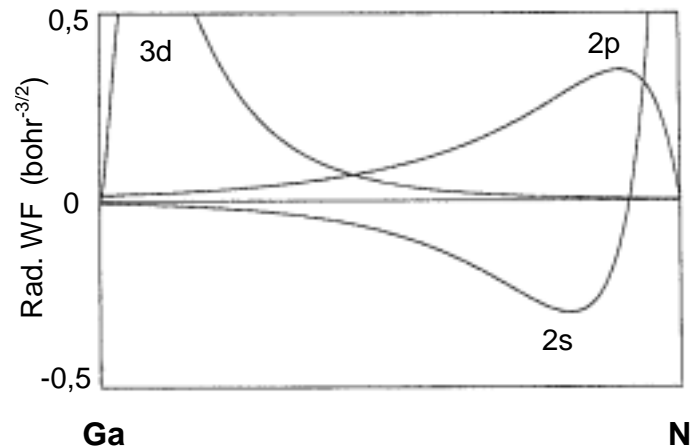


Bild 3.9: XPS- und UPS-Valenzbandspektren an GaN

Der dazu konkurrierende Ansatz ist die Betrachtung der Ga3d- und N2s-Niveaus als Bandzustände. Eine Wechselwirkung ist nicht mehr zu vernachlässigen, da die Bindungsenergien nur ca. 3eV auseinander liegen und ein Überlapp der Wellenfunktionen (Bild 3.10) gegeben ist. Auf den Bandverlauf wirkt sich dies indirekt durch eine veränderte Gitterkonstante aus. Eine ähnliche Situation tritt auch bei InN auf, wo ein valenzbandnahes In4d-Niveau vorliegt.

Bild 3.10:  
Radiale atomare Wellenfunktionen der Ga3d-, N2s- und N2p-Orbitale bei  $d = 1,94\text{\AA}$  [Wri]



Im XPS-Valenzbandspektrum in Bild 3.9 tritt noch ein weiteres Signal bei 32eV auf, das keinem atomaren Niveau zugeordnet werden kann. Es handelt sich dabei um ein sekundäres Energieverlust-Signal des Ga3d-Niveaus. Es entsteht dadurch, daß Ga3d-Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von ca. 1230eV bei der Emission aus dem Festkörper eine Plasmaresonanz anregen. Es handelt sich dabei um den gleichen Mechanismus, der auch mit EELS an GaN (Bild 3.12) beobachtet wird.

### 3.3.3 $N_{KVV}$ -Augersignale an GaN und AlN

Die Augerelektronen-Spektren erlauben einen indirekten Zugang zum N2s-Niveau, das in den XPS-Spektren von GaN nicht direkt beobachtet werden konnte. Da das  $N_{KVV}$ -Signal aus der Wechselwirkung des N1s-Niveaus (K) mit den Valenzband-Niveaus N2s ( $L_1$ ) und N2p ( $L_{23}$ ) resultiert, sind mit  $KL_1L_1$ ,  $KL_1L_{23}$  und  $KL_{23}L_{23}$  insgesamt drei Kombinationsmöglichkeiten für den Augerprozess möglich. In den Auger-Spektren (Bild 3.11) sind diese deutlich zu erkennen.

Unter der Voraussetzung, daß sich das Fermi-niveau symmetrisch zwischen den Bandkanten befindet, ergibt sich die maximale Energie eines Augerelektrons aus der N1s-Bindungsenergie weniger der Bandlückenenergie  $E_g$ . Bei AlN und GaN trifft dies offenbar gut zu. Die entsprechende Energie ist in den Spektren (Bild 3.11) durch einen roten Pfeil markiert.

Mit der größten Intensität und Signalbreite tritt das  $KL_{23}L_{23}$ -Signal auf, an dem das N2p-Band zweimal beteiligt ist. Im AlN-Spektrum ist dieses Signal um 3eV gegenüber dem von GaN verschoben. Dies entspricht somit auch der Differenz der Bandlücken von GaN und AlN. Im differenzierten Spektrum von AlN beobachtet man eine Zweiteilung, die der Doppelstruktur aus dem XPS-Valenzbandspektrum (Bild 3.4) ähnelt. Im Vergleich mit dem Auger-Spektrum von GaN fallen die unterschiedlichen Intensitäten der Teilsignale auf. Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, daß das Valenzband von GaN im oberen Bandbereich stärker besetzt ist als das von AlN.

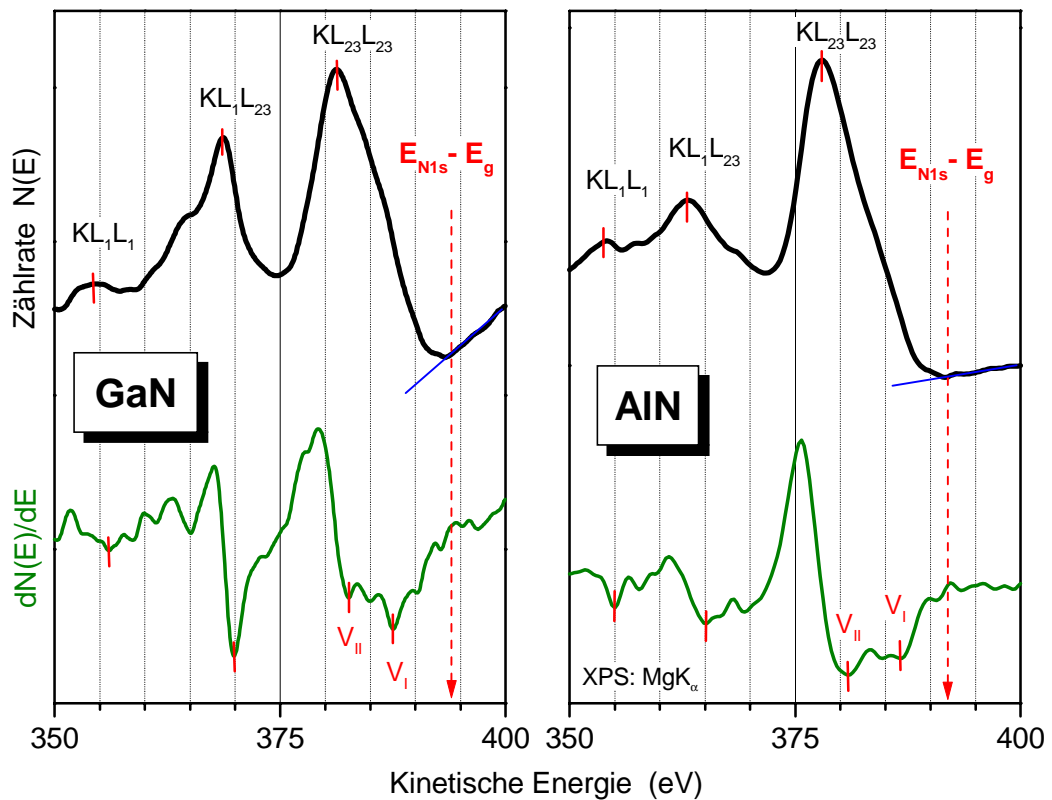


Bild 3.11:  $N_{KVV}$ -Augerspektren an Galliumnitrid und Aluminiumnitrid

Auch ein weiterer interessanter Aspekt ist dem  $KL_1L_{23}$ -Signal zu entnehmen, das mathematisch eine Faltung der Valenzband-Zustandsdichten mit dem  $N_{2s}$ -Niveau darstellt. Das  $KL_1L_{23}$ -Signal befindet sich bei GaN um 5eV zu höheren Energien als im Spektrum von AlN verschoben. Im Gegensatz dazu tritt das  $KL_1L_1$ -Signal des  $N_{2s}$ -Niveaus nur mit geringer Intensität und ohne Verschiebung im Spektrum auf.

Somit lassen sich aus den Auger-Spektren (Bild 3.11) die folgenden Schlußfolgerungen ziehen:

- Das Valenzband von GaN ist im Vergleich zu dem von AlN stärker im oberen Bandbereich besetzt.
- Die Valenzband-Zustände sind eng an die  $N_{2p}$ -Orbitale gekoppelt.
- Eine Verschiebung des  $N_{2s}$ -Niveaus in GaN und AlN wird nicht beobachtet.

Signal	Verschiebung ( $E_{\text{GaN}} - E_{\text{AlN}}$ )
$KL_1L_1$	0eV
$KL_1L_{23}$	5eV
$KL_{23}L_{23}$	3eV
$E_{\text{max}}$	2eV
$\Delta E_{g \text{ 300K}}$	2,84eV

Tabelle 3.4:  
 $N_{KVV}$ -Signalverschiebungen  
zwischen GaN und AlN

### 3.3.4 EELS-Messungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden erstmals EELS-Studien an GaN durchgeführt. In Bild 3.12 sind zwei EELS-Valenzbandspektren von einer GaN-Probe dargestellt, die durch Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) hergestellt wurde und eine gute Kristallinität und Reinheit besitzt.

Bei den EELS-Messungen (Bild 3.12) wurden Anregungsenergien von 200eV und 2,9keV gewählt. In den  $N(E)$ -Meßkurven tritt bei ca. 6eV eine Signalschulter auf, die sich in den differenzierten Meßkurven als Doppelsignal (a,b) erweist. Beim ersten Signal (a) handelt es sich mit 4eV um einen Übergang in der unmittelbaren Nähe der direkten Bandlücke.

Ein größeres Problem stellt die Zuordnung des stärksten Signals im  $N(E)$ -Spektrum bei 15eV dar, das in der niederenergetischen Messung mit  $E_0 = 200\text{eV}$  nicht mehr auftritt. Seine hohe Intensität legt mit Blick auf das XPS-Valenzbandspektrum (Bild 3.9) die Vermutung nahe, daß es sich um eine Anregung des Ga3d-Niveaus handelt. Die Energiebilanz läßt dies bei einer Bindungsenergie von 17eV jedoch nicht zu. Demzufolge kann es sich frühestens bei (f) mit 19,5eV um einen Übergang von Ga3d-Elektronen ins Leitungsband handeln.

Daher ist es naheliegend, daß es sich hier um die Anregung einer Plasmaresonanz handelt. Dessen Vielfachanregung (h) tritt mit 29,5eV ebenfalls noch im Spektrum auf. Auch bei anderen Gallium-V-Verbindungen sind kollektive Anregungen bekannt:

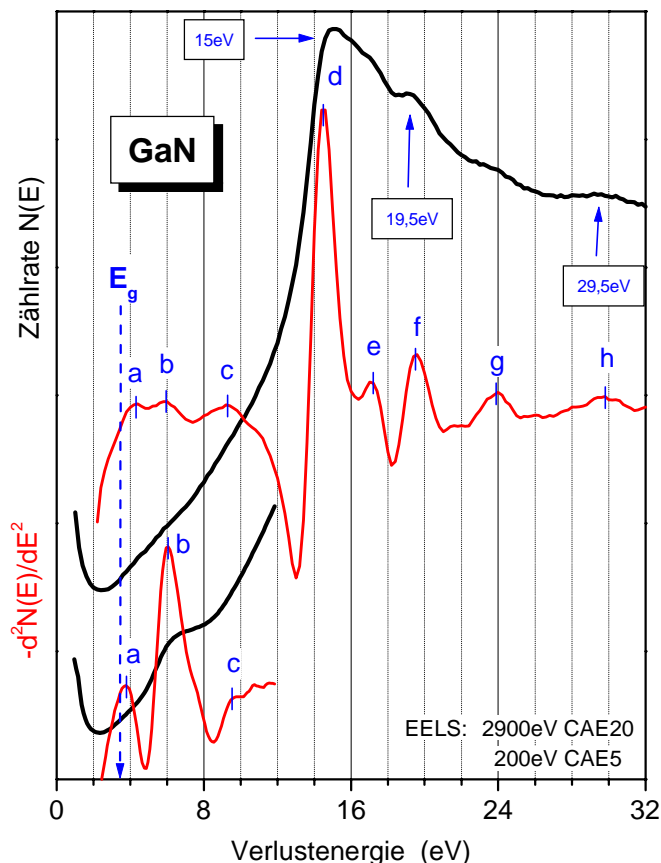
<b>GaN:</b> 14,5eV	<b>GaP:</b> 16,5eV *	<b>GaAs:</b> 15,7eV *	<b>GaSb:</b> 13,3eV *	* = [Fes]
--------------------	----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------

Eine weitere Zuordnung der EELS-Signale erfolgt in Tabelle 3.5. Die Angabe der Anfangs- und Endzustände in der letzten Spalte orientiert sich am E-k-Diagramm (Bild 3.3).

Signal	1600eV	200eV	AZ → EZ
a	4,2	3,8	$\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_3$
b	6,0	6,1	$M_2 \rightarrow M_1$ $M_4 \rightarrow M_3$
c	9,2	9,5	$A_{5,6} \rightarrow A_{5,6}$ $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_6$
d	14,5		$\hbar \omega$
e	17,1		$N_{2s} \rightarrow \Gamma_3$ $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_6$
f	19,5		$Ga_{3d} \rightarrow \Gamma_3$
g	24		$Ga_{3d} \rightarrow \Gamma_6$
h	29,5		$2 \hbar \omega$

Tabelle 3.5:  
EELS-Signale an GaN  
mit Zuordnung von  
Anfangs- und Endzuständen

Bild 3.12:  
EELS-Valenzbandspektren an GaN





### 3.3.5 Qualitative Charakterisierung

Ähnlich wie bei AlN (§ 3.2.2) kann EELS auch bei GaN als Methode zur Beurteilung der Materialqualität eingesetzt werden. Die EELS-Valenzbandspektren zweier GaN-Dünnschichten, die nach unterschiedlichen Verfahren abgeschieden wurden, sind in Bild 3.13 abgebildet. Die MBE-Probe dient dabei als Referenz für eine Schicht, die mit der LPCVD-Methode [Top] auf einem Saphir-Substrat abgeschieden wurde. Bereits die XPS-Spektren offenbarten einen hohen Sauerstoff-Anteil in der LPCVD-Probe. Auch die  $O_{KVV}$ -Augersignale (nicht dargestellt) traten mit einer hohen Intensität im Spektrum auf. Die XRD-Messung und das LEED-Reflexionsbild wiesen allerdings auf eine gute Kristallinität der Probe hin.

Bei der Gegenüberstellung der EELS-Valenzbandspektren (Bild 3.13) beider Proben tritt als gravierendste Veränderung eine Signalverschiebung (langer Pfeil) des Intensitätsmaximums (d) von 15eV bei MBE-GaN zu 19eV ( $\gamma$ ) bei LPCVD-GaN auf. Bei letztgenannter Energie setzen bereits die Übergänge aus dem Ga3d-Niveau ein. Es ist also davon auszugehen, daß die kollektive Anregung der Valenzelektronen, die bei MBE-GaN beobachtet wurde, bei LPCVD-GaN hier möglicherweise ausbleibt.

Eine andere Erklärung ist, daß sich die kollektive Anregung der Valenzelektronen durch den Einbau von Sauerstoff zu Galliumoxinitrid ( $GaN_xO_y$ ) um 4eV verschiebt. Dafür spricht, daß die Probe eine gute Kristallinität aufweist.

Ab ca. 3eV setzen bei beiden Proben Bandübergänge (a,  $\alpha$ ) aus dem oberen Valenzband ein. Diese Energie weist auf den nitridischen Charakter des Probenmaterials hin. In der Meßkurve an LPCVD-GaN unterliegt das zweite EELS-Signal ( $\beta$ ) bei ca. 8eV allerdings einer deutlichen Signalverschiebung (kurzer Pfeil) zu höheren Übergangs-Energien hin, was als chemischer Trend zu werten ist.

Bei den meisten Oxiden (§ 8) liegt das  $O2s$ -Niveau mit einer Bindungsenergie von ca. 22eV vor. Demzufolge läßt sich Signal ( $\delta$ ) bei 23eV auf einen Übergang von  $O2s$  in das antibindende  $N2p$ -, bzw.  $O2p$ -Band zurückführen. In einem vergleichbaren EELS-Spektrum an  $Ga_2O_3$  (Anhang D) befindet sich das Maximum der EELS-Meßkurve bei 22eV. Daher ist anzunehmen, daß in der LPCVD-Probe ein erhöhter Sauerstoff-Anteil vorlag.

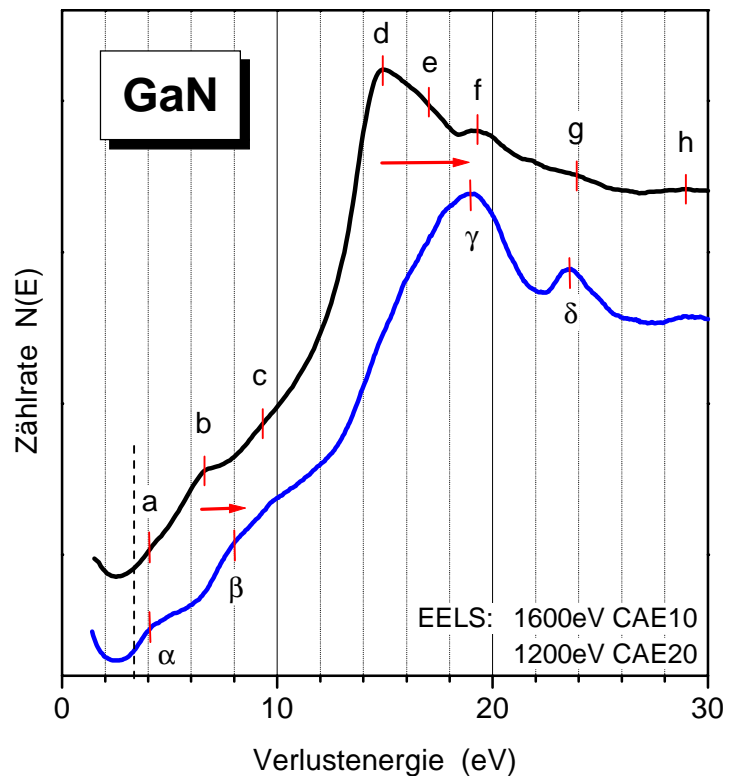


Bild 3.13: EELS-Valenzbandspektren an MBE-GaN (schwarz) und LPCVD-GaN (blau)

### 3.4 III-V-Legierungen von Nitriden

Durch die Legierung von Halbleiter-Werkstoffen läßt sich die Größe der Bandlücke einstellen. An einigen ternären Mischsystemen auf Phosphid-, Arsenid- und Antimonid-Basis lagen bereits frühzeitig umfangreiche Forschungsergebnisse dazu vor [LB]. Für die modernen Halbleiter-Werkstoffe der Gruppe-III-Nitride besteht in dieser Beziehung noch ein gewisser Nachholbedarf. Diese Halbleitersysteme mit großer Bandlücke haben durch ihre technische Anwendung Anfang der 90er Jahre und durch neue Herstellungs-Methoden auch in der wissenschaftlichen Forschung einen neuen Stellenwert erhalten.

Hetero-Strukturen mit InGaN-AlGaN-Schichten werden mittlerweile in Leuchtdioden eingesetzt. Die Entwicklung geht hin zu extrem dünnen Schichten, den MQW-Strukturen (multiple-quantum-well). Von diesen verspricht man sich die kommerzielle Herstellung kontinuierlicher Diodenlaser im UV-Bereich. Durch diese Applikation kann die Informationsdichte in optischen Speichermedien aufgrund der kleineren Wellenlänge deutlich erhöht werden. Auch in der Photolithografie wäre eine höhere Auflösung möglich. Dadurch lassen sich Leiterbahnen und Strukturen mit kleineren Abmessungen realisieren.

#### 3.4.1 Charakteristische Größen

Eine entscheidende Anforderung bei der Herstellung von Dünnschichten ist das möglichst verspannungsfreie Aufwachsen des Schichtmaterials auf dem Substrat. Dazu ist es erforderlich, die Verzerungen und die Zahl der Gitterfehlstellen beim Schichtwachstum möglichst gering zu halten. Andernfalls können Risse im Schichtmaterial auftreten und dieses für weitere Prozesse zerstören.

Eine wichtige Voraussetzung für gutes Wachstum ist, daß die Gitterkonstanten des Substrats und der Schicht aufeinander angepaßt sind. Thermische Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha_T$ ,  $\gamma_T$ ) sind ebenfalls zu berücksichtigen, da die Gruppe-III-Nitride auch als Halbleiter für Hochtemperatur-Anwendungen spezifiziert sind.

Als Standardsubstrat werden Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und SiC verwendet. Da deren Gitterdaten dennoch deutlich von denen der Nitride abweichen, werden vor dem eigentlichen Schichtwachstum oft Zwischenschichten (sogenannte Buffer) aus GaN abgeschieden.

An der Grenzfläche zweier Halbleiter tritt bei unterschiedlichen Bandlücken-Energien  $E_g$  ein sogenannter Band-Offset auf. In Bild 3.14 ist dies schematisch dargestellt. Wenn das Fermi-niveau nicht symmetrisch zwischen den Bändern liegt, weicht der Bandoffset (Bild 3.14) vom theoretischen Wert  $(E_{g,2} - E_{g,1})/2$  ab.

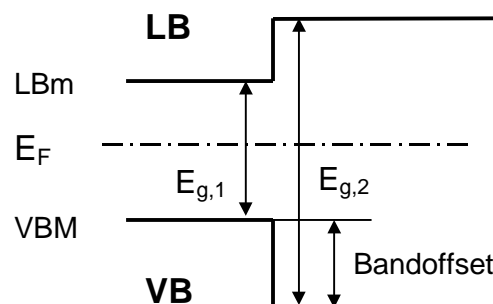


Bild 3.14:  
Bandoffset an der Grenzfläche  
zweier Halbleiter

Der bowing-Parameter  $c_b$  ist ein charakteristischer Parameter, der die Bandlücke in ternären Halbleitern zwischen deren binären Endpunkten beschreibt. Dabei gibt der bowing-Parameter die Abweichung von einer linearen Interpolation an. Der Verlauf der Bandlücke  $\alpha(x)$  zwischen den Werten für die binären Grenz-Zusammensetzungen erhält man durch ein Polynom 2. Ordnung:

$$\alpha(x) = \alpha(0) + (\alpha(1) - \alpha(0)) \cdot x - c_b \cdot x(1-x) \quad x = \text{Parameter zur Beschreibung des Mischverhältnisses}$$

Für InGaN und AlGaN sind die Parameter zusammen mit physikalisch relevanten Größen für die Gruppe-III-Nitride in Tabelle 3.6 angegeben. Der Verlauf der Bandlücke  $\alpha(x)$  ist für die Mischsysteme AlN-GaN und InN-GaN graphisch (Bild 3.15) als gestrichelte Kennlinie dargestellt.

Über die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  erhält man den Wurtzit-Zellenparameter  $u$ . Beim einem Wert von  $u = 3/8 = 0,375$  stellt sich für die Atome die gleiche tetraedrische Nahordnung ein, wie für Atome im Zinkblende-Gitter.

	AlN	GaN	InN
<b>a (Å)</b>	3,11	3,19	3,54
<b>c (Å)</b>	4,98	5,19	5,72
<b>u</b>	0,382	0,377	0,379
<b><math>\alpha_T</math> (<math>\mu\text{K}^{-1}</math>)</b>	5,3	5,6	5,7
<b><math>\gamma_T</math> (<math>\mu\text{K}^{-1}</math>)</b>	4,2	3,2	3,7
	AlGaN	InGaN	
<b>Offset</b>	0,7 ~ 1,36eV	1,05 ± 0,25eV	
<b><math>c_b</math> (eV)</b>	0,6 [Mey]	1,05	

Tabelle 3.6: Gitterdaten und Banddaten von Nitriden [Nak], [LB]

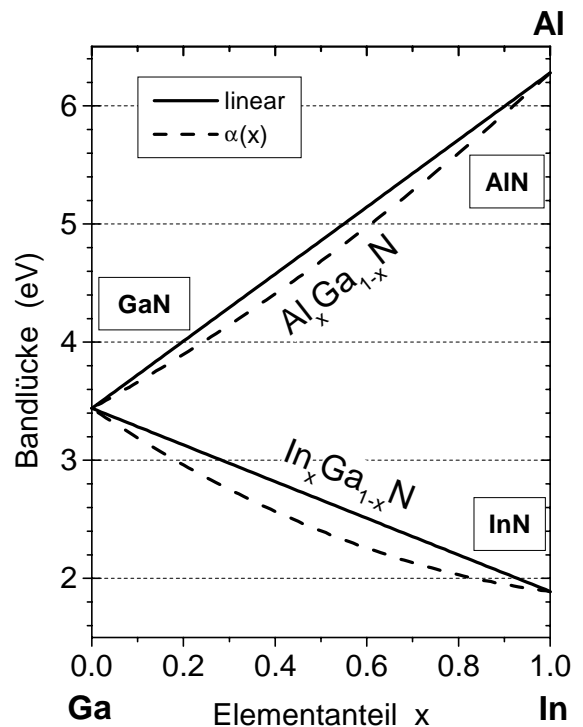


Bild 3.15: Bandlücken von ternären Nitriden

### 3.4.2 Aluminiumgalliumnitrid

Wie sich Bild 3.15 entnehmen läßt, kann in Aluminiumgalliumnitrid die Energie der direkten Bandlücke durch den Aluminium-Anteil eingestellt werden. Durch Photolumineszenz-Messungen [Mey] wurde bis zu einem Al-Anteil von 76% ein bowing-Parameter von  $c_b = 0,6\text{eV}$  ermittelt.

Die bowing-Kurve von  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  weicht nur maximal 0,3eV von der linearen Interpolation ab. Bis zu einem Al-Anteil von 20% verläuft die Bandlücke im Bereich von 3,4eV bis 3,9eV. Bei gleichen Atomanteilen von Aluminium und Gallium stellt sich ein Wert von 4,7eV ein. Bei höheren AlN-Anteilen durchläuft  $\alpha(x)$  eine größere Steigung als die lineare Interpolation.

### 3.4.3 XPS-Messungen

Mit XPS wurde eine  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Probenreihe mit Al-Anteilen von 6%, 8%, 10%, 20% und 44% untersucht. Diese Dünnschichten wurden nach MOVPE-Verfahren hergestellt. Für den Einsatz der Photoelektronenspektroskopie gibt es dabei zwei Intentionen:

- Anhand der charakteristischen Rumpfniveau-Signale von Aluminium ( $\text{Al}2p$ ) und Gallium ( $\text{Ga}2p_{3/2}$ ) kann die Komposition der Proben beobachtet und überprüft werden.
- In den Valenzband-Spektren der  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Probenreihe wird eine kontinuierliche Veränderung der Bandstruktur von Galliumnitrid zu Aluminiumnitrid hin erwartet.

Vor der Messung wurden die Proben durch 15-minütiges  $\text{Ar}^+$ -Sputtern im Ultrahochvakuum von Oberflächen-Verunreinigungen gereinigt. In Bild 3.16 sind Ausschnitte aus den XPS-Übersichtsspektren abgebildet, wobei im linken Diagramm der Energiebereich von 12eV bis 130eV dargestellt ist. In energetischer Reihenfolge treten dort die Photoelektronen-Signale der  $\text{N}2s$ -,  $\text{Ga}3d$ -,  $\text{Al}2p$ -,  $\text{Ga}3p$ - und  $\text{Al}2s$ -Rumpfniveaus auf. Das  $\text{N}2s$ -Niveau wird wegen seiner Nähe zum dominierenden  $\text{Ga}3d$ -Niveau nur bei  $\text{AlN}$  beobachtet. Unter der Berücksichtigung von Sensitivitätsfaktoren entspricht die Fläche unter den charakteristischen XPS-Signalen der Element-Zusammensetzung der Proben.

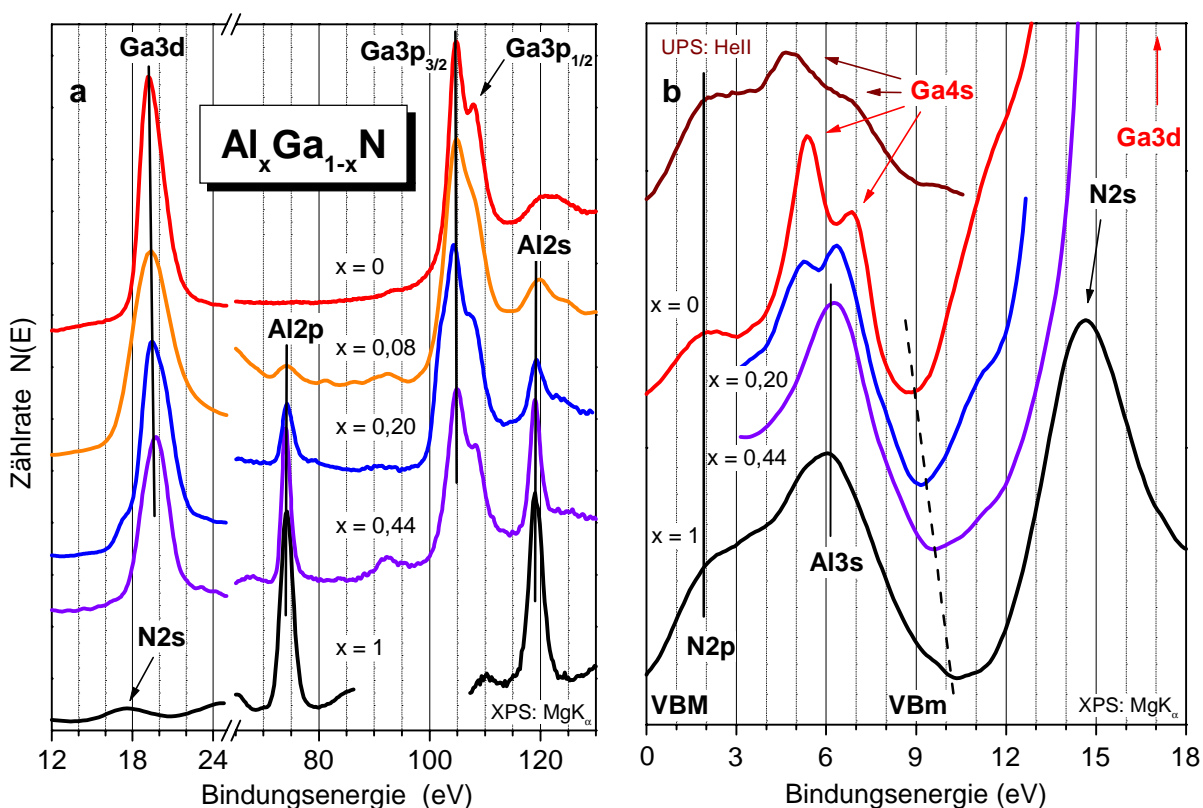


Bild 3.16: a) Ausschnitte aus XPS-Übersichtsspektren an  $\text{GaN}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  und  $\text{AlN}$   
 b) XPS-Valenzbandspektren an  $\text{GaN}$ ,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  und  $\text{AlN}$ ; UPS-Spektrum an  $\text{GaN}$

Zur quantitativen Analyse wird für Gallium üblicherweise das intensive  $\text{Ga}2p_{3/2}$ -Signal mit einer Bindungsenergie von 1117eV herangezogen. Das  $\text{Al}2s$ -Signal eignet sich zur Elementanalyse schlecht, da es auf einem Untergrund inelastisch gestreuter  $\text{Ga}3p$ -Photoelektronen auftritt. Anders als in den Übersichtsspektren (Bild 3.16a) ist die Energieskala der Valenzbandspektren (Bild 3.16b) auf die obere Valenzbandkante VBM fixiert. Dadurch tritt in den XPS-Spektren von GaN und AlN mit der gleichen Energie von ca. 2eV ein Valenzband-Signal auf, das  $\text{N}2p$ -Zuständen zugeordnet wird. Das Valenzband von AlN ist um ca. 1eV breiter als das von GaN, das man erst nach der Entfaltung der  $\text{Ga}3d$ -Satellitensignale erhält. Das Zustandsdichte-Maximum liegt bei AlN mit 6eV im unteren Valenzband-Bereich vor. Bei GaN tritt in diesem Bereich ein Doppelsignal (Bild 3.16b) auf, das durch Pfeile angedeutet wird. Zwischen den Messungen an den  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Proben mit 20%- (blau) und 44%-AlN-Anteil (violett) geht die Dreifach-Struktur des Valenzbandes, die an GaN beobachtet wurde, in eine Zweiteilung des Valenzbandes bei AlN über. An AlN/GaN- und AlN/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Heterostrukturen wurde ein interessanter Aspekt aus XPS-Messungen [Bea] abgeleitet. Dadurch daß Photoelektronen-Signale aus zwei Schichtbereichen gemeinsam in einem Spektrum erfaßt wurden, konnte ein Bandoffset von  $1,36 \pm 0,1\text{eV}$  (Bild 3.14) ermittelt werden. Aus eigenen Erfahrungen stellt dabei die experimentelle Ermittlung der oberen Valenzbandkante das größte meßtechnische Problem dar. In den eigenen Messungen an  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  war dies zunächst nicht möglich, da Elektronensignale aus dem Probenträger (Mo4d) den oberen Valenzband-Bereich überlagerten.

### 3.4.4 EELS-Messungen

Nachdem EELS-Messungen an AlN (Bild 3.5) und GaN (Bild 3.12) vorliegen, ist es von Interesse, welche Meßkurven sich in den Mischphasen einstellen und wie der Übergang zwischen den beiden Kurvenverläufen erfolgt. Dazu wurden Messungen mit einer Anregungsenergie von 1600eV durchgeführt. Bei dieser Energie sind die EELS-Spektren von kollektiven Anregungen der Valenzelektronen geprägt. In GaN treten diese bei 14,5eV auf, in AlN bei 21eV.

Im den Meßkurven (Bild 3.17a) an  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  wurden ebenfalls solche Anregungen beobachtet. Es ist bemerkenswert, daß dieses Signal bis  $x = 20\%$  mit der gleichen Energie wie bei GaN auftritt, wobei seine Intensität mit zunehmendem Al-Anteil kontinuierlich abnimmt. In der Messung an der 44%-Probe tritt eine intermediäre Situation auf. Die ursprüngliche Resonanz ist weitgehend verschwunden, aber bei 19,5eV taucht ein anderes Signal auf, das dem AlN-Plasmon bei 21eV ähnelt. Im Hinblick auf diese Meßreihe stellen sich somit interessante Fragen, die vorerst noch offen bleiben:

- Wie verläuft die kollektive Anregung bei  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  zwischen  $x = 20\%$  und  $x = 44\%$  ?
- Tritt eine Signalverschiebung der AlN-ähnlichen kollektiven Anregung bei 19,5eV in  $\text{Al}_{0,44}\text{Ga}_{0,56}\text{N}$  zu 21eV bei AlN hin auf ?

Hier können EELS-Messungen an weiteren Proben mit Al-Anteilen von ca. 30% bzw. 60% bis 80% Aufschluß geben. Das EELS-Spektrum an  $\text{Al}_{0,44}\text{Ga}_{0,56}\text{N}$  ähnelt bereits eher dem von AlN als dem von GaN, was durchaus bemerkenswert ist.

Betrachtet man nämlich den Verlauf der bowing-Kurve (Bild 3.15), so kann man die physikalischen Änderungen des Materialsystems  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  beim Übergang  $\text{GaN} \rightarrow \text{AlN}$  in der Form interpretieren, daß die Änderungen von GaN aus verzögert einsetzen.

Die Abhängigkeit der kollektiven Anregungen gegenüber der Element-Zusammensetzung legt die Vermutung nahe, daß diese Anregungen an die Elektronen der Metallatome (Aluminium, Gallium) gekoppelt sind. Die Signalverschiebung zwischen  $x = 20\%$  und  $44\%$  weist darauf hin, daß die kollektive Anregung der Valenzelektronen zunehmend an das Valenzband von AlN koppelt.

In den EELS-Meßkurven an den  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Proben (Bild 3.17b) beobachtet man von GaN zu AlN im Energiebereich des Valenzbandes eine Verschiebung der Bandübergänge zu höheren Energien hin. Der Verlauf der Bandlücke gemäß der bowing-Kurve (Bild 3.15) ist gestrichelt eingezeichnet.

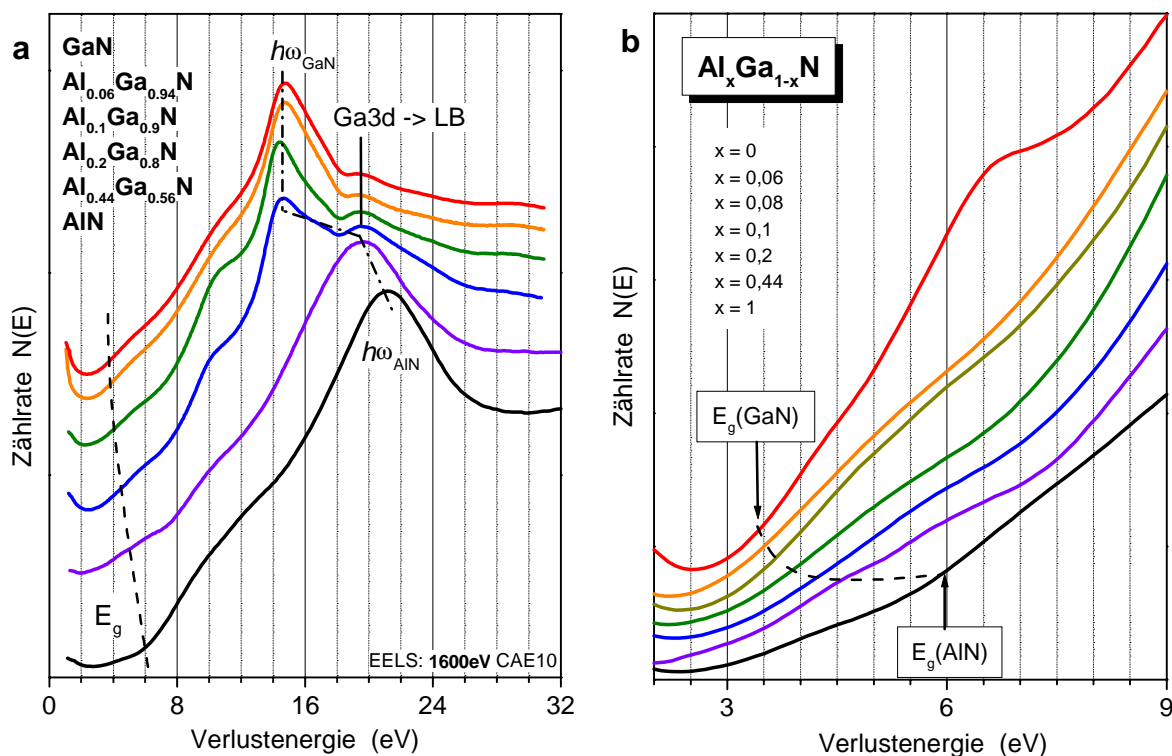


Bild 3.17: EELS-Spektren von GaN, AlN und einer  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -Probenreihe ( $0,06 \leq x \leq 0,44$ )  
 a) Kollektive Anregungen; Bandlücke nach bowing-Kurve gestrichelt  
 b) Verlauf der Meßkurven im Valenzband-Bereich

### 3.4.5 Indiumgalliumnitrid

Das Mischsystem Indiumgalliumnitrid ist für die Optoelektronik von Interesse, da es mit seiner Bandlücke den Energiebereich von UV zum sichtbaren Licht hin abdeckt. Ultrahelle blaue und grüne Leuchtdioden werden bereits kommerziell mit GaN/InGaN- und InGaN/AlGaN-Heterostrukturen realisiert. Durch den Indium-Anteil kann in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  gemäß der bowing-Kurve (Bild 3.15) eine Bandlücke von  $E_g = 3,4\text{eV}$  bis  $1,9\text{eV}$  eingestellt werden.

Aufgrund der Größe der Indium-Atome (Bild 3.1b) ist die Wurtzit-Einheitszelle von InN größer als die von GaN. In Bild 3.18 sind die Bandlücken der Gruppe-III-Nitride gegen die Gitterkonstante aufgetragen. Beim Schicht-Wachstum von  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  neigen die Indium-Atome dazu, Domänen aus InN zu bilden. Deshalb erfolgt die Herstellung bei relativ niedrigen Temperaturen ( $< 500^\circ\text{C}$ ) oder mit hohen Indium-Flußraten [Nak].

Die Messungen wurden an einer InGaN-Schicht durchgeführt, die mit MOCVD auf GaN abgeschieden wurde. Ein SIMS-Tiefenprofil (Bild 3.19) ergab eine Schichtdicke von ca. 160nm. Ein ähnliches Profil wurde auch durch XPS-Messungen nach verschiedenen langen  $\text{Ar}^+$ -Sputterzeiten erstellt.

Eine quantitative Analyse auf Grundlage der charakteristischen Photoelektronensignale  $\text{In}3d_{5/2}$  und  $\text{Ga}2p_{3/2}$  (nicht abgebildet) lieferte für das Indium/Gallium-Verhältnis einen Wert von  $1,01 \pm 0,04$ .

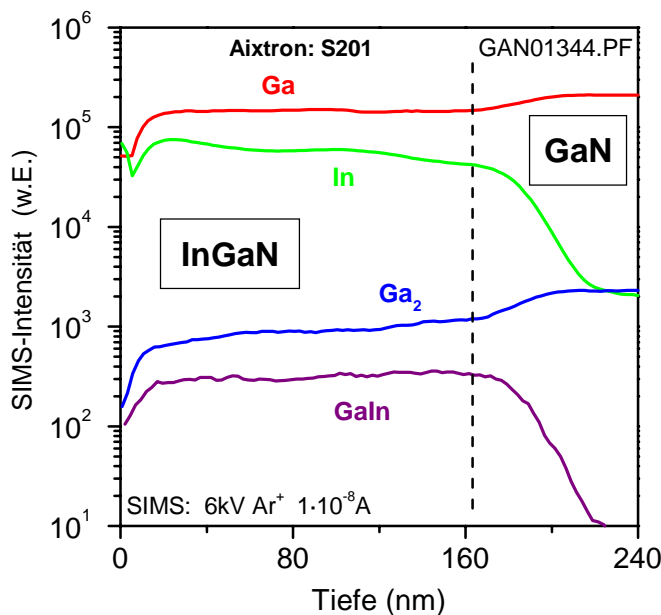


Bild 3.19: SIMS-Tiefenprofil an einer InGaN- Schicht auf GaN-Substrat [WB]

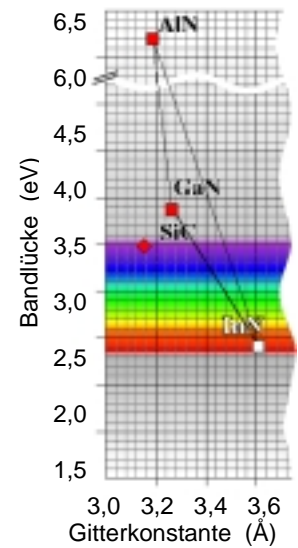


Bild 3.18: Bandlücken und Gitterkonstanten von AlN, GaN und InN

Daß im SIMS-Spektrum die In- und Ga-Kurve dennoch auf unterschiedlichen Niveaus verlaufen, liegt an den jeweiligen Sensitivitätsfaktoren für die beiden Elemente. Auch bei den binären Fragmenten ( $\text{Ga}_2$ ,  $\text{GaIn}$ ) pflanzt sich diese Relation zwei Größenordnungen kleiner fort.

Während mit SIMS der qualitative Tiefenverlauf der Element-Zusammensetzung gut beobachtet wird, können mit XPS besser die quantitativen Werte ermittelt werden. Insofern ist diese Messung ein gutes Beispiel dafür, wie sich beide Methoden in der Analytik ergänzen können.

### 3.4.6 EELS-Messung

Zwei EELS-Messungen an  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$  und  $\text{GaN}$ , die mit einer Anregungsenergie von 200eV durchgeführt wurden, werden in Bild 3.20 miteinander verglichen. Obwohl die Valenzbänder der beiden Halbleiter-Materialien durchaus ähnlich sind, zeigen die Spektren einen deutlich abweichenden Kurvenverlauf. Im  $\text{InGaN}$ -Spektrum tritt bei 9,2eV ein intensives EELS-Signal auf, das im Spektrum von  $\text{GaN}$  fehlt.

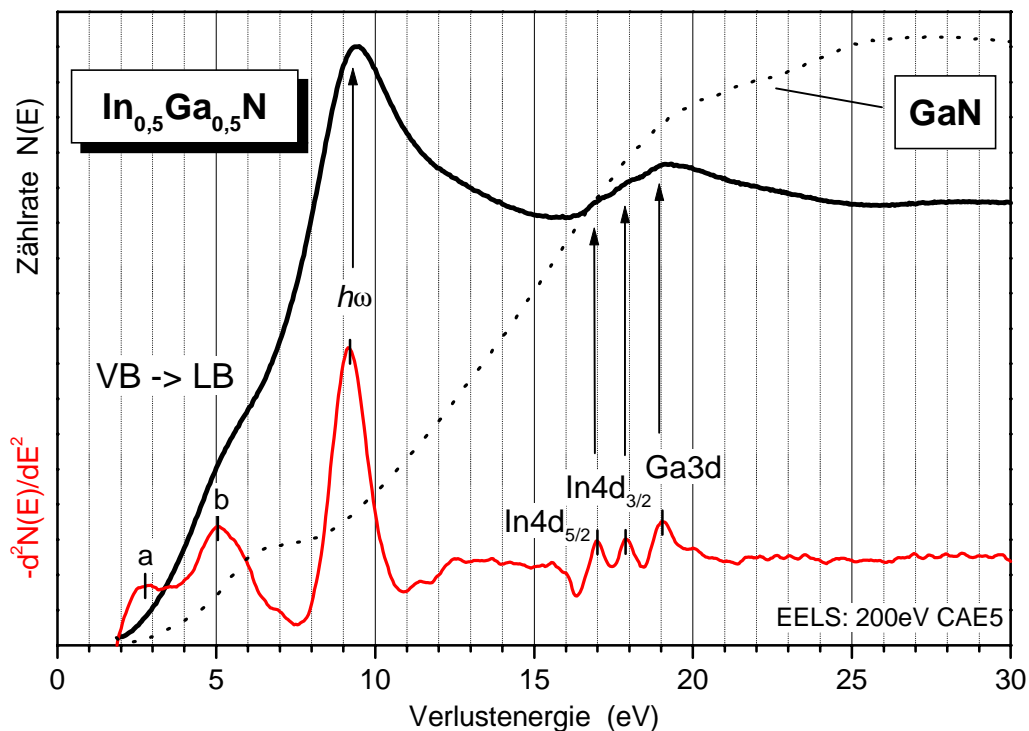


Bild 3.20: EELS-Messung an  $\text{Ga}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{N}$  (—) und  $\text{GaN}$  (.....)

Aus den EELS-Messungen an Indium (nicht abgebildet) ist bekannt, daß ausgeprägte Plasmaresonanzen bei 8,55eV und 11,4eV auftreten. Es ist daher naheliegend, das Signal mit 9,2eV einer kollektiven Anregung der gebundenen 5s- und 5p-Valenzelektronen der Indium-Atome zuzuordnen. Diese Verhalten fügt sich auch sehr gut in eine Reihe kollektiver Anregungen ein, die in den eigenen Messungen an den folgenden Gruppe-III-Nitriden beobachtet wurde:

<b>AlN:</b> 21,0eV	<b>Al<sub>0,44</sub>Ga<sub>0,56</sub>N:</b> 19,5eV	<b>GaN:</b> 14,5eV	<b>Ga<sub>0,5</sub>In<sub>0,5</sub>N:</b> 9,2eV
--------------------	----------------------------------------------------	--------------------	-------------------------------------------------

Die kollektiven Anregungen nehmen unter den Gruppe-III-Nitriden von Aluminium zu Indium hin kleinere Werte an. Nach der Resonanzbedingung für  $\omega_B$ , die auf der Konzentration der Valenzelektronen basiert, wären unter den Nitriden Werte von 19,9eV (AlN) bis 16,2eV (InN) zu erwarten. Diese Tendenz wird durch die EELS-Messungen qualitativ richtig wiedergegeben.



Die übrigen EELS-Signale lassen sich Übergängen aus dem Valenzband und den schwachgebundenen d-Niveaus von Gallium und Indium in das Leitungsband zuordnen. Die In4d-Anregungen werden mit 17,0eV und 17,9eV ermittelt. Diese Übergänge sind um +0,3eV größer als in den EELS-Messungen an metallischen Indium. Das Ga3d-Signal tritt bei 19,0eV auf dem Untergrund der zweiten Mehrfach-Anregung ( $2\hbar\omega$ ) auf.

Die Übergänge aus dem Valenzband (a,b) passen sehr gut in das Bändermodell der Nitride. Die beiden Signale liegen mit 2,8eV und 5,1eV nämlich genau 1,0eV unter den Werten, die in einer vergleichbaren Messung an GaN (Bild 3.12) gemessen wurden. Darin spiegelt sich exakt eine Bandlücken-Differenz zwischen GaN mit 3,4eV und  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$  mit 2,4eV wieder, wie sie nach der bowing-Kurve (Bild 3.15) erwartet wird.

Da nur eine InGaN-Probe zur Analyse vorlag, muß vorerst offen bleiben, welcher Entwicklung die kollektive Anregung in Abhängigkeit vom Indium-Anteil unterliegt. Es läßt sich spekulieren, ob sich mit den Element-Anteilen die Signalhöhe oder seine Signallage ändert oder möglicherweise sogar beides.

Auf der ausgeprägten Resonanz basierend kann somit eine Abbildung der lokalen Indium-Konzentration auf Oberflächen erfolgen. Bei einem gerasterten Elektronenstrahl ist dies sogar mit einer hohen lateralen Auflösung möglich.

## 4. Übergangsmetall-Oxide

Oxide sind die chemischen Verbindungen mit dem Sauerstoff, der dabei als elektronegativer Bindungspartner mit zweifacher Wertigkeit (Oxidationszahl:  $-II$ ) fungiert. Üblicherweise stellt sich dabei eine ionisch oder stark polare Bindung ein. Nur Fluor ist als einziges Element noch reaktionsfähiger und bindungsstärker als Sauerstoff und kann diesen in eine positive Polarität zwingen.

Unter den Oxiden der Übergangsmetalle wird ein besonders breites Spektrum von Festkörpereigenschaften beobachtet. Auffällig ist bereits das Auftreten verschiedener Oxidationsstufen. Alle Übergangsmetalle kommen auch in der zweifachen Wertigkeit ( $+II$ ) vor, was auf die Abgabe zweier s-Elektronen (in Tabelle 4.1: 4s) zurückzuführen ist. Bei höheren Wertigkeiten sind auch die d-Elektronen einer unteren Schale (hier: M-Schale) an der Bindung beteiligt.

Oxidationszahl	+VII				•						
	+VI				•	o	o				
	+V			•	o						
	+IV		•	•	o	o	o	o	o		
	+III	•	•	•	•	o	•	•	o	o	
	+II		o	•	•	•	•	•	•	•	•
	+I									•	
Element	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	

• häufiges, o seltenes Auftreten

Tabelle 4.1: Oxidationszahlen der 3d-Übergangsmetalle

Die Oxidationszahl stimmt gewöhnlich nicht mit der Polarität bei Oxiden überein. Vielmehr handelt es sich um ein formales Hilfsmittel zur Elektronenabzählung in chemischen Verbindungen. Nur in Ionenbindungen liegt eine relativ gute Übereinstimmung der ionischen Teilladung mit der Oxidationszahl vor. Wenn der kovalente, gerichtete Anteil an der Bindung nicht mehr zu vernachlässigen ist, kann ein ionisches, kugelsymmetrisches Bindungsmodell jedoch nur eine schlechte Näherung sein.

Der Überlapp zwischen den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs mit den metallischen d-Orbitalen bei den Übergangsmetall-Oxiden ist nur sehr gering. Dadurch treten bei diesen Oxiden relativ schmale d-Bänder mit einer Breite von 1eV bis 2eV auf.

### 4.1 Eigenschaften

Die vollständig oxidierten Übergangsmetall-Oxide treten in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit als reine Isolatoren auf. In einigen Kristallgittern kann jedoch eine Beweglichkeit der Ionen vorliegen, die eine elektrische Ionenleitfähigkeit (Festkörperelektrolyte) zur Folge hat.

Das metallische Verhalten ist bei einigen Übergangsmetall-Oxiden auch mit einem Halbleiter-Metall-Übergang (engl.: MIT = metall-insulator-transition) verknüpft.

Häufig geht dieser Übergang mit einer Änderung der Kristallstruktur einher, der bei einer kritischen Temperatur oder einem kritischen Druck erfolgt.

Die elektrische Leitfähigkeit zeigt gewöhnlich auch eine starke Abhängigkeit von der Mikrostruktur des Kristalls, da die Korngrenzen einen höheren spezifischen Widerstand haben als die Mikrokristallite selbst. Dadurch hat eine (Hochtemperatur-)Nachbehandlung, die sich auf die Mikrostruktur auswirkt, einen entscheidenden Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften. Auch Defekte spielen eine wichtige Rolle. So kann man durch Dotierung gezielt Einfluß auf die Parameter eines Materialsystems nehmen.

Ein technologischer Durchbruch gelang Müller und Bednorz durch die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitung bei  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Nobelpreis 1987). Mit dieser Oxidkeramik konnte die Übergangstemperatur  $T_c$  für das Einsetzen der Supraleitung auf 91K gesteigert werden.

Ähnlich wie bei den  $\text{AB}$ -Verbindungen ist auch bei den  $\text{AB}_2$ -Verbindungen die Kristallstruktur eines idealen Ionenkristalls mit dem Größenverhältnis der Ionenradien verknüpft. Die kritischen Radien können mit der Koordination der Metallionen durch die Sauerstoff-Ionen in Bezug gesetzt werden. Dadurch lassen sich die auftretenden Kristallgitter im Prinzip auf relativ wenige Strukturtypen zurückführen.

Aufgrund der 1:2-Stöchiometrie weicht die Koordinationszahl für die Sauerstoff-Ionen von der Koordinationszahl der Metallionen ab. Man benötigt daher ein Zahlenpaar, um die Koordinationsgeometrie zu beschreiben:

$\text{AB}_2$ -Strukturtyp	Radienverhältnis	$r_K/r_A$	Koordinationszahlen (B um A : A um B)
<b>Quarz</b>	klein	< 0,414	4 : 2
<b>Rutil</b>	mittel	0,414 – 0,732	6 : 3
<b>Fluorit</b>	groß	> 0,732	8 : 4

Tabelle 4.2: Typische  $\text{AB}_2$ -Kristallstrukturen

Die Anwendbarkeit dieser Zuordnung läßt sich an Verbindungen überprüfen, deren Radienverhältnis gerade im Grenzbereich dieser Zuordnung liegen. Dies ist beispielsweise beim Oxid von Germanium der Fall.  $\text{GeO}_2$  hat eine polymorphe Gitterstruktur, in welcher die Germanium-Ionen sowohl tetraedrisch (4-fach), als auch oktaedrisch (6-fach) vom Sauerstoff umlagert werden.

Mit der Koordinationszahl 5 läßt sich kein regelmäßiges Gitter mit gleichen Bindungslängen aufbauen. Dennoch liegt diese Koordination z.B. bei Vanadiumpentoxid  $\text{V}_2\text{O}_5$  (§ 4.4.4) vor. Ein prinzipielles Problem bei der Zuordnung, die in der Tabelle 4.2 erfolgt, liegt in der Ermittlung der skalierenden Ionenradien. Die ursprünglichen von Pauling ermittelten Werte für Ionenradien haben sich als nicht mehr haltbar erwiesen. Je nach Experiment kann man auch unterschiedliche Ionenradien für ein Element erhalten. Dennoch erweist sich dieses Schema als nützlich, um ein Verständnis für die Bildung und Stabilität der grundlegenden Gitter-Strukturen zu erhalten.

## 4.2 Rutil-Struktur

Eine der häufigsten Strukturgruppe von Oxiden ist die Rutil-Struktur. Bei einem mittleren Ionenradius-Verhältnis von 0,414 bis 0,732 wird die Rutil-Struktur bei  $AB_2$ -Verbindungen (Tabelle 4.2) ebenso wie die Kochsalz-Struktur unter den Verbindungen vom Typ AB bevorzugt gebildet. Die meisten Oxide und Fluoride der Übergangsmetalle fallen in diese Größenordnung. Die negativen Ionen sind nicht groß genug, um eine Fluorit-Struktur zu bilden.

Besonders die Oxide der 4-wertigen Metalle kristallisieren häufig in der Rutil-Struktur. In Verbindungen mit elektroschwächeren Bindungspartnern (Chlor, Jod, Schwefel, Selen) stellt sich dagegen meist ein zweidimensionaler, anisotoper Schichtaufbau in der  $CdCl_2$ - und  $CdI_2$ -Struktur ein.

Der bedeutendste Vertreter aus der Rutil-Gruppe ist das Titandioxid ( $TiO_2$ ). Nach dessen Kristall (Rutil) erfolgte auch die Namensgebung dieser Kristall-Gruppe. Das Rutil-Gitter ist ein tetragonales Translations-Gitter. Die Struktur wird durch die oktaedrische Anordnung von sechs  $O^{2-}$ -Ionen um ein zentrales  $Ti^{4+}$ -Ion gebildet, wobei die Metall-Ionen in der Einheitszelle (Bild 4.1) raumzentriert positioniert sind.

Dieser Anordnung liegt ein kubisches Achsensystem ( $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ ) zugrunde. Der Gitterabstand entlang der Kristallachse c ist kleiner als bei den anderen Achsen ( $a = b$ ). Das dadurch resultierende Achsenverhältnis  $c/a > 1$  stellt somit eine charakteristische Größe für das Rutilgitter dar. In Tabelle 4.3 sind die Gitterabstände einiger typischer Verbindungen mit Rutil-Struktur aufgeführt. Die hier zur Ordnung herangezogene Laufnummer M fungiert nach der „string running-Methode“. Dabei handelt es sich nach Pettifor um eine phänomenologische Variable, die zur eindimensionalen Beschreibung chemischer Ähnlichkeiten im Periodensystem der Elemente eingeführt wurde [Pet].

Verbindung	a (Å)	c (Å)	c/a	M
$TiO_2$	4,5937	2,9581	0,644	51
$TaO_2$	4,709	3,065	0,651	52
$NbO_2$	4,77	2,96	0,621	53
$VO_2$	4,55	2,85	0,626	54
$WO_2$	4,86	2,77	0,570	55
$MoO_2$	4,86	2,79	0,574	56
$CrO_2$	4,41	2,91	0,660	57
$\beta\text{-MnO}_2$	4,396	2,871	0,653	60
$PbO_2$	4,946	3,379	0,683	82
$SnO_2$	4,7373	3,1864	0,673	83
$GeO_2$	4,395	2,859	0,651	84
$CrNbO_4$	4,635	3,005	0,648	
$RhVO_4$	4,607	2,925	0,635	

Halbleitend
Halbleiter-Metall-Übergang
Metallische Leitfähigkeit

Tabelle 4.3:  
Gitterkonstanten von  
Übergangsmetall-Oxiden  
mit Rutilgitter

Um das Metallion im Zentrum der tetragonalen Rutil-Zelle gruppieren sich sechs Sauerstoff-Ionen, die ein gleichförmiges Oktaeder bilden. Die Anordnung der Sauerstoff-Ionen ähnelt dabei einem gestörten, hexagonalen Gitter (hcp). In Bild 4.1 weist ein Oktaeder um das zentrale Metallion eine andere Orientierung auf, als das um eines der Metallionen, das sich an der Ecke der Einheitszelle befindet. Diese Oktaeder sind an den Ecken und Kanten verknüpft und bilden dadurch ein dreidimensionales Netzwerk, das in Bild 4.2 dargestellt ist. Dabei entstehen „unendlich“ lange Ketten, die entlang der Kristallachse  $c$  verlaufen. In dieser Raumrichtung weisen die Metall-Ionen auch den kürzesten Abstand voneinander auf.

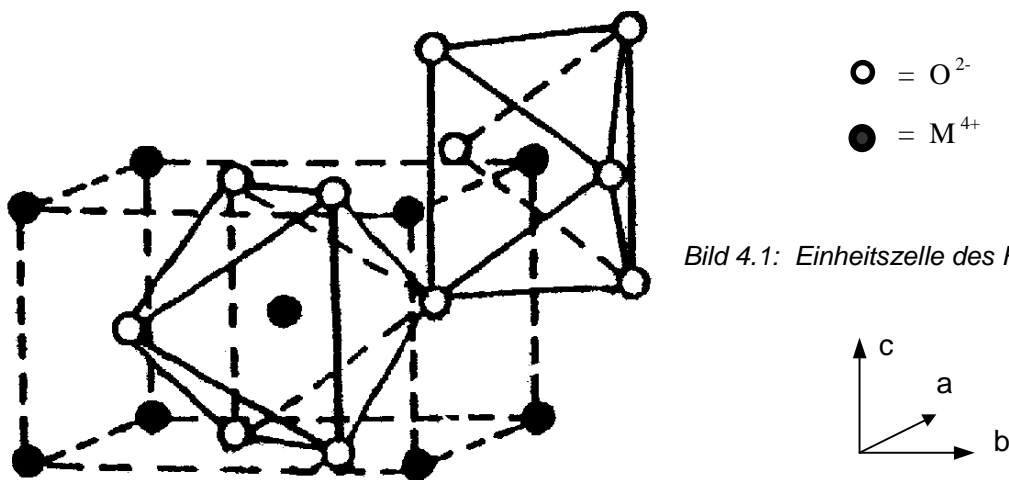
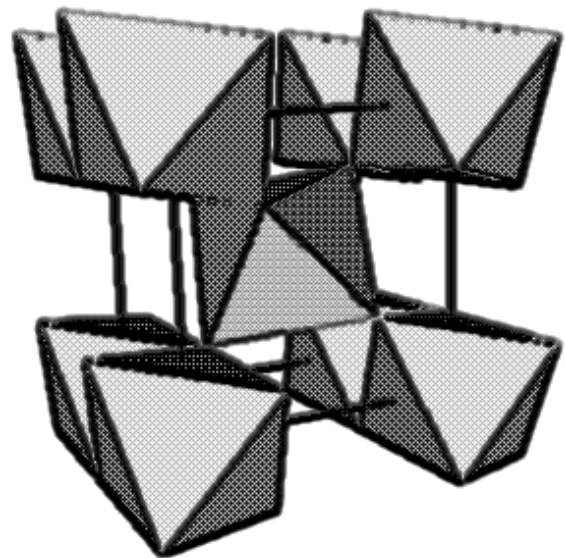


Bild 4.1: Einheitszelle des Rutil-Gitters

Bild 4.2: Netzwerk oktaedrischer Komplexe in der Rutil-Struktur

Die Metall-Ionen im Rutilgitter können auch durch die Ionen anderer Elemente substituiert werden. Bei einer stöchiometrischen Verteilung, ähnlich wie bei Perovskiten oder Spinellen, werden auch ternäre Verbindungen mit Rutilstruktur gebildet (Tabelle: 4.3). Allgemein wird dies mit dem englischen Überbegriff alloying umschrieben, der als legieren oder vermischen zu übersetzen ist. Im Zusammenhang mit der Herstellung von Vanadiumdioxid-Proben wird in diesem Zusammenhang der Begriff dotieren<sup>1)</sup> verwendet.



<sup>1)</sup> In Halbleitern verwendet man Dotierungen mit Fremdatomen, um die Konzentration der Ladungsträger zu beeinflussen. Im Gegensatz zu den dabei üblichen Dotierkonzentrationen von typ.  $10^{-17}$  bis  $10^{-19} \text{cm}^{-3}$  handelt es sich hier um Dotierungen im %-Bereich, d.h. ca.  $10^{-21} \text{cm}^{-3}$ .

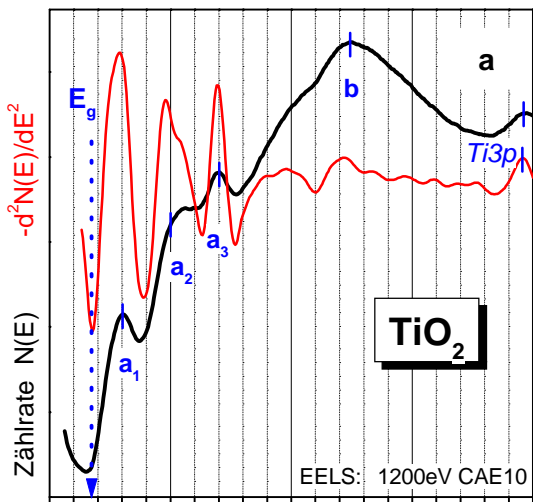
### 4.3 EELS-Valenzbandspektren

In Bild 4.3a-c sind Valenzbandspektren aus EELS-Messungen an ausgewählten Oxiden dargestellt, die in den nachfolgenden Unterkapiteln diskutiert werden. Bei allen Oxiden handelt es sich um Verbindungen, in denen die Übergangsmetall-Ionen mit unbesetzten d-Orbitalen ( $d^0$ -Konfiguration) und damit in ihrer höchsten Oxidationsstufe vorliegen. Während die Fundamentalabsorption bei  $\text{TiO}_2$  mit ca. 400nm an der optischen Grenze vom VIS- zum UV-Bereich einsetzt, tritt sie in  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit ca. 560nm (grün) bereits im sichtbaren Spektralbereich auf. Bei  $\text{PbWO}_4$  handelt es sich um ein transparentes, ternäres Übergangsmetalloxid.

In den EELS-Valenzbandspektren der Oxide wird eine Zweifach-Struktur der EELS-Signale (a,b) beobachtet, die in den folgenden Energiebereichen auftritt:

- a) Verlustenergie zwischen  $E_g$  und 20eV: Interbandübergänge aus dem überwiegend  $\text{O}2p$ -artigen Valenzband ins Leitungsband
- b) Verlustenergie zwischen 20eV und 30eV: Kollektive Anregungen der Valenzelektronen und intensitätsschwache  $\text{O}2s$ -Übergänge

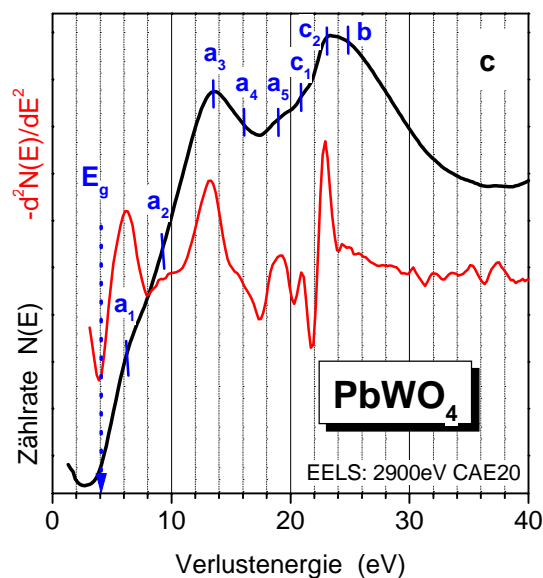
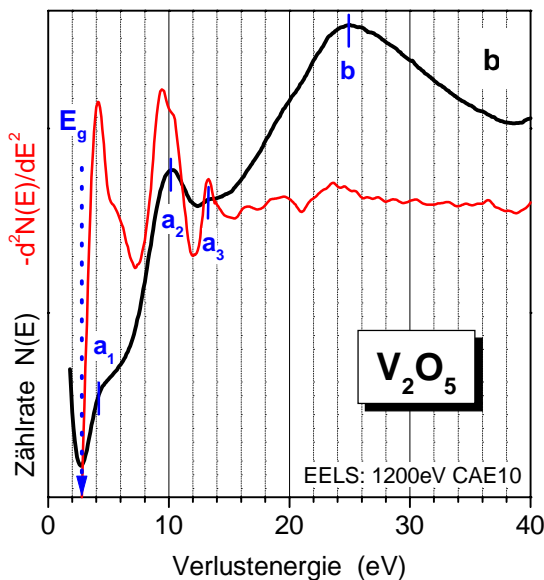
Die weitere Signal-Struktur wird aus den 2-fach differenzierten Meßkurven (rot) abgeleitet.



Verbindung	4.3	Oxidationszahl	$E_g$ (eV)
$\text{TiO}_2$	a	+IV	3,0
$\text{V}_2\text{O}_5$	b	+V	2,2
$\text{PbWO}_4$	c	+II, +VI	4,0

Tabelle 4.4: Metallische Oxidationszahlen und Bandlücken-Energien von Übergangsmetall-Oxiden

Bild 4.3a-c: EELS-Valenzbandspektren mit  $d^2N(E)/dE^2$ -Meßkurven (rot)



## 4.4 Binäre Oxide

### 4.4.1 Titanoxide

In Titandioxid treten die Titan-Ionen in ihrer höchsten Oxidationszahl (+IV) auf. Weitere stöchiometrische Oxide stellen das  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  und das  $\text{TiO}$  dar, in denen Titan dreiwertig (+III), bzw. zweiwertig (+II) vorliegt. Mit den Oxidationszahlen verändern sich die physikalischen Eigenschaften der Titanoxide geradezu modellhaft. Bei einer nichtvollständigen Oxidation bleiben d-Elektronen zurück, die eine intermetallische Ti-Ti-Bindung eingehen. Während es sich beim vollständig oxidierten Titan(+IV)oxid  $\text{TiO}_2$  um einen Isolator mit einer Bandlücke von 3,0eV handelt, zeigt Titan(+II)oxid  $\text{TiO}$  bereits metallisches Verhalten, das durch Elektronenzustände des Ti3d-Bandes am Fermi-niveau verursacht wird.

Beim intermediären Titan(+III)oxid  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , welches die gleiche Struktur wie  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  besitzt, setzt bei 390K ein Halbleiter-Metall-Übergang ein. Durch die thermische Variation der Gitterabstände kreuzen sich bei dieser Temperatur bindende und antibindende 3d-Bänder. Durch die dabei einsetzende Umlagerung der Elektronen aus den Sub-Bändern wird diese Band-Überlappung stabilisiert.

Verbindung	Oxidationszahl	Elektronen-Konfiguration	Bandlücke (eV)	Strukturtyp	Elektrische Eigenschaften
$\text{TiO}_2$	+IV	$3d^0$	3,0	Rutil	isolierend
$\text{Ti}_2\text{O}_3$	+III	$3d^1$	0,2 / 0 (>390K)	Korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	halbleitend / metallisch (>390K)
$\text{TiO}$	+II	$3d^2$	0	Kochsalz (NaCl)	metallisch

Tabelle 4.5: Eigenschaften von stöchiometrischen Titanoxiden

Darüber hinaus existieren noch weitere stöchiometrische Phasen (z.B.  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ) bei denen gemischte Valenzen ( $\text{Ti}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$ ) oder fraktionale Oxidationszahlen ( $\text{Ti}^{+3,5}$ ) auftreten.

### 4.4.2 Titandioxid, $\text{TiO}_2$

Die thermodynamisch stabilste Phase von  $\text{TiO}_2$  hat die Rutilstruktur. Eine abweichende Verknüpfung der  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder liegt hingegen in den weiteren möglichen  $\text{TiO}_2$ -Modifikationen Anatas und Brookit vor. Besonders der Anatas-Typ, der mit 3,2eV eine größere Bandlücke besitzt, tritt häufig in Konkurrenz zum Rutil-Typ auf. Durch thermische Behandlung bei ca. 920°C lassen sich jedoch  $\text{TiO}_2$ -Pigmente zu 97% [Ges] rutilisieren.

Kristallines  $\text{TiO}_2$  ist transparent für sichtbares Licht. UV-Licht ( $\lambda < 400\text{nm}$ ) wird jedoch sehr stark absorbiert. Für diese Strahlung ergibt sich eine kleine Eindringtiefe von ca. 14nm. Daraus resultieren einige technische Anwendungen von  $\text{TiO}_2$  als UV-Absorber in Lacken, Farben oder Sonnenschutzcremen.

Titandioxid ist inert gegen Säuren und löst sich lediglich in alkalischer Umgebung. Es besitzt eine mittlere mechanische Härte von 6,0 bis 6,5 nach der Mohs-Skala. Anhand einer Dichte von  $\rho = 4,26\text{g/cm}^3$  läßt sich unter der Annahme, daß 12 Elektronen zum Valenzband beitragen, die Plasmaresonanz der Valenzelektronen in  $\text{TiO}_2$  bestimmen:

<b>Resonanzbedingung:</b>	$\omega = \sqrt{n \cdot e^2 / m_{\text{eff}} \cdot \epsilon_0}$
mit $n = 12e^-$ pro Molekül · Dichte / Molmasse = $3,21 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3}$	
$\Rightarrow$	$\hbar \omega = 3,69 \cdot 10^{-18} \text{J} = 23,1 \text{eV}$

Im EELS-Spektrum von  $\text{TiO}_2$  (Bild 4.3a) tritt ein breites und unstrukturiertes Verlustsignal (b) bei ca. 25eV auf, das sich dieser kollektiven Anregung zuordnen läßt.

Am rechten Bildrand ist dort noch die Absorptionskante des Ti3p-Niveaus zu erkennen, die bei 37eV einsetzt. Im Gegensatz zu den Absorptionskanten in Bild 4.4 kann die Ti3p-Absorptionskante nicht für die Ermittlung von Endzuständen herangezogen werden, da optische Anregungen vom Typ  $3p^6 3d^n \rightarrow 3p^5 3d^{n+1}$  [KYN] hier die Feinstruktur der 3p-Absorptionskante überlagern.

Aus dem Verlauf der O1s- und Ti2p-Absorptionskanten können Leitungsband-Zustände 2,5eV, 4,5eV und 11eV (Tabelle 4.6) oberhalb des Fermi-niveaus ermittelt werden. An der Ti2p-Kante spiegelt sich die Spin-Bahn-Aufspaltung des 2p-Rumpfniveaus von 5,7eV in einer Verdoppelung der EELS-Signale wider.

Die ersten beiden ermittelten Leitungsbandzustände sind die antibindenden Molekülorbitale, die aus der Bindung der atomaren O2p- und Ti3d-Orbitale entstehen. Die dazugehörigen bindenden MO bilden das O2p-artige Valenzband, das in ein  $\sigma$ - und ein  $\pi$ -Band aufgespalten ist. Im XPS-Spektrum (Bild 4.4, unten) werden die beiden Photoelektronensignale durch zwei angepaßte Gauß-Kurven veranschaulicht.

LB-Niveau (eV) <sup>1)</sup>	Eigene Messung	[deG] <sup>2)3)</sup>	[Gru]	[Tsu] <sup>2)</sup>
<b>L<sub>I</sub></b>	1	0,8	1	1
<b>L<sub>II</sub></b>	3	3,4	3,5	4
<b>L<sub>III</sub></b>	9,5	9,4	9,5	9,8

Tabelle 4.6:

Leitungsbandzustände  
aus EELS- und Röntgen-  
absorptions<sup>2)</sup>-Messungen

<sup>1)</sup> Energie bezogen auf LBm

<sup>3)</sup> Angaben abzüglich O1s-  
Bindungsenergie (529,9eV)

Die antibindenden MO haben überwiegend d-artigen Charakter. Dies wird durch Röntgenabsorptions-Anregungen (nicht abgebildet) von Tsutsumi [Tsu] am Ti1s-Niveaus belegt. Die kantennahen Übergänge vom Typ  $1s \rightarrow 3d$  sind dort nur sehr schwach ausgeprägt, was sich durch das Dipolverbot ( $\Delta l \neq 1$ ) für optische Übergänge erklären läßt.

Die Absorption setzt intensiver in einem Energiebereich ab 10eV oberhalb des Fermi-niveaus ein [deG], der mit atomaren Ti4sp-Orbitalen (Bild 2.12) korreliert. In diese Zustände kann nach den Dipolregeln wieder ein optischer  $1s$ -Übergang erfolgen.



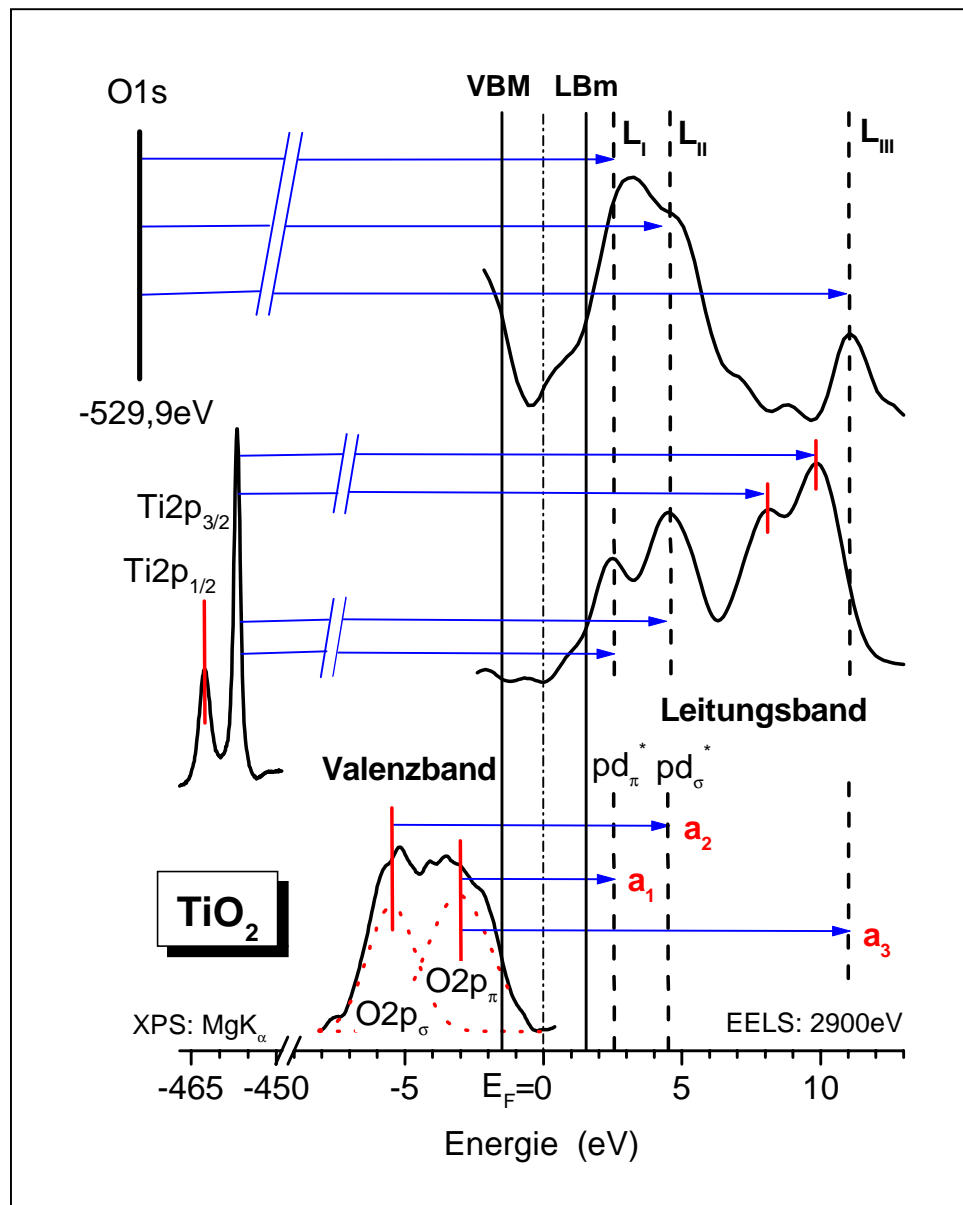


Bild 4.4: Leitungsbandzustände aus der Struktur der O1s- und Ti2p-Absorptionskanten und Valenzbandübergängen (Bild 4.3a) in EELS-Messungen an Titandioxid

Ein Vergleich der Leitungsband-Niveaus, die aus den Absorptionskanten (Bild 4.4) ermittelt wurden, zeigt eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten (Tabelle 4.6).

Durch diese Energieniveaus kann auch die Nahkantenstruktur im EELS-Valenzbandspektrum von TiO<sub>2</sub> (Bild 4.3a) entschlüsselt werden. Valenzband-Anregungen treten hier mit ca. 6eV (a<sub>1</sub>), 10eV (a<sub>2</sub>) und 14eV (a<sub>3</sub>) auf. Dabei fällt auf, daß die Bandübergänge von den bindenden in die antibindenden Bandbereiche (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>) besonders intensiv einsetzen. Die Übergänge erfolgen quasi resonant.

Da eine strukturelle und elektronische Analogie zwischen den Titanoxiden und den Vanadiumoxiden besteht, stellt das für  $\text{TiO}_2$  entwickelte Bandschema gleichzeitig auch die Basis für die Diskussion der Vanadiumoxide dar. Tatsächlich ist besonders in den differenzierten Meßkurven eine Ähnlichkeit der EELS-Spektren von  $\text{TiO}_2$  (Bild 4.3a) und  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Bild 4.3b) zu erkennen. Beide Oxide weisen eine elektronische  $d^0$ -Konfiguration auf.

Eine strukturelle Verwandtschaft liegt zwischen  $\text{TiO}_2$  und der metallischen Phase von  $\text{VO}_2$  vor. Beide Verbindungen treten in der Rutil-Struktur auf und ihre Gitterkonstanten weichen nur geringfügig (a: 1% und c: 4%) voneinander ab. Bei der Herstellung von  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten werden daher oft  $\text{TiO}_2$ -Nukleationsschichten auf dem Substrat abgeschieden [Chr]. Dadurch wird einerseits das nachfolgende kristalline Schichtwachstum von  $\text{VO}_2$  in der Rutil-Phase verbessert. Zusätzlich verspricht man sich dadurch auch, die Potentialbarriere für den strukturellen Phasenübergang von  $\text{VO}_2$  durch die Gitterstabilisierung der metallischen Phase abzusenken und somit die Übergangstemperatur für den Halbleiter-Metall-Übergang [Mot] zu erniedrigen.

Allerdings ist noch ungewiß, ob in  $\text{TiO}_2$ -Dünnschichten, die durch RF-Zerstäubung abgeschieden werden, die Rutilstruktur ( $E_g = 3,0\text{eV}$ ) überwiegt. Bekanntlich konkurriert diese mit der Anatas-Struktur ( $E_g = 3,2\text{eV}$ ). In den EELS-Messungen wird aus der  $d^2N(E)/dE^2$ -Meßkurve (Bild 4.3a) die Bandlücke der  $\text{TiO}_2$ -Probe mit  $E_g = 3,4\text{eV}$  ermittelt. Dieser Wert liegt zumindest deutlich über dem Literaturwert für Rutil- $\text{TiO}_2$ .

### 4.4.3 Vanadiumoxide

Die Fähigkeit, in einer Vielzahl von stabilen Oxidationsstufen in Verbindungen aufzutreten, zeichnet Vanadium besonders aus. Neben den Oxidationszahlen +II bis +V werden in einigen Komplexen sogar negative Werte beobachtet. Lediglich die Elemente der Mangan-Gruppe (VIIb) verfügen über eine noch größere Vielfältigkeit.

Die Oxide von Vanadium können, ähnlich wie die Oxide von Titan, nach der Oxidationszahl klassifiziert werden. Da Vanadium-Atome fünf Valenzelektronen besitzen, lassen sich vier grundlegende Oxide (Tabelle 4.7) unterscheiden. Darüber hinaus tritt eine Vielzahl von Oxidverbindungen (z.B.  $\text{V}_3\text{O}_7$ ,  $\text{V}_4\text{O}_9$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , ...) auf, die durch systematische Fehlstellen der Sauerstoff-Oktaeder entstehen.

Vanadiumpentoxid, das aufgrund der hohen Oxidationsstufe katalytische Eigenschaften besitzt, stellt die technisch wichtigste Vanadiumverbindung dar.

Die Vanadiumoxid-Proben wurden durch reaktives RF-Zerstäuben eines hochreinen Vanadiumtargets (99,9% V) in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre abgeschieden. Oberflächen- und Tiefenprofil-Untersuchungen mit XPS und SIMS [WB] zeigten, daß Verunreinigung mit anderen Elementen nur in der Größenordnung  $< 1\%$  auftreten.



Bild 4.5:  
Vanadium-Mineral, oben  
Aufbereitetes Erz (80%), r.u.  
Vanadiumpentoxid-Pulver, l.u.

#### 4.4.4 Vanadiumpentoxid, $V_2O_5$

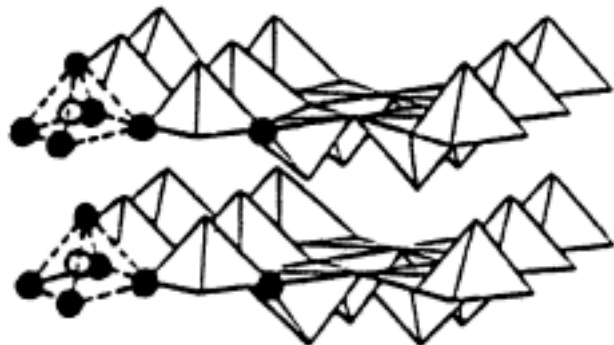
Bei der Untersuchung von Vanadiumoxid-Proben zeigte sich, daß die übliche Probenpräparation durch Beschuß mit 5keV  $Ar^+$ -Ionen irreversible strukturelle Veränderungen an der Probenoberfläche erzeugte. Aus diesem Grund wurden die Proben nur noch mittels thermischer Behandlung (5min 500°C oder 30min 300°C) im Vakuum präpariert. Es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur bei der Nachbehandlung nicht über der Herstellungstemperatur lag.

Verbindung	V	VO	$V_2O_3$	$VO_2$	$V_2O_5$
<b>Oxidationszahl</b>	0	+II	+III	+IV	+V
<b>Elektrische Eigenschaften<sup>1)</sup></b>	Metall	metallisch	HMÜ (150K)	HMÜ (341K)	isolierend
<b>Elektronen-Konfiguration</b>	$4s^23d^3$	$3d^3$	$3d^2$	$3d^1$	$3d^0$

Tabelle 4.7: Eigenschaften von Vanadiumoxiden

Die Kristallstruktur von  $V_2O_5$  nimmt unter den Oxiden eine Sonderstellung ein, so daß seine Struktur als eigener Kristalltyp gilt. Die Besonderheit besteht darin, daß aus der kovalenten Bindung der Vanadium- und Sauerstoff-Atome eine niederdimensionale Lagenstruktur gebildet wird. Dabei sind die Polyeder um Vanadium so stark verzerrt, daß daraus die ungewöhnliche Koordinationszahl 5 und ein sehr kurzer V-O-Abstand resultiert. Diese Anordnung stellt eine Zwischenstufe zwischen tetraedrischer (4) und oktaedrischer (6) Koordination dar.

Bild 4.6:  
Anordnung der V- und  
O-Atome in  $V_2O_5$



In Bezug auf die Bandlücke (Tabelle 4.8) treten unter den Übergangsmetall-Oxiden mit  $d^0$ -Konfiguration zwei chemische Trends auf:

- Die Bandlücke nimmt im Periodensystem von links nach rechts ab.
- Im Verlauf von oben nach unten nimmt die Bandlücke zwischen den  $3d^0$ - und  $4d^0$ -Oxiden zu. Zu den  $5d^0$ -Oxiden hin setzt sich dieser Trend aufgrund der schwächeren Elektronenbindung nicht mehr fort.

<sup>1)</sup> HMÜ = Halbleiter-Metall-Übergang

<b>3d<sup>0</sup>-Oxid</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>CrO<sub>3</sub></b>
Bandlücke (eV)	3,0	2,2	2,0
<b>4d<sup>0</sup>-Oxid</b>	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>MoO<sub>3</sub></b>
Bandlücke (eV)	~ 4	3,9	3,0
<b>5d<sup>0</sup>-Oxid</b>	<b>HfO<sub>2</sub></b>	<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>WO<sub>3</sub></b>
Bandlücke (eV)	~ 4	4,2	2,6

Tabelle 4.8:  
Bandlücken-Energien von d<sup>0</sup>-Übergangsmetall-Oxiden [Cox]

Eine Transmissionsmessung (schwarz) an einer 100nm dicken V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht ist in Bild 4.7 dargestellt. Aus dem Verlauf des Absorptionskoeffizienten (blau) läßt sich die Bandlücke von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch einen Tauc-Plot mit  $2,52 \pm 0,05\text{eV}$  bestimmen.

Aus der EELS-Messung (Bild 4.3b) wird dafür ein Wert von 2,6eV ermittelt.

Beide Werte liegen damit deutlich über dem Literaturwert (Tabelle 4.8).

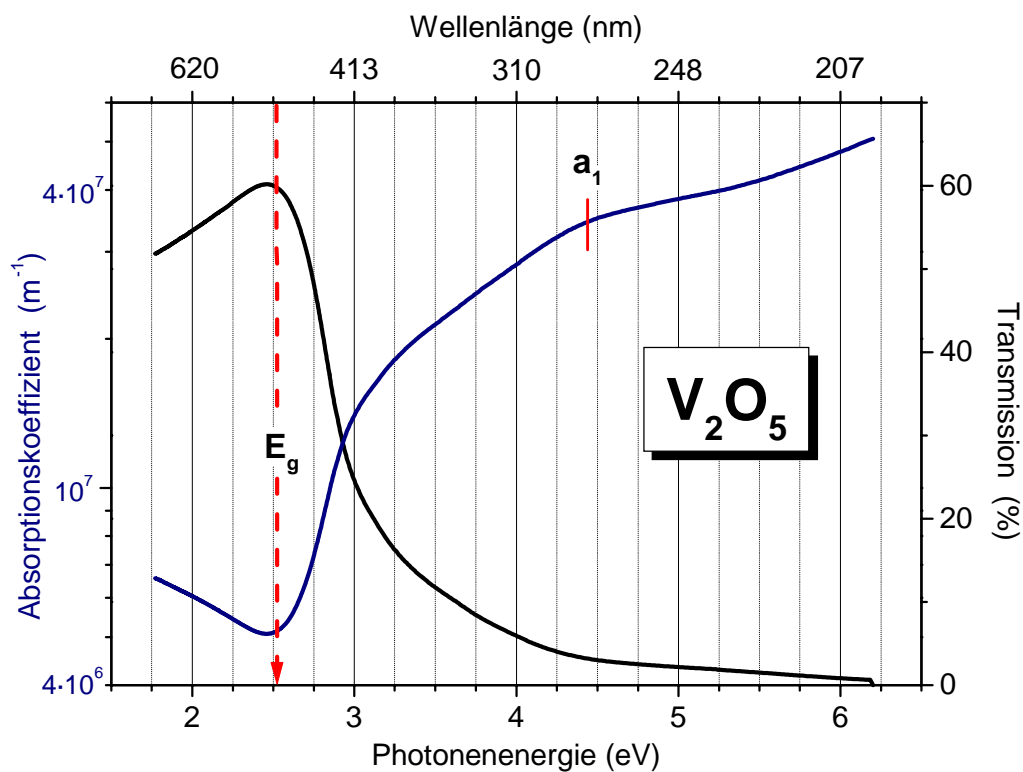


Bild 4.7: Optische Transmission (schwarz) und Absorptionskoeffizient  $\alpha$  (blau) von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Eine ähnliche Abweichung der Bandlücken-Energien wie bei  $V_2O_5$  wurde auch bei  $TiO_2$  (§ 4.4.2) ermittelt. Daß eine geringe Differenz der Bandlücken aus optischer Absorption und EELS sprechen eher gegen einen Fehler in den eigenen Messungen. Vielmehr ist zu erwähnen, daß die Literaturangaben für die Bandlücken von Oxiden je nach Meßmethode oder Probenpräparation teilweise deutlich variieren können.

Besonders kritisch ist die optische Absorptionskante bei Rutilen, da diese nicht stark ausgeprägt und sehr stark temperaturabhängig ist [Cox]. Exakte Analysen erfordern daher tiefe Temperaturen und hochauflösende Modulationsverfahren. So ist es durchaus möglich, daß in den eigenen Messungen überwiegend direkte und intensitätsstarke Bandübergänge beobachtet werden, die möglicherweise eine schwache Bandkantenabsorption überlagern.

Neben der Größe der Bandlücke ist auch die Lage des Valenzbandes zu ermitteln. Dazu können, ähnlich wie beim System AlN-GaN (§ 3.4.2), Auger-Messungen herangezogen werden. Die Auger-Spektren von  $V_2O_5$  und  $TiO_2$  werden in Bild 4.9 miteinander verglichen. Dargestellt sind die  $O_{KLL}$ -Augersignale, die in den Messungen an  $V_2O_5$  und  $TiO_2$  auftreten. Gemeinsamer Ausgangszustand dieser Signale ist das starkgebundene 1s-Niveau des Sauerstoffs mit einer Bindungsenergie von ca. 530eV. Die weiteren am Augerprozeß beteiligten Zustände (Bild 4.8) sind das O2s-Niveau und das O2p-artige Valenzband.

Daraus resultieren drei mögliche Augerprozesse, die als Überhöhungen in den  $N(E)$ -Meßkurven zu erkennen sind. Am intensivsten tritt das  $KL_{23}L_{23}$ -Signal auf, bei dem Valenzbandzustände zweimal beteiligt sind. Das  $KL_1L_1$ -Signal aus dem O2s-Niveau tritt mit einer vergleichsweise geringen Intensität auf.

Signal (eV)	$KL_1L_1$	$KL_1L_{23}$	$KL_{23}L_{23}$
$TiO_2$	480	494,5	514,4
$V_2O_5$	480	492,8	512,6
$\Delta E$	0	1,7	1,8
Niveaus	O2s	O2s, VB	VB

Tabelle 4.9:  $O_{KLL}$ -Augersignale aus Bild 4.9

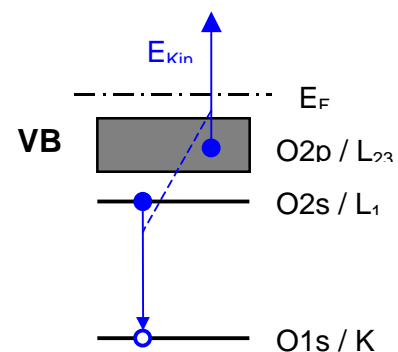


Bild 4.8:  $O_{KLL}$ -Augerprozeß ( $KL_1L_{23}$ )

Aus den differenzierten Spektren (rot) wird nach der üblichen Konvention der untere Signalausschlag als Meßwert abgelesen.

Die Augersignale von  $V_2O_5$  sind breiter als die von  $TiO_2$ . Daraus kann man schließen, daß dies auch auf die Breite der Valenzbänder von  $V_2O_5$  und  $TiO_2$  (Bild 4.4) zutrifft.

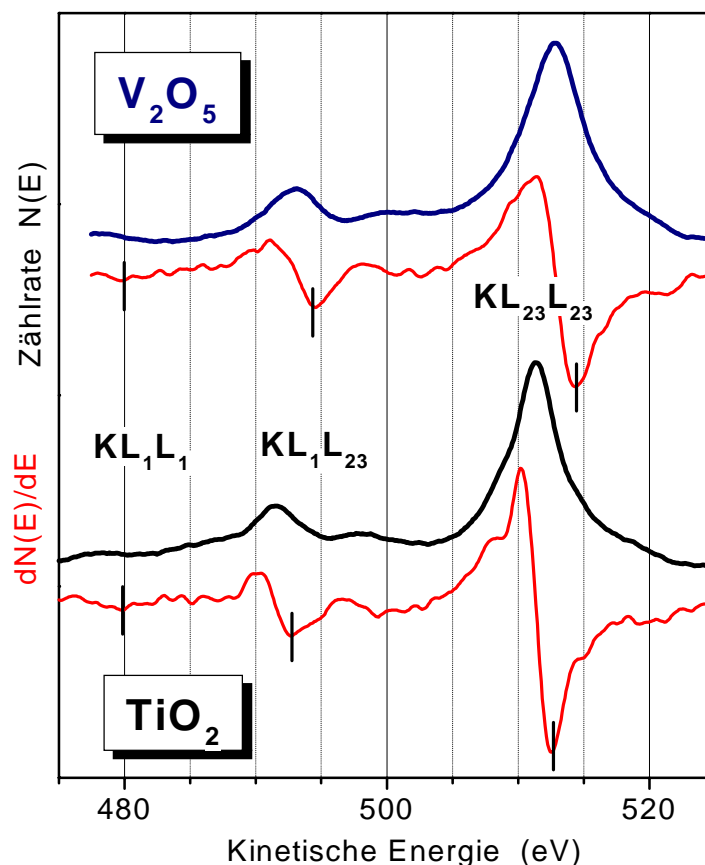
Die  $KL_1L_{23}$ - und  $KL_{23}L_{23}$ -Signale sind in  $V_2O_5$  um ca. 2eV zu höheren kinetischen Energien gegenüber der Messung an  $TiO_2$  verschoben. Die ermittelte Energiedifferenz der Bandlücken  $\Delta E_g = 0,9\text{eV}$  reicht nicht aus, um diese Bandverschiebung vollständig zu beschreiben.

Es ist also festzustellen, daß der „Schwerpunkt“ des Valenzbandes von  $V_2O_5$  im Vergleich zu  $TiO_2$  bei einer niedrigeren Bindungsenergie liegt. Der obere Bereich des Valenzbandes von  $V_2O_5$  muß demzufolge stärker besetzt sein.

Dies wird auch durch die EELS-Messungen in Bild 4.3b bestätigt. Die Valenzbandanregungen ( $a_1, a_2, a_3$ ) zeigen bei beiden Oxiden eine ähnliche Dreifach-Struktur. Die Bandübergänge ( $a_1$  und  $a_3$ ) aus dem oberen Valenzband-Bereich (Bild 4.4) sind bei  $V_2O_5$  jedoch um 1eV bis 2eV zu niedrigeren Energien hin verschoben. Aus den Augerspektren (Bild 4.9) läßt sich ableiten, daß dafür eine Verschiebung der Ausgangszustände verantwortlich ist.

Das stärker gebundene O2s-Niveau wird von diesen Bindungen nicht beeinflusst. Das  $KL_1L_1$ -Signal tritt bei beiden Oxiden mit der gleichen Energie auf.

Bild 4.9:  
 $O_{KLL}$ -Augerspektren  
von  $V_2O_5$  und  $TiO_2$   
mit differenzierten  
Meßkurven (rot)



#### 4.4.5 Vanadiumdioxid, $VO_2$

Oberhalb von  $400^\circ C$  bildet sich das Oxid des IV-wertigen Vanadium aus der Reduktion von vollständig oxidierten  $V_2O_5$  [Ben]. Im Gegensatz zu  $TiO_2$  und  $V_2O_5$  tritt dabei eine  $d^1$ -Konfiguration auf, bei der noch ein d-Elektron am Übergangsmetallion ( $V^{4+}$ :  $[Ar]3d^1$ ) zurückbleibt. Daraus resultiert ein d-Band in der Nähe des Fermi-niveaus, das bei den  $d^0$ -Oxiden fehlt. Im Fall von  $VO_2$  tritt noch eine strukturelle Besonderheit auf, die eine massive Auswirkung auf die Bandstruktur und die Eigenschaften hat.  $VO_2$  ändert bei 341K seine Kristallstruktur [Goo].

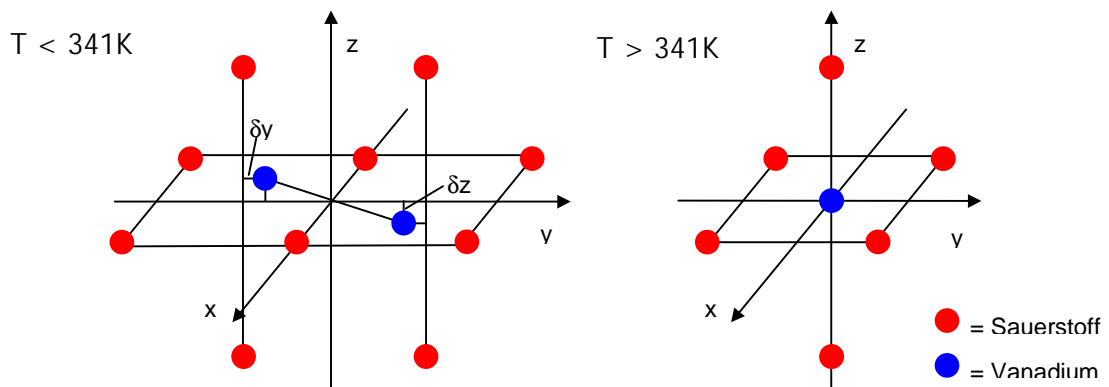


Bild 4.10: Anordnung der V- und O-Atome in der halbleitenden und metallischen Phase von  $\text{VO}_2$

Während oberhalb dieser Übergangstemperatur die  $\text{VO}_6$ -Oktaeder in der Rutilstruktur (§ 4.2) angeordnet sind, liegt unterhalb davon eine monokline Struktur mit einer Verdoppelung zu einem  $\text{V}_2\text{O}_{10}$ -Komplex (Bild 4.10, links) vor.

Da die Vanadiumatome aus dem Oktaeder-Zentrum rücken, wird die Kristallsymmetrie reduziert und es entstehen unterschiedliche Bindungsabstände für die V-O- und V-V-Bindungen. Davon sind besonders die intermetallischen  $d_{\parallel}$ -Bindungen des Vanadiums betroffen, die aus den  $3d_{xy}$ -Orbitalen entlang der c-Achse gebildet werden.

Auf die Bandstruktur wirkt sich dies durch eine Verdoppelung des  $d_{\parallel}$ -Bandes in zwei Teilbänder unterhalb und oberhalb des Fermi-niveaus aus, die den verkürzten und verlängerten V-V-Bindungsabständen entsprechen. Die 3d-Elektronen ( $d_{xy}$ ) füllen das untere  $d_{\parallel}$ -Band vollständig auf, während das obere Teilband leer bleibt. Eine Bandlücke von 0,65eV liegt zwischen dem gefüllten  $d_{\parallel}$ -Band und dem antibindenden  $pd_{\pi}^*$ -Band vor, welches die zwischen die Liganden gerichteten  $t_{2g}$ -Orbitale ( $d_{yz}, d_{xz}$ ) bilden. Die  $e_g$ -Orbitale ( $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ ) bilden ein antibindendes  $pd_{\sigma}^*$ -Band. Da die  $e_g$ -Orbitale auf die negativen Sauerstoff-Ionen zeigen, wird ihr Energieniveau durch das Ligandenfeld über das  $pd_{\pi}^*$ -Band angehoben.

Oberhalb der Übergangstemperatur stellt sich durch die Rutilstruktur eine einfachere Bandstruktur ein. Die Aufspaltung des  $d_{\parallel}$ -Bandes wird aufgehoben, wodurch ein halbgefülltes  $d_{\parallel}$ -Band entsteht. Gleichzeitig wird das  $pd_{\pi}^*$ -Band energetisch abgesenkt und überlappt mit dem  $d_{\parallel}$ -Band am Fermi-niveau. Dadurch stellen sich metallische Eigenschaften wie hohe elektrische Leitfähigkeit und starke Infrarot-Reflexion ein.

Basierend auf den Bindungsverhältnissen in Metalloxiden wurde von Goodenough ein Bandschema (Bild 4.11) vorgeschlagen, das sich bis heute in wesentlichen Zügen als richtig erwiesen hat. Ausgehend von den atomaren V3d- und O2p-Orbitalen treten in  $\text{VO}_2$  bindende und antibindende  $pd$ -Molekülorbitale auf. Das Ligandenfeld bewirkt dabei eine Aufspaltung der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -ähnlichen Orbitale. Die an den Vanadium-Ionen ( $\text{V}^{4+}$ ) verbliebenen 3d-Elektronen bilden ein  $d_{\parallel}$ -Band entlang der c-Achse.

Die obere Bandkante des  $p_\pi$ -Bandes ( $O2p$ ), die sich als Grenzwellenlänge in optischen Transmissions-Messungen bestimmen läßt, wird nur geringfügig vom Phasenübergang beeinflusst. Der Bandabstand zum Fermi-niveau ist mit 2,5eV ähnlich groß wie beim vollständig oxidierten Vanadiumpentoxid. Aufgrund der Dipol-Auswahlregel ( $\Delta l = 1$ ) treten optische Übergänge aus dem  $d_{||}$ -Band nur mit einer geringen Intensität auf.

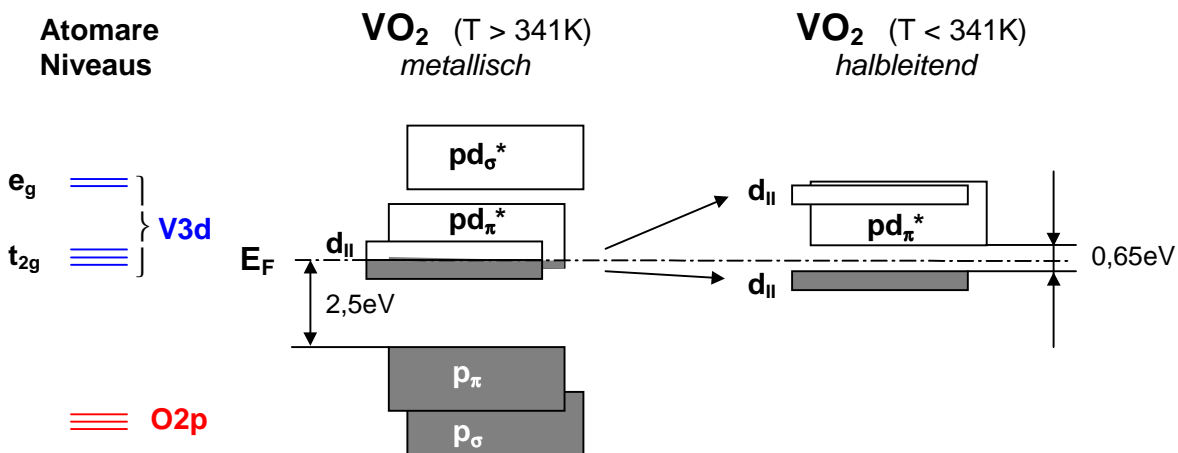


Bild 4.11:

Bandschema von metallischen und halbleitenden  $VO_2$  abgeleitet aus atomaren Niveaus [Goo]

An  $VO_2$ -Dünnschichten wurden EELS-Messungen mit unterschiedlichen Anregungsenergien von 100eV bis 2900eV durchgeführt. In den jeweiligen Übersichtsspektren (Bild 4.12) treten neben den Valenzbandanregungen (a-d) auch die Absorptionskanten (e,f,h) der atomaren  $O2s$ -,  $V3p$ - und  $V3s$ -Rumpfniveaus auf, die aus XPS-Messungen (Balken) eingetragen sind.

Zwei weitere Signale ( $\hbar \omega, g$ ) lassen sich jedoch nicht diesem einfachen Schema zuordnen. Bei (g) handelt es sich um optische Übergänge atomarer Niveaus vom Typ  $3p^6 3d^n \rightarrow 3p^5 3d^{n+1}$ , die an der  $V3p$ -Absorptionskante auftreten und auch von anderen Übergangsmetallen [KYN] bekannt sind.

Resonanzbedingung:

$$\omega = \sqrt{n \cdot e^2 / m_{eff} \cdot \epsilon_0}$$

mit  $n = 13e^-$  pro Molekül · Dichte / Molmasse =  $3,3 \cdot 10^{28} m^{-3}$

$$\Rightarrow \hbar \omega = 3,92 \cdot 10^{-18} J = 24,5 eV$$

Die  $O2s$ -Absorptionskante (e) tritt bei niedrigen Anregungsenergien (100eV und 200eV) mit ca. 23eV auf. Bei höheren Energien (>1000eV) verschiebt sie sich jedoch um 3eV zu ca. 26eV hin. Diese Verschiebung resultiert daraus, daß bei höherer Anregungsenergie zusätzlich eine kollektive Anregung von 13 Valenzelektronen pro  $VO_2$ -Komplex auftritt. Diese überlagert sich mit dem Signal der  $O2s$ -Absorptionskante und verursacht eine von der Anregungsenergie abhängige Signalverschiebung. Eine theoretische Berechnung der kollektiven Anregungen ergibt eine Plasmonenergie von 24,5eV, die gut mit der EELS-Messung (Bild 4.12) übereinstimmt.



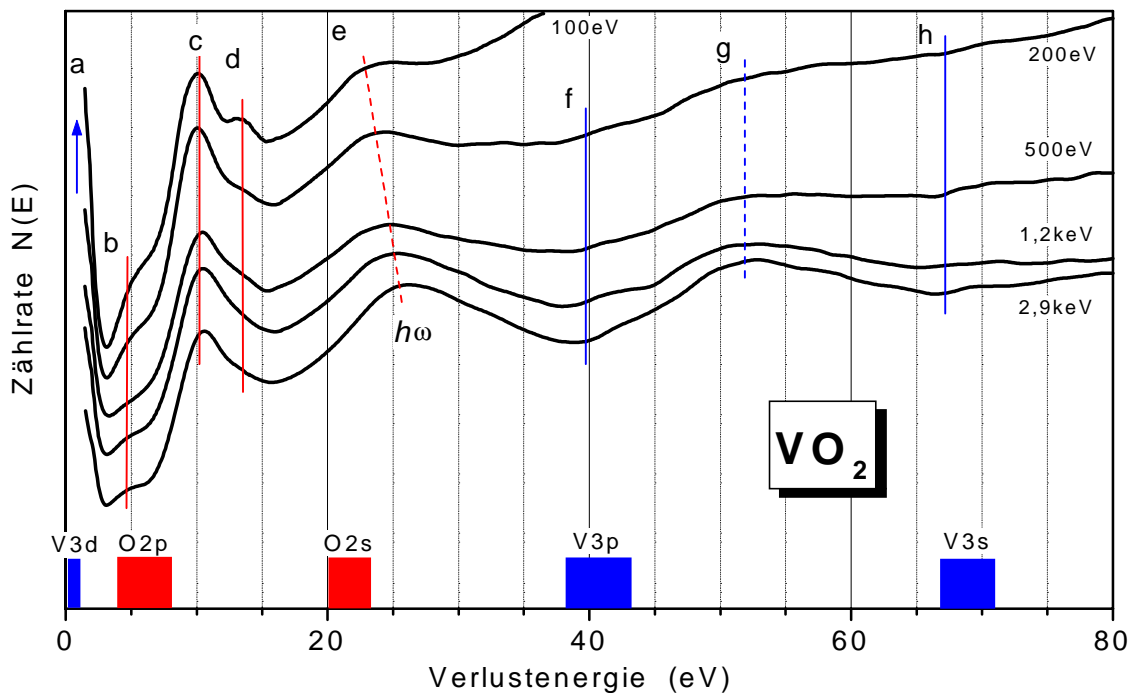
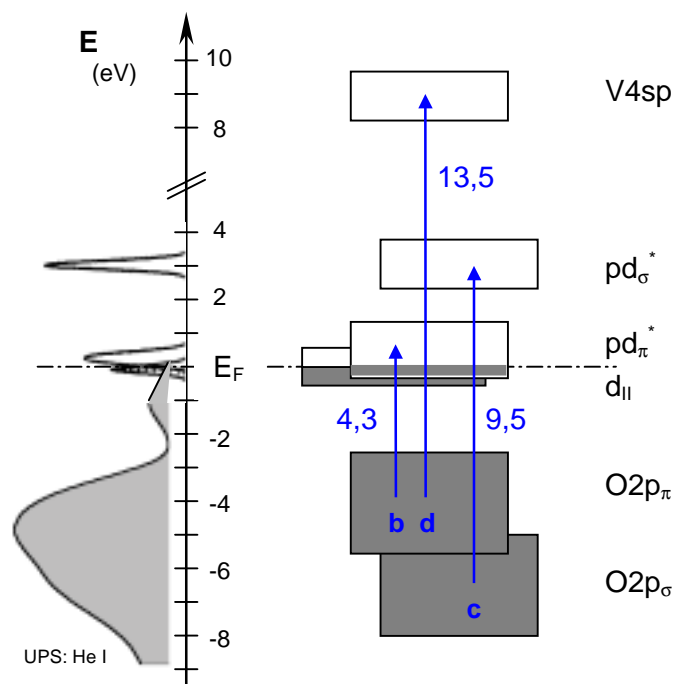


Bild 4.12: EELS-Übersichtsspektren an  $\text{VO}_2$  mit unterschiedlichen Anregungsenergien; Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der elektronischen Niveaus aus XPS-Messungen als Balken dargestellt; Vanadium-Orbitale (blau), Sauerstoff-Orbitale (rot)

Für eine weitergehende Analyse der EELS-Signale an reinem Vanadiumdioxid sei hier auf die Arbeit von Felde [Fel] verwiesen. Dort wurde aus der Signalstruktur der Absorptionskanten Leitungsbandzustände bis 12 eV über dem Fermi-niveau ermittelt.

Bild 4.13: Energieniveau-Schema von  $\text{VO}_2$  in der metallischen Phase mit EELS-Bandübergängen, Leitungsband- [NI] und Valenzband-Zustandsdichten (UPS)



Auf Grundlage der Molekülorbitaltheorie wird ein Energieniveau-Schema (Bild 4.13) von  $\text{VO}_2$  abgeleitet, daß die Signale (a-d) als Bandübergänge berücksichtigt. Die Lage der besetzten Bänder ist aus XPS- und UPS-Messungen [TC] bekannt. Die unbesetzten Niveaus im unteren Leitungsband werden durch antibindende Bänder gebildet, die überwiegend den Charakter der metallischen 3d-Elektronenzustände besitzen. Der obere Leitungsbandbereich resultiert aus den unbesetzten Vanadiumorbitalen der N-Schale ( $n = 4$ ).

Dieses Modell stimmt sehr gut mit neueren Bandberechnungen [NI] überein, deren berechnete Zustandsdichten an der Energieachse aufgetragen sind. Die intensivsten Anregungen werden von den bindenden und in die gleichartigen antibindenden Molekülorbitale (b,c) beobachtet. Ein schwächeres Signal (d) geht aus der Anregung vom  $p_\pi$ -Band in das obere Leitungsband  $V4sp$  hervor.

Im Valenzband von  $\text{VO}_2$  ist das  $p_\pi$ -Band stärker ausgeprägt als das  $p_\sigma$ -Band. Im Vergleich dazu liegt in  $\text{TiO}_2$  (Bild 4.4) ein umgekehrtes Intensitätsverhältnis der Teilbänder vor. Auch an der oberen  $\text{O}2p$ -Bandkante treten Abweichungen auf. Während in Rutil- $\text{TiO}_2$  eine Bandlücke von  $3,0\text{eV}$  vorliegt, wird in  $\text{VO}_2$  schon ab  $2,5\text{eV}$  eine fundamentale Absorption aus dem  $\text{O}2p$ -Band beobachtet. Beide Fakten sind ein Indiz dafür, daß in  $\text{TiO}_2$  eine stärkere Elektronenbindung vorliegt als in  $\text{VO}_2$ .

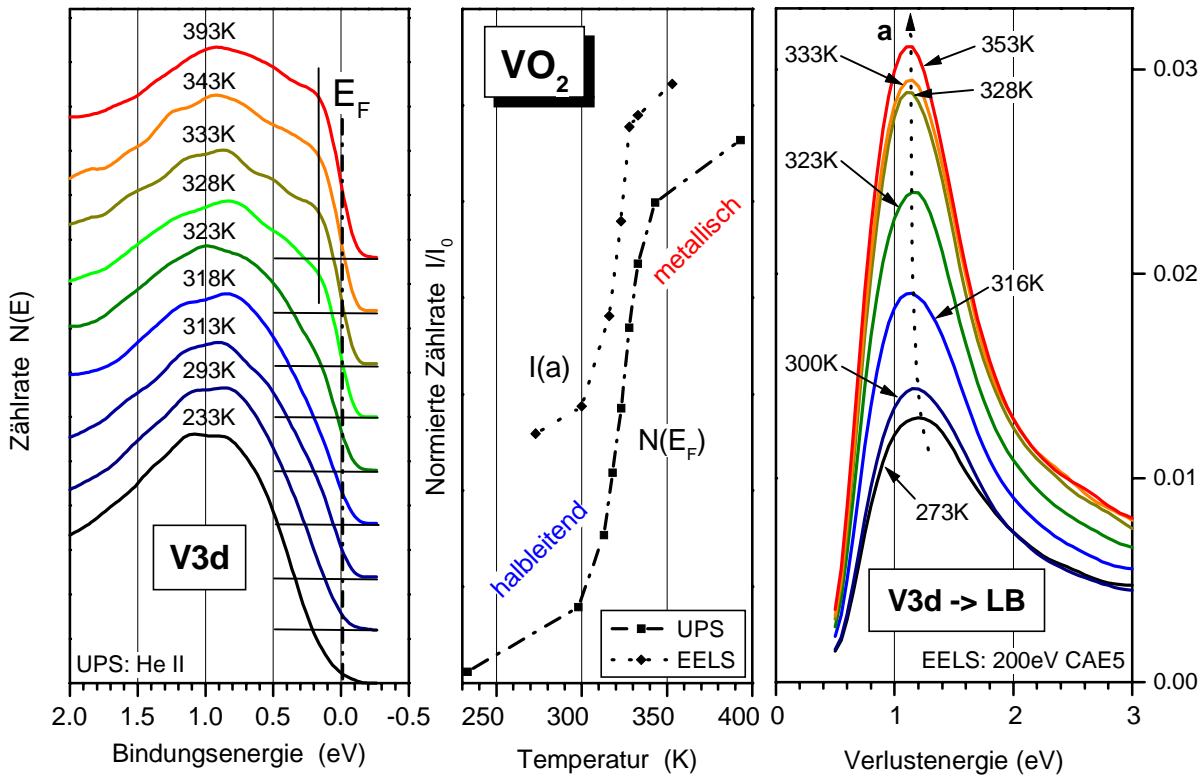


Bild 4.14: (links) UPS-Meßreihe, V3d-Signal (rechts) EELS-Meßreihe, Signal (a)  
(Mitte) Normierte Signalintensitäten aus den UPS- (V3d) und EELS-Meßreihen (a)  
in Abhängigkeit von der Temperatur

Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Oxiden besteht aber darin, daß in  $\text{VO}_2$  aufgrund der  $d^1$ -Konfiguration ein  $d_{II}$ -Band am Fermi-niveau auftritt, welches in  $\text{TiO}_2$  fehlt. In den EELS-Messungen macht sich dies dadurch bemerkbar, daß bei  $\text{VO}_2$  ein zusätzliches, temperaturabhängiges Signal (a) mit einer Verlustenergie von ca. 1eV auftaucht. In Bild 4.14 (rechts) ist diese Anregung in Abhängigkeit von der Proben-temperatur während des Durchlaufens eines Halbleiter-Metall-Überganges dargestellt. Das mittlere Diagramm zeigt, daß die Intensität dieser Anregung mit der Zustandsdichte am Fermi-niveau korreliert, die man aus den entsprechenden UPS-Messungen (Bild 4.14, links) erhält.

Von einigen Autoren [Bia, Fel] wird das Energieverlust-Signal (a) als Leitungsband-Plasmon der freien Ladungsträger in der metallischen Phase interpretiert. Bei einer Dichte von  $\rho = 4,6\text{g/cm}^3$  und mit einer Plasmonenergie von  $\hbar\omega = 1,1\text{eV}$  läßt sich so die Ladungsträgerkonzentration in der metallischen Phase von  $\text{VO}_2$  zu  $n = 9 \cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$  abschätzen. Dies entspricht 1/38 Elektron pro Vanadiumatom.

Es gibt allerdings einige Gründe, die gegen eine Interpretation als Plasmon sprechen:

- Ein ähnliches Verlustsignal tritt bereits in der halbleitenden Phase auf.
- Die Signalenergie korreliert nicht mit der Ladungsträgerkonzentration, wie nach der Resonanzbedingung zu erwarten wäre.
- Bei anderen Übergangsmetall-Oxiden (z.B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ , ...) werden niederenergetische d-d-Anregungen in EELS betrachtet [Fro].

Auch eine jüngere Studie [Abe] kommt zum Schluß, daß die EELS-Signale mit ca. 1eV ihren Ursprung in der Anregung von d-d-Übergängen haben. Durch die Bandübergänge in der metallischen Phase von  $\text{VO}_2$  kann sich lediglich eine stark gedämpfte, plasmaähnliche Resonanz ausbilden.

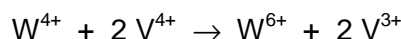
## 4.5 Dotiertes Vanadiumdioxid

Es ist bekannt, daß sich die Übergangstemperatur für den Halbleiter-Metall-Übergang in  $\text{VO}_2$  durch geeignete Dotierung (z.B.: W, Mo) absenken, aber auch anheben (z.B.: Al, Sn) läßt. In [WB] findet sich eine Zusammenstellung der stoffabhängigen Temperaturkoeffizienten. Weniger Beachtung fand bei diesem Materialsystem bislang der Aspekt, daß durch die Dotierung neben der Anzahl der Ladungsträger auch die Bandstruktur beeinflußt wird.

Vanadiumdioxid gilt als aussichtsreiches Schichtmaterial für die Entwicklung von intelligentem Architekturglas. Eine zentrale technische Anforderung ist dabei Farbneutralität und eine hohe Transparenz im sichtbaren Spektralbereich von 400nm bis 800nm. Da bei reinem  $\text{VO}_2$  die Absorption aus dem  $\text{O}2p$ -Band ab einer Wellenlänge von ca. 500nm einsetzt, besitzen die  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten aufgrund des absorbierten Blau-Anteils einen gelblichen Farbton. Negativ wird dadurch auch die Energiebilanz beeinflußt, da dieser Spektralbereich besonders energiereich ist. Für die Entwicklung ist es daher von entscheidender Bedeutung, inwiefern sich die obere  $\text{O}2p$ -Bandkante durch geeignete Dotierungen zu höheren Energien verschieben läßt.

### 4.5.1 Wolfram-Dotierung, $V_{1-x}W_xO_2$

Bei der Dotierung von Vanadiumdioxid durch Wolfram werden  $W^{4+}$ -Ionen auf den Plätzen der Vanadiumionen eingebaut. Dabei tritt mit  $-26K/at. \%$  die größte Änderungsrate der Übergangstemperatur für den Halbleiter-Metall-Übergang auf. Gute Raten werden auch durch die Dotiermetalle Molybdän, Tantal und Niob mit  $-11K/at. \%$  erzielt. Aus Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten [Tan] ist bekannt, daß bei Dotierung mit Wolfram die folgende Reaktion im Kristall abläuft.



Die Wolfram-Ionen fungieren als zweiwertige Donatoren. Aus Gründen der Ladungskompensation bilden sich dann in einem weiteren Prozeß  $V^{3+}-V^{4+}$ - und  $V^{3+}-W^{6+}$ -Ionenpaare. Die daraus resultierende Destabilisierung der V-V-Bindungen bewirkt eine Absenkung der Übergangstemperatur. Eine ähnliche Ladungskompensation ist auch für das isoelektronische Niob bekannt. Da bei dessen Einbau nur ein  $V^{3+}-Nb^{5+}$ -Ionenpaar [Zyl] entsteht, ist auch nachvollziehbar, weshalb die Änderungsrate nur halb so groß wie bei Wolfram ist.

In XPS- und UPS-Messungen [TC] an  $V_{1-x}W_xO_2$  ( $0 < x < 0,08$ ) wurde keine wesentliche Beeinflussung der O2p-Valenzbandstruktur beobachtet. Dennoch war eine geringere Transmission der Dünnschichten im blau-grünen Spektralbereich (350nm bis 550nm) festzustellen. Das V3d-Signal wird in den XPS-Spektren mit zunehmendem Wolframanteil breiter, was als Stabilisierung der metallischen Phase von  $VO_2$  interpretiert wird.

Ein interessanter Aspekt tritt bei einer  $VO_2$ -Probenreihe mit 1,8% Wolfram-Anteil auf, bei der die Herstellungstemperaturen von 390K bis 770K variiert wurde. Während oberhalb von  $T_H = 570K$  keine wesentlichen Veränderungen der elektrischen und optischen Eigenschaften einsetzen, nimmt unterhalb davon die Ausprägung der metallischen Phase nach Durchlaufen des Halbleiter-Metall-Überganges drastisch ab. Bei  $T_H = 390K$  tritt nur noch eine halbleitende Phase mit einer hohen optischen Transparenz auf.

In den EELS-Messungen (Bild 4.15) wird mit abnehmender Herstellungstemperatur  $T_H$  eine abfallende Intensität von Signal (b) beobachtet. Da diese Anregung einem Übergang aus dem oberen Valenzband in das antibindende  $pd_{\pi}^*$ -Band entspricht, ist dies auf eine Abnahme der Zustandsdichte des  $p_{\pi}$ -Bandes zurückzuführen. UPS-Messungen an dieser Probenreihe [TC] bestätigen dies ebenfalls. Zusätzlich tritt in den EELS-Messungen aber noch eine Signalverschiebung (Bild 4.16) auf. Während der Interband-Übergang (b) oberhalb von  $T_H = 570K$  bei 4,4eV in der metallischen und bei 4,5eV in der halbleitenden Phase erfolgt, verschiebt sich dieses EELS-Signal bei  $T_H = 390K$  zu 4,7eV hin.

Beide Trends sind darauf zurückzuführen, daß bei niedrigen Herstellungstemperaturen vermehrt Vanadiumoxid-Phasen mit  $V^{5+}$ -Ionen gebildet werden. Dadurch gehen unterhalb von  $T = 570K$  die metallischen Eigenschaften zunehmend verloren. Es ist anzunehmen, daß sich dieser Trend zumindest partiell durch eine Reduzierung des Sauerstoff-Partialdrucks beim Zerstäubungsprozeß kompensiert wird.

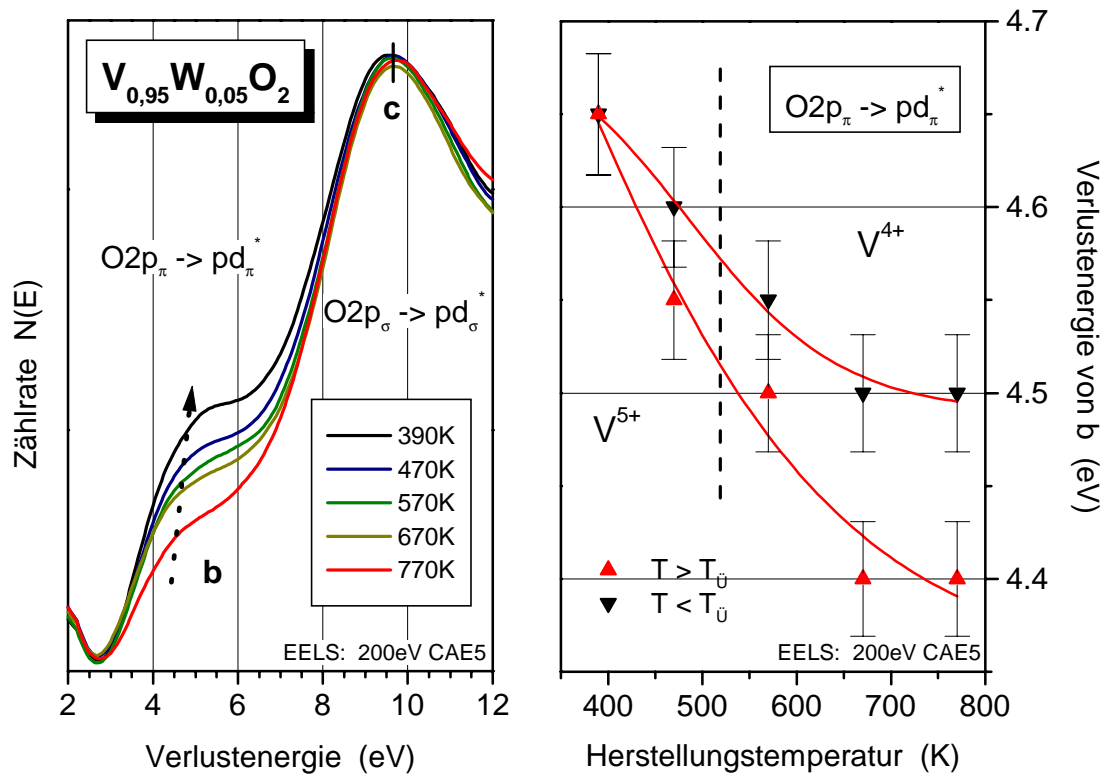


Bild 4.15: EELS-Messungen in der halbleitenden Phase an  $V_{0,95}W_{0,05}O_2$ -Dünnschichten mit unterschiedlichen Herstellungstemperaturen

Bild 4.16: Energie des  $O2p_{\pi}-pd_{\pi}^*$ -Übergangs (b) in EELS-Messungen

In EELS-Messungen an  $VO_2$  wird ein Signal (a) mit einer Verlustenergie von ca. 1eV beobachtet, das in der metallischen Phase als plasmaähnliche Resonanz interpretiert wird. Daß dieses Signal auch in der halbleitenden Phase auftritt, ist nach dem Bandschema von  $VO_2$  (Bild 4.13) als Elektronen-Anregung aus dem  $d_{II}$ -Band in das  $pd_{\pi}^*$ -Band zu erklären.

Dieses Signal zeigt in der halbleitenden Phase zwei Auffälligkeiten, die in Abhängigkeit vom Wolfram-Anteil auftreten:

1. Die Intensität von Signal (a) steigt mit zunehmenden Wolfram-Anteil in der halbleitenden Phase (Bild 4.17) an. In der metallischen Phase ist hingegen kein dotierungsabhängiger Trend festzustellen.
2. Zusammen mit der Intensitätszunahme ist in der halbleitenden Phase auch eine Verschiebung von Signal (a) zu beobachten. Während es im undotierten  $VO_2$  mit 1,2eV auftritt, liegt es bei einem Wolfram-Anteil von 2,6% ( $x = 0,08$ ) mit 1,0eV vor.

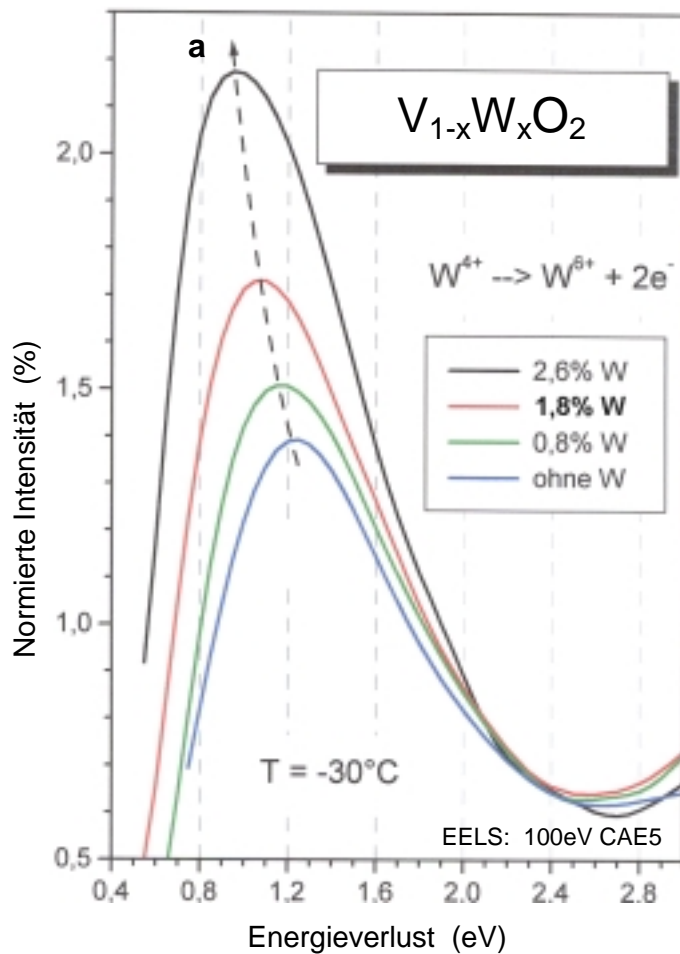


Bild 4.17:  
EELS-Signal (a) an  $\text{VO}_2$   
mit unterschiedlichen  
Wolfram-Anteilen in der  
halbleitenden Phase

Trägt man die Verlustenergie von Signal (a) aus temperaturabhängigen EELS-Messungen auf (Bild 4.18), so zeigt sich, daß während des Halbleiter-Metall-Übergangs eine Signalverschiebung auftritt, über die bislang noch nicht berichtet wurde. Deutlich ist auch zu erkennen, daß durch die Wolfram-Dotierung eine Signalverschiebung in der halbleitenden Phase verursacht wird. Die metallischen Phase bleibt davon weitgehend unbeeinflusst. Die Verschiebung des Übergangstemperatur durch den Einbau von Wolfram ist am Verlauf der gestrichelten Linie zu erkennen.

Der Phasenübergang kann über die Anzahl der Ladungsträger beschrieben werden, die auch durch die Dotierung ansteigt. In den EELS-Messungen an undotiertem und schwachdotiertem  $\text{VO}_2$  (< 2%W) tritt eine Absenkung der Signalenergie (a) sowohl beim Durchlaufen des Phasenübergangs, als auch bei Dotierung in der halbleitenden Phase auf.

Wenn es sich bei dieser Anregung um eine Resonanz freier Ladungsträger handeln würde, wäre bei Temperaturerhöhung allerdings eine Blauverschiebung mit  $E \sim n^{1/2}$  zu erwarten, über die aus Thermoreflexions-Messungen [Bia] berichtet wurde.

In den EELS-Messungen an  $\text{VO}_2$  tritt hingegen eine „Rotverschiebung“ von Signal (a) auf. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, daß es sich in der halbleitenden Phase um kein Plasmon, sondern um das Signal eines Bandübergangs handelt.

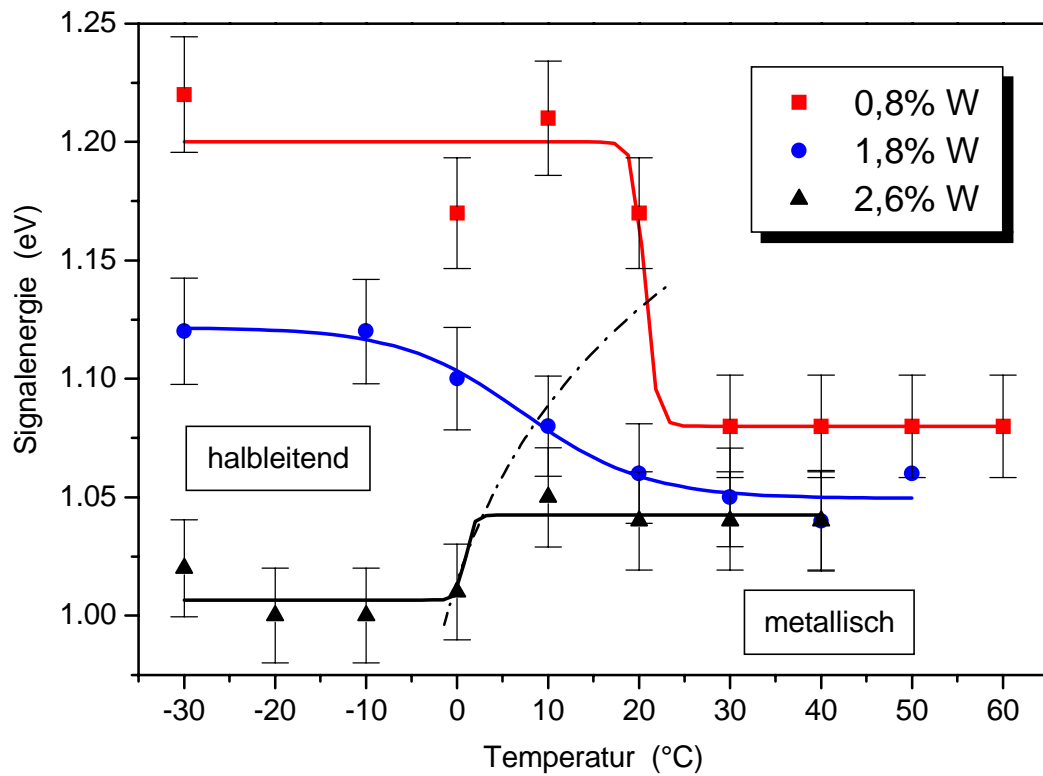


Bild 4.18: Temperaturabhängige Verlustenergie von EELS-Signal (a) an  $\text{VO}_2$  mit unterschiedlichen Wolfram-Anteilen

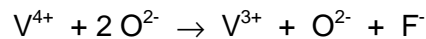
Durch eine Dotierung mit Wolfram-Ionen werden freie Ladungsträger erzeugt, die formal an  $\text{V}^{3+}$ -Ionen lokalisiert sind und eine Bindungslockerung bewirken. Durch eine energetische Anhebung des  $d_{\text{II}}$ -Bandes, die der Einbau von Wolfram ebenfalls bewirkt, läßt sich die Signalverschiebung in den EELS-Messungen erklären.

In der metallischen Phase von  $\text{VO}_2$  wird die Energie (Bild 4.18) und die Intensität (nicht abgebildet) von Signal (a) durch die Dotierung mit Wolfram nicht beeinflusst.

Ein dotierungsbedingter Intensitätsanstieg von (a) in der halbleitenden Phase (Bild 4.17) kann somit auf eine erhöhte Anzahl von Ladungsträgern zurückgeführt werden.

### 4.5.2 Fluor-Dotierung, $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$

Der Einbau von nichtmetallischen Dotierungen in  $\text{VO}_2$  erfolgt auf den Sauerstoff-Plätzen. Im Fall von Fluor tritt im Kristall dabei die folgende Elektronenbilanz ein:



Ähnlich wie bei einer metallischen Dotierung werden auch bei einer Halogen-Dotierung  $\text{V}^{3+}$ -Ionen gebildet, d.h. es werden zusätzliche Ladungsträger erzeugt. Dieser Umladungsprozeß verursacht eine Destabilisierung des  $d_{\Pi}$ -Bandes, die für die Absenkung der Übergangstemperatur des Halbleiter-Metall-Übergangs verantwortlich ist. An den eigenen Dünnschichten wurde eine Änderungsrate von  $-20\text{K/at.}\%$  [TC] ermittelt. Das Schaltverhalten der gesputterten Dünnschichten blieb bis zu einem Fluoranteil von 2% stabil. Bei höheren Elementanteilen ging die optische Transmission in einen für die halbleitende Phase typischen Verlauf über.

Neben der Anzahl der Ladungsträger wird durch Fluor auch die Bandstruktur beeinflusst. Fluor ist bekanntlich das einzige Element, das noch elektronegativer als Sauerstoff ist. Da die  $\text{F}2\text{p}$ -Elektronen stärker als  $\text{O}2\text{p}$ -Elektronen gebunden sind, tritt auch eine Verschiebung des  $\text{O}2\text{p}$ -Bandes zu höheren Bindungsenergien auf. Diese Tendenz wird dadurch noch verstärkt, daß aufgrund der Einwertigkeit von Fluor die Anzahl der  $\text{p}_{\pi}$ -Bindungen und damit die Zustandsdichte an der oberen  $\text{O}2\text{p}$ -Valenzbandkante abnimmt.

Die optische Grenzwellenlänge, die als Absorption des  $\text{O}2\text{p}$ -Band einsetzt, wird dabei zu kürzeren Wellenlängen, möglicherweise sogar bis in den UV-Bereich verschoben. In der Anwendung von  $\text{VO}_2$  als Architekturglas-Beschichtung läßt sich durch Fluordotierung eine Farbneutralität [TC] und eine höhere Energietransmission [WB] erzielen.

Da dieser Effekt mit einer Reduzierung der Übergangstemperatur einhergeht, kann man von einer Bifunktionalität dieses Dotierstoffes sprechen.

Signal (eV)	0%	3%	7%	Tendenz	Übergang
<b>a</b>	1,2	1,15	1,0	↓	$\text{V}3\text{d} \rightarrow \text{pd}_{\pi}^*$
<b>b</b>	4,3	4,5	4,9	↑	$\text{O}2\text{p}_{\pi} \rightarrow \text{pd}_{\pi}^*$
<b>c</b>	9,5	9,9	10,3	↑	$\text{O}2\text{p}_{\sigma} \rightarrow \text{pd}_{\sigma}^*$

Tabelle 4.10: EELS-Signale an fluordotiertem  $\text{VO}_2$



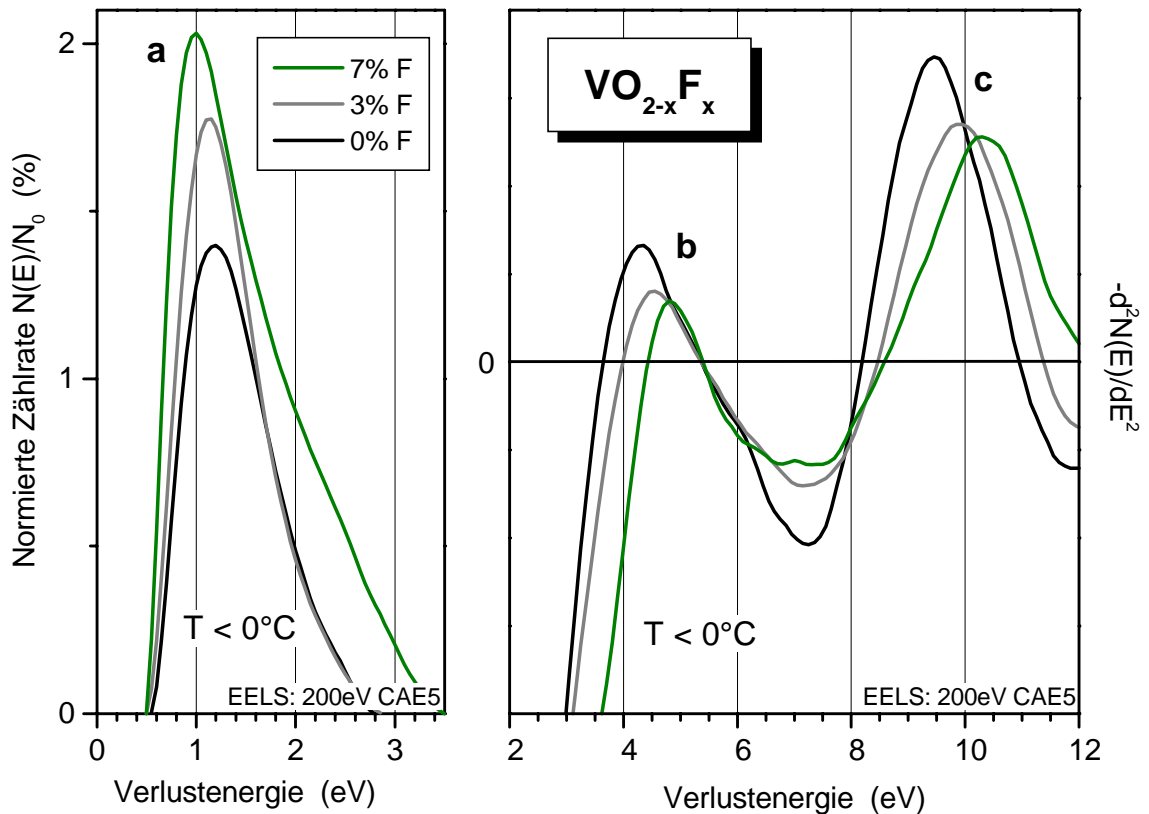


Bild 4.19: EELS-Messungen an  $\text{VO}_2$  mit unterschiedlichen Fluor-Anteilen in der halbleitenden Phase;  
 Links: Signal (a) im  $N(E)$ -Spektrum  
 Rechts: Signale (b,c) im  $-d^2N(E)/dE^2$ -Spektrum

Zwei Effekte können mit EELS-Messungen an fluordotierten  $\text{VO}_2$  (Bild 4.19) verdeutlicht werden:

- Die Übergänge aus dem  $d_{II}$ -Band (a) nehmen mit wachsendem Fluoranteil zu und verschieben zu niedrigeren Verlustenergien. Dies ist wie bei Wolfram (Bild 4.17) als Zunahme von Ladungsträgern in der halbleitenden Phase zu werten.
- Die Verschiebung der O2p-Bandübergänge (b,c) erfolgt zu höheren Energien.

### 4.5.3 Titan-Dotierung, $V_{1-x}Ti_xO_2$

Bei der Herstellung von  $VO_2$ -Dünnschichten haben sich  $TiO_2$ -Zwischenschichten als günstig für ein kristallines Schichtwachstum erwiesen [TC]. Allerdings stellte sich dabei auch heraus, daß oberhalb einer Temperatur von 570K in größerem Umfang Titan in die  $VO_2$ -Schicht diffundiert und dort eingebaut wird.

Besonders ausgeprägt war dies bei einer  $VO_2$ -Probe, die auf einer metallischen Titan-Zwischenschicht bei 770K abgeschieden wurde. Das Vanadium-Titan-Verhältnis wurde mit 11:1 bestimmt, was einem atomaren Anteil von ca. 3% entspricht.

Optische Transmissions-Messungen waren aufgrund der metallischen Zwischenschicht an dieser Probe nicht mehr möglich. Durch EELS kann jedoch die O2p-Bandkante bestimmt und mit der von undotiertem  $VO_2$  verglichen werden (Bild 4.20).

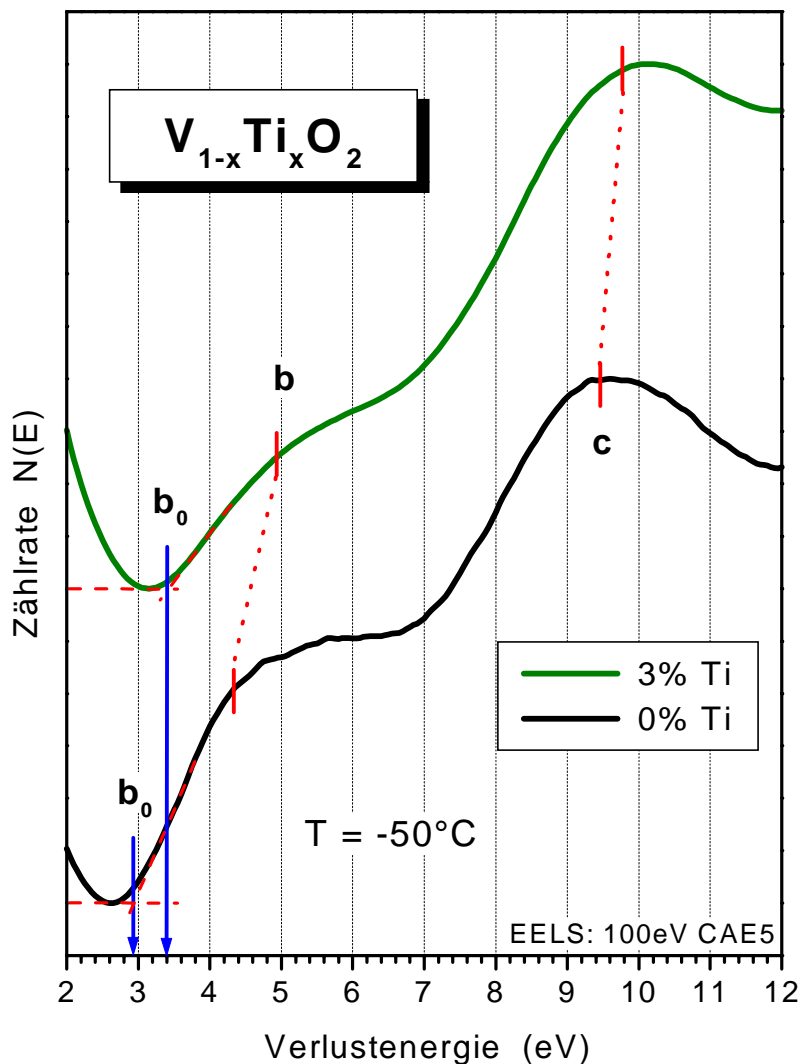


Bild 4.20: EELS-Messungen an undotiertem und titandotiertem  $VO_2$

Dabei ist eine Verschiebung der O2p-Nahkante ( $b_0$ ) von 2,9eV im undotierten Fall zu 3,4eV an der titandotierten Probe festzustellen. Auch die Bandübergänge (b,c) setzen dort mit einer höheren Energie ein.

Daraus kann man vermuten, daß sich die optische Grenzwellenlänge von VO<sub>2</sub> durch Dotierung mit Titan zu kürzeren Wellenlängen hin verschieben läßt. Von den d<sup>0</sup>-Oxiden ist bekannt, daß Titanoxid eine größere Bandlücke und somit ein stärker gebundenes O2p-Band besitzt als Vanadiumoxid.

Signal (eV)	$b_0$	b	c
VO <sub>2</sub>	2,9	4,3	9,3
V <sub>0,92</sub> Ti <sub>0,08</sub> O <sub>2</sub>	3,4	4,9	9,9

Tabelle 4.11:  
EELS-Signale an titandotiertem VO<sub>2</sub>

Der Halbleiter-Metall-Übergang wird, anders als bei Fluor, durch den Einbau von Titan in VO<sub>2</sub> negativ beeinflusst. Es werden keine zusätzlichen Ladungsträger erzeugt, da die Ti<sup>4+</sup>-Ionen über keine 3d-Elektronen mehr verfügen. Die Übergangstemperatur wird durch Titan sogar geringfügig um +2K/at.% [WB] angehoben.

Gravierender macht sich vermutlich die Bildung von TiO<sub>6</sub>-Komplexen bemerkbar. Da Titan bindungsschwächer als Vanadium ist, können sich isolierende TiO<sub>2</sub>-Domänen bilden, die eine Stabilisierung der halbleitenden Phase in der VO<sub>2</sub>-Umgebung bewirken. Um die Anzahl der Ladungsträger in V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> wieder zu erhöhen, ergeben sich daher zwei Möglichkeiten:

- 1.) Eine Absenkung des Sauerstoff-Partialdrucks beim reaktiven Zerstäubungsprozeß (Sputtern) kann Sauerstoff-Fehlstellen beim Schichtwachstum erzwingen, die eine Stärkung der metallischen Bindungen bewirken.

Es ist allerdings zu befürchten, daß durch die Änderung des Partialdrucks das „Fenster“ für das VO<sub>2</sub>-Wachstum verlassen wird und daher die Schalteigenschaften verloren gehen.

- 2.) Durch eine zusätzliche Dotierung (Kodotierung) kann die titanbedingte Reduzierung der Ladungsträger ausgeglichen und superkompensiert werden.

Hier stellt sich die Frage, ob oder bis zu welchen Konzentrationen die Dotierungen als unabhängig voneinander zu betrachten sind.

#### 4.5.4 Ausblick auf weitere Dotierungen

Ein idealer Dotierstoff für VO<sub>2</sub> ist ein Element, das sowohl zusätzliche Ladungsträger generiert, als auch die O2p-Bandkante zu höheren Bindungsenergie verschiebt. Als aussichtsreiche Kandidaten für diese bifunktionale Dotierung können die Metalle Niob, Tantal und Molybdän gelten, deren d<sup>0</sup>-Oxide ebenso wie TiO<sub>2</sub> eine Bandlücke über 3eV besitzen (Tabelle 4.8).

Im Gegensatz zu Titan werden beim Einbau dieser Metalle jedoch zusätzliche Ladungsträger erzeugt und somit die Übergangstemperatur für den Halbleiter-Metall-Übergang in VO<sub>2</sub> abgesenkt [WB].

### 4.6 Ternäre Oxide (Scheelite)

Nach dem schwedischen Chemiker K.W.Scheel (1742-1786), der zuerst das Element Wolfram entdeckte, wurde das wirtschaftlich bedeutsame Wolframerz  $\text{CaWO}_4$  benannt. Unter diesem Oberbegriff wird auch die Stoffklasse der ternären Wolfram- und Molybdän-Oxide mit tetragonal-dipyramidaler Struktur (Bild 4.21) zusammengefaßt.

Mineral	$\text{CaWO}_4$ <i>Scheelit</i>	$\text{CaMoO}_4$ <i>Powellit</i>	$\text{PbWO}_4$ <i>Stolzit</i>	$\text{PbMoO}_4$ <i>Wulfenit</i>
a (Å)	5,243	5,23	5,46	5,435
c (Å)	11,376	11,44	12,05	12,11
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	6,115	4,412	8,412	6,816

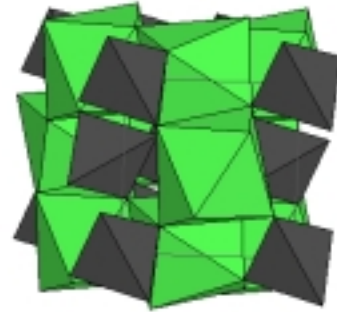


Tabelle 4.12: Strukturelle Daten der Scheelite

Bild 4.21: Scheelit-Struktur

Jedes  $\text{W}^{6+}$ - bzw.  $\text{Mo}^{6+}$ -Ion ist dabei tetraedrisch von vier  $\text{O}^{2-}$ -Ionen umgeben; die  $\text{Ca}^{2+}$ - bzw.  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen hingegen von sechs. Die kantennahe Bandstruktur wird überwiegend durch die Molekülorbitale der  $\text{WO}_4^{2-}$ -, bzw.  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Komplexe [Hol] geprägt. Für die Bandlücken der Scheelite (Tabelle 4.12) ergibt sich die folgende energetische Reihenfolge:

$$E_g: \text{PbMoO}_4 < \text{PbWO}_4 < \text{CaMoO}_4 < \text{CaWO}_4$$

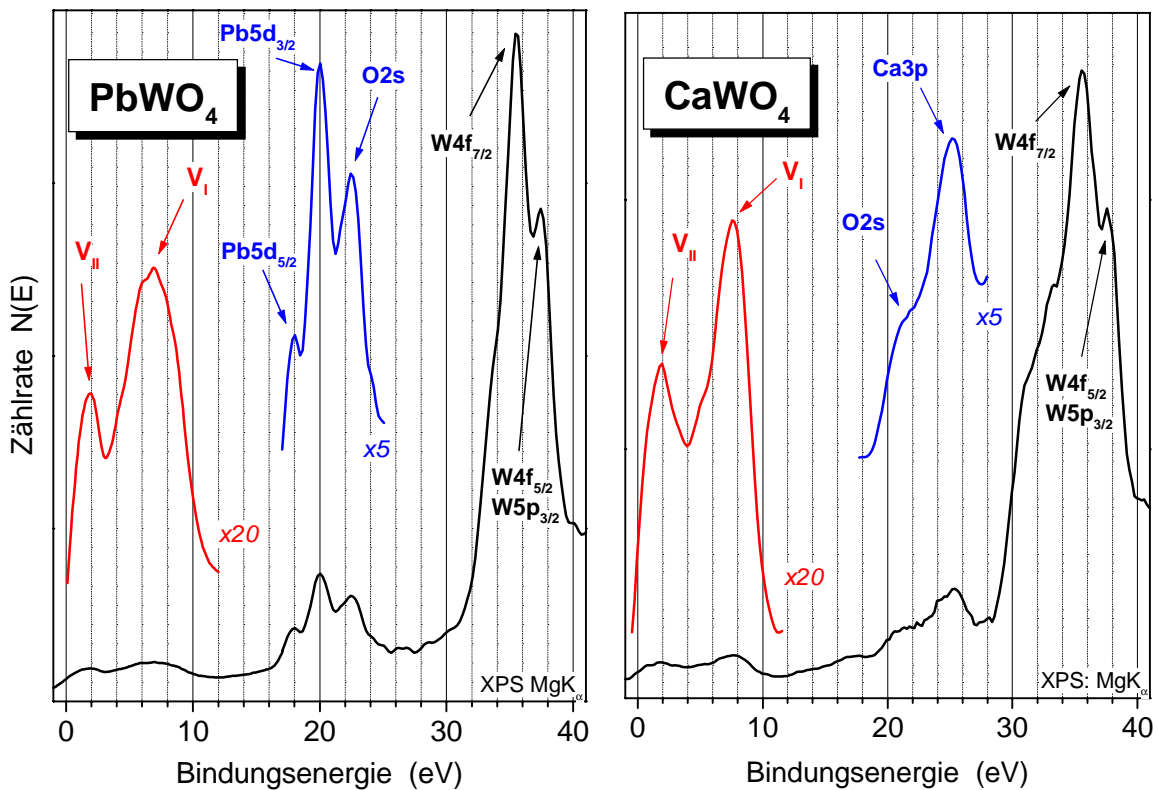


Bild 4.22: XPS-Valenzbandspektren von  $\text{PbWO}_4$  (links) und  $\text{CaWO}_4$  (rechts)

Statische Aufladungen von bis zu 7eV erschwerten die Auswertung der XPS-Messungen (Bild 4.22) an den Wolframaten. Um die schwachgebundenen Pb5d-, O2s- und Ca3p-Rumpfniveaus aufzulösen, mußten zuvor die  $K_{\alpha 3,4}$ -Satellitensignale der intensiven W4f-Doppelsignale durch mathematische Entfaltung der Spektren subtrahiert werden.

In den XPS-Spektren von  $\text{PbWO}_4$  und  $\text{CaWO}_4$  tritt ein zweigeteiltes Valenzband auf, das aus O2p-Zuständen resultiert. Während der obere Bandbereich ( $V_{II}$ ) überwiegend O2p $_{\pi}$ -artigen Charakter hat, wird der untere Bereich ( $V_I$ ) aus O2p $_{\sigma}$ -Zuständen gebildet, die mit W5d-Zuständen (Bild 4.23 und 4.28) hybridisieren. Bei  $\text{PbWO}_4$  kommen zusätzlich noch Valenzbandbeiträge von Pb6s-Elektronen hinzu, da die  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen im Gegensatz zu den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen nicht vollständig oxidiert sind.

Während aktuelle Bandberechnungen [Hol, Ye] ein separates Pb6s-Band (Bild 4.23) prognostizieren, tritt in den XPS-Messungen an  $\text{PbWO}_4$  (Bild 4.22 links) nur ein verbreitertes Signal ( $V_I$ ) des unteren Valenzband-Bereichs von 3eV bis 10eV auf.

(Vergleich  $\text{CaWO}_4$ : 4eV bis 9,5eV)

Die Valenzbänder und atomaren Rumpfniveaus, die aus den XPS-Messungen an  $\text{PbWO}_4$  und  $\text{CaWO}_4$  ermittelt wurden, sind in der Tabelle 4.13 zusammengestellt. Die Bindungsenergien sind nicht auf das Fermi-niveau, sondern auf die obere Valenzbandkante (VBM) bezogen, da man diese direkt aus den XPS-Messungen (Bild 4.22) erhält.

Tabelle 4.13:  
Photoelektronensignale  
aus XPS-Messungen  
an  $\text{PbWO}_4$  und  $\text{CaWO}_4$

$\text{PbWO}_4$		$\text{CaWO}_4$	
Zustand	BE* (eV)	Zustand	BE* (eV)
$V_{II}$	1,6	$V_{II}$	1,6
$V_I$	6,5	$V_I$	7,5
VBm	10	VBm	9,5
Pb5d $_{5/2}$	17,8		
Pb5d $_{3/2}$	20,0		
O2s	22,5	O2s	~ 21
		Ca3p	25,2
W4f $_{7/2}$	35,5	W4f $_{7/2}$	35,6
W4f $_{5/2}$	37,5	W4f $_{5/2}$	37,6
		Ca3s	~ 40
W5p $_{1/2}$	~ 51	W5p $_{1/2}$	~ 51
W5s	~ 77	W5s	~ 77
Pb4f $_{7/2}$	138,9		
Pb4f $_{5/2}$	143,8		
W4d $_{5/2}$	246,9	W4d $_{5/2}$	247,1
W4d $_{3/2}$	259,4	W4d $_{3/2}$	259,5
		Ca2p $_{3/2}$	347,2
		Ca2p $_{1/2}$	350,8
Pb4d $_{5/2}$	413,6		
W4p $_{3/2}$	426,7	W4p $_{3/2}$	427,0
Pb4d $_{3/2}$	435,6		
		Ca2s	439,0
W4p $_{1/2}$	493,5	W4p $_{1/2}$	~ 494
O1s	530,8	O1s	530,55
W4s	~ 598	W4s	~ 598
Pb4p $_{3/2}$	644,8		

### 4.6.1 Bleiwolframat, $\text{PbWO}_4$

Bleiwolframat-Kristalle (gebräuchliche Abkürzung: PWO) werden als Szintillatoren in elektromagnetischen Kalorimetern eingesetzt. Die spektroskopischen Eigenschaften von Wolframaten werden bereits seit 1948 [Krö] untersucht. Aufgrund ihrer komplexen Gitterstruktur konnte bislang nur die elektronische Struktur von isolierten Ionen-Komplexen (Bild 4.23) bestimmt werden.

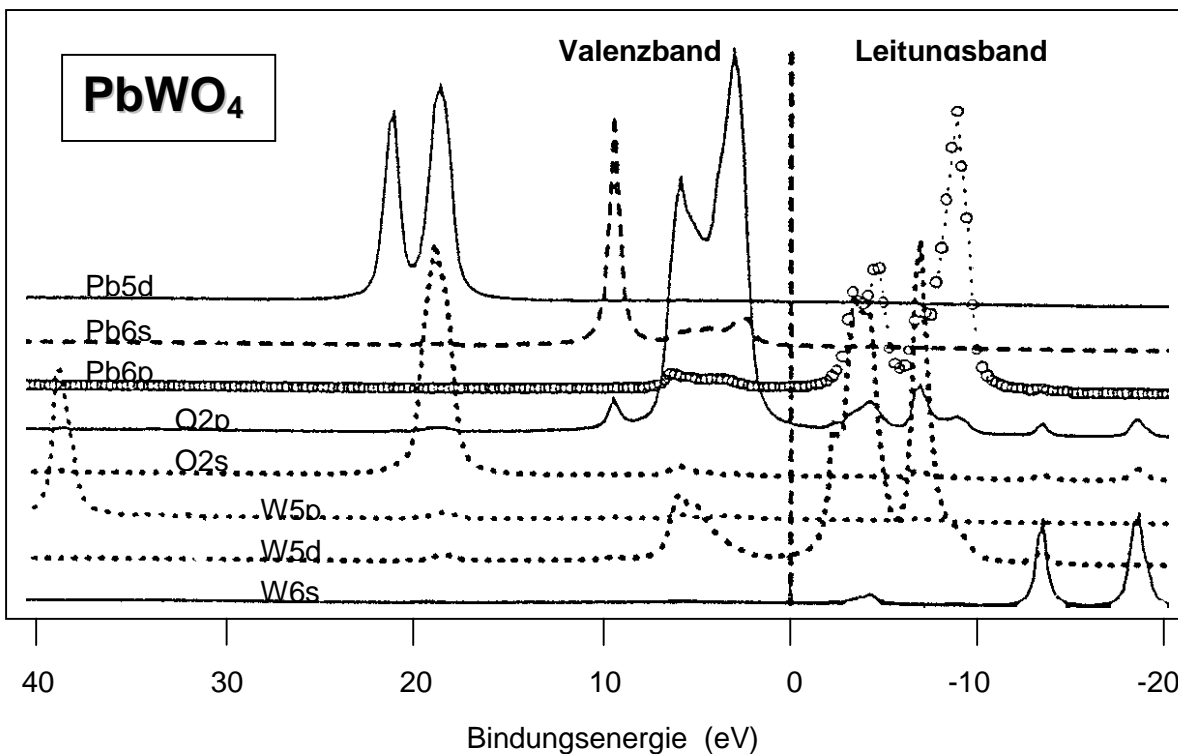
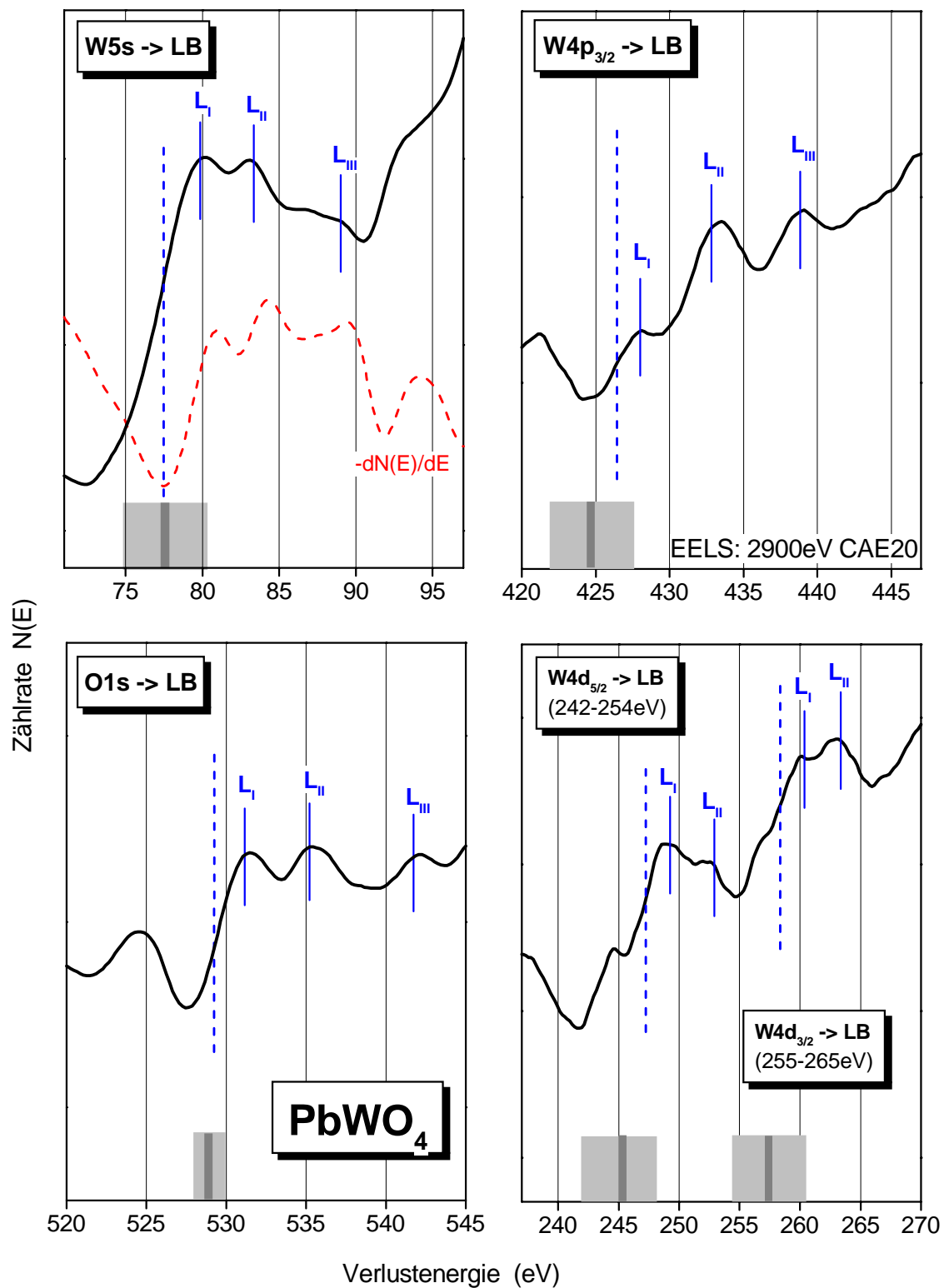


Bild 4.23: Partielle Zustandsdichten eines  $\text{Pb}_8\text{W}_5\text{O}_{20}^{6+}$ -Komplexes [Ye]

Das untere Leitungsband wird überwiegend aus  $\text{W5d}$ -Zuständen gebildet, die mit den  $6p$ -Zuständen von Blei hybridisieren. Aus einer tetradrischen Ligandenfeld-Aufspaltung des  $\text{W5d}$ -Niveaus resultieren zwei Bandbereiche, die sich ca.  $3\text{eV}$  ( $e$ -Niveau) und  $7\text{eV}$  ( $t_2$ -Niveau) oberhalb des Fermi-niveaus befinden (Bild 4.25). Höher gelegene Leitungsbandzustände bei ca.  $13\text{eV}$  und  $18\text{eV}$  werden durch  $\text{W6s}$ -Zustände gebildet.

Zur Struktur des Leitungsbandes tragen die Zustände des Sauerstoffs, anders als beim Valenzband, nur unwesentlich bei.

In Bild 4.23 sind auch die schwachgebundenen Rumpfniveaus bis  $40\text{eV}$  Bindungsenergie dargestellt. Im Vergleich zur XPS-Messung (Bild 4.22 links) fällt jedoch auf, daß in den Bandberechnungen die energetische Reihenfolge der  $\text{O2s}$ - und  $\text{Pb5d}$ -Niveaus nicht richtig wiedergegeben wird. Das Experiment zeigt, daß die  $\text{O2s}$ -Orbitale stärker gebunden sind als die Spin-Bahn-aufgespaltenen  $5d$ -Orbitale von Blei. Berücksichtigt man dabei, daß die Bindungsenergien (Tabelle 4.13) auf VBM bezogen sind, so stimmen die  $\text{Pb5d}$ -Meßwerte gut mit den Literaturwerten ( $5d_{5/2}$ :  $19,9\text{eV}$ ;  $5d_{3/2}$ :  $22,0\text{eV}$  [Ye]) überein.

Bild 4.24: EELS-Absorptionskanten an  $\text{PbWO}_4$ 

Rumpfniveaus mit Halbwertsbreiten aus XPS-Messungen als Blöcke dargestellt

Die Bandlücke von  $\text{PbWO}_4$  wird aus der EELS-Messung in Bild 4.3c mit 4,0eV ermittelt, was mit der optischen Transparenz und einer Farbneutralität reiner Kristalle konform geht. In Transmissions-Messungen wird bei ca. 300nm ( $\text{CaWO}_4$ : 270nm) ein deutlicher Anstieg in der Absorption beobachtet.

In Bild 4.24 sind die  $W5s$ -,  $W4p_{3/2}$ -,  $O1s$ -,  $W4d_{5/2}$ - und  $W4d_{3/2}$ -Absorptionskanten aus EELS-Messungen zusammengestellt, die mit der höchstmöglichen Anregungsenergie von 2900eV durchgeführt wurden. Mit Bezug auf die Bindungsenergien der atomaren Rumpfniveaus (Tabelle 4.13) läßt sich der Punkt mit der größten Steigung in der Signalfanke als Fixpunkt des Anregungssignals definieren.

Für die  $W5s$ -Kante ist dargestellt, wie man diesen Punkt durch Differenzierung der Meßkurve erhält. Im weiteren Verlauf treten jeweils drei Anregungsmaxima auf, die als Anregungen in drei Leitungsband-Endzustände ( $L_I$ - $L_{III}$ ) zu verstehen sind. An der  $W4d$ -Absorptionskante läßt sich aufgrund einer Spin-Bahn-Aufspaltung von ca. 12,5eV nur die Doppelstruktur im unteren Leitungsbandbereich nachweisen.

Signal (eV)	N(E)	$-d^2N(E)/dE^2$	Übergang
$E_g$		4,0	VBM $\rightarrow$ LBm
$a_1$		6,2	$VB_{II} \rightarrow LB_I$
$a_2$		$\sim 10$	$VB_{II} \rightarrow LB_{II}$
$a_3$	<b>13,5</b>	13,3	$VB_I \rightarrow LB_I$
$a_4$		$\sim 16$	$VB_{II} \rightarrow LB_{III}$ $VB_I \rightarrow LB_{II}$
$a_5$		$\sim 19$	$VB_I \rightarrow LB_{III}$
$c_1$		21,0	$Pb5d_{5/2} \rightarrow LB$
$c_2$	<b>23,5</b>	22,8	$Pb5d_{3/2} \rightarrow LB$
<b>b</b>	<b><math>\sim 25</math></b>		$O2s \rightarrow LB$
		37,5	$W4f_{7/2} \rightarrow LB$
	<b>44</b>		$W5p_{3/2} \rightarrow LB$
	<b>55</b>		$W5p_{1/2} \rightarrow LB$
	<b>80</b>		$W5s \rightarrow LB$

Tabelle 4.14:

EELS-Signale an  $\text{PbWO}_4$  mit Zuordnung der Übergänge ( $E_0 = 2900\text{eV}$ )

Die Leitungsband-Niveaus  $L_I$  und  $L_{II}$  (Bild 4.25) werden aus der Ligandenfeld-Aufspaltung des unbesetzten  $W5d$ -Zustands gebildet, wobei auch Beiträge des  $Pb6p$ -Zustands eine Rolle spielen. Ein weiteres Niveau  $L_{III}$  im oberen Leitungsband ist auf den  $W6s$ -Zustand zurückzuführen. In den Bandberechnungen (Bild 4.23) wird noch ein weiteres Niveau bei ca. 20eV prognostiziert, das allerdings durch die Messungen nicht belegt werden kann.

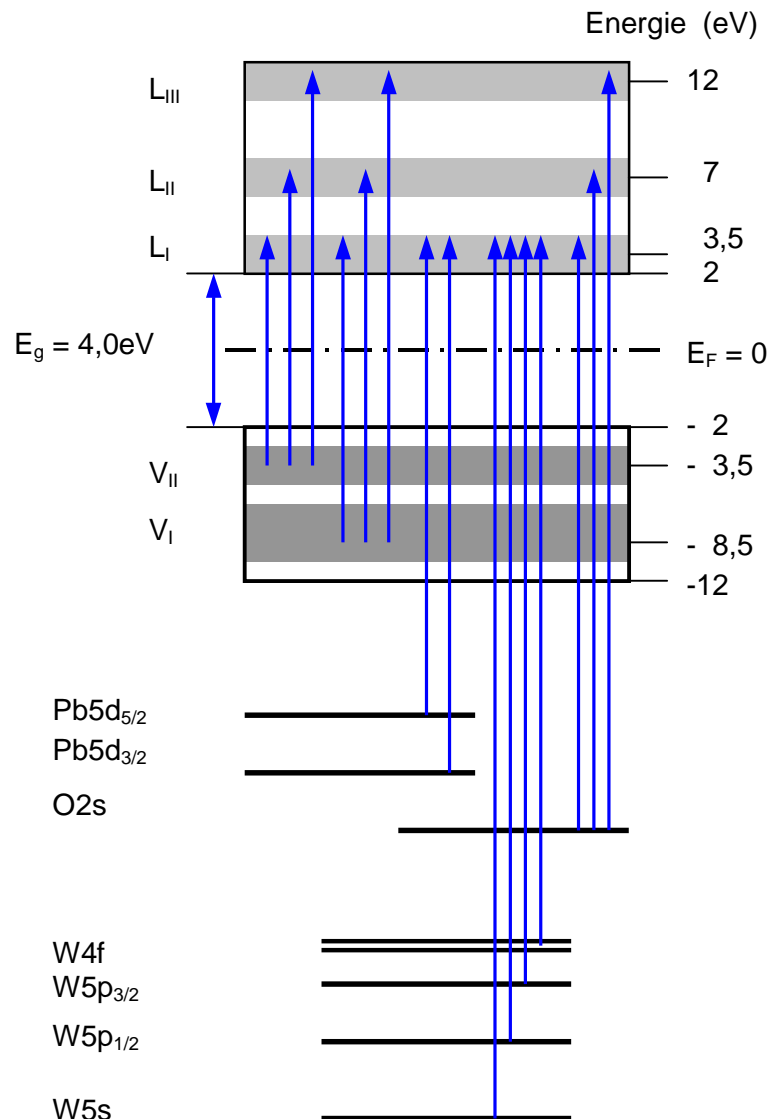


Ausgehend von den Daten aus XPS-Messungen und diesen Leitungsbandzuständen wird das Energieniveau-Schema für  $\text{PbWO}_4$  (Bild 4.25) erstellt. Die Signale aus der EELS-Messung (Bild 4.3c) sind in der Tabelle 4.14 zusammengestellt und werden dort Bandübergängen und Anregungen schwachgebundener Rumpfniveaus zugeordnet. Sie sind ebenfalls im Schema dargestellt.

Ein Problem trat bei der Zuordnung der  $\text{Pb}5d$ -Übergänge (Bild 4.3c) auf. Das Signal ( $c_1$ ) kann mit einer Verlustenergie von  $21,0\text{eV}$  nicht der Anregung des  $\text{Pb}5d_{3/2}$ -Niveaus entstammen, da dies mit XPS bei einer Bindungsenergie von  $20,0\text{eV}^*$  gemessen wird. Um das Fermi-niveau zu erreichen sind also mindestens  $22,0\text{eV}$  nötig.

Daher muß das  $\text{Pb}5d_{5/2}$ -Niveau mit  $17,8\text{eV}^*$  hier der Ausgangszustand sein. Demzufolge tritt am Maximum der  $N(E)$ -Meßkurve ( $c_2$ ) der Übergang vom  $\text{Pb}5d_{3/2}$ -Niveau auf.

*Bild 4.25:*  
Energieniveau-Schema  
von  $\text{PbWO}_4$  aus  
EELS-Messungen  
inclusiv Übergängen



Bei einem Signal mit ca.  $19,0\text{eV}$  muß es sich dementsprechend um einen Bandübergang aus dem unteren Valenzband in das obere Leitungsband handeln ( $V_I \rightarrow L_{III}$ ).

Die Anregungen des  $\text{O}2s$ -Niveaus (b) treten am verbreiterten Maximum und der abfallenden Flanke eines asymmetrisch verzerrten Signals ab ca.  $25\text{eV}$  auf.

\* bezogen auf die obere Valenzbandkante VBM

### 4.6.2 Kalziumwolframat, $\text{CaWO}_4$

Kalziumwolframat findet in der modernen medizinischen Diagnostik Anwendung als Röntgen-Speicherleuchtstoff in Bildplatten. Es handelt sich dabei um ein bildgebendes Verfahren, bei dem die Information durch einen Laserscanner unter Photoemission einer für den Dotierstoff charakteristischen Wellenlänge ausgelesen wird.

Während der EELS-Messungen war ein prächtiges Farbenspiel an den Wolframaten zu beobachten. Dadurch wurde zumindest die Fokussierung der Elektronenkanone erleichtert. Der  $\text{CaWO}_4$ -Kristall emittierte blaues Licht an der Stelle, wo der Elektronenstrahl auftraf.  $\text{PbWO}_4$  leuchtete grün. Bereits die farbliche Verschiebung dieser Fluoreszenz deutet an, daß die Bandabstände bei  $\text{CaWO}_4$  größer als bei  $\text{PbWO}_4$  sind.

Durch EELS (Bild 4.26) kann diese mit  $E_g = 4,4\text{eV}$  für  $\text{CaWO}_4$  bestimmt werden. Auch das erste Maximum ( $a_2$ ) der EELS-Meßkurve ist bei  $\text{CaWO}_4$  um  $0,5\text{eV}$  zu einer höheren Energie gegenüber dem Signal bei  $\text{PbWO}_4$  verschoben.

Der gravierendste Unterschied tritt jedoch durch ein Signal bei ca.  $35\text{eV}$  (d) auf, das als Anregung des  $\text{Ca}3\text{p}$ -Niveaus in das obere Leitungsband identifiziert wird (Tabelle 4.15). Dieser Bandbereich wird aus den unbesetzten  $\text{Ca}3\text{d}$ -Orbitalen (Bild 4.27) gebildet.

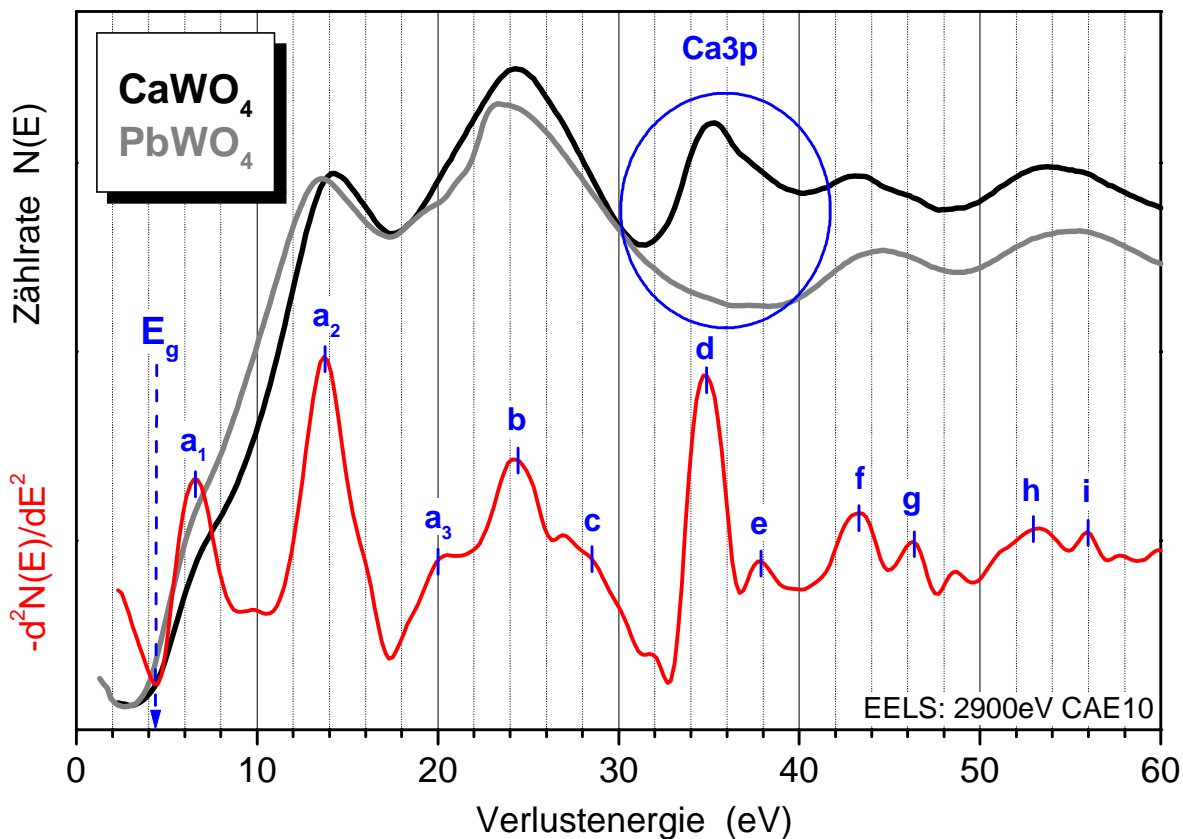


Bild 4.26: EELS-Messungen an  $\text{CaWO}_4$  (schwarz) und  $\text{PbWO}_4$  (grau)

Die Intensität dieser Anregung verdeutlicht, daß ca. 10eV oberhalb des Fermi-niveaus hohe Zustandsdichten im Leitungsband vorliegen. In Bandberechnungen von  $\text{CaWO}_4$  [Hol] wird dies ebenfalls festgestellt. Holzwarth et al. siedeln das  $\text{Ca}3d$ -Niveau ca. 3eV bis 4eV oberhalb der unteren Leitungsbandkante (LBm) an. Aus den EELS-Messergebnissen (Tabelle 4.13) wird hingegen deutlich, daß diese Zustände deutlich höher (ca. 7eV bis 8eV oberhalb LBm) liegen müssen.

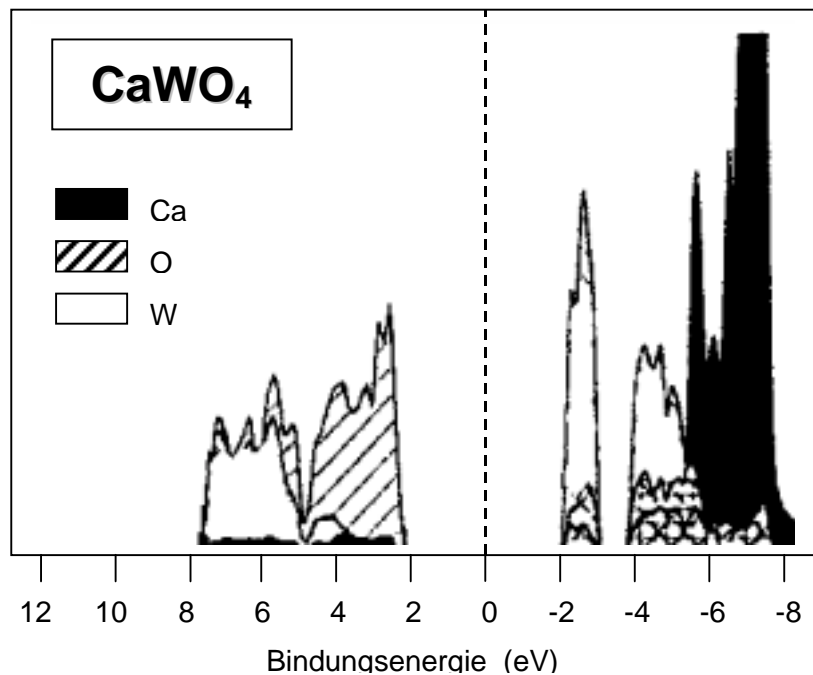


Bild 4.27: Partielle Zustandsdichten in  $\text{CaWO}_4$  [Hol]

Das Energieniveau-Schema (Bild 4.28) kann auf je zwei ausgeprägte Zonen im Valenz- und Leitungsband reduziert werden. Dadurch läßt sich die geringere Anzahl ausgeprägter Bandübergänge ( $a_1$ - $a_3$ ) erklären. Auch die Anregungen der atomaren Rumpfniveaus fügen sich problemlos in dieses Bild ein.

Tabelle 4.15:  
EELS-Signale an  
 $\text{CaWO}_4$  mit Zuordnung  
der Übergänge  
( $E_0 = 2900\text{eV}$ )

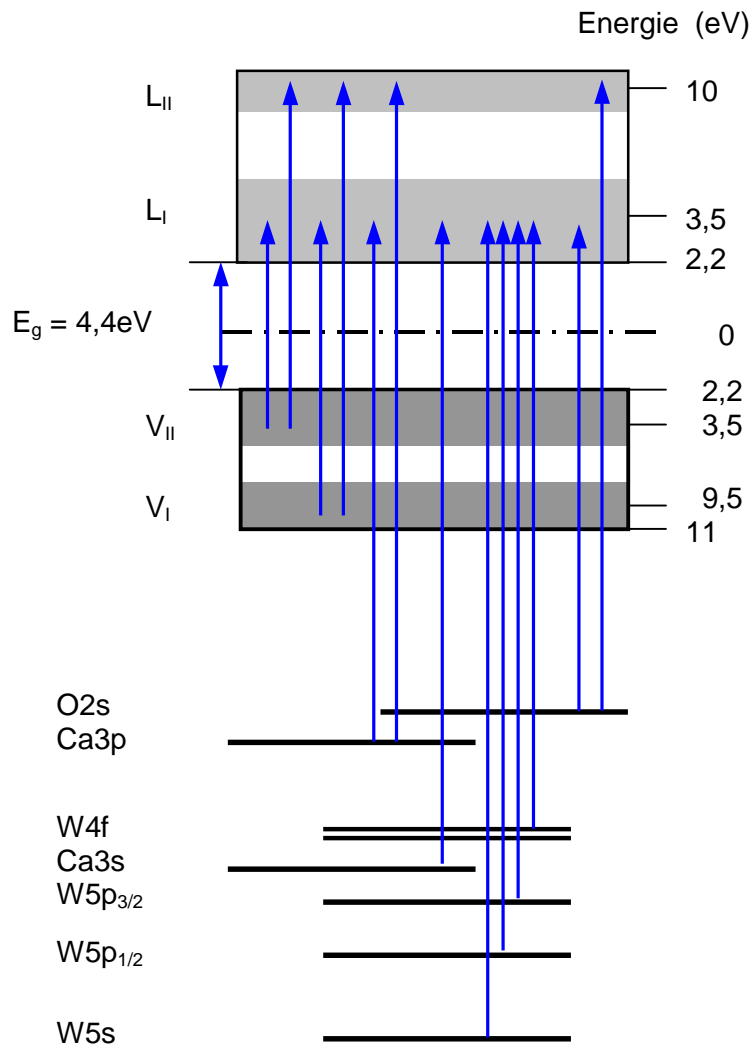
Signal (eV)	$N(E)$	$-d^2N(E)/dE^2$	Übergang
$E_g$		4,4	VBM $\rightarrow$ LBm
$a_1$		6,5	$V_{II} \rightarrow L_I$
$a_2$	14	13,7	$V_I \rightarrow L_I$ $V_{II} \rightarrow L_{II}$
$a_3$		20	$V_I \rightarrow L_{II}$
$b$	24	24,1	$O2s \rightarrow L_I$
$c$		28,5	$Ca3p \rightarrow L_I$ $O2s \rightarrow L_{II}$
$d$	35	34,7	$Ca3p \rightarrow L_{II}$
$e$		37,8	$W4f_{7/2} \rightarrow L_I$
$f$	43	43	$Ca3s \rightarrow L_I$
$g$		46,3	$W5p_{3/2} \rightarrow L_I$
$h$	53,5	53	$W5p_{3/2} \rightarrow L_{II}$
$i$		56	$W5p_{1/2} \rightarrow L_I$
	80		$W5s \rightarrow L_I$

Durch die hohen Zustandsdichten im unbesetzten Ca3d-Band, erscheint die Struktur des Leitungsbandes von CaWO<sub>4</sub> zweigeteilt. Die Beiträge von Wolfram- und Sauerstoff-Zuständen sind im Vergleich zu PbWO<sub>4</sub> kaum verändert. Während die Pb<sup>2+</sup>-Ionen durch den Pb6s-Zustand zum Valenzband und den Pb6p-Zustand zum Leitungsband von PbWO<sub>4</sub> beitragen [Hol], sind in der Bandstruktur von CaWO<sub>4</sub> (Bild 4.27) außer dem Ca3d-Band kaum Beiträge der Ca<sup>2+</sup>-Ionen auszumachen.

Der untere Leitungsbandbereich L<sub>I</sub> wird wie bei PbWO<sub>4</sub> durch antibindende O2p-W5d-Orbitale gebildet und hat W5d-artigen Charakter. Den oberen Bandbereich (L<sub>II</sub>) bilden die unbesetzten Ca3d-Orbitale. Ein mittlerer Bandbereich tritt in diesem Modell nicht auf, da hier die Pb6p-Orbitale fehlen.

Die oberen π-artigen Valenzbänder (V<sub>II</sub>) von CaWO<sub>4</sub> und PbWO<sub>4</sub> (Bild 4.22) unterscheiden sich kaum voneinander. Die XPS-Messungen zeigen jedoch, daß das untere σ-Band von CaWO<sub>4</sub> um 0,5eV schmaler ist als das von PbWO<sub>4</sub>. Dies ist auf Valenzelektronen der Pb<sup>2+</sup>-Ionen zurückzuführen, die bei den Ca<sup>2+</sup>-Ionen fehlen. In PbWO<sub>4</sub> bilden diese ein Pb6s-Band, das geringfügig mit dem O2p-Band hybridisiert und zusätzliche Zustände im unteren Valenzbandbereich (V<sub>I</sub>) liefert.

Bild 4.28:  
Energieniveau-Schema von CaWO<sub>4</sub> aus EELS-Messungen mit Übergängen



## 5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Gruppe-III-Nitride und Übergangsmetall-Oxide mit der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie untersucht. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der anregenden Primärelektronen handelt es sich dabei um eine äußerst oberflächensensitive Untersuchungs-Methode. Durch eine Fokussierung des Elektronenstrahls können, im Gegensatz zur häufig angewandten Photoelektronen-Spektroskopie, Messungen mit einer hohen Ortsauflösung durchgeführt werden. Aufladungseffekte, die besonders bei elektrisch halbleitenden und isolierenden Materialien die Messungen erschweren, stellen bei der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie kein Problem dar, weil die Energiebilanz der Primärelektronen nicht durch das elektrostatische Feld der Probenaufladung beeinflusst wird.

Mit den Gruppe-III-Nitriden wurden moderne Halbleiter-Materialien untersucht, die eine große Bandlücke besitzen. Da deren ternäre Mischphasen eine große Variation der Bandlücken-Energie von 1,9eV (InN) bis 6,1eV (AlN) aufweisen, stellen sie ein interessantes Untersuchungsobjekt für die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie dar.

Die Photoelektronen-Spektren von Aluminiumnitrid zeigen eine Zweiteilung des Valenzbandes, die auf Al3p-N2p- und Al3s-N2p-Bindungen zurückgeführt wird. In den entsprechenden Spektren von Galliumnitrid beobachtet man hingegen eine Dreifach-Struktur. Einer Ga4s-N2p-Bindung im unteren Valenzband-Bereich wird ein Doppelsignal zugeordnet.

In den  $N_{KVV}$ -Augerelektronen-Spektren spiegelt sich in der Energiebilanz die Bandlücken-Differenz zwischen AlN und GaN wieder. Der Intensitätsverlauf eines zweigeteilten  $KL_{23}L_{23}$ -Augersignals zeigt, daß im oberen Valenzband-Bereich bei GaN eine höhere Elektronendichte vorliegt als bei AlN.

Anhand der Bandberechnungen für AlN [JL] und GaN [Blo] werden die Interband-Übergänge bestimmt, die in den EELS-Spektren von AlN und GaN auftreten. Die direkte Bandlücke der Nitride tritt als Nahkante in der  $N(E)$ -Meßkurve auf. In AlN wird ein Zustand in der Nähe des Fermi-niveaus strukturellen Defekten zugeordnet, die in polykristallinen Schichten auftreten.

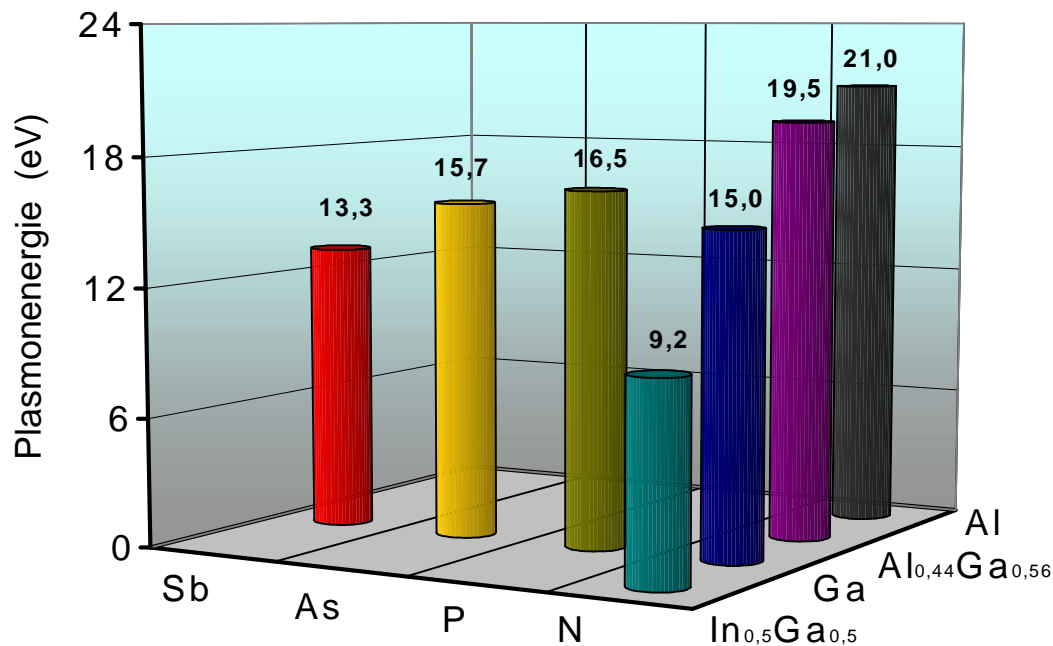
Die Ausgangsmetalle Aluminium, Gallium und Indium gelten als typische Freies-Elektronengas-Metalle und zeigen eine ausgeprägte Plasmaresonanz des Elektronengases. Es verwundert ein wenig, daß ähnliche Resonanzen, wenn auch stark gedämpft, ebenfalls bei den Nitrid-Verbindungen dieser Metalle beobachtet werden.

Bei Anregungsenergien über 1keV sind die EELS-Spektren der Gruppe-III-Nitride von kollektiven Anregungen der Valenzelektronen geprägt. In Aluminiumnitrid tritt diese mit 21,0eV auf. Bei Galliumnitrid mit 15,0eV bzw. mit 14,5eV im 2-fach differenzierten Spektrum.

In EELS-Messungen an einer  $Al_xGa_{1-x}N$ -Probenreihe wird zwischen  $x = 0,2$  und  $x = 0,44$  ein Übergang von einer GaN-ähnlichen zu einer AlN-ähnlichen Resonanz bei 19,5eV beobachtet.

Eine ausgeprägte kollektive Anregung tritt auch in  $In_{0,5}Ga_{0,5}N$  bei 9,2eV auf. Durch ein besseres Verständnis dieses Signals und seiner Abhängigkeit von der In/Ga-Stöchiometrie wird eine empfindliche Charakterisierung des GaN-InN-Systems durch die Messung inelastisch gestreuter Elektronen möglich.

Die Energien der kollektiven Anregungen, die in den eigenen EELS-Messungen an den Gruppe-III-Nitriden ermittelt wurden, sind gemeinsam mit Daten von weiteren III-V-Halbleitern [Fes] in einem Balkendiagramm dargestellt. Die größte Änderung der Plasmonenergie von 21,0eV bei Aluminiumnitrid zu 9,2eV bei  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$  tritt bezüglich der metallischen Bindungspartner (Al, Ga, In) auf. Diese Variationsbreite wird qualitativ gut über die Dichte der Valenzelektronen im Kristallgitter (Wurtzit) dieser Nitride beschrieben.



*Kollektive Anregungen von Valenzelektronen in III-V-Halbleitern*

Die EELS-Messungen an AlN und GaN erweisen sich auch als sensitiv gegenüber chemischen Verunreinigungen. Eine qualitative Charakterisierung von Dünnschichten wird an AlN- und GaN-Proben demonstriert, die nach unterschiedlichen Herstellungsverfahren abgeschieden wurden.

In den EELS-Messungen an Übergangsmetall-Oxiden, zu denen auch die ternären Oxide der Wolframate zählen, treten intensive Interband-Übergänge aus dem O2p-Band in antibindende d-artige Bänder im Leitungsband auf. Im Fall von Titandioxid wird an den O1s- und Ti2p-Absorptionskanten die Aufspaltung des unteren Leitungsbandes in ein  $\text{pd}_\pi^*$ - und ein  $\text{pd}_\sigma^*$ -Band nachgewiesen. Erst höhere Bereiche des Leitungsbandes werden durch s- und p-artige Zustände gebildet. Besonders intensiv setzen bei der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie die Übergänge aus dem  $\text{O}2\text{p}_\pi$ - ins  $\text{pd}_\pi^*$ -Band und dem  $\text{O}2\text{p}_\sigma$ - ins  $\text{pd}_\sigma^*$ -Band ein.

Im Fall von  $\text{VO}_2$  ( $E_g = 0,65\text{eV}$ ) tritt ein zusätzliches Signal bei  $1,2\text{eV}$  auf, das als Übergang aus dem schwachgebundenen 3d-Band in das untere Leitungsband ( $\text{pd}_\pi^*$ ) interpretiert wird. Nach einem Halbleiter-Metall-Übergang tritt dieses Signal in der metallische Phase ( $T > 341\text{K}$ ) mit einer deutlich höheren Intensität und zu  $1,0\text{eV}$  hin verschoben auf. Die Intensität dieses Signals korreliert mit der Zustandsdichte am Fermi-niveau, die aus UPS-Messungen ermittelt wird.

Diese Signalverschiebung zu einer niedrigeren Energie („Rotverschiebung“) widerspricht dem Drude-Modell, wonach die Energie einer Plasmaresonanz mit der Anzahl der Ladungsträger ansteigt. Diese Diskrepanz wird auch bei der Dotierung von Vanadiumdioxid beobachtet.

Dabei ist gesondert zu erwähnen, daß an dotierten Vanadiumdioxid erstmals mit der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie der Einfluß der Dotanten auf die Bandstruktur untersucht wurde. Die Ergebnisse erklären die Beobachtungen aus optischen Messungen.

Durch Dotierung von  $\text{VO}_2$  mit Fluor und Wolfram wird eine konzentrationsabhängige Zunahme der Ladungsträger beobachtet, die ähnlich wie beim Phasenübergang mit einer Verschiebung des V3d-Bandübergangs von  $1,2\text{eV}$  zu niedrigeren Energien hin verknüpft ist.

Bei Fluor- und Titan-Dotierung von Vanadiumdioxid läßt sich mit EELS eine Bandverschiebung des O2p-Bandes zu höheren Bindungsenergien nachweisen. Dadurch verfügt Fluor als einziger bislang bekannter Dotierstoff über eine erwünschte Bifunktionalität:

Ladungsträger zu generieren ( $\rightarrow$  Absenkung der Phasenübergangs-Temperatur) und gleichzeitig die obere O2p-Bandkante zu verschieben ( $\rightarrow$  Absenkung der optischen Grenzwellenlänge, Farbneutralität).

Des Weiteren werden in der vorliegenden Arbeit die ersten EELS-Studien an den Wolframaten  $\text{PbWO}_4$  und  $\text{CaWO}_4$  präsentiert. Anhand der Nahkantenstruktur in den EELS-Spektren wurden deren Bandlücken-Energien zu  $4,0\text{eV}$  ( $\text{PbWO}_4$ ) und  $4,4\text{eV}$  ( $\text{CaWO}_4$ ) bestimmt.

Während in den XPS-Messungen nur geringfügige Abweichungen zwischen den O2p-Valenzbändern von Blei- und Kalziumwolframat auftreten, werden in der Leitungsband-Struktur deutliche Unterschiede aufgezeigt.

Der Bandverlauf des mittleren und oberen Leitungsbandes ist von Pb6p-, bzw. Ca3d-Zustände geprägt, wobei das Ca3d-Band mit ca.  $7\text{eV}$  bis  $8\text{eV}$  oberhalb LBM bei einer höheren Energie auftritt, als von Holzwarth et al. mit ca.  $3\text{eV}$  bis  $4\text{eV}$  [Hol] prognostiziert wurde. Die Elektronenzustände im unteren Leitungsband-Bereich ( $< 2\text{eV}$ ) werden in beiden Wolframaten durch die W5d-Zustände gebildet.

Die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie erweist sich in diesen Stoffklassen als eine hervorragende Methode zur Bestimmung komplexer Bandstrukturen von Festkörpern. Die Ergebnisse ergänzen und bestätigen die Resultate anderer Arbeitsgruppen und tragen so zur Komplettierung des Materialverständnisses bei.

Für die Oberflächen-Analytik steht mit der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie eine Untersuchungsmethode zur Verfügung, die durch die Anregung mit Elektronen Vorteile gegenüber vergleichbaren Methoden besitzt oder diese ergänzt.

## A.1 Aluminium

Aluminium ist mit 8% das am häufigsten in der Erdkruste vorkommende Metall. Es ist ein unedles Metall und liegt in der Natur nur oxidiert vor. Als Werkstoff ist das Leichtmetall ( $\rho = 2,702\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) mit guten metallischen Eigenschaften heute nicht mehr wegzudenken. Mit einem hohen Energieaufwand wird es industriell durch Schmelzelektrolyse aus Bauxit gewonnen. Die Weltjahresproduktion liegt bei ca.  $2\cdot 10^{10}\text{kg}$ .

### A.1.1 Gitterstruktur

Aluminium besitzt eine kubisch flächen-zentrierte Einheitszelle mit einer Gitterkonstante von  $a = 4,05\text{\AA}$  und ist ein weiches Metall. Die Zelle (Bild A.1) setzt sich aus 4 Gitteratomen zusammen. Zu den benachbarten Atomen ergibt sich dabei ein Abstand von  $a/2^{1/2} = 2,86\text{\AA}$ .

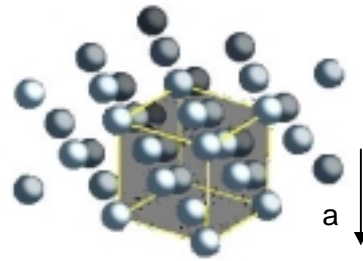


Bild A.1: fcc-Gitter von Al

Aluminium ist sehr reaktionsfreudig. Es verdankt seine Korrosionsbeständigkeit und den silbrigen Glanz der Tatsache, daß eine dünne Oxidschicht die Oberfläche versiegelt und vor einer weiteren Oxidation schützt.

### A.1.2 Bandstruktur

Die Bandstruktur von Aluminium ist ein lehrbuchhaftes Beispiel für ein „Freies-Elektronengas-Metall“. Das Valenzband wird durch drei Valenzelektronen gebildet, die im freien Atom in der Konfiguration  $3s^23p^1$  vorliegen. Im E-k-Diagramm des Festkörpers (Bild A.2) ist ein Verlauf der Elektronenzustände eingezeichnet, der kaum von dem freier Elektronen (gestrichelt) abweicht [Har]. Ein Bezug zu den Termen eines freien Atoms ist hier nicht mehr zu erkennen. Die Fermi-Oberfläche von Aluminium gestaltet sich dennoch relativ kompliziert, da der Fermi-Wellenvektor mit  $k_F = 1,75\text{\AA}^{-1}$  [Kit] noch die 4. Brioullinzone schneidet. Die Fermi-Energie wird mit 11,6eV bezogen auf das Valenzband-Minimum am  $\Gamma$ -Punkt angegeben [Mor]. An den Zonengrenzen treten Bragg-Reflexionen auf. Dadurch wird am Punkt X (1,0,0) eine Aufspaltung verursacht. Der untere Elektronenzustand stellt sich bei 2,3eV ein.

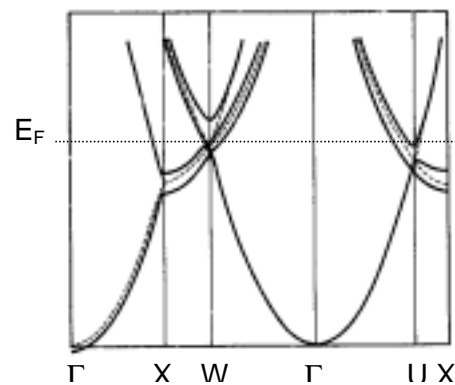


Bild A.2: E-k-Diagramm von Aluminium [Har]

### A.1.3 Probenmaterial

Als Ausgangsmaterial wurde eine metallisch bedampfte Kunststoff-Folie eines Kondensator-Herstellers verwendet. Die Schichtdicken der Metallfilme variiert dabei je nach Anwendung zwischen 30nm und 300nm. Mit eigenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß bei einer geringeren Schichtdicke beim Aufdampfverfahren keine metallischen Schichten mehr wachsen können. Gegen eine größere Schichtdicke sprechen wirtschaftliche Gründe.



Ein apparatives Problem stellte in mehrfacher Hinsicht das Foliensubstrat dar. Befürchtungen, daß der Rezipient durch organisches Material kontaminiert wird und der Vakuumdruck zusammenbricht, waren aber unbegründet.

Allerdings mußte darauf geachtet werden, daß der Metallfilm geerdet war, da sonst statische Aufladungen des Foliensubstrats von bis zu 10V auftraten. Die Präparation der Oberfläche mußte durch Argon-Sputtern erfolgen, da Tempern nicht möglich war.

### A.1.4 Atomare Rumpfniveaus

Aluminium besitzt ein relativ einfaches XPS-Spektrum (Bild A.3), das im wesentlichen nur die Signale der 2s- und 2p-Rumpfniveaus aufweist. Der 1s-Zustand ist mit 1559eV [BB] zu stark gebunden, um spektroskopiert zu werden. Die Zustände der M-Schale bilden das Valenzband. Vor

der Präparation wird gewöhnlich eine XPS-Messung an der unbehandelten Probe durchgeführt. In diesem Spektrum (Bild A.3 oben) treten deutlich die 1s-, 2s- und 2p-Signale von Sauerstoff auf.

Die Anlagerung von Sauerstoff im Spektrum von Aluminium verursacht eine chemische Bindungsverschiebung der Rumpfniveaus zu höheren Bindungsenergien hin. Die 2s- und 2p-

Signale des Aluminiums, treten dadurch im XPS-Spektrum (Bild A.3 oben) mit einer Doppelstruktur auf. Die Signale können jeweils metallischen, bzw. oxidierten Aluminium-Domänen zugeordnet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Informationstiefe der emittierten Elektronen ca. 50Å beträgt und der tatsächliche Oxidanteil an der Oberfläche somit größer sein kann, als er durch die Messung ermittelt wird. Nach dem Argon-Sputtern ist der oxidische Anteil geringer und die Oberfläche wird metallischer.

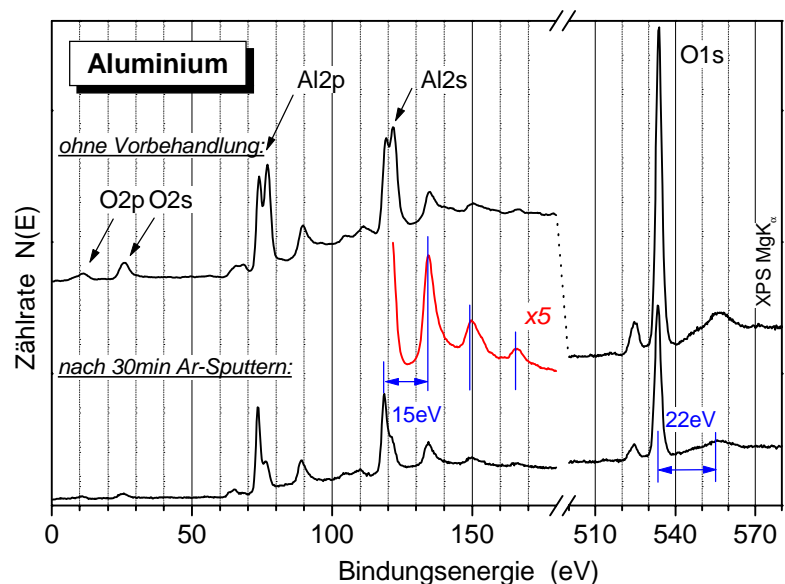


Bild A.3: XPS-Übersichtsspektren an Aluminium

#### Signal-Verschiebung:

Al2p:  $\Delta E = +3,0\text{eV}$

Al2s:  $\Delta E = +2,4\text{eV}$

### A.1.5 Fermikante

Um ein geeignetes Spektrum des intensitätsschwachen Valenzbandes von Aluminium zu erhalten, waren lange Meßzeiten von bis zu 100 Meßzyklen erforderlich. Im Übersichts-Spektrum (Bild A.3 links unten) ist der Bandverlauf noch nicht zu erkennen. Im Bild A.4 zeichnet sich hingegen deutlich ein parabolischer Bandverlauf ab, der durch eine gestrichelte Kurve angedeutet wird. Diese Darstellung ist direkt mit dem modellhaften Bandverlauf für ein freies Elektronengas vergleichbar.

Die ausgeprägte Fermikante läßt eine gute Kalibrierung der Spektren zu. Der Wendepunkt wird dabei als Nullpunkt für die Bindungsenergie festgelegt. Die beobachtete Breite der Fermikante von ca. 1eV läßt sich nicht durch die Wärmebewegung der Elektronen ( $k_B T = 0,025\text{eV}$  bei 300K) erklären. Zur Signal-Verbreiterung tragen hier im wesentlichen die natürliche Breite der anregenden  $\text{MgK}\alpha$ -Linie von 0,7eV, sowie die energetische Halbwertsbreite des Analysators (0,4eV bei CAE 20) bei.

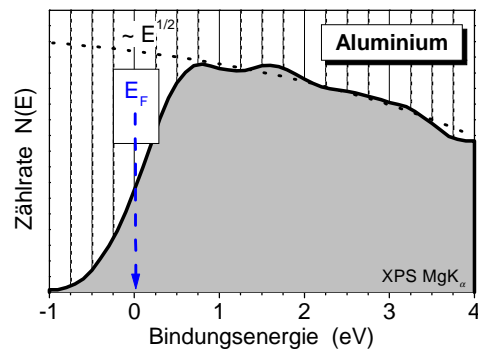


Bild A.4: Valenzband von Aluminium

### A.1.6 Tiefenprofil

Ein gravierendes Problem bei der Herstellung und Charakterisierung von Aluminium-Dünnschichten stellt seine Reaktivität mit dem Sauerstoff dar. Einerseits konkurriert bereits beim Aufdampfen das metallische Schichtwachstum mit der Oxidation durch das Restgas. Andererseits erfolgt eine zusätzliche Korrosion der Oberfläche und an Korngrenzen durch den Sauerstoff in der Atmosphäre.

Mit einer quantitative Auswertung der  $\text{Al}2\text{p}$ -Doppelsignale (Bild A.5a) kann der Grad der Oberflächen-Oxidation bestimmt werden. Trägt man die Signalhöhen gegenüber der Schichttiefe auf, die sich aus der Sputterzeit ergibt, so erhält man ein Tiefenprofil (Bild A.5b) der Aluminium-Dünnschicht. Dabei wurde eine Sputterrate von 30nm/h ermittelt.

Bemerkenswert ist dabei auch die Signalverschiebung der  $\text{Al}2\text{p}$ -Signale mit der Schichttiefe. Das metallische Signal unterliegt einer kontinuierlichen Verschiebung von 73,0eV an der Oberfläche zu 72,6eV in einer Schichttiefe von 200nm. Das  $\text{Al}2\text{p}$ -Signal des oxidierten Aluminiums verschiebt sich nach der ersten Schichtabtragung von 75,4eV auf 75,9eV und tritt mit abnehmender Intensität bei 75,6eV auf. Literaturwerte sind für Aluminium mit 72,65eV und für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 74,0eV bis 75,2eV [Wag] bekannt.

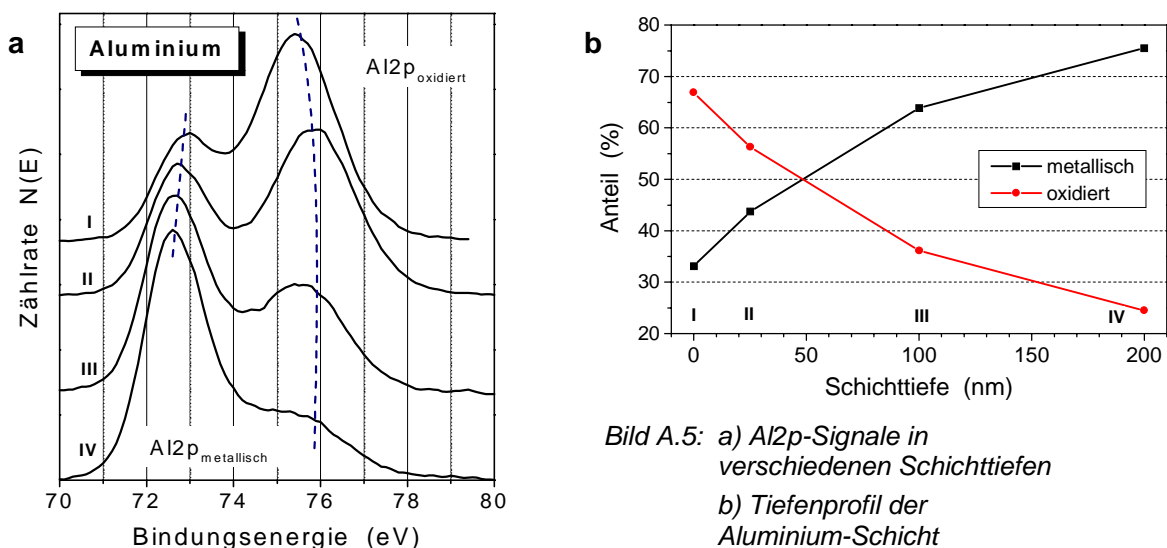


Bild A.5: a)  $\text{Al}2\text{p}$ -Signale in verschiedenen Schichttiefen  
 b) Tiefenprofil der Aluminium-Schicht

Ein Grund für die Abweichung von den Literaturwerten für oxidiertes Aluminium kann in der Kalibrierung der Spektren liegen. Bei Isolatoren ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tritt nämlich keine Fermikante auf, die den Nullpunkt der Bindungsenergie eindeutig festlegt. Positive Proben-Aufladungen, die aufgrund der Emission von Photoelektronen entstehen und die Auswertung der Spektren erschweren, werden durch eine Fixierung der Energieskala an charakteristische Signalen, z.B. O1s, C1s oder der oberen Bandkante VBM, ermittelt. Diese Kalibrierung hat eine größere Meßgenauigkeit als bei der Bestimmung einer Fermikante (Bild A.4) zur Folge.

Die Abweichung an der Oberfläche (Messung I) kann auf chemisorbierte Adsorbate ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) zurückgeführt werden. Beim weiteren Verlauf ist zu berücksichtigen, daß sich beim Zerstäuben gewöhnlich auch eine sogenannte „Sauerstoff-Front“ in die Schichttiefe ausbreitet.

Auch der Sauerstoff-Anteil des Restgases, das aus  $\mu$ -Lecks in Durchführungen und Flanschen in den Rezipienten eindringt, kann sich bei längeren Intervallen zwischen den Messungen bemerkbar machen. Dieser Aspekt ist dann von Bedeutung, wenn in Tiefenprofilen der Sauerstoff-Anteil asymptotisch einen konstanten Wert annimmt oder zwischen den Messungen schwankt. In der Meßreihe in Bild A.5 ist dies allerdings nicht zu erkennen. Es tritt ein monotoner Abfall der oxidischen Phase auf.

Hier ist eine Kombination von Oberflächen-Oxidation und partieller Oxidation beim Aufdampfprozeß die Ursache für die Oxid-Bildung.

### A.1.7 Plasmonen durch Röntgen-Photoelektronenemission

Auch durch die Emission von Photoelektronen können Plasmonen im Festkörper angeregt werden. In den XPS-Spektren von Metallen kann dies besonders gut beobachtet werden. Die Plasmon-Anregung tritt dort als Sekundärsignal mit einer höheren Bindungsenergie in der Nähe eines Rumpfniveau-Signals auf. Den emittierten Photoelektronen wurde bei der Emission zusätzlich die Energie eines Plasmaquants entzogen.

Ein gutes Beispiel dafür stellt die XPS-Messung (Bild A.3) an Aluminium dar, wo dem Al2s-Signals sogar drei Plasmon-Anregungen (rot) folgen. Mit der Energie des Al-Plasmons von 15eV wird somit das Al2s-Niveau repliziert.

In der Nähe des O1s-Signals beobachtet man jedoch einen Energieverlust von ca. 22eV, der einer Aluminiumoxid-Phase zuzuordnen ist. Bemerkenswert ist, daß in dieser XPS-Messung somit zwei unterschiedliche Plasmonen auftreten. Daraus folgt, daß der Sauerstoff nicht adsorbiert ist, sondern in Oxid-Domänen an der Proben-Oberfläche gebunden ist.

### A.1.8 Plasmonen in EELS-Spektren

Die Elektronenstoß-Anregung ist die näherliegende und in den meisten Lehrbüchern dargestellte Methode zur Anregung von Plasmaschwingungen des freien Elektronengases. Als Beispiel dafür werden in den meisten Lehrbüchern für Festkörperphysik die EELS-Messungen an Aluminium und Magnesium präsentiert [Kit].

Mit der eigenen EELS-Messung (Bild A.6) wird ein Reflexions-Spektrum gezeigt, in der das Aluminium-Plasmon mit  $\hbar \omega = 15,0\text{eV}$  bis zur neunten Vielfach-Anregung (Tabelle A.1) auftritt. Auffällig ist auch die geringe Halbwertsbreite von  $1,8\text{eV}$ . Eine ähnlich Resonanz tritt auch in Aluminiumnitrid (§ 3.2.1) und Aluminiumoxid (nicht abgebildet) auf. Dort allerdings stark verbreitert, was auf eine starke Dämpfung hinweist.

$n = (\hbar \omega)$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Energie (eV)	15,0	30,2	45,5	60,9	76,3	92	108	125	142

Tabelle A.1: Energie der Plasmonen-Anregungen an Aluminium in Bild A.6

Die Plasmaresonanz von Aluminium stimmt gut mit Modell eines Freien Elektronengases überein. Der theoretische Wert von  $15,8\text{eV}$  ist geringfügig höher als die im Experiment ermittelte Plasmonenergie von  $15,0\text{eV} + 0,05\text{eV}$ .

**Resonanzbedingung:**  $\omega = \sqrt{n \cdot e^2 / m_{\text{eff}} \cdot \epsilon_0}$   
 mit  $n = 3e^-$  pro Atom · Dichte / Molmasse =  $1,81 \cdot 10^{29} \text{m}^{-3}$   
 $\Rightarrow \hbar \omega = 2,53 \cdot 10^{-18} \text{J} = 15,8 \text{eV}$

Ein Oberflächen-Plasmon, das bei  $\hbar \omega / \sqrt{2} = 10,6\text{eV}$  erwartet wird, ist aus der Meßkurve in Bild A.6 nicht zweifelsfrei zu ermitteln.

Die Al2p-Absorptionskante bei  $71,8\text{eV}$  trägt im  $N(E)$ -Spektrum zu einer Asymmetrie des 5. Plasmonsignals bei. Im zweifach differenzierten Spektrum tritt die Kantenstruktur deutlicher hervor.

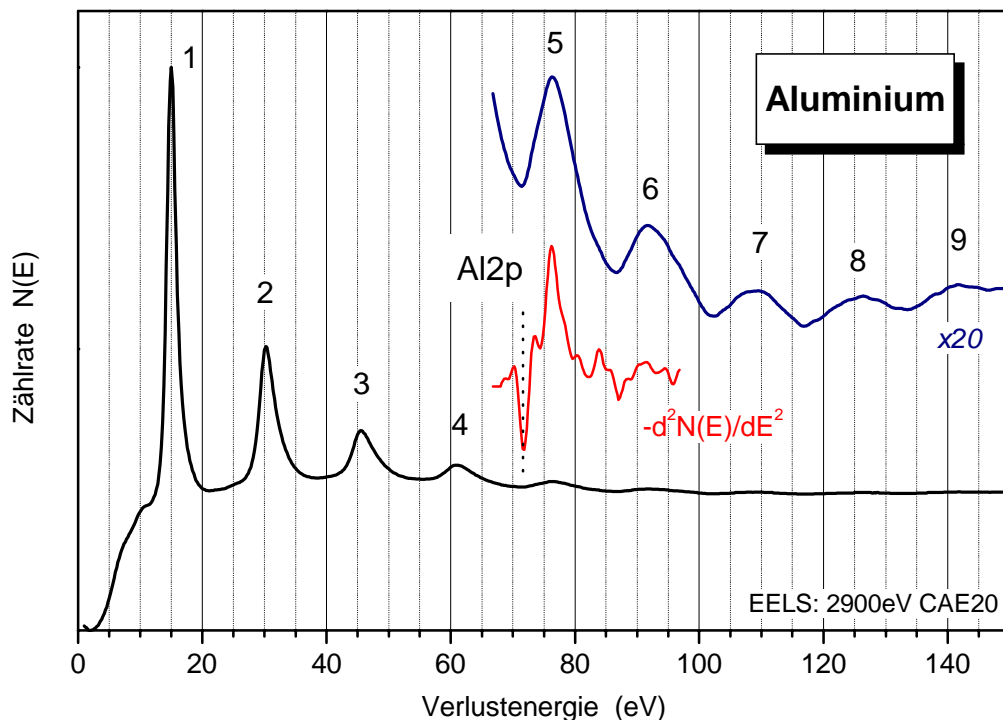


Bild A.6: Plasmonen-Anregung an Aluminium mit EELS (2,9keV)

## A.2 Vanadium

Die Herstellung und Charakterisierung von Vanadiumoxid-Dünnschichten stellt seit 1995 einen Forschungs-Schwerpunkt im I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen dar. Um die elektronische Struktur dieser Metallverbindungen zu verstehen, ist es nicht nur naheliegend, sondern sicher auch sinnvoll, sich ebenfalls mit den Eigenschaften des Ausgangsmetalles zu beschäftigen.

Reines Vanadium ist ein silbrig glänzendes, geschmeidiges Schwermetall mit einem spezifischen Gewicht von  $\rho = 6,09\text{g/cm}^3$ . Das Metall besitzt eine außergewöhnliche Härte von 7,0 auf der Mohs-Skala. Auch die relativ hohe Schmelztemperatur von  $1929^\circ\text{C}$  weist auf eine starke Bindung zwischen den Atomen im Festkörper hin, die mit  $5,13\text{eV}$  pro Atom unter den 3d-Übergangsmetallen am höchsten ist. Die Vanadium-Atome bilden ein kubisch raumzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstante von  $3,03\text{\AA}$ , das eine Raumauffüllung von 68% besitzt. Das reziproke Gitter ist in Bild A.7a abgebildet.

Ähnlich wie bei Aluminium wird die Metall-Oberfläche durch eine dünne Oxidschicht passiviert. Für die eigenen Untersuchungen wurde eine metallische Dünnschicht (ca.  $100\text{nm}$ ) in einer Argon-Atmosphäre auf Silizium-Substraten abgeschieden.

### A.2.1 Bandstruktur von Übergangsmetallen

Da der Verlauf der Zustandsdichten für d-Elektronen wesentlich durch die Gitterstruktur bestimmt wird [Pet], zeigen die Bandberechnungen für drei Übergangsmetalle mit bcc-Gitter (Bild A.7b) einen ähnlichen Verlauf.

Die Lage des Fermi-niveaus  $E_F$  folgt den Besetzungszahlen (V - Cr - Fe : 3 - 4 - 6) des d-Bandes. Dessen typische Bandbreite ist mit  $2\text{eV}$  bis  $4\text{eV}$  deutlich geringer als die des s-Bandes mit  $5\text{eV}$  bis  $10\text{eV}$ . Daraus resultieren hohe elektronische Zustandsdichten am Fermi-niveau. Diese tragen zu einem hohen elektronischen Anteil an der spezifische Wärme (Einheit:  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{T}^{-2}$ ) bei den Übergangsmetallen bei.

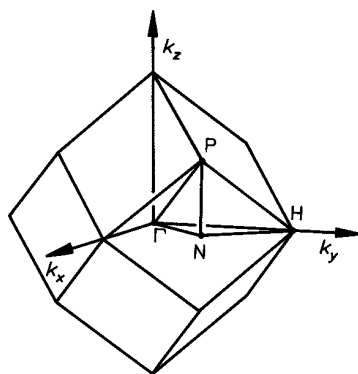
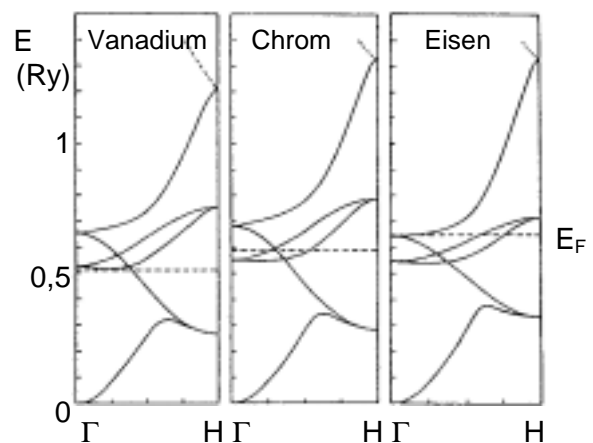


Bild A.7: a) Reziprokes bcc-Gitter

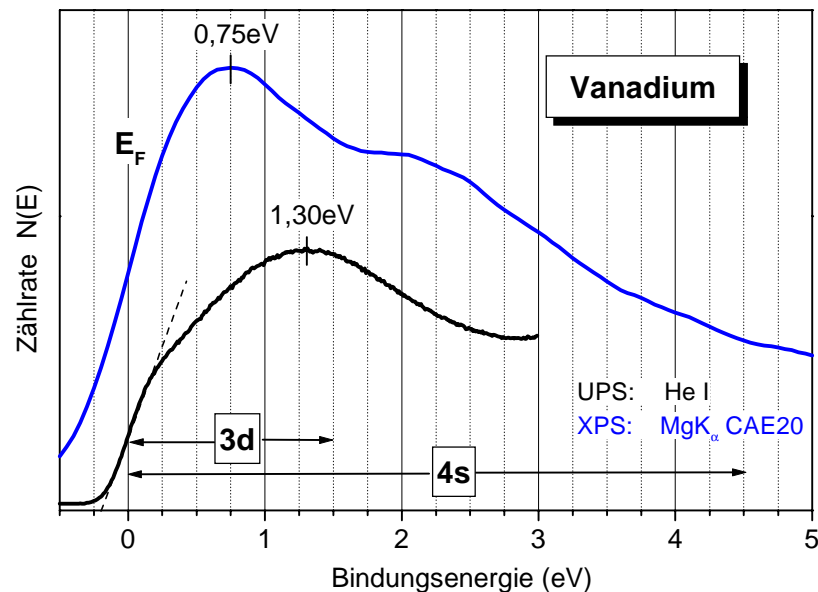


b) E-k-Verläufe aus APW-Bandberechnungen [Lom]

## A.2.2 Valenzband

Die eigenen Messungen in Bild A.8 zeigen sowohl mit UPS, als auch mit XPS eine deutlich ausgeprägte Fermikante. Der unterschiedliche Kurvenverlauf der beiden Spektren hat seine Ursache in verschiedenen Photoionisations-Wahrscheinlichkeiten für s- und d-Elektronen mit UV- oder Röntgenstrahlung (21,2eV bzw. 1253,6eV).

Bild A.8:  
Valenzband-Spektren  
von Vanadium  
mit XPS und UPS



Während bei XPS die d-Zustände gut abgebildet sind, ist UPS vergleichsweise empfindlicher für s- und p-artige Bänder. Aus diesem Grund liegt das Intensitäts-Maximum im Valenzband-Spektrum bei XPS mit 0,75eV näher am Fermi-Niveau als mit 1,3eV im UPS-Spektrum, das durch einen größeren s-artigen Signalanteil geprägt ist.

Eine größere Oberflächen-Empfindlichkeit der UV-Spektroskopie hat zur Folge, daß besonders Valenzband-Spektren von Adsorbat-Signalen überlagert werden. Die UPS-Messung sind nur bis 3eV dargestellt, da der weitere Kurvenverlauf durch O2p-Signale von chemisorbierten Oberflächen-Kontaminationen beeinflusst wird.

## A.2.3 Energieabhängige EELS-Übersichtsspektren

An Vanadium wurden EELS-Messungen mit fünf unterschiedlichen Anregungsenergien zwischen 100eV und 2900eV durchgeführt. Die Spektren (Bild A.9) sind im Verlustenergie-Bereich bis 80eV zusammengestellt.

Die oberflächenempfindliche 100eV-Messung deckt nur ein Intervall von 0eV bis 30eV ab, da materialunspezifische Sekundärprozesse (§ 2.2.3) den weiteren Kurvenverlauf des Verlustspektrums überlagern.

Mit zunehmender Anregungsenergie treten drei Signale deutlich im Spektrum hervor:

- Eine Plasmaresonanz bei ca. 22eV
- Die 3p-Absorptionskante ab ca. 36eV
- Die 3s-Absorptionskante ab ca. 66eV

Die Bindungsenergien der 3s- und 3p-Niveaus werden mit 66,0eV und 37,0eV aus XPS-Messungen (nicht abgebildet) bestimmt. Im EELS-Spektrum beobachtet man genau bei diesen Energien das Einsetzen der Absorptionskanten.

Ein ausgeprägtes Signal bei ca. 50eV wurde lange als ein Interband-Übergang interpretiert [RS]. Plausibler erscheint eine gute Übereinstimmung mit den Anregungen von Einzelatomen vom Typ  $3p^6 3d^n \rightarrow 3p^5 3d^{n+1}$ , die eine japanische Arbeitsgruppe [KYN] als Erklärung anführt. Würde es sich um einen gewöhnlichen Übergang ins Leitungsband handeln, müßte hinter der 3s-Absorptionskante (h) eine ähnliche Struktur vorliegen.

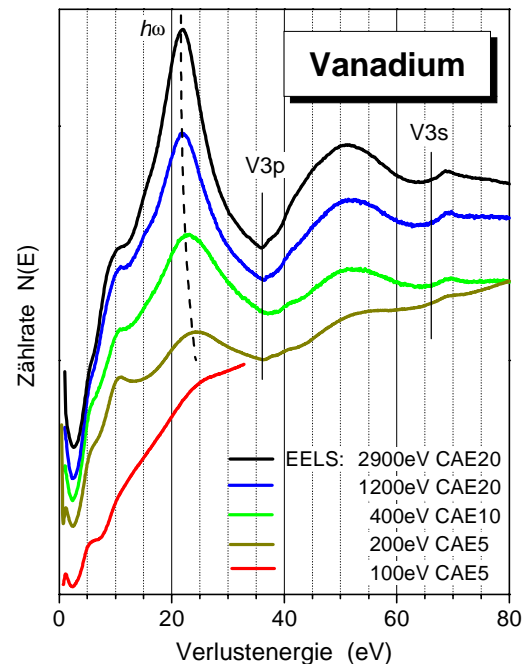


Bild A.9: EELS-Übersichtsspektren

**Resonanzbedingung:**

$$\omega = \sqrt{n \cdot e^2 / m_{\text{eff}} \cdot \epsilon_0}$$

mit  $n = 5e^-$  pro Atom  $\cdot$  Dichte / Molmasse =  $3,60 \cdot 10^{29} \text{m}^{-3}$

$$\Rightarrow \hbar \omega = 3,57 \cdot 10^{-18} \text{J} = 22,3 \text{eV}$$

Ein Plasmasignal bei 21,9eV stimmt erstaunlich gut mit der Annahme überein, daß fünf quasifreie Elektronen ( $3d^3 4s^2$ ) zur Plasmaresonanz beitragen. Auf diese Übereinstimmung bei den ersten Elementen der 3d-Reihe bis zum Chrom wurde bereits frühzeitig [SS, WG] hingewiesen. Im weiteren Verlauf weichen die Resonanzen jedoch deutlich von den theoretischen Werten ab [RS].

In der EELS-Messung mit 200eV (Bild A.10a) sind noch weitere Signale zu erkennen. An der 3p-Kante tritt im Bereich von 36eV bis 44eV eine Doppelstruktur (e,f), die auf die Spin-Bahn-Aufspaltung eines  $3p_{3/2}$ - und  $3p_{1/2}$ -Niveaus zurückgeht. Im XPS-Spektrum verschmieren die 3p-Photoelektronensignale zu einem verbreiterten Signal. Mit EELS kann diese Aufspaltung beobachtet und mit  $\Delta = 2,1 \text{eV}$  im differenzierten Spektrum ermittelt werden.

## A.2.4 EELS-Valenzbandspektrum

Im Bereich bis 13eV tritt im EELS-Spektrum von Vanadium eine ausgeprägte Nahkantenstruktur auf. Das niederenergetischste Signal (a) mit 1,15eV ist einem Übergang schwachgebundener Elektronen in der Nähe des Fermi-niveaus zuzuordnen. Lediglich das V3d-Band weist Anfangs- und Endzustände auf, die einen so deutlich ausgeprägten Übergang zulassen. Demzufolge handelt es sich bei diesem Signal um einen Intraband-Übergang zwischen Elektronenzuständen innerhalb des d-Bandes.





Signal (eV) (Bild A.10)	Übergang	Eigene Messung [RS]		Optische EVF $h\nu$
		$E_0 = 200\text{eV}$	$E_0 = 1,2\text{keV}$	
<b>a</b>	3d $\rightarrow$ 3d	1,15	–	1,1 – 1,9
<b>b</b>	VB $\rightarrow$ LB	5,1	5,4	3,5; 5,5
<b>c</b>	VB $\rightarrow$ LB	10,1	–	
<b>d</b>	$\hbar\omega$	21,9	21,6	
<b>e</b>	3p <sub>3/2</sub> $\rightarrow$ LB	36,6	41,9	
<b>f</b>	3p <sub>1/2</sub> $\rightarrow$ LB	38,7		
<b>g</b>	3p <sup>6</sup> 3d <sup>3</sup> $\rightarrow$ 3p <sup>5</sup> 3d <sup>4</sup>	51,5	51,6	
<b>h</b>	3s $\rightarrow$ LB	67,1	67,4	

Tabelle A.2: Signale aus EELS-Messungen an Vanadium

### A.2.5 Energieverlustfunktion aus optischen Daten

Aus optischen Transmissions-Messungen an dünnen Schichten hatten Johnson und Christy [JC] unter Anwendung der Kramers-Kronig-Relationen den komplexen Brechungsindex einiger Übergangs- und Edelmetalle bestimmt. Einfache Umformungen auf der Grundlage der Dielektrischen Theorie (§ 2.2.1) ermöglichen damit einen direkten Vergleich der optischen Energieverlustfunktion mit dem Spektrum einer EELS-Messung. Auch die Diskussion der gebräuchlicheren Dielektrischen Funktion  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  wird dadurch möglich.

Das EELS-Spektrum einer 100eV-Messung ist in Bild A.11a zusammen mit der optischen Energieverlustfunktion  $\text{Im}(1/\varepsilon)$  von Vanadium dargestellt. Beide Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf mit zwei lokalen Intensitätsmaxima. Ein breites Maximum zwischen 1eV und 2eV, was einem Wellenlängen-Bereich  $\lambda$  von 1200nm bis 600nm entspricht, korreliert mit dem Signal des Intra-bandübergangs (a). Mit EELS tritt dieses Signal trotz einer Anregungsbreite von ca. 400meV deutlicher im Spektrum auf.

Im optischen Fall sind aufgrund der Impulsbilanz nur direkte Übergänge mit gleichem  $k$  möglich. Eine Erklärung für die Abweichung der beiden Kurven könnte darin begründet sein, daß oberhalb der Fermikante eine Bandregion vorliegt, in die nur durch indirekte Übergänge angeregt werden kann. Mit EELS ist eine Anregung in diesem Bandbereich möglich.

Bei optischen Anregungen ( $\Delta k = 0$ ) tritt eine höhere Wechselwirkung im Energiebereich von  $h\nu \approx 2\text{eV}$  auf. Eine weitere, jedoch schwächer ausgeprägte Überhöhung wird noch bei ca. 3eV beobachtet, was einer Wellenlänge von ca. 400nm entspricht.

Das zweite EELS-Signal (b) bei 5,1eV tritt auch in der optischen Energieverlustfunktion auf. Dort allerdings mit ca. 5,5eV. Ein Blick auf die Dielektrische Funktion von Vanadium verdeutlicht eine Dispersion im Bereich von 1eV bis 4eV, die auf die Resonanz von d-Elektronen zurückzuführen ist. Deutlich wird dies, wenn man  $\epsilon_1$  nach dem Drude-Modell heranzieht. Dieses ist an die Plasmaresonanz von Vanadium mit den Werten  $\hbar \omega = 22,5\text{eV}$  und  $\hbar/\tau = 4,5\text{eV}$  angepaßt und beschreibt somit das Verhalten freier Elektronen.

Erst ab 4eV stimmt  $\epsilon_{1,\text{Drude}}$  gut mit  $\epsilon_1$  aus der Messung überein. Für die Energie der Plasmaschwingung  $\hbar \omega$  nimmt  $\epsilon_1$  als Resonanzbedingung den Wert  $\epsilon_1 = 0$  an.

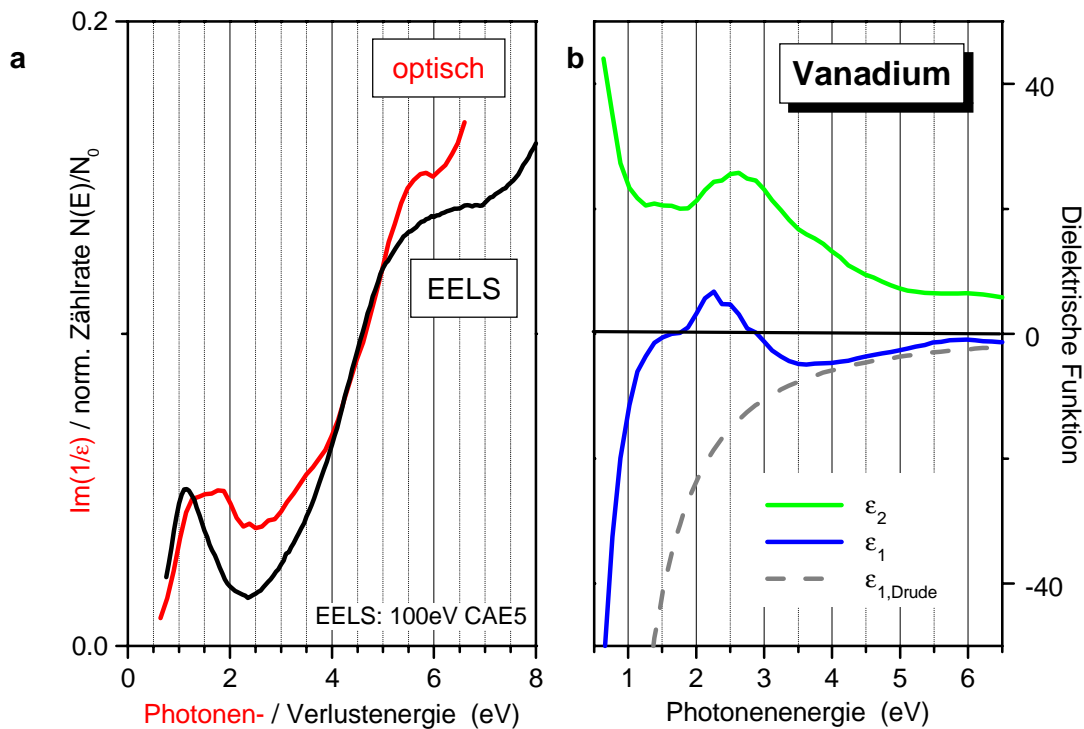


Bild A.11: a) Vergleich von EELS-Messung und Energieverlustfunktion  $\text{Im}(1/\epsilon)$   
b) Dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega)$  im Vergleich zum Drude-Modell

## B. Vanadiumnitrid, VN

Auch den Stickstoffverbindungen von Übergangsmetallen wird aufgrund interessanter chemischer und physikalischer Eigenschaften in den letzten Jahren eine größere Aufmerksamkeit gewidmet. Die Nitridisierung von Oberflächen ist ein industrieller Prozeßschritt, der bei Schneidwerkzeugen eine Steigerung der Standzeiten bewirkt. Durch die Möglichkeit, Nitride als Dünnschichten herzustellen, haben ihre Anwendungen in die verschiedensten Bereiche der Technik Einzug gehalten. Als Beispiele dafür seien korrosionsfeste und dekorative Überzüge, sowie elektrische Kontakte und Diffusionsbarrieren in Mehrschichtsystemen genannt. Auch über eine neue Herstellungs-Methode für Vanadiumnitrid nach dem RTP-Verfahren (Rapid Thermal Processing) wurde berichtet [Kol].

Da die Herstellung und Charakterisierung von  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten ein Forschungs-Schwerpunkt im I. Physikalischen Institut ist und EELS an diesem Material zu einer wichtigen Untersuchungsmethode für den dort auftretenden Halbleiter-Metall-Übergang wurde, war es von Interesse, neben dem EELS-Spektrum von metallischem Vanadium (§ A.2) auch das einer weiteren Vanadium-Verbindung zu kennen.

### B.1 Eigenschaften

Stickstoff und Vanadium bilden als Vanadiumnitrid (VN) eine stabile chemische Verbindung. Vanadium liegt in dieser Verbindung formal als 3-wertiges  $\text{V}^{3+}$ -Ion mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3\text{d}^2$  vor. Mit  $\text{VN}_2$  und  $\text{V}_3\text{N}$  sind auch andere Stöchiometrien bekannt. Vanadiumnitrid besitzt eine kubische Struktur mit einer Gitterkonstante von  $a = 4,13\text{Å}$ , wodurch sich eine Dichte von  $\rho = 6,13\text{g/cm}^3$  ergibt. Aufgrund der räumlichen Überlappung von d-Elektronenzuständen stellt sich eine metallische Leitfähigkeit ein.

In den XPS-Messungen wurde anhand der  $\text{V}2\text{p}_{3/2}$ - und  $\text{N}1\text{s}$ -Signale ein V/N-Verhältnis von  $0,79 \pm 0,1$  ermittelt, was einer  $\text{V}_4\text{N}_5$ -Stöchiometrie entspricht. Möglicherweise wurde hier ein N-Überschuß durch einen partiellen Einbau von molekularem Stickstoff zu  $\text{VN}_2$  verursacht. In einem nachfolgenden Tempersschritt kann dieser noch zu VN weiterreagieren [Kol].

### B.2 XPS-Messungen

Durch reaktives RF-Sputtern in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ( $p = 0,12\text{Pa}$ ) wurde eine ca. 100nm dicken VN-Schicht abgeschieden. Es werden XPS- und EELS-Messungen (Bild B.1) mit unterschiedlichen Anregungsenergien an dieser Dünnschicht vorgestellt. Das Ziel dieser Untersuchung ist es, größere Gewißheit über die elektronischen Anregungen von Vanadium-Zuständen in den EELS-Messungen zu erhalten.

Im XPS-Spektrum (Bild B.1b) wird das Valenzband von Vanadiumnitrid, sowie die schwachgebundenen  $\text{N}2\text{s}$ -,  $\text{V}3\text{p}$ - und  $\text{V}3\text{s}$ -Rumpfniveaus abgebildet. Das Valenzband wird aus  $\text{V}3\text{d}$ - und  $\text{N}2\text{p}$ -Elektronenzuständen gebildet.

Das V3d-Band, das mit zwei Elektronen pro Vanadiumatom besetzt ist, tritt mit einer Bindungsenergie von  $0,65 \pm 0,15\text{eV}$  auf und bildet das obere Valenzband. Im XPS-Spektrum ist das V3d-Signal daher deutlicher ausgeprägt, als beispielsweise in Vanadiumdioxid (§ 4.3.6), wo dieses Niveau nur einfach besetzt ist. Aus einer hohen Zustandsdichte am Fermi-Niveau können die metallischen Eigenschaften von Vanadiumnitrid abgeleitet werden.

Das untere Valenzband wird im wesentlichen durch das N2p-Niveau gebildet, das im XPS-Spektrum ein Maximum bei  $6,0\text{eV}$  besitzt. Ein schwach gebundenes N2s-Niveau wird mit  $16,5\text{eV}$  ermittelt.

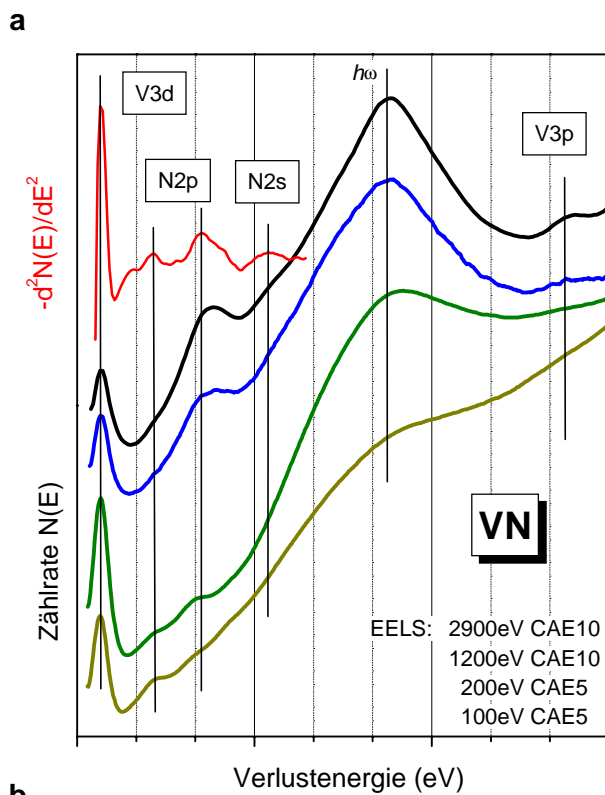
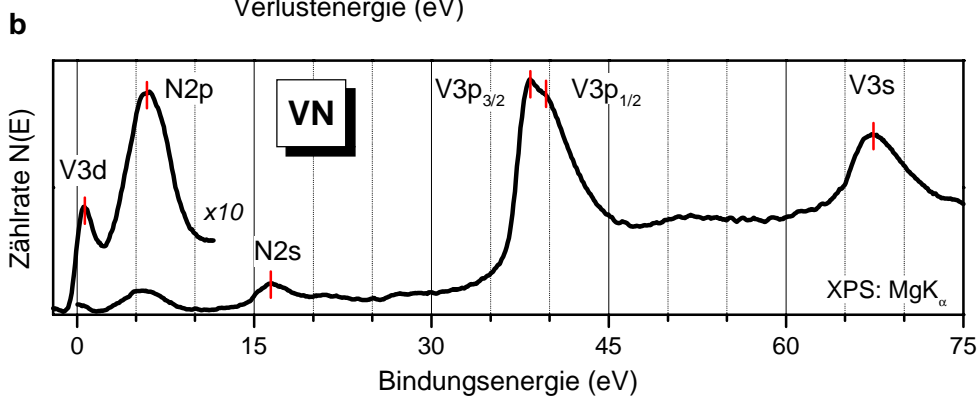


Bild B.1:

- a) EELS-Spektren von Vanadiumnitrid mit unterschiedlichen Anregungsenergien
- b) XPS-Spektrum von Vanadiumnitrid



### B.3 EELS-Messungen

An Vanadiumnitrid wurden EELS-Messungen mit vier verschiedenen Anregungsenergien zwischen 100eV und 2,9keV durchgeführt. Die EELS-Meßkurven (Bild B.1a) weisen alle einen ähnlichen Kurvenverlauf auf. Da im XPS-Spektrum (Bild B.1b) und EELS-Spektrum (Bild B.1a) der gleiche Skalierungsmaßstab gewählt wurde, läßt sich bei senkrechter Orientierung gut nachvollziehen, welcher Elektronenzustand zu einer Anregung im EELS-Spektrum beitragen kann. Ein zweifach differenziertes Spektrum der 200eV-Messung (rot) ermöglicht eine präzise Auswertung der Signallagen.

Das EELS-Signal bei 2,0eV läßt sich somit eindeutig einer Anregung des V3d-Bandes zuordnen. Hier treten dipolverbotene d-d-Übergänge auf, die auch aus EELS-Messungen an Übergangsmetalloxiden [Fro] bekannt sind. Signale bei 6,5eV und 10,5eV haben das N2p-Band als Ausgangszustand. Allerdings können hier auch weitere V3d-Anregungen zum Kurvenverlauf beitragen. Übergänge aus dem N2s-Niveau treten erst ab 16eV auf. Am rechten Bildrand ist noch die Absorptionskante des aufgespaltenen V3p-Niveaus zu erkennen.

Ein breites, unstrukturiertes Signal, das mit zunehmender Anregungsenergie eine höhere Intensität annimmt, tritt bei 26,5eV auf. Dies ist ein typisches Anzeichen dafür, daß es sich um eine kollektive Anregung handelt. Die gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von  $\hbar\omega = 25,1\text{eV}$ , den man aus der Resonanzbedingung für acht Valenzelektronen erhält, bestätigt diese Annahme.

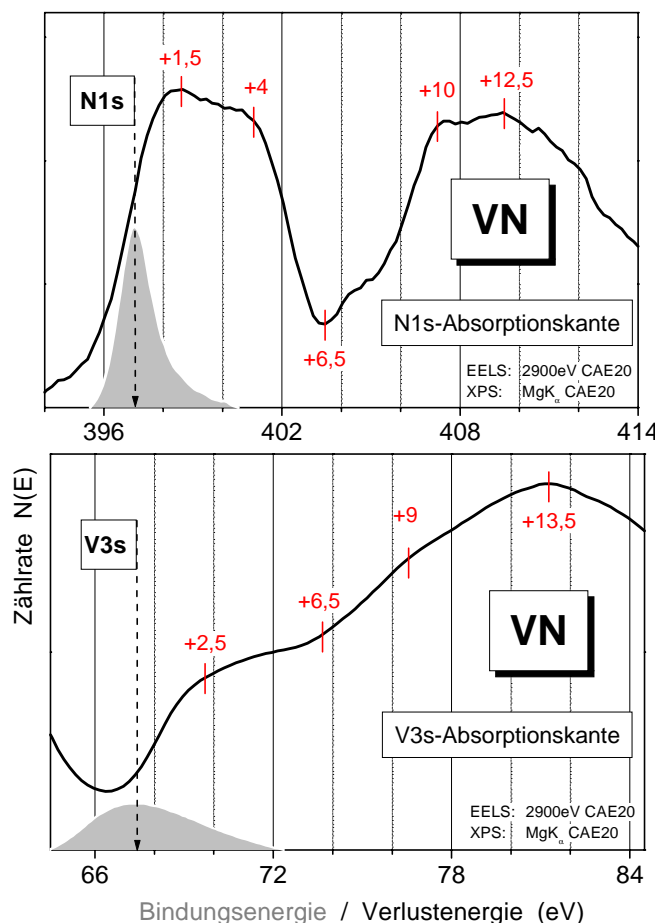
### B.4 N1s- und V3s-Absorptionskanten

Neben den EELS-Valenzbandspektren (Bild B.1a) liefern besonders die Absorptionskanten der V3p- und N1s-Niveaus (Bild B.2a,b) entscheidende Hinweise über den Verlauf des Leitungsbandes.

Beide Absorptionskanten sind in den Teilbildern so angeordnet, daß sich die gleichen Endzustände übereinander befinden. Die XPS-Meßkurven der Rumpfniveaus sind grau schattiert eingezeichnet.

In den EELS-Spektren treten zwei breite Absorptionssignale auf, wobei das erste Signal mit der eigentlichen Absorptionskante einsetzt und eine Breite von ca. 5eV besitzt.

Bild B.2: a) N1s-Absorptionskante  
b) V3s-Absorptionskante



Durch eine Einsattelung bei 6,5eV ist das zweite Signal davon getrennt, das in einem Bereich von 9eV bis 14eV vorliegt. Die Angabe der Energie bezieht sich hier auf die Verlustenergie abzüglich der Bindungsenergie des Ausgangsniveaus.

Die Ausprägung der Kantenstruktur läßt sich auf die unterschiedlichen Halbwertsbreiten der atomaren Rumpfniveaus (N1s, V3s) zurückführen.

## B.5 Energieniveau-Schema

Aus den Übergängen, die mit EELS beobachtet wurden, wird ein Energieniveau-Schema (Bild B.3) für Vanadiumnitrid erstellt. Das Leitungsband läßt sich aus der Absorptionskanten-Struktur ermitteln. Die unbesetzten V3d-Zustände tragen gemeinsam mit dem antibindenden N2p\*-Band zum unteren Bereich des Leitungsbandes bei.

Im oberen Teil des Leitungsbandes spiegelt sich die Zweiteilung des Valenzbandes in ein N2p- und N2s-Band wieder. Auch hier sind antibindende Zustände sind nach dem Molekülorbital-Modell (§ 2.6) für diese Bandstruktur verantwortlich.

Das metallische Verhalten von Vanadiumnitrid läßt sich durch ein unvollständig besetztes V3d-Band am Fermi-niveau erklären.

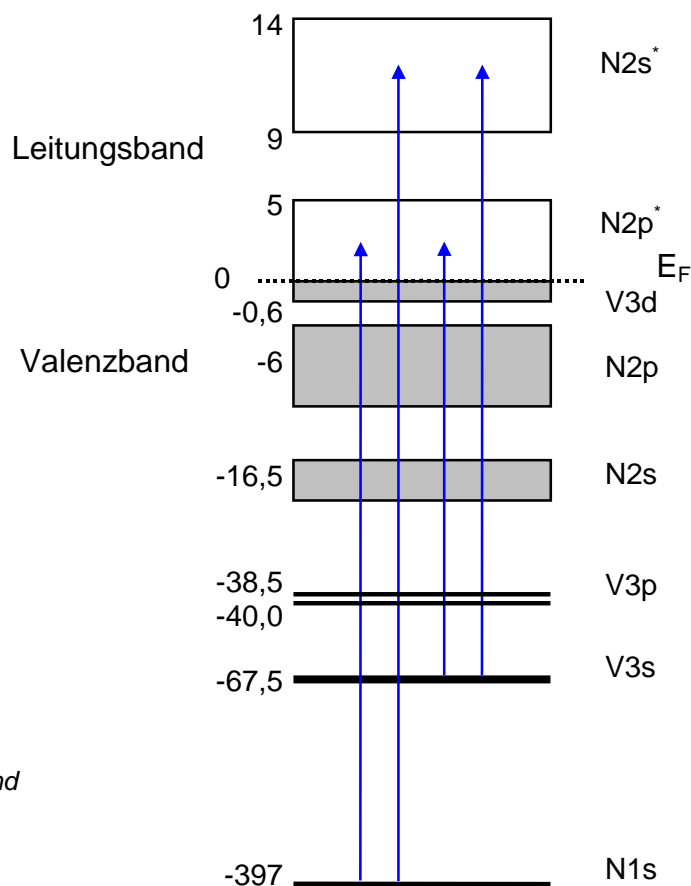


Bild B.3:  
Energieniveau-Schema von  
Vanadiumnitrid aus XPS- und  
EELS-Messungen mit  
Rumpfniveau-Anregungen

## C. Berylliumoxid, BeO

Als einfache Metalle werden die Metalle bezeichnet, deren Valenzbänder aus s- und p-Elektronenzuständen gebildet werden. Dazu zählen bis auf einzelne Ausnahmen die Elemente der Hauptgruppen Ia, IIa und IIIb. Das dielektrische Verhalten dieser Metalle kann gewöhnlich sehr gut durch das Modell eines freien Elektronengases beschrieben werden. Sie grenzen sich auch damit von den d- und f-Übergangsmetallen in den Nebengruppen ab.

### C.1 Eigenschaften

Berylliumoxid befindet sich in einer isoelektronischen Reihe mit der kovalenten Verbindung Bornitrid (§ 3.1) und dem stark ionischen Lithiumfluorid.

Das Verhältnis der Ionenradien eines  $\text{Be}^{2+}$ - und eines  $\text{O}^{2-}$ -Ions beträgt 0,26. Dadurch stellt sich in Berylliumoxid eine tetraedische Koordination ein.  $\alpha$ -BeO liegt in einer Wurtzit-Struktur (Bild C.1) vor, in der die  $\text{BeO}_4$ -Tetraeder über ihre Ecken miteinander verknüpft sind. Oberhalb von  $2050^\circ\text{C}$  stellt sich eine  $\beta$ -Modifikation ein, bei der eine Verknüpfung über die Kanten zu Doppeltetraedern erfolgt.

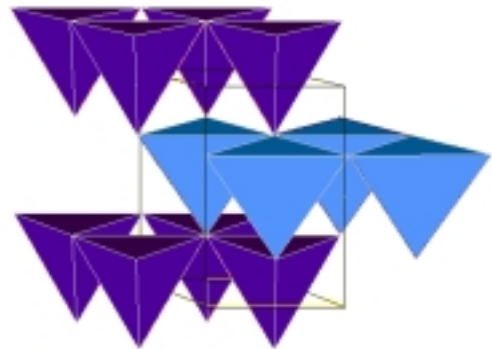


Bild C.1: Wurtzit-Struktur von  $\alpha$ -BeO

BeO zählt zur Gruppe der binären Oxide. Die Angaben zum vorliegenden Bindungscharakter sind durchaus widersprüchlich. Je nach Autor wird er als ionisch oder kovalent klassifiziert. Die Elektronegativitäten<sup>1)</sup> von Sauerstoff (3,44) und Beryllium (1,57) lassen jedoch einen starken ionischen Bindungscharakter erwarten. Der Schmelzpunkt nimmt mit  $2530^\circ\text{C}$  einen hohen Wert an, was für eine außergewöhnlich starke Bindung spricht.

Im Gegensatz zu einigen Gruppe-II-Oxiden, wie MgO, ZnO oder CdO, wurde BeO bislang nur relativ selten untersucht. Im folgenden werden Messungen an einer polykristallinen BeO-Keramik vorgestellt, die üblicherweise für die Dosimetrie mittels thermisch stimulierter Exoelektronenemission (TSEE) verwendet wird. Zur Probenpräparation ist eine gewisse Sorgfalt erforderlich, da Berylliumoxid toxisch ist.

<sup>1)</sup> nach Pauling

### C.2 XPS-Messungen

Im XPS-Spektrum von BeO (Bild C.2) treten Signale der O1s-, Be1s- und O2s-Rumpfniveaus auf. Ein verbreitertes Valenzband-Signal läßt sich durch die Anpassung von Gauss-Kurven (grün) in zwei Signale  $V_I$  und  $V_{II}$  zerlegen. Die Bindungsenergien der Photoelektronensignale (Tabelle C.1) beziehen sich auf das Fermi-niveau. Zur Kalibrierung der Spektren mußte zuvor eine elektrostatische Probenaufladung von  $+7,0\text{eV}$  berücksichtigt werden, die während den Messungen auftrat.

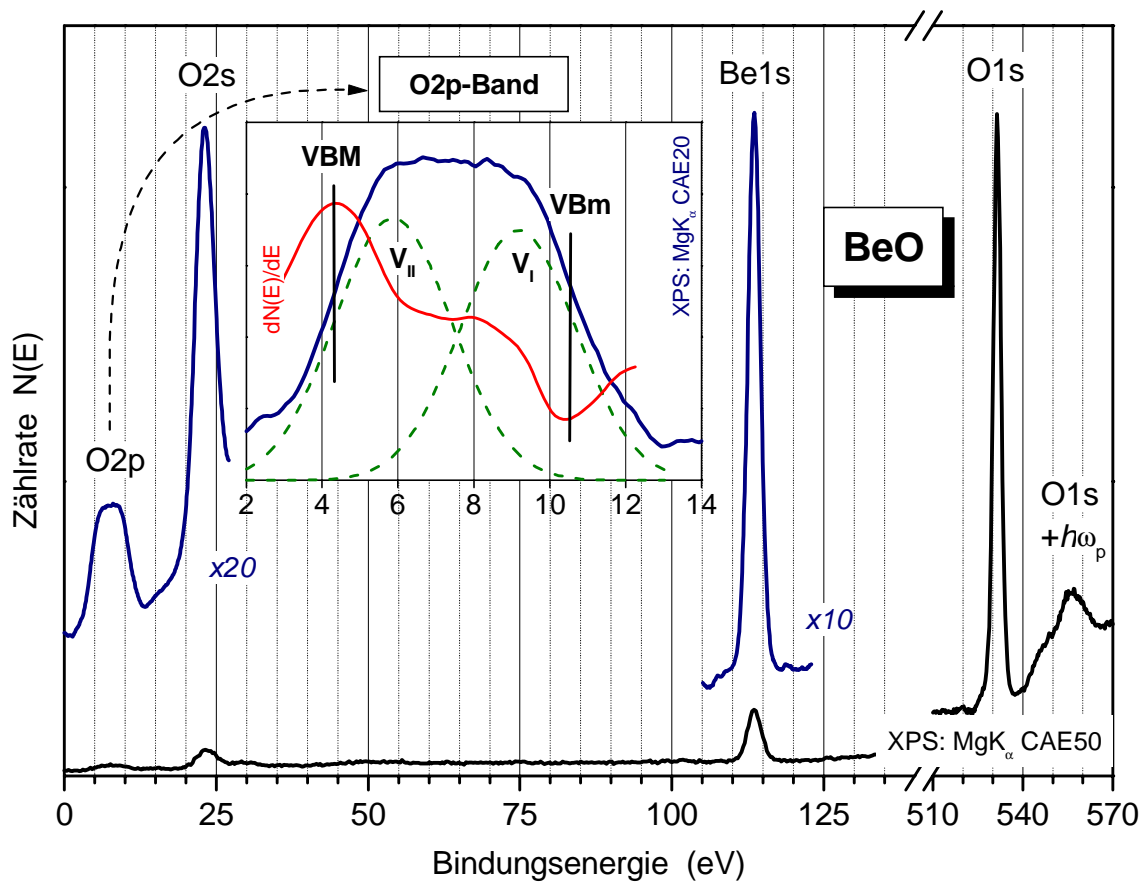


Bild C.2: XPS-Spektrum an Berylliumoxid; O2p-Valenzband-Bereich vergrößert dargestellt

Als die Meßwerte mit der größten meßtechnischen Relevanz gelten die 1s-Rumpfniveaus von Sauerstoff und Beryllium. Deren Bindungsenergien liegen in den eigenen Messungen um ca. 0,5eV unter den Literaturwerten [Ham].

Für das Valenzband weichen die eigenen Angaben sogar um bis zu 1,8eV zu niedrigeren Bindungsenergien hin ab. Diese Abweichungen können auf die kristalline Qualität der Berylliumoxid-Proben zurückgeführt werden. In EELS-Untersuchungen an polykristallinen und amorphen BeO-Dünnschichten [Grü] wurden Bandlücken von 9,6eV und 7eV ermittelt. Für einkristallines Material liegt sogar ein Wert von 10,6eV [RWL] vor. Es ist daher naheliegend, daß die Kristallinität bei Berylliumoxid auch einen Einfluß auf die Lage der Energieniveaus hat.

Die Bandkanten des Valenzbandes (VBM, VBm) werden durch die differenzierte Meßkurve (rot) bestimmt. Die Bindungsenergie der oberen Bandkante befindet sich beim halben Wert der Bandlücken-Energie, die aus den EELS-Messungen (§ 8.2.4) ermittelt wurde.



Auf der hochenergetischen Seite des O1s-Signals tritt mit einer Energiedifferenz von ca. 25eV ein Sekundärsignal der O1s-Photoelektronen auf, das als Plasmonanregung von Berylliumoxid interpretiert wird.

Niveau	$AE_{VB}$	VBM	$V_{II}$	$V_I$	O2s	Be1s	O1s
Energie (eV)	6,2	4,3	5,8	9,2	23,2	113,5	531,5
[Ham]	9,0	4,4	7,6	11,0	24,4	114,2	532,1

Tabelle C.1: XPS-Signale an Berylliumoxid aus Bild C.2; Vergleich mit Literaturdaten [Ham]

### C.3 Be1s- und O1s-Absorptionskanten

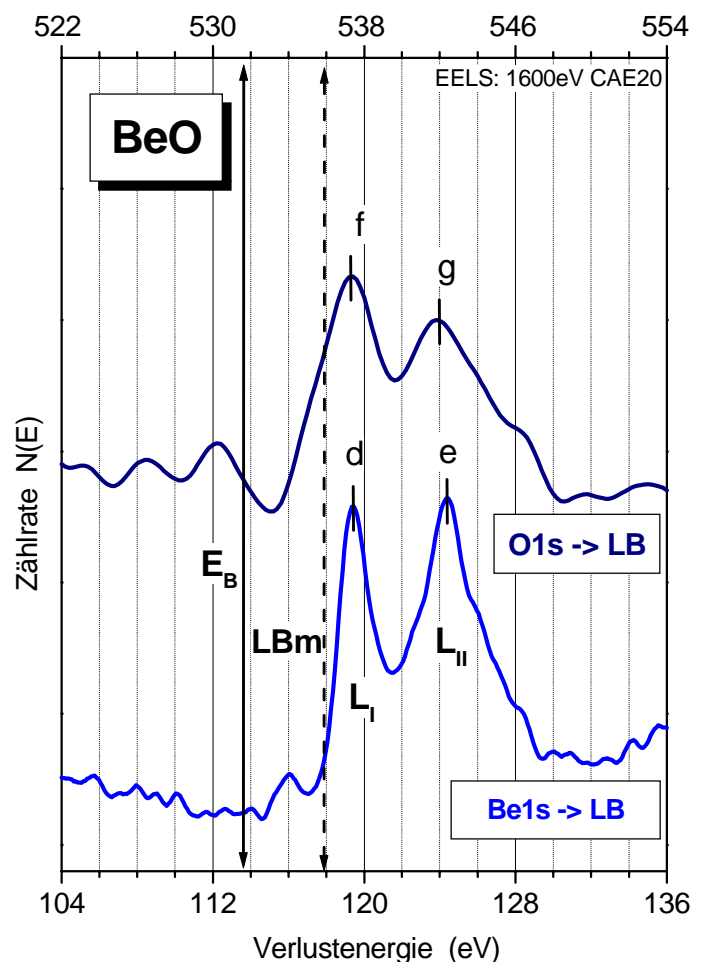
Nachdem mit XPS-Messungen die Valenzbandstruktur von BeO bestimmt wurde, kann durch EELS-Messungen die Struktur des Leitungsbandes ermittelt werden.

Mit einer Anregungsenergie von 1600eV werden die Absorptionskanten der O1s- und Be1s-Rumpfniveaus angeregt. Beide Spektren (Bild C.3) sind graphisch auf die gleichen Endzustände fixiert.

Die EELS-Signale (d-g) stellen Übergänge in die unbesetzten Leitungsband-Zustände von BeO dar. Dabei ist eine Doppelstruktur des Leitungsbandes zu erkennen. Die ansteigende Signalflanke entspricht dabei der unteren Leitungsbandkante (LBm).

Das Fermienergie  $E_F$  ist durch die Bindungsenergie der Rumpfniveaus aus XPS-Messungen (Bild C.2) gegeben.

Bild C.3: EELS-Spektren, 1s-Absorptionskanten



### C.4 Bandstruktur nach Molekülorbital-Modell

Aus den EELS-Messungen (Bild C.3) werden zwei Energieniveaus  $L_I$  und  $L_{II}$  im Leitungsband bestimmt, die ca. 4,5eV auseinander liegen. Durch diese Doppelstruktur ergibt sich eine Analogie zur Struktur des Valenzbandes (Bild C.2).

Eine Erklärung dafür kann ein einfaches Modell nach der Molekülorbital-Theorie liefern. An der chemischen Bindung in Berylliumoxid sind sechs Valenzelektronen beteiligt. Davon stammen vier Elektronen aus den 2p-Zuständen des Sauerstoffs und zwei Elektronen aus den 2s-Zuständen des Berylliums. Das Molekülorbital-Schema (Bild C.4) veranschaulicht, daß die atomaren Be2s-, Be2p-Orbitale mit den O2p-Orbitalen zu bindenden und antibindenden Molekülorbitalen hybridisieren. Aus diesem Modell (Bild C.4) wird nun verständlich, worauf die Doppelstruktur des Valenz- und Leitungsbandes beruht. Letztendlich spiegelt sich darin die Energiedifferenz der 2s- und 2p-Zustände von Beryllium wieder. Die bindenden Molekülorbitale sind überwiegend 2p-artig. Die unbesetzten, antibindenden Molekülorbitale weisen hingegen einen metallischen Charakter auf.

Im Festkörper spalten diese Energieniveaus zu Bändern auf. Die bindenden Zustände bilden dabei das Valenzband, die antibindenden das Leitungsband. Die Bandlücke  $E_g$  liegt als Abstand der beiden Bänder vor. Aus optischen Untersuchungen [RWL] ist bekannt, daß BeO, ähnlich wie die meisten II-VI-Halbleiter, eine direkte Bandlücke besitzt.

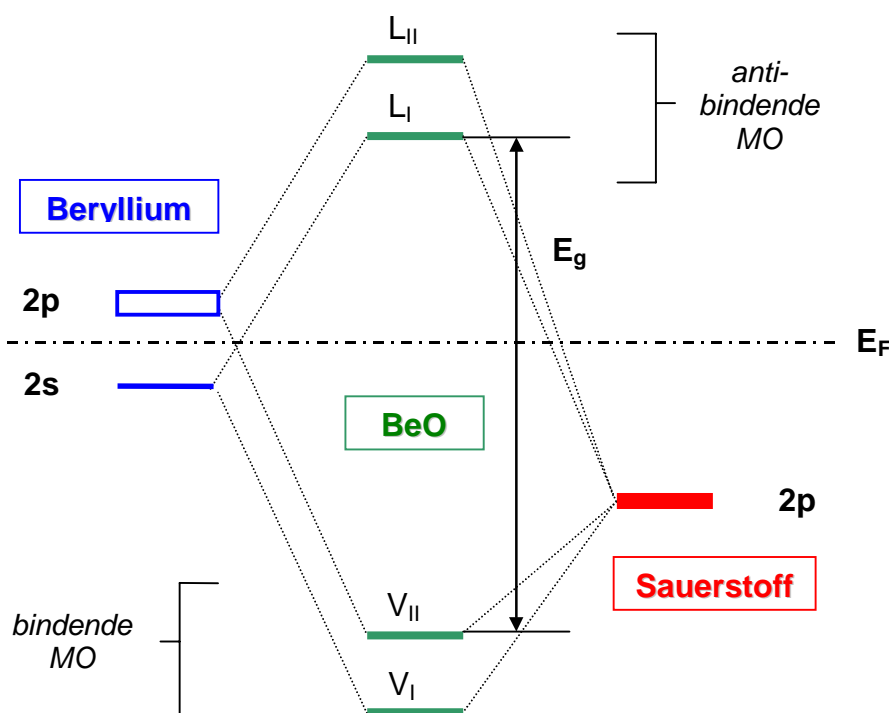


Bild C.4: Molekülorbital-Schema von Berylliumoxid

## C.5 Übergänge aus EELS-Messungen

Die Übergänge aus den EELS-Spektren (Bild C.3 und C.5) sind in der Tabelle C.2 zusammengestellt. Für Berylliumoxid wird ein 4-Niveau-Modell (Bild C.4) entwickelt, das jeweils zwei Zustandsdichte-Maxima im Valenz- und Leitungsband berücksichtigt. Nach diesem Modell sind die drei EELS-Signale ( $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$ ) als Bandübergänge aus dem O2p-Band in das Leitungsband zu verstehen. Das Signal ( $a_2$ ) entsteht aus der Überlagerung zweier Übergänge und weist daher eine größere Intensität und Energiebreite als die benachbarten Signale ( $a_1$ ) und ( $a_3$ ) auf.

Im Gegensatz dazu handelt es sich beim ersten Signal ( $a_0$ ) um eine exzitonische Anregung. Aus optischen Untersuchungen [RWL] ist bekannt, daß in Berylliumoxid ein starkes Exziton mit einer Bindungsenergie von 170meV vorliegt. Die eigentliche Fundamentalabsorption tritt nur relativ schwach auf. Mit diesen Informationen läßt sich, ausgehend von Signal ( $a_0$ ) bei 8,4eV, die Bandlücke von Berylliumoxid mit 8,6eV abschätzen.

Signal	Übergang	Energie [eV]
$a_0$	Exziton VBM $\rightarrow$ LBm	8,4
$a_1$	$V_{II} \rightarrow L_I$	10,7
$a_2$	$V_I \rightarrow L_I$ $V_{II} \rightarrow L_{II}$	13 ~ 15
$a_3$	$V_I \rightarrow L_{II}$	17,9
<b>b</b>	$\hbar \omega$	23,9
$c_1$	$O2s \rightarrow L_I$	30,8
$c_2$	$O2s \rightarrow L_{II}$	~ 35
<b>d</b>	$Be1s \rightarrow L_I$	119,3
<b>e</b>	$Be1s \rightarrow L_{II}$	124,4
<b>f</b>	$O1s \rightarrow L_I$	537,2
<b>g</b>	$O1s \rightarrow L_{II}$	541,8

Tabelle C.2: Übergänge aus EELS-Messungen

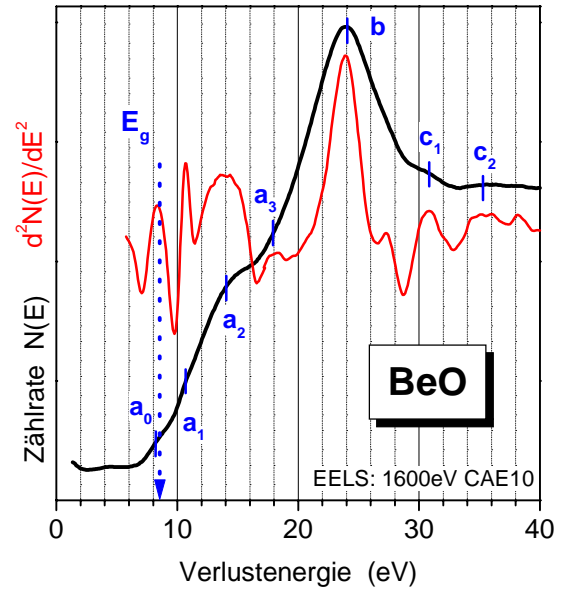


Bild C.5: EELS-Valenzbandspektrum

Damit liegt eine deutliche Abweichung zu einigen Literaturangaben vor. Gründler gibt 9,6eV [Grü] an, Rössler ermittelte mit 10,6eV [RWL] den höchsten Wert. Die hier bestimmte Bandlücken-Energie stimmt aber besser mit den Daten von Hamrin überein, der ebenfalls mit Photoelektronen-Spektroskopie arbeitete und einen Wert von 8,8eV [Ham] erhielt.

Das EELS-Signal (b) mit der stärksten Intensität liegt bei 23,9eV vor. Im Energieniveauschema (Bild C.6) wird deutlich, daß diese Energie nicht für einen Übergang aus dem O2s-Niveau ausreicht. Ein hochliegendes Energieniveau im Leitungsband läßt sich anhand der Absorptionskanten-Struktur aus Bild C.3 ebenfalls ausschließen.

Diese Verlustenergie von Signal (b) stimmt jedoch erstaunlich gut mit einem Wert von 24,5eV überein, den man theoretisch für eine Plasmaresonanz von sechs quasifreien Valenzelektronen im BeO-Gitter erhält. Daher erscheint eine kollektive Elektronenanregung, die auch von anderen Arbeitsgruppen beobachtet wird, für das Signal (b) bei 23,9eV als gesichert. Gründler [Grü] hat mit 24,4eV an polykristallinem und 23eV an amorphem BeO ähnliche Werte ermittelt.

Anregungen aus dem O2s-Niveau ( $c_1, c_2$ ) treten erst ab ca. 29eV auf.

## C.6 Energieniveau-Schema

Aus den Betrachtungen der vorhergehenden Kapitel kann nun das vollständige Energieniveau-Schema von Berylliumoxid (Bild C.6) abgeleitet werden. Aus den Signalintensitäten können sogar Abschätzungen der Zustandsdichte gewonnen werden, die in der Farbintensität der Niveaudarstellung wiedergegeben sind.

Die elektronischen Energieniveaus wurden aus den eigenen XPS- und EELS-Messungen (Bild C.2, C.3 und C.5) an Berylliumoxid ermittelt. Dabei werden Doppelstruktur des Valenz- und Leitungsbandes beobachtet, die sich aus einem Molekülorbital-Modell (Bild C.4) erklären lassen. Im Energieniveau-Schema (Bild C.6) sind diese als schattierte Zonen dargestellt. Das Fermi-niveau, das als Nullpunkt der Bindungsenergien gewählt wurde, befindet sich symmetrisch zwischen den Bandkanten. Alle EELS-Signale (Tabelle C.2) können Übergängen (blaue Pfeile) zwischen den Energieniveaus zugeordnet werden.

Ein ähnliches Schema für Berylliumoxid wurde von Gründler zur Interpretation seiner EELS-Messungen [Grü] vorgeschlagen. Dabei wurde allerdings auf die Energieniveaus neutraler Beryllium- und Sauerstoffatome zurückgegriffen. Im Gegensatz dazu können hier die Ausgangszustände im Energieniveau-Schema (Bild C.6) durch eigene Messungen belegt werden.

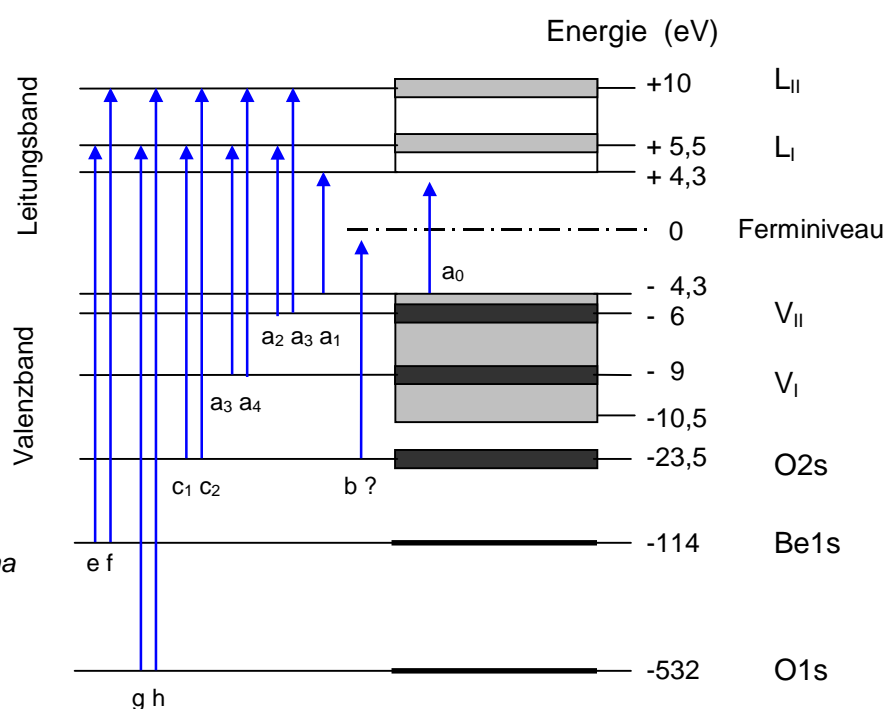


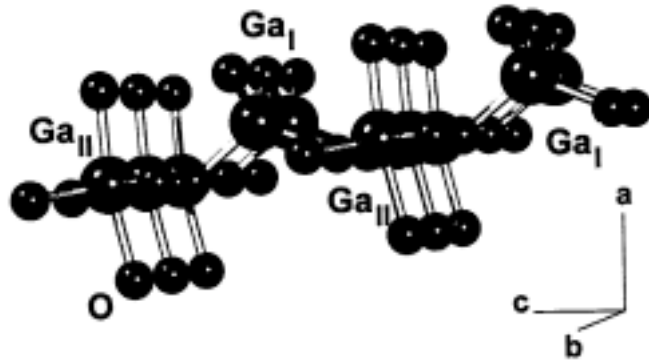
Bild C.5:  
Energieniveau-Schema  
von Berylliumoxid mit  
Übergängen aus  
EELS-Messungen

## D. Galliumoxid, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Im Gegensatz zu Saphir ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) liegt bei Galliumoxid die thermodynamisch stabile Phase in der K-Struktur vor. In dieser Struktur wachsen auch natürliche Oxidschichten auf Galliumverbindungen auf.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Zellen werden bereits industriell als halbleitende Gas-Sensoren eingesetzt. Durch ein gezieltes Wachstum auf GaAs-Substraten wird auch mit einer Anwendung von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Schichten in MOSFET<sup>1)</sup>-Bauelementen spekuliert.

In der Gitterstruktur von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (Bild D.1), die isomorph mit der  $\nu$ -Struktur von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist [IFF], zeichnen sich zwei Positionen von Gallium-Atomen aus. Während die O-Atome oktaedrisch um die  $\text{Ga}_{\text{II}}$ -Atome angeordnet sind, liegt für die  $\text{Ga}_{\text{I}}$ -Atome nur eine tetraedrische Koordination vor. Durch die schichtweise Anordnung der Ga-Atome tritt im Kristall eine deutliche Anisotropie auf. Dadurch werden die mechanischen Eigenschaften von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  geprägt, da die Kristalle eine Lagenstruktur ausbilden. Bei Beanspruchung zerbrechen sie dementsprechend leicht.

Bild D.1:  
Anordnung der Ga- und  
O-Atome in K- $\text{Ga}_2\text{O}_3$



Auch für den elektrische Leitungsmechanismus liegt eine niedere Dimensionalität vor, da die Elektronenzustände stärker entlang der b-Achse orientiert sind. Für eine „Hopping“-Leitung in andere Raumrichtungen muß eine Potentialbarriere von 0,5eV im Leitungsband überwunden werden.

### D.1 Bandstruktur

Das Valenzband von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  wird zum überwiegenden Anteil aus den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs gebildet. In Gallium-Atomen treten schwachgebundene 3d-Orbitale auf, die eine zusätzliche Abschirmung der Kernladung für die Valenzelektronen bewirken. Dies ist eine Erklärung dafür, daß die Bandlücke von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  deutlich kleiner ist als beispielsweise die von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Zum Leitungsband von  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (Bild D.2) tragen im wesentlichen die Ga4s- und Ga4p-Zustände bei. Der untere Bandbereich, der die Leitungsbandkante  $\text{LB}_m$  bildet, wird hauptsächlich aus den 4s-Zuständen der  $\text{Ga}_{\text{II}}$ -Atome gebildet. Im Leitungsband treten zwei Zustandsdichte-Maxima ( $\text{L}_I$  und  $\text{L}_{\text{II}}$ ) auf, die 2,5eV auseinander liegen.

<sup>1)</sup> Metaloxide-semiconductor field-effekt-transistor

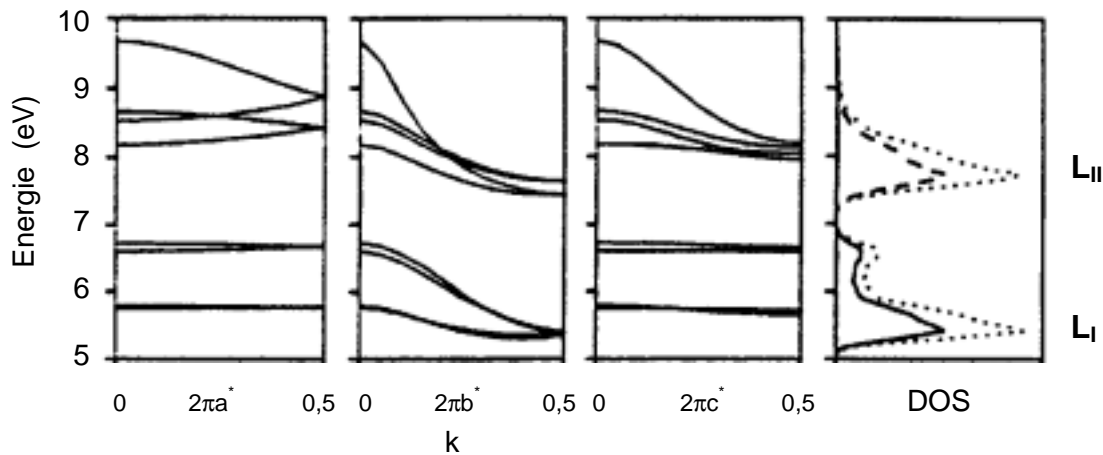


Bild D.2: Struktur des Leitungsbandes von  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  in drei Raumrichtungen [Abs]

In temperaturabhängigen, optischen Transmissions-Messungen an  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [Hof] wurden zwei Absorptionsstrukturen mit einer Energiedifferenz von 170 meV bei  $T = 15\text{K}$  beobachtet. Möglicherweise tritt bei der zuerst einsetzenden, schwachen Absorption (Bild D.3, rot) eine exzitonische Anregung auf. Da sich das Leitungsbandminimum (Bild D.2) nicht am  $\Gamma$ -Punkt einstellt, wäre auch möglich, daß in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  eine indirekte Bandlücke vorliegt.

Beim zweiten Absorptions-Signal (blau) handelt es sich mit Gewißheit um eine fundamentale Absorption. Es treten direkte Bandübergänge vom Valenz- ins Leitungsband auf. Deutlich ist auch die Temperatur-Abhängigkeit (Bild D.3) der Absorptionssignale zu erkennen. Dabei ist für das erste Signal mit  $\Delta E = -0,24\text{eV}$  bei Raumtemperatur eine größere Verschiebung als für das zweite Signal ( $\Delta E = -0,15\text{eV}$ ) festzustellen.

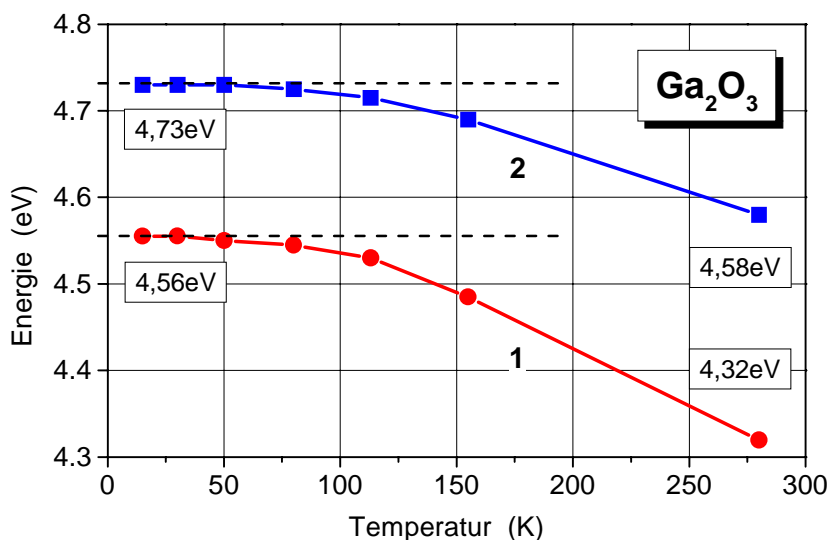


Bild D.3: Absorptions-Signale in optischen Transmissions-Messungen an  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur [Hof]

## D.2 EELS-Messungen

Im EELS-Valenzbandpektrum von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bild D.4) ist ein deutlicher Anstieg der EELS-Meßkurve zu beobachten der ab ca. 4,5eV einsetzt. Mit Blick auf die Ergebnisse optischer Messungen (Bild D.3), können bandkanten nahe Bandübergänge dieser ausgeprägten Signalflanke zugeordnet werden. Aus der 2-fach differenzierten Meßkurve läßt sich ein charakteristischer Wert von 4,5eV für das Einsetzen dieser Bandübergänge ermitteln.

Da die Messung bei Raumtemperatur erfolgte, geht diese Angabe konform mit dem zweiten Absorptionssignal (2) in Bild D.3, das dort mit einer höheren Energie auftritt.

Die EELS-Meßkurven zeigen im weiteren Verlauf eine deutliche Signalstruktur, die sich in den Messungen mit unterschiedlichen Anregungsenergien von 100eV bis 2900eV (nicht abgebildet) sehr gut reproduzierte. Dies verdeutlicht, daß in der Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe eine ausgeprägte Bandstruktur vorliegt, die auf eine sehr gute Kristallinität zurückzuführen ist.

Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Signal (eV)	Zuordnung
„1“	4,3	Exziton
E <sub>g</sub>	4,5	VBM→LBm
a <sub>1</sub>	6,0	V <sub>  </sub> → L <sub>I</sub>
a <sub>2</sub>	9,7	V <sub>  </sub> → L <sub>II</sub>
a <sub>3</sub>	12,4	V <sub>I</sub> → L <sub>I</sub>
a <sub>4</sub>	17,6	V <sub>I</sub> → L <sub>II</sub>
b <sub>1</sub>	19,8	Ga3d → L <sub>I</sub>
b <sub>2</sub>	22,5	ħ ω
b <sub>3</sub>	25	Ga3d → L <sub>II</sub> O2s → L <sub>I</sub>
b <sub>4</sub>	30	O2s → L <sub>II</sub>

Tabelle D.1: Signale aus EELS-Messungen an Galliumoxid (β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit Zuordnung von Bandübergängen

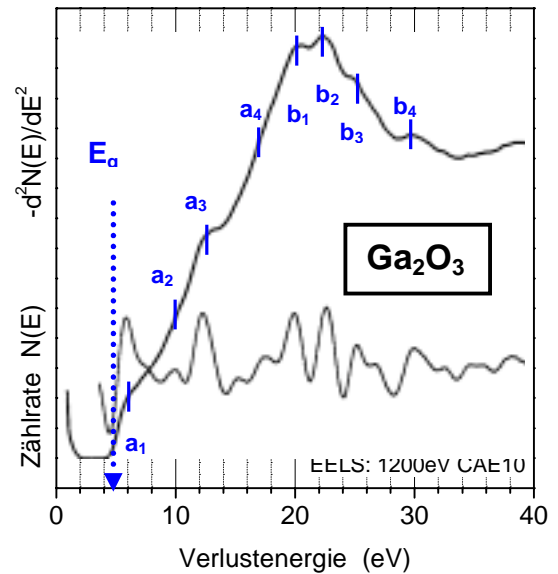


Bild D.4: EELS-Valenzbandspektrum

Der erste Bandübergang (a<sub>1</sub>) aus den kanten nahen Bandbereichen setzt in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 6,0eV ein.

Der intensivste Valenzband-Übergang tritt in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a<sub>3</sub>) mit einer Energie von 12,4eV (a<sub>3</sub>) auf. Bei einem weiteren intensiven Signal (b<sub>1</sub>) handelt es sich um eine Anregung des Ga3d-Niveaus.

Ein Signal bei 22,5eV (b<sub>2</sub>) zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Anregungsenergie und wird daher als Plasmaresonanz der Ga4s- und O2p-Valenzelektronen interpretiert.

Im Bereich ab 25eV werden ebenfalls noch deutliche EELS-Signale (b<sub>3</sub>, b<sub>4</sub>) beobachtet. Diese lassen sich auf Übergänge aus dem schwach gebundenen O2s-Rumpfniveau zurückführen.

Darüber hinaus treten im EELS-Spektrum von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bild D.4) noch zahlreiche Signale mit einer geringen Intensität im  $d^2N(E)/dE^2$ -Spektrum auf. Diese Signale haben möglicherweise ihre Ursache in der Aufspaltung der Energieniveaus, da in  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Anisotropie bezüglich der Anordnung der Gallium-Atome (Bild D.1) vorliegt. In  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Saphir) wird eine vergleichbare Signalvielfalt nämlich nicht beobachtet.

Die Signalstruktur (a<sub>1</sub>-a<sub>4</sub>) resultiert aus Bandübergängen zwischen den Zustandsdichte-Maxima im Valenzband und Leitungsband. Die Signale setzen mit einer Energie ein, die dem Betrag der Bandlücke  $\Delta E_g$  entspricht. Diese wird für  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu 4,5eV ermittelt.

Übergänge aus den schwachgebundenen Rumpfniveaus (b<sub>1</sub>,b<sub>3</sub>,b<sub>4</sub>) treten ab ca. 20eV auf. In diesem Energiebereich liegt auch eine kollektive Anregung der Valenzelektronen (b<sub>2</sub>) vor, die mit 22,5eV beobachtet wird.

In Bild D.3 werden die Ergebnisse der Messungen an Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schematisch in einem Energieniveau-Schema dargestellt.

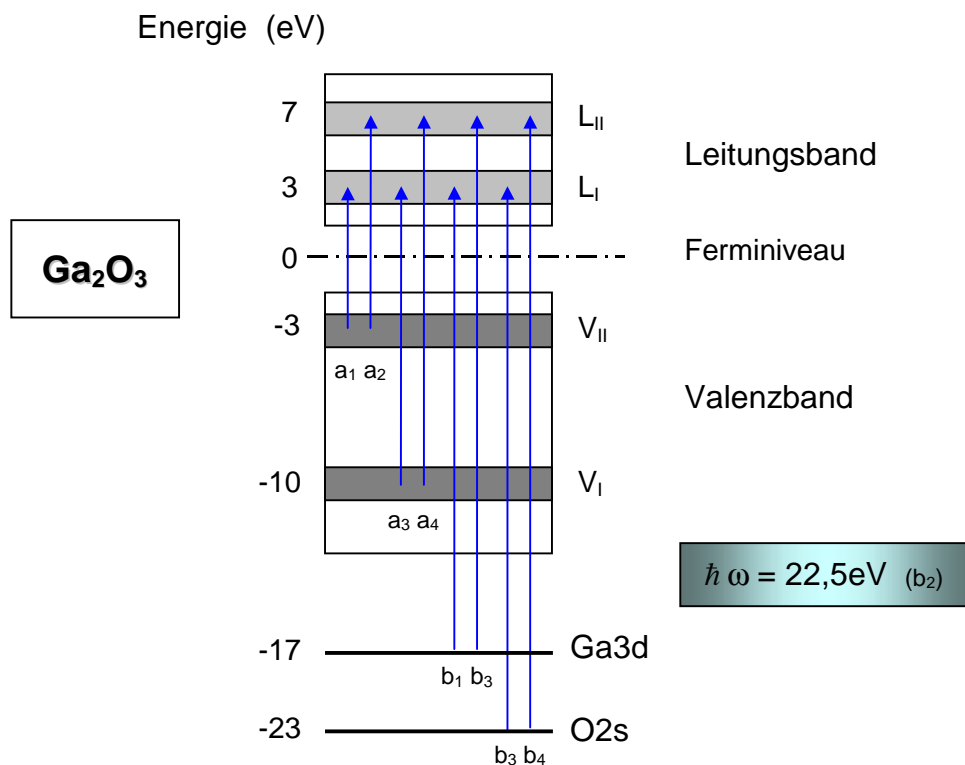


Bild D.5: Bandschema von Galliumoxid mit Bandübergängen aus EELS-Messungen



## E. Kupferindiumdiselenid, $\text{CuInSe}_2$

Es werden auch EELS-Messungen an  $\text{CuInSe}_2$ -Dünnschichten (Abkürzung: CIS) vorgestellt. Die ternäre I-III-VI<sub>2</sub>-Verbindung kristallisiert in der tetraedischen Chalkopyrit-Struktur. Durch eine direkte Bandlücke von 1,04eV weist dieses Material hinsichtlich der Anwendung in Solarzellen einen entscheidenden Vorteil gegenüber der Silizium-Technologie auf, die aufgrund eines kleineren optischen Absorptionsvermögens auf vergleichsweise größere Schichtdicken angewiesen ist. Die Forschungen an CIS zielen auf eine Optimierung der Absorberschicht, um in absehbarer Zeit eine kostengünstige Massenproduktion von CIS-Dünnschicht-Solarzellen zu ermöglichen.

### E.1 EELS-Messungen

In Bild E.1 dürfte es sich um die erste systematische EELS-Meßreihe handeln, die bislang an CIS vorliegt. Es werden dort drei Spektren an indiumreichen Dünnschichten gezeigt, die nach verschiedenen Präparationsschritten erstellt wurden. Aus den Photoelektronenspektren [Oes] ist ein Kupfer-Indium-Verhältnis von 1:4 bekannt, das sich auch während der Temperpschritte nicht änderte. Die Messungen wurden einheitlich mit einer Anregungsenergie von 200eV durchgeführt und sind dadurch sehr oberflächensensitiv.

Für die Messung nach 500°C-Tempn ist zusätzlich ein differenziertes Spektrum (rot) dargestellt, das die Signalstruktur verdeutlicht. In dieser Messung liegt auch das beste Signal-Rausch-Verhältnis vor. Es ist festzustellen, daß die Meßkurven nach den Temperprozessen eine höhere Intensität im Energiebereich von ca. 10eV bis 15eV (d) annehmen.

In der ansteigenden Flanke der Meßkurve tritt eine Signalschulter (a) auf, welche mit dem direkten Bandübergang vom Valenzbandmaximum ins Leitungsbandminimum korreliert.

Die Signale (e) und (f) lassen sich anhand der Bandstruktur von  $\text{CuInSe}_2$  eindeutig Übergängen der Se4s- und In4d-Niveaus zuordnen.

Da der In4d-Zustand nur eine geringe Halbwertsbreite  $< 2\text{eV}$  aufweist (nicht abgebildet), läßt sich durch den Verlauf der bei 19eV einsetzenden In4d-Absorptionskante (f) die Breite des unteren Leitungsbandes mit ca. 5eV abschätzen.

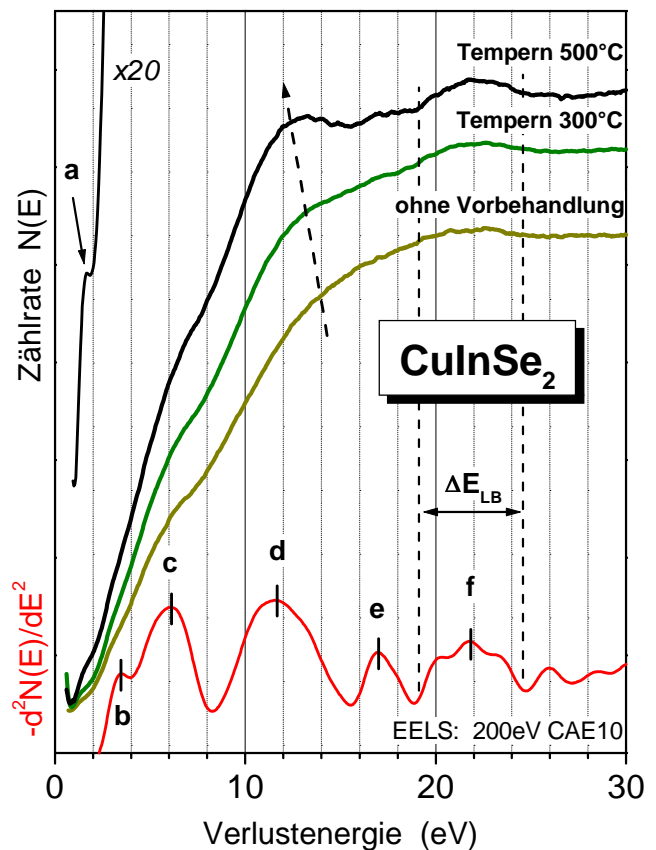


Bild E.1: EELS-Valenzbandspektren an  $\text{CuInSe}_2$

## E.2 Bandstruktur

In Bild E.2 ist schematisch die Bandstruktur von Kupferindiumdiselenid dargestellt, die aus XPS-Messungen [Oes] und Bandberechnungen [Jaf] bekannt ist. Das Valenzband wird wesentlich durch die p-artigen Zustände des Selens gebildet. Ein separater Bandbereich, der einer In-Se-Bindung zugewiesen wird, liegt bei ca. 6eV vor. Das gefüllte 3d-Band von Kupfer trägt zu hohen Zustandsdichten in der Nähe der oberen Valenzbandkante bei. Von dieser Bandstruktur ausgehend, ergibt sich eine plausible Zuordnung der EELS-Signale. Diese erfolgt auf Grundlage der eigenen Messungen (Tabelle E.1). Das Signal (d) wird als Anregung des In-Se-Bandes in das Leitungsband interpretiert. Da die CIS-Schicht sehr indiumreich war, korreliert auch die Intensität des Signals mit dieser Annahme. Die übrigen Signale (c) und (b) lassen sich dann als Übergänge aus dem Se4p-Cu3d-Valenzband ableiten.

Offen bleibt vorerst noch die Frage, was die Ursache für die Intensitätszunahme in den Spektren der getemperten Schichten war. Durch einen gestrichelten Pfeil wird diese Tendenz in Bild E.1 angedeutet. Da eine stöchiometrische Änderung der Schichtzusammensetzung aus bereits erwähnten Gründen ausscheidet, werden hier zwei Erklärungen vorgeschlagen, die zu diesem Zeitpunkt nicht endgültig entschieden werden können:

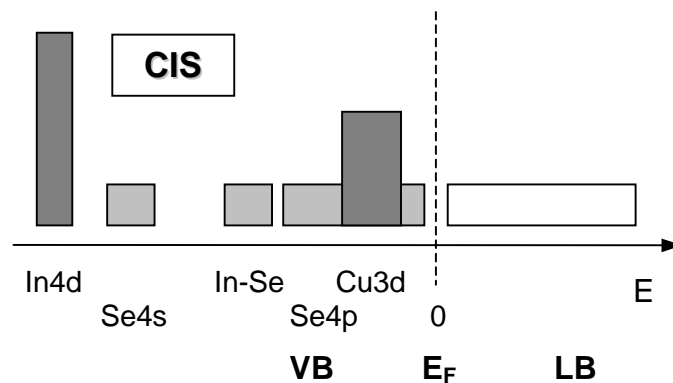


Bild E.2: Valenzband-Verlauf von CuInSe<sub>2</sub> (Schema)

- Die Kristallinität ist ein Kriterium, um gute Strukturen in EELS-Spektren zu erhalten. Daher kann sich in den Messungen abzeichnen, daß sich die Kristallinität der Probe durch den Tempervorgang verbessert hat.
- Das Tempern im Ultrahochvakuum ist zum anderen ein Präparationsschritt, um Adsorbate von der Probenoberfläche zu entfernen. Diese verursachen ebenfalls eine Verbreiterung der EELS-Signalstruktur. Nach Tempern mit 500°C konnte die EELS-Messung folglich an einer adsorbatfreien Oberfläche durchgeführt werden.

Tabelle E.1:  
EELS-Meßergebnisse  
an CuInSe<sub>2</sub>

Signal (Bild E.1)	Übergang	Eigene Messung E <sub>0</sub> = 200eV
a	VBm → LBm	1,6eV
b	Cu3d → LB	3,3eV
c	Se4p → LB	6,0eV
d	In-Se-Band → LB	11,6eV
e	Se4s → LB	17,0eV
f	In4d → LB	21,8eV (19,5eV – 24eV)

## F. Kaliumzinkfluorid, $\text{KZnF}_3$

Mit Kaliumzinkfluorid wird ein ternäres I-II-VII<sub>3</sub>-Halogenid vorgestellt, von dem bislang nur zwei strukturelle Kristall-Studien [MS, BM], allerdings noch keine elektronischen Bandstruktur-Untersuchungen vorliegen.

$\text{KZnF}_3$  (gesprochen: „Katzenflur“) wird nach der Bridgman-Methode aus  $\text{KF}$  und  $\text{ZnF}_2$  hergestellt und kristallisiert in einer für ferroelektrische, ternäre Oxide (z.B.:  $\text{BaTiO}_3$ ) typischen Perovskit-Struktur (Bild F.1). Dabei befindet sich das  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion mit dem kleinsten Ionenradius im Zentrum eines Oktaeders, das aus sechs  $\text{F}^-$ -Ionen gebildet wird. Die Einheitszelle des  $\text{KZnF}_3$ -Kristalls ist an den Ecken mit  $\text{K}^+$ -Ionen besetzt und hat eine kubische Gitterkonstante von  $4,05\text{\AA}$ .

Es bildet auch das Wirtsgitter für verschiedene Dotierungen, wie beispielsweise Chrom, das bei Zugabe von 3%  $\text{CrCl}_3$  während der Kristallherstellung eingebaut wird. Ca. 90% der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen befinden sich dabei kubisch orientiert an der Position der  $\text{Zn}^{2+}$ - und ca. 10% trigonal an der Stelle von  $\text{K}^+$ -Ionen [PFL].

Als technische Anwendung steht die Entwicklung eines durchstimmbaren Lasers auf der Grundlage dieses Materialsystems im Raum.

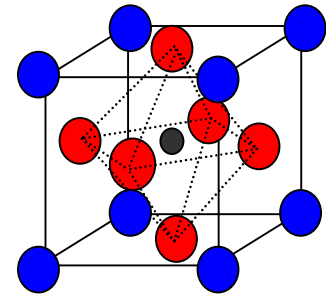


Bild F. 1:

Perovskit-Struktur von  $\text{KZnF}_3$

● =  $\text{F}^-$  ● =  $\text{K}^+$  ● =  $\text{Zn}^{2+}$

### F.1 Optische Eigenschaften

Durch die schwachgebunden 3d-Valenzelektronen der  $\text{Cr}^{3+}$ -Dotierungen werden elektronische Niveaus in der verbotenen Zone des Kristalls erzeugt. Diese zeichnen sich durch diskrete optische Absorptionen und Emissionen aus. In Bild F.2 ist die Transmissions- (blau) und die Absorptions-Kurve (schwarz) eines  $\text{KZnF}_3$ -Kristalls mit einer Schichtdicke von 1mm abgebildet. Zur Verdeutlichung der Signalstruktur wurde die Absorptionskurve nach der Wellenlänge abgeleitet (rot).

In den Spektren werden drei Absorptionsmaxima (I-III) ermittelt. Eine Fundamentalabsorption kann im Spektralbereich bis 200nm noch nicht beobachtet werden.

Diese Beobachtung läßt sich auch dadurch bekräftigen, daß eine vergleichbare Fundamentalabsorption in  $\text{KF}$  bei 126nm und in  $\text{ZnF}_2$  erst unter 150nm einsetzt [LB].

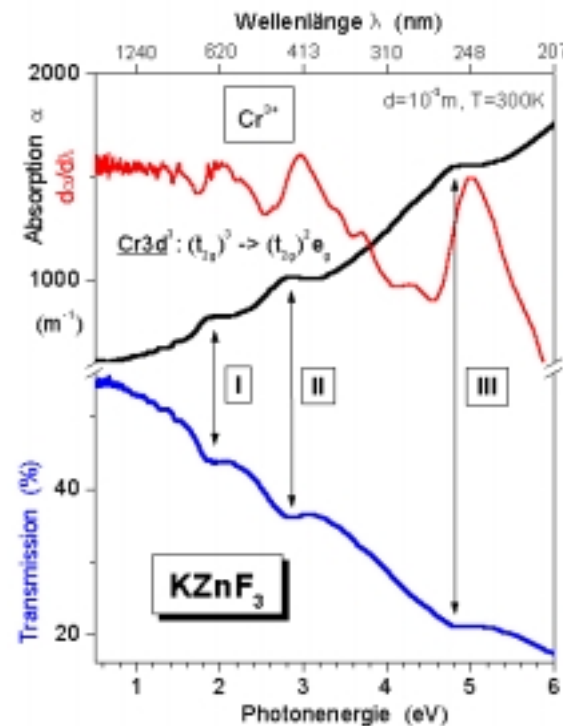


Bild F.2: Transmission und Absorption von  $\text{Cr}^{3+}$ -dotierten  $\text{KZnF}_3$  bei  $T = 300\text{K}$

Es werden allerdings Absorptions-Signale (I-III) beobachtet, die auf Übergänge der 3d-Niveaus von 3-wertigen Chrom-Ionen zurückzuführen sind. Als Folge eines starken Ligandenfeldes durch die oktaedrisch angeordneten Fluorionen spalten die Zustände des freien Ions in ein Termsystem auf, das durch die Gruppentheorie beschrieben wird. Bei einer  $d^3$ -Konfiguration resultieren daraus drei Termübergänge (I-III), die auch als Chrombanden (Bild F.2) bezeichnet werden.

In einem stark vereinfachten Modell kann man sich diese Absorptionen als Anregung eines  $t_{2g}$ -Elektrons vorstellen. Nach Pauli-Prinzip und Hundescher-Regel werden in  $\text{Cr}^{3+}$  die drei  $t_{2g}$ -Niveaus im elektronischen Grundzustand von jeweils einem Elektronen besetzt. Eine optische Absorption setzt bei der Anregung eines Elektrons in ein höherliegendes  $e_g$ -Niveau ein.

Bei 707nm und 725nm (I) treten Anregungen von kubischen und trigonalen  $\text{Cr}^{3+}$ -Zentren ein [FHH], die bei Raumtemperatur allerdings nur noch verbreitert vorliegen. Bei der Umkehrung von (I) tritt die für einen Laser notwendige Photonen-Emission auf. Da bei den Übergängen auch Phononen beteiligt sind, erfolgt die Absorption bei einer geringfügig höheren Energie als die Emission.

## F.2 Prognostizierte Bandstruktur

Außer den kristallographischen Messungen von Maslen [MS, RM] sind keine grundlegenden Untersuchungen an  $\text{KZnF}_3$  bekannt. Die eigenen XPS-Messungen konnten aufgrund der geringen Abmessungen der untersuchten Probe nicht zur Auswertung herangezogen werden. Die Lage der Bänder und der Rumpfniveaus ist jedoch für die Interpretation von EELS-Messungen (Bild F.3) unentbehrlich. Somit bietet sich als einzige Möglichkeit, auf Daten der Elemente Kalium, Zink und Fluor in ähnlichen Verbindungen zurückzugreifen. Diese Werte (Tabelle F.1) sind daher nur als eine qualitative Abschätzung der Energieniveaus in  $\text{KZnF}_3$  zu sehen. Die Genauigkeit der Bindungsenergien kann in Bezug auf die tatsächliche Lage im Bereich von  $\pm 2\text{eV}$  variieren.

Niveau	F2p *	Zn3d **	K3p **	F2s ***	K3s ***	Zn3p **
Energie (eV)	8	10,1 / 10,2	18,3	30	33	88,6 / 91,4

Tabelle F.1:

*Typische Bindungsenergien atomarer Niveaus [\*\*\*Wag, \*\*CL, \*eigene Messung an NaF]*

Unter diesen Annahmen wird das obere Valenzband von  $\text{KZnF}_3$  ähnlich wie bei  $\text{LiF}$  und  $\text{NaF}$  durch das F2p-Niveau gebildet. Allerdings befindet sich hier das schmale Zn3d-Niveau energetisch in unmittelbarer Nähe. Da Zink im Oktaeder von Fluor umlagert ist, dürften die d-Orbitale stärker als im Metall gebunden sein und vermutlich auch eine größere Aufspaltung durch das Ligandenfeld aufweisen.

Ein separates K3p-Niveau wird bei ca. 20eV erwartet. Mit Bindungsenergien von ca. 30eV dürften die F2s- und K3s-Niveaus nur unwesentlich durch die Bindungsverhältnisse beeinflusst werden. Als nächstes atomares Rumpfniveau tritt das Zn3p-Niveau erst bei ca. 90eV auf.

Den untere Bereich des Leitungsbandes bilden die unbesetzten 4s-Zustände von Kalium und Zink. Da Kalium als 1.Element der 4.Reihe eine leere 3d-Unterschale aufweist, können Resonanzen mit Zuständen deutlich oberhalb der Bandlücke auftreten. Ähnlich wie bei den meisten Halogeniden ist bei elektronischer Anregung auch mit dem Auftreten von Exzitonen zu rechnen.

### F.3 EELS-Messungen

Die EELS-Messungen (Bild F.3) an  $\text{KZnF}_3$  wurden mit Anregungsenergien von 1,6keV (blau) und 2,9keV (schwarz) durchgeführt. Beide Meßkurven zeigen den gleichen Kurvenverlauf. Im Vergleich zu den EELS-Meßkurven, die an anderen Fluoriden (nicht abgebildet) ermittelt wurden, erscheinen diese Messungen jedoch relativ strukturlos.

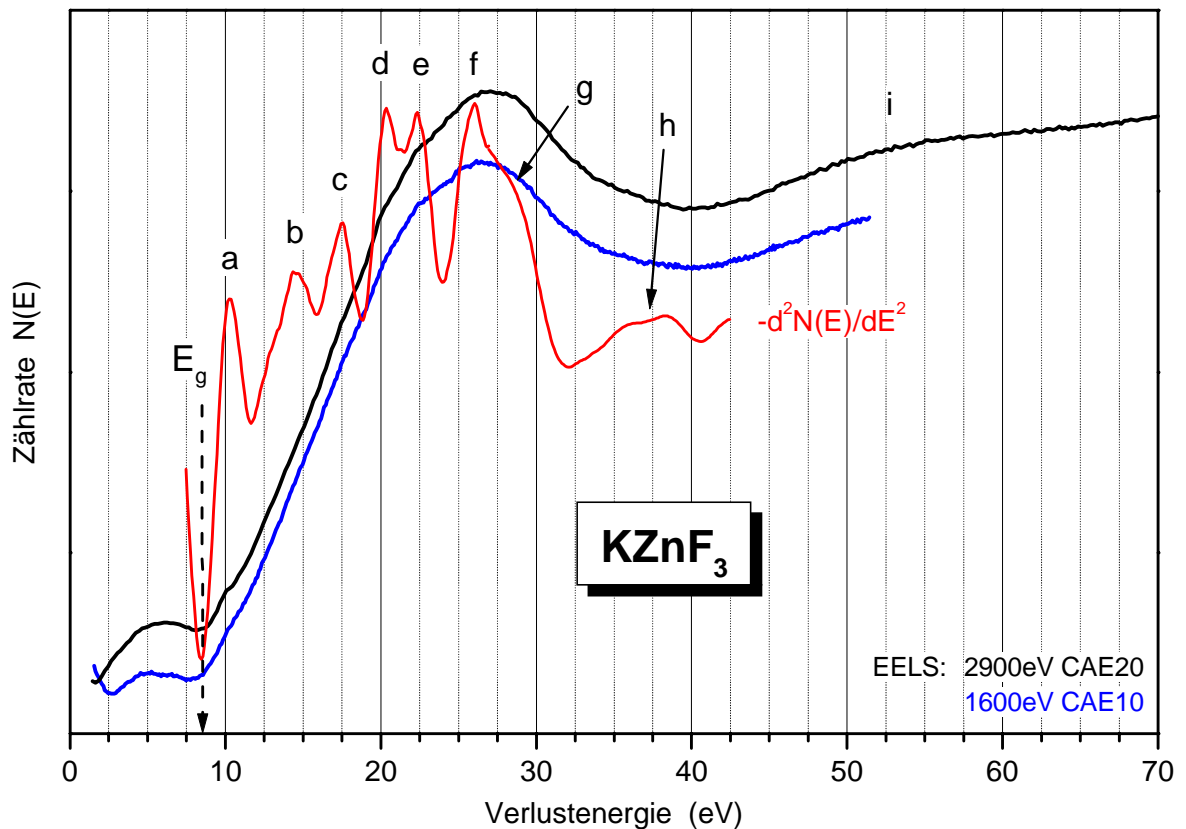


Bild F.3: EELS-Messungen an Kaliumzinkfluorid

Ab 9eV setzt in der  $N(E)$ -Meßkurve eine Signalflanke ein, die ihr Maximum bei 27eV erreicht. Weitere Anregungen, die anhand des zweifach differenzierten Spektrums ermittelt wurden, sind in der Tabelle F.2 zusammengestellt.

Das erste Signal (a) bei 10eV läßt sich einem Exziton des Fluorions zuordnen. Dieses tritt generell in Halogeniden auf und wurde auch in eigenen EELS-Messungen an Lithiumfluorid und Natriumfluorid (nicht abgebildet) beobachtet.

Einen Anhaltspunkt gibt es für das Doppelsignal (d,e), das bei mehreren Kaliumsalzen auftritt. Seine Energien von 20,2eV und 22,2eV korrelieren mit der Anregung eines optischen  $3p \rightarrow 4s$ -Übergangs, der im freien  $\text{K}^+$ -Ion bei 20,16eV erfolgt. Die gleichen Signale wurden ebenfalls in KF bei 20,15eV und 22,05eV ermittelt. Dort werden sie auf die Aufspaltung durch ein Kristallfeld zurückgeführt [Cre].

Alle anderen Signale lassen sich, mit Ausnahme von (i), Anregungen gebundener Elektronen ins Leitungsband zuordnen. Für (b,c) kommen nur das F2p- und das Zn3d-Niveau als Ausgangszustand in Frage. Die Signale (f,g) können, mit Blick auf die Tabelle F.1, das K3p-Niveau als Ursprung haben. An der abfallenden Signalfanke (g) werden Anregungen bis 10eV über den Endzustand registriert, der durch das unterste exzitonische Niveau (d) gegeben ist. Möglicherweise machen sich hier unbesetzte 3d-Elektronenniveaus bei Kalium als Endzustände bemerkbar.

Als Ausgangszustände für ein schwaches Signal (h), das im differenzierten Spektrum ab 35eV einsetzt, lassen sich die schwachgebundenen s-Niveaus von Fluor (F2s) und Kalium (K3s) anführen werden. Für das ca. 20eV breite Signal (i) läßt sich dies jedoch ausschließen, da sein Signalmaximum bei ca. 53eV liegt. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine Zweifach-Anregung eines Signals, das im  $N(E)$ -Spektrum bei ca. 27eV auftritt.

Es kann in Erwägung gezogen werden, ob durch die hohe Fluorkonzentration im Kristall eine kollektive Anregung der F2p-Valenzelektronen auftritt. Eine Abschätzung auf Grundlage der Gitterkonstanten von  $4,05\text{\AA}$  ergibt für  $\text{KZnF}_3$  eine Dichte von  $\rho = 4,036\text{g/cm}^3$ . Unter Berücksichtigung von 18 Valenzelektronen pro Einheitszelle erhält man somit eine Plasmaresonanz bei 19,3eV. Das bedeutet zwar eine Abweichung von 28% bezüglich des  $N(E)$ -Kurvenmaximum bei 27eV, aber es belegt die Annahme, daß auch Beiträge von kollektiven Anregungen im EELS-Spektrum von  $\text{KZnF}_3$  auftreten können.

$\text{KZnF}_3$		
(eV)	Eigene Messung	Ausgangszustand
$E_g$	8,8	Bandlücke
a	10,0	Exziton (F)
b	14,4	F2p, Zn3d
c	17,3	F2p, Zn3d
d	20,2	K3p $\rightarrow$ 4s
e	22,2	K3p $\rightarrow$ 4s
f	26,2	K3p, $\hbar\omega$
g	28,7	K3p
h	36	K3s, F2s
i	53	$2\hbar\omega$

Tabelle F.2:  
EELS-Signale an  $\text{KZnF}_3$

<p><b>Resonanzbedingung:</b> <math>\omega = \sqrt{n \cdot e^2 / m_{\text{eff}} \cdot \epsilon_0}</math></p> <p>mit <math>n = 18e^-</math> pro Molekül <math>\cdot</math> Dichte / Molmasse = <math>2,71 \cdot 10^{29} \text{m}^{-3}</math></p> <p><math>\Rightarrow \hbar\omega = 3,10 \cdot 10^{-18} \text{J} = 19,3 \text{eV}</math></p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Die Bandlücke von  $\text{KZnF}_3$  kann durch die EELS-Messungen mit 8,8eV abgeschätzt werden.

**Literaturverzeichnis**

- [Abe] H.Abe et. al.; Jpn.J.Appl.Phys. 36 (1997) 165
- [Abs] Abschlußbericht DFG-Projekt; Ko719/7-1; (Gießen, 1995)
- [AS] H.Armon, J.Sellschop; Phys.Rev. B 26 (1982) 3289
- [AKP] G.Angonoa, J.Koutecky, C.Pisani; Surf.science 121 (1982) 355
- [BB] A.Balzarotti, A.Bianconi; phys.stat.sol (b) 76 (1976) 689
- [Bar] R.A.Bartynski et al.; Phys.Rev B 32 (1985) 1921
- [Bat] I.Batra; J.Phys.C: Sol.stat.phys 15 (1982) 5399
- [BD] R.J.Borg, G.J.Dienes; The physical chemistry of solids; (Academic press, San Diego, 1992)
- [Bea] R.A.Beach et al.; Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol. 482 (1998) 775
- [Bec] F.Becker; Diplomarbeit; (Gießen, 1996)
- [Ben] M.Benmoussa et al.; Thin solid films 265 (1995) 22
- [BF] B.Felde; Diplomarbeit; (Gießen, 1996)
- [Blo] S.Bloom et al.; Phys. status solidi (b) 66 (1974) 161
- [BM] R.H.Buttner, E.N.Maslen; Acta crystallographics C 44 (1988) 1707
- [Bri] D.Briggs, M.P.Seah; Practical surface analysis; (Wiley, New York, 1983)
- [BS] Bergmann, Schäfer; Lehrbuch der Experimentalphysik; Band 3; Optik; 9.Auflage; (de Gruyter, 1993)
- [BT] J.C.Boettger, S.B.Trickey; Phys.Rev B 34 (1986) 3604
- [Bur] G.A.Burdick; Phys.Rev. Vol.129 No.1 (1963) 138
- [CB] S.Ciraci, I.Batra; Phys.Rev. B 28 (1983) 982
- [CC] M.L.Cohen, J.R.Chelikowsky; Electronic structure and optical properties of semiconductors; (Springer-Verlag, 1989)
- [CHK] R.W.Cahn, P.Haasen, E.J.Kramer; Material science and technology; Vol.3A; (VCH, 1992)
- [Ch] H.R.Christen; Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie; (Otto Salle Verlag, 1985)
- [Cha] R.Chaney, C.Lin; Phys.Rev. B 3 (1971) 459
- [Cal] J.Callaway; Energy band theory; (Academic press, California, 1964)
- [CL] M. Cardona and L. Ley, Eds., Photoemission in Solids I: General Principles; (Springer-Verlag, Berlin, 1978)
- [CRR] E.Clementi, D.L.Raimondi, W.P.Reinhardt; J.Chem.Phys. 1963, 38, 2686
- [Cre] M.Creuzburg; Zeitschrift für Physik 196 (1966) 433
- [Cox] P.A.Cox; The electronic structure and chemistry of solids; (Oxford university press, 1987)
- [Cou] C.A.Coulson; Valence; (Oxford university press, 1961)
- [CS] A.-B.Chen, B.Segall; Phys.Rev. B 12 (1975) 601
- [Dan] J.Daniels, C.Festenberg, H.Raether, K.Zeppenfeld; Optical properties of solids by electron spectroscopy; (Hamburg,1969)
- [deG] F.M.F.deGroot et. al.; Phys. Rev. B 40 No.8 (1989) 5715

- [Dru] P.Drude; Physik. Z. 1 (1900) 161
- [Ems] J.Emsley; The elements, 2.Aufl.; (Oxford university press, 1991)
- [Eul] M.Euler; Dissertation; (Gießen, 1975)
- [FDS] L.A.Feldkamp, L.C.Davis, M.B.Stearns; Phys.Rev. B Vol.15 No.12 (1976) 5535
- [Fes] C.v.Festenberg; Z.Phys. 227 (1969) 453
- [FHH] F.Leiter, D.Hofmann, A.Hofstätter, B.K.Meyer, S.I.Nikitin;  
sol.stat.com. 230 108 Iss.9 (1998) 625-627
- [FM] J.C.Fuggle, N.Mårtensson; Core-level binding energies in metals;  
J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom. 21 (1980) 275
- [Fro] B.Fromm et al.; Phys.Rev. B 57 1998 12069
- [IFF] Forschungszentrum Jülich, 21.IFF-Ferienkurs;  
Festkörperforschung für die Informationstechnologie; (Jülich, 1990)
- [Gei] J.Geiger; Elektronen und Festkörper;
- [Ges] U.Gesenhues; Solid state ionics 101-103 (1997) 1171
- [GDL] M.Gautier, J.P.Duraud, C.LeGressus; J.Appl.Phys. 61 (1987) 574
- [Goo] J.B.Goodenough; prog.sol.stat.chem. 5 (1972) 145
- [Gra] V.Gräfe; Dissertation; (Gießen, 1993)
- [Gro] P.Grosse; Freie Elektronen in Festkörpern; (Springer-Verlag, 1979)
- [Gru] L.A.Grunes et. al.; Phys.Rev. B 25 No.12 (1982) 7157
- [Grü] R.Gründler et alia; Phys.stat.sol (b) 86 (1978) 329
- [HN] H.Hänsel, W.Neumann; Physik VII, Festkörper, (Ha. Deutsch, 1977)
- [Hae] R.A.Haefer; Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie,  
Teil 1, Beschichtungen von Oberflächen; (Springer, 1987)
- [Ham] K.Hamrin, G.Johanson, U.Gelius, C.Nordling, K.Siegbahn;  
Physica Scripta 1, (1970) 277
- [Har] W.A.Harrison; Solid state theory; (McGraw-Hill, New York, 1969)
- [Her] F.Herman, R.L.Kortum, C.D.Kuglin, J.L.Shay;  
II-VI semiconducting compounds; (Benjamin, New York, 1967)
- [Hcp] D.R.Lide, C.R.Hammond; Handb. of chem. and physics; (CRC, 1913-1995)
- [HG] M.Henzler, W.Göpel; Oberflächenphysik des Festkörpers; (Teubner, Stuttgart, 1991)
- [Hod] J.N.Hodgson; Optical absorption and dispersion in solids; (London, 1970)
- [Hof] A.Hofstaetter, M.Luh; unveröffentlichte Messung; (Gießen, 1999)
- [Hol] Y.Zhang, N.Holzwarth, R.William; Phys.Rev. B 57 (1998) 12738
- [Hüf] S.Hüfner; Photoelectron spectroscopy; (Springer-Verlag, 1996)
- [Iba] H.Ibach; Journal of electr.spectr. and rel.phen.; 64/65 (1993) 819
- [IL] H.Ibach, H.Lüth; Festkörperphysik; 4.Auflage; (Springer, 1995)
- [Jaf] J.E.Jaffe, A.Zunger; Phys.Rev. B 28 (1983) 5822
- [JC] P.B.Johnson, R.W.Christy; Opt. constants of transition metals; Phys.Rev.B 12 Vol.9  
(1973) 5056; Opt. constants of noble metals; Phys.Rev. B 12 Vol.6 (1972) 4370
- [JL] D.Jones, A.H.Lettington; solid state commun. 11 (1972) 701
- [Kar] U.O.Karlsson et al.; Solid state commun. 49 (1984) 711



- [Ket] S.F.A.Kettle; Koordinationsverbindungen; taschentext 3; (Verlag Chemie, 1972)
- [Kit] C.Kittel; Einführung in die Festkörperphysik; (Oldenbourg, 1988)
- [Kli] C.F.Klingshirn; Semiconductor optics; (Springer-Verlag, 1995)
- [Kol] B.O.Kolbesen et al.; Fresenius J.Anal.Chem.; (1997) 338
- [Kor] Produktinformationen der Korth Kristalle GmbH
- [Krö] F.A.Kröger; Some aspects of the luminescence of solids; (Elsevier, 1948)
- [Kru] C.Krumel; Dissertation; (Gießen, 1998)
- [Kuz] H.Kuzmany; Festkörperspektroskopie; (Springer-Verlag, 1990)
- [KYN] M.Kurahashi, M.Yamamoto, S.Naito; Electron energy loss spectra; J.Phys.: Condens.Matter 7 (1995) L463-L468
- [Lam] W.R.L.Lambrech et al.; Phys.Rev. B 19 Vol.50 (1994) 14155
- [LB] Landolt-Börnstein; Kristall- und Festkörperphysik, Gruppe III (Springer-Verlag)  
Band 17 Halbleiter, Teilbände a-f,h,i  
Band 22 Halbleiter (Ergänzungen), Teilbände a,b  
Vol. 24 Physics of solid surfaces, Subvolume A-D  
Atom- & Molekularphysik, 4.Teil, Kristalle, (1955)
- [Lid] D.L.Lide; Chemical rubber company handbook of chemistry and physics; (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1994)
- [Lom] W.M.Lomer, W.E.Gardner; Progress in material science, Electronic structure of pure metals; Vol.14, No.3; (Pergamon press, 1969)
- [Mad] O.Madelung; Festkörpertheorie I-III, Elementare Anregungen; (Springer, 1972)
- [Mad2] O.Madelung; Semiconductor-Basic data; (Springer, 1996)
- [Man] J.B.Mann; Atomic structure calculations II: H to Lr; LA-3691; (Los Alamos, 1968)
- [Mar] G.Martin et al.; Appl.Phys.Lett. 65 5 (1994) 610
- [Mas] E.N.Maslen, T.Spadaccini; Acta crystallographica B 49 (1993) 632
- [McF] F.Mc Feely et alia, Phys.Rev. B 12 (1974) 5268
- [MFe] F.Mc Feely et alia, Phys.Rev. B 8 Vol.14 (1976) 3273
- [Meh] W.Mehlhorn; Lectures on the Auger effect; (Münster, Nebraska, 1969)
- [Mey] B.K.Meyer et al.; phys.stat.sol.; photoluminescence investigations of AlGaIn on GaN epitaxial films; zur Veröffentlichung eingereicht
- [Mor] V.L.Moruzzi, F.F.Janak, A.R.Williams, Calculated electronic properties of metals (Pergamon Press, New York, 1978)
- [Mot] N.F.Mott; metal-insulator-transition; 2.edition (Taylor & Francis, 1990)
- [MS] F.Mathey, A.Sevin; Molecular chemistry of the transition elements; (John Wiley & sons, 1996)
- [Nak] S.Nakamura, G.Fasol; The blue laser diode; (Springer, 1997)
- [NI] H.Nakatsugawa, E.Iguchi; Phys.Rev. B 55 No.4 (1997) 2157
- [NN] N.C.Norman; Periodizität: Eigenschaften der Hauptgruppenelemente; basistext Chemie; (VCH Verlagsgesellschaft, 1996)
- [Oes] I.Oesterreicher; Diplomarbeit; (Gießen, 1998)
- [OP] J.Olivier, R.Poirier; Surf.Science 105 (1981) 347

- [Pet] D.Pettifor; Bonding and structure of molecules and solids; (Clarendon press, Oxford, 1996)
- [PFL] O.Pilla, P.T.C.Freire, V.Lemos; Phys.Rev. B 52 (1995) 177
- [PH] W.Pupp, H.K.Hartmann; Vakuumtechnik (Carl Hanser Verlag, 1991)
- [Rae] H.Raether; Excitation of plasmons and interband trans. by electrons; (Springer, 1980)
- [RR] C.N.R.Rao, B.Raveau; Transition metal oxides; (VCH, 1995)
- [RS] J.L.Robins, J.B.Swan; Characteristic electron energy loss spectra of the transition metals Ti to Cu; Proc.Phys.Soc. 76 (1960) 857
- [Rud] E.Rudberg; Phys.Rev. 50 (1936) 138
- [RWL] D.Roessler, W.Walker, E.Loh; J.Phys.Chem.Solids 30 (1969) 157
- [San] R.T.Sanderson; Chemical Periodicity, Reinhold, (NY, USA, 1962)
- [Sev] K.D.Sevier; Low energy electron spectrometry; (Wiley&Sons, 1972)
- [SG] H.Schläfer, G.Gliemann; Einführung in die Ligandenfeldtheorie; (Akad.Verlagges., Frankfurt a.M., 1967)
- [Sky] E.Sum, M.Skylas-Kazacos; J.Power Sources, 15, 179-190;  
E.Sum, M.Rycheik, M.Skylas-Kazacos; s.o.; 16, 85-95 (1985)
- [SS] G.Simmons, E.Scheibner; J.Appl.Phys, Vol.43, No.2 (1972) 693
- [Sut] L.E.Sutton, E.Fluck; Chem. Bindung und Molekülstruktur; (Springer-Verlag, 1961)
- [Tan] C.Tang et.al.; Phys.Rev. B 31 No.2 (1985) 1000
- [TC] T.Christmann; Dissertation; (Giessen, 1998)
- [Tsu] K.Tsutsumi, O.Aita, K.Ichikawa; Phys.Rev. B 15 No.10 (1977) 4638
- [Ved] R.V.Vedrinskii, A.I.Taranukhina, L.A.Bugaev, V.L.Kraizman, A.V.Morozov, C.Wendland, D.Hasselkamp, A.Scharmann; Surf. Sci. 352-354 (1996) 32-35
- [VG] VG scientific; operating instructions / ESCA , (East Grinstead, 1985)
- [Wag] C.D.Wagner et al.; Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy; (Perkin-Elmer Corporation, 1979)
- [WB] W.Burkhardt; Dissertation; (Gießen, 1999)
- [WiB] R.K.Willardson, A.C.Beer; Semiconductors and semimetals, Physics of III-V compounds; (Academic press, London, 1966)
- [We] A.R.West; Basic solid state chemistry; (J.Wiley and sons, 1997)
- [WG] C.Wehenkel, B.Gauthe; Phys.stat.sol. (b) 64 (1974) 515
- [Win] M.J.Winter; Konzepte der Übergangsmetallchemie; basistext Chemie; (VCH Verlagsgesellschaft, 1996)
- [WK] C.S.Wang, B.M.Klein, Phys.Rev. B 24, 3393 (1981)
- [WM] H.Yanagida, K.Koumoto, M.Miyayama; The chemistry of ceramics; (J.Wiley, 1996)
- [WN] W.Niessner; Diplomarbeit; (Gießen, 1994)
- [Wri] A.F.Wright, J.S.Nelson; Phys. Rev. B 50 (1994) 2159
- [Ye] X.Ye et al.; J.Electr.Spectr, VUV XII (San Francisco, 1998)
- [YC] P.Y.Yu, M.Cardona; Fundamentals of semiconductors; (Springer, 1996)
- [Zim] J.M.Ziman; The physics of metals, 1.Electrons; (Cambridge, university press, 1969)
- [Zyl] A.Zylberstein, N.F.Mott; Phys.Rev. B 11 (1975) 4383

## Abkürzungen

§	Kapitel
AES	Augerelektronen-Spektroskopie, <i>engl.: augerelectron spectroscopy</i>
AG	Argon-Ionenkanone (Fa. VG), <i>engl.: argon gun</i>
AO	Atomorbital, <i>engl.: atomic orbitale</i>
AZ, EZ	Anfangszustand, Endzustand
bcc	Kubisch raumzentriertes Gitter, <i>engl.: body centered cubic</i>
CAE	Konstante Analysator-Energie, <i>engl.: constant analyser energy</i>
CIS	Kupferindiumdiselenid, $\text{CuInSe}_2$
CLAM	Elektronenenergie-Analysator (Fa. VG), <i>engl.: cylindric lens analyser module</i>
CRR	Konstantes Abbrems-Verhältnis, <i>engl.: constant retard ratio</i>
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung, <i>engl.: chemical vapor deposition</i>
DF	Dielektrische Funktion
DOS	Zustandsdichte, <i>engl.: density of states</i>
DRAM	Dynamisches RAM, <i>engl.: dynamic random access memory</i>
EDX	<i>engl.: energy dispersive x-ray spectroscopy</i>
EELFS	<i>engl.: electron energy loss fine structure</i>
EELS	Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie
$E_F$	Fermienergie, Ferminiveau
eff	effektiv
$E_g$	Bandlücken-Energie, <i>engl.: bandgap</i>
EMA	<i>engl.: electron microprobe analysis</i>
EN	Elektronegativität
ESCA	= XPS, <i>engl.: electron spectroscopy for chemical analysis</i>
ESD	<i>engl.: electron stimulated desorption</i>
ESR	Elektronenspinresonanz, <i>engl.: electron spin resonance</i>
fcc	Kubisch flächenzentriertes Gitter, <i>engl.: face centered cubic</i>
FIR	Fernes Infrarot
FWHM	Halbwertsbreite, <i>engl.: full width half maximum</i>
hcp	Hexagonales Gitter, <i>engl.: hexagonal closed packed</i>
HF	Hochfrequenz
HMÜ	Halbleiter-Metall-Übergang ( $\hat{=}$ MIT)
HREELS	Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie, <i>engl.: high resolution electron energy loss spectroscopy</i>
HS	<i>engl.: high spin</i>
HTVPE	<i>engl.: high temperature vapor phase epitaxy</i>
HVPE	<i>engl.: hydride (halide) vapor phase epitaxy</i>
INS	<i>engl.: ion neutralisation spectroscopy</i>
IR	Infrarotes Licht
ITO	Indiumzinnoxid
IZ	Ionen-Zerstäuber-Pumpe
kin	kinetisch
KL	Kathodolumineszenz
KZ	Koordinationszahl
LB	Leitungsband
LBm	Untere Kante des Leitungsbandes, Leitungsband-Minimum

---

LCAO	<i>engl.: linear combination of atomic orbitals</i>
LD	Laserdiode
LDF	Lokale Dichtefunktional-Approximation
LED	Leuchtdiode
LEED	Elektronenbeugung mit langsamen Elektronen, <i>engl.: low energy electron diffraction</i>
LEG	Elektronenkanone (Fa. VG)
LK	Linearkombination
LN <sub>2</sub>	Flüssiges Stickstoff
LPCVD	<i>engl.: low pressure chemical vapor deposition</i>
LS	<i>engl.: low spin</i>
MBE	Molekularstrahl-Epitaxie, <i>engl.: molecular beam epitaxy</i>
MIT	Metall-Isolator-Übergang, <i>engl.: metal-insulator-transition</i>
MO	Molekül-Orbital
MOCVD	<i>engl.: metal organic chemical vapor deposition</i>
MOSFET	<i>engl.: metal oxide semiconductor field effect transistor</i>
MOVPE	<i>engl.: metal organic vapor phase epitaxy</i>
MQW	<i>engl.: multiple quantum well</i>
NMR	<i>engl.: nuclear magnetic resonance</i>
PARUPS	<i>engl.: polarisation and angular resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy</i>
PD	Photodesorption
PIXE	<i>engl.: particle induced x-ray emission</i>
PL	Photolumineszenz
PVD	Physikalische Gasphasen-Abscheidung, <i>engl.: physical vapor deposition</i>
PWO	Abk. für Bleiwolframat, PbWO <sub>4</sub>
RBS	<i>engl.: rutherford back scattering</i>
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
RF	Radiofrequenz, $f = 13,65\text{MHz}$
RHEED	<i>engl.: reflection high energy electron spectroscopy</i>
RTP	<i>engl.: rapid thermal processing</i>
SIMS	Sekundärionen-Massenspektroskopie
SPEELS	<i>engl.: spin polarised electron energy loss spectroscopy</i>
SS	Oberflächenzustand, <i>engl.: surface state</i>
TEM	Transmission-Elektronen-Mikroskopie
TSEE	Thermisch stimulierte Exoelektronen-Emission
UHV	Ultrahoch-Vakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
UV	Ultraviolettes Licht
VB	Valenzband
VBM	Obere Kante des Valenzbandes, Valenzband-Maximum
VBm	Untere Kante des Valenzbandes, Valenzband-Minimum
VG	Fa. vacuum generator
VIS	Sichtbares Licht, <i>engl.: visible</i>
XA	Röntgenabsorption
X-AES	Röntgenstimulierte Augerelektronen-Spektroskopie
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
XRD	<i>engl.: x-ray diffraction</i>

## Publikationen

**W.Niessner, W.Burkhardt, T.Christmann, B.K.Meyer, A.Polity, A.Scharmann, M.Theis**

*Einflüsse von Dotierungen auf die Valenzbandstruktur von VO<sub>2</sub>*

Postersitzung, Dünne Schichten, DPG-Frühjahrstagung 2000, Regensburg

**W.Burkhardt, T.Christmann, B.K.Meyer, W.Niessner, D.Schalch, A.Scharmann**

*W- and F-doped VO<sub>2</sub>-films studied by photoelectron spectroscopy*

Thin solid films 345 (1999) 229

**W.Niessner, S.Fischer, D.M.Hofmann, B.K.Meyer**

*EELS und XPS-Untersuchungen an GaN, AlN und Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (0,06 ≤ x ≤ 0,44)*

Postersitzung, Dünne Schichten, DPG-Frühjahrstagung 1999, Münster

**W.Burkhardt, T.Christmann, W.Kriegseis, B.K.Meyer, W.Niessner,**

**D.Schalch, A.Scharmann**

*Thermochromes Vanadiumdioxid für die Beschichtung von Architekturglas*

Spiegel der Forschung 15 Nr.1 (1998) 97

**W.Niessner, T.Christmann, B.K.Meyer, D.Schalch, A.Scharmann**

*AES und EELS an thermochromen Vanadiumdioxid-Dünnschichten*

Fachvortrag, Dünne Schichten, DPG-Frühjahrstagung 1998, Regensburg

**T.Christmann, W.Kriegseis, B.K.Meyer, W.Niessner, D.Schalch, A.Scharmann**

*Elektronenspektroskopie an dotierten, thermochromen Vanadiumdioxid-Schichten*

Fachvortrag, Dünne Schichten, DPG-Frühjahrstagung 1997, Münster

**B.Felde, W.Niessner, D.Schalch, A.Scharmann, M.Werling**

*Plasmon excitation in vanadiumdioxide films*

Thin Solid Films 305 (1997) 61

**T.Christmann, B.Felde, W.Niessner, D.Schalch, A.Scharmann**

*Thermochromic VO<sub>2</sub> films studied by photoelectron spectroscopy*

Thin Solid Films 287 (1996) 134

**V.Gräfe, W.Niessner, D.Schalch, A.Scharmann, C.Wiese**

*Characterization of AlN films on Silizium*

phys.stat.sol.(a) 145 (1994) 527

## Danksagung

*Bei meinem verehrten Lehrer Prof. Dr. D.Sc. Dr. h.c. mult. A. Scharmann, der jederzeit wie ein Vater zu mir war, möchte ich mich herzlich für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit bedanken, die vorliegende Arbeit im I. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen anfertigen zu können.*

*Für sein förderndes Interesse und die Einblicke in die Entwicklung moderner Halbleiter-Werkstoffe möchte ich Prof. Dr. B.K. Meyer herzlich Danke sagen.*

*Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Oberflächen- und Dünnschichtphysik, insbesondere Dr. D. Schalch, Dr. W. Kriegseis, Dr. T. Christmann und Dr. W. Burkhardt, fühle ich mich für die gute Zusammenarbeit und die freundschaftliche Arbeits-Atmosphäre sehr zu Dank verpflichtet.*

*Für die Bereitstellung der Wolframat-,  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und KZnF<sub>3</sub>-Kristalle, sowie interessante Diskussionen und Ratschläge im Anschluß an die eigenen Messungen, möchte ich mich bei Prof. Dr. D. Schwabe, Dr. A. Hofstaetter, Dr. M. Böhm, M. Luh und F. Leiter bedanken.*

*Die CuInSe<sub>2</sub>-Proben, sowie diesbezügliche Hintergrund-Informationen, erhielt ich freundlicherweise von Dr. I. Dirnstorfer und I. Österreicher.*

*Bei der Untersuchung der Gruppe-III-Nitride wurden mir Dünnschicht-Proben von Prof. Dr. B.K. Meyer, Dr. habil. D.M. Hofmann, Dr. M. Topf, Dr. G. Steude, Dr. S. Fischer und Dr. V. Graefe zur Verfügung gestellt.*

*Stellvertretend für die Werkstätten, von denen ich umgehend Unterstützung erhielt, wenn Probleme an den Apparaturen auftraten, danke ich K. Laudenschlager und H. Hausner.*

*Nicht zuletzt schulde ich Dr. W. Burkhardt und Dr. habil. A. Polity meinen Dank für das aufmerksame Lesen meiner Entwürfe zu dieser Arbeit.*

*Abschließend möchte ich allen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Mitarbeitern des I. Physikalischen Instituts der Justus-Liebig-Universität Gießen für eine angenehme Zeit in ihren Reihen danken, die stets von Kollegialität geprägt war.*



I. Physikalisches Institut  
Justus-Liebig-Universität Gießen

