

Spektroskopische und mikroskopische Untersuchung
von Phasenübergängen in stark korrelierten
Übergangsmetallverbindungen

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
vorgelegt von

ARNDT HANFF (GEB. QUER)

Kiel, 2018

Erster Gutachter: Prof. Dr. Kai Roßnagel
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Hermann Kohlstedt
Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2018
Zum Druck genehmigt: 25.10.2018

gez. Prof. Dr. Frank Kempken

Dekan

„In 20 Jahren wirst du mehr enttäuscht sein über die Dinge, die du nicht getan hast, als über die Dinge, die du getan hast. Also löse die Knoten, laufe aus aus dem sicheren Hafen. Erfasse die Passatwinde mit deinen Segeln. Erforsche. Träume.“
(Mark Twain)

Abstract

Correlated electron materials exhibit some of the most exotic, dramatic, and intellectually challenging behavior in the quantum world. They offer enormous potential to expand the scope of operation in modern microelectronics with their fascinating ordering phenomena, e.g. metal-to-insulator transitions or charge-density waves (CDW). One example for this type of materials are the transition-metal compounds that are promising candidates for realizing future devices. Employing their ability of energy efficient switching between distinct collective highly correlated electronic states, they are supposed to replace the conventional silicon-based semiconductor technology for added functionality and miniaturization down to the nanoscale. It is necessary to study their microscopic properties to fully understand their complete potential.

Consequently, the goal of this work was to establish *in operando* techniques and study the electronic structure of transition-metal-compound candidates during selected phase transitions. This aim was achieved by applying spectroscopic and microscopic methods based on x-rays, focusing on the *in operando* ability.

The spatial evolution of the irreversible *1T*-to-*2H*-phase transition in TaS₂ was investigated by a combination of angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) and photoemission electron microscopy (PEEM). The comparison of characteristic signatures of the electronic structure in both phases ensured the transition from the *1T* to the *2H* structure. The PEEM study revealed the microscopic processes during the phase transition. On the one hand the microscopy study provides an accurate transition temperature and provides furthermore a microscopic insight of the expansion of the *2H* phase on the sample surface. Moreover the potentially chiral CDW in *1T*-TiSe₂ was investigated by circular-dichroism ARPES. An unexpected decrease of the symmetry was observed at a temperature of 192.9 K. This effect could not be explained by the well known commensurate CDW in *1T*-TiSe₂ occurring below 200 K. In fact these studies provides an evidence for the existence of the predicted chiral CDW in *1T*-TiSe₂.

In the last part, we present *in operando* hard x-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) studies of the application-oriented heterostructures based on a 0,72[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-0,28[PbTiO₃] substrate with a 20 nm thin film VO₂ on top. Here, we studied the electronic structure of the VO₂/PMN-PT heterostructures across the strain- and temperature-induced phase transition. The *in operando* monitoring of the shapes and positions of characteristic core-level emissions directly reveals element-specific and strain-dependent changes of the electronic structure and phase transition temperature of the VO₂ film as well as bias-dependent changes of the electronic energy-level alignment at the VO₂/PMN-PT interface.

Finally, the results of this thesis demonstrates, how representatives of the transition-metal compounds can be investigated under external influences, such as temperature, external electric fields or varying lattice strain. These findings may lead to a direct utilization of the transition-metal compounds as possible applications in modern microelectronics.

Kurzfassung

Stark korrelierte Materialien offenbaren einige der faszinierendsten, aber auch herausforderndsten physikalische Phänomene unserer Zeit. Sie offenbaren vielfältige Phasenübergänge, wie Metall-Isolator-Übergänge, das Auftreten von Supraleitung, Ferroelektrizität, Spin- und Ladungsdichtewellen. Besonders Vertreter der Übergangsmetallverbindungen weisen starke Wechselwirkungen zwischen Ladung, Gitter, Spin- und orbitaler Ordnung auf. Durch die Möglichkeit zur Miniaturisierung und die kontrollierbaren elektronischen Ordnungsparameter bieten sie ein enormes Erweiterungspotential in der Mikroelektronik, beispielsweise für Sensoren oder nichtflüchtige, ultraschnelle Speicherbausteine. Zur vollen Ausnutzung des Potentials dieser Materialien ist das Studium der mikroskopischen Mechanismen von zentraler Bedeutung, da praktisch alle Makroeigenschaften aus den mikroskopischen Abläufen resultieren.

Daher ist die Zielsetzung dieser Arbeit, Phasenübergänge ausgewählter Vertreter dieser Materialklasse während des Übergangs, unter variablen äußeren Einflüssen, wie Temperaturänderungen, elektrischen Feldern sowie Gitterdeformationen zu studieren. Hierfür wird auf verschiedene röntgenspektroskopische und -mikroskopische Methoden zurückgegriffen, die einen mikroskopischen Einblick in die elektronische Strukturen der untersuchten Modell- und anwendungsnahen Systeme realisieren. Mittels einer Kombination aus winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES) und Photoemissions-elektronenmikroskopie (PEEM) wurden elektronische Ordnungsparameter sowie die laterale Evolution des irreversiblen $1T$ -zu- $2H$ -Phasenübergangs in TaS_2 studiert. Dabei wurden an einem Kristall *in situ* charakteristische Signaturen der elektronischen Struktur von $1T$ - TaS_2 vor und $2H$ - TaS_2 nach der irreversiblen Umwandlung spektroskopiert. Die Mikroskopie-Studie liefert neben einer makroskopischen Übergangstemperatur weiterhin einen Einblick in die mikroskopische Ausbreitung der $2H$ -Phase. Des Weiteren wurde die potentielle chirale Ladungsdichtewelle (CDW) in $1T$ - TiSe_2 mittels Zirkulardichroismus-ARPES untersucht. Dabei ist ein Symmetriebruch bei einer Temperatur von 192,9 K in der elektronischen Struktur zu beobachten. Dieser lässt sich nicht im Modell der bei 200 K einsetzenden bekannten kommensurablen CDW erklären, sodass sich damit die Anzeichen für die Existenz einer chiralen CDW in $1T$ - TiSe_2 verdichten. Zudem wurde eine *in operando* Photoelektronenspektroskopie-Studie an einem dünnen VO_2 -Film auf einem $0,72[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]$ - $0,28[\text{PbTiO}_3]$ -Substrat (PMN-PT) mit harter Röntgenstrahlung unter Einwirkung eines externen elektrischen Feldes durchgeführt. Dabei ist der Einfluss der variabel durch das externe elektrische Feld substratinduziert einstellbaren Gitterverspannung auf die Metall-Isolator-Übergangstemperatur im VO_2 beobachtet worden. Neben der Verringerung der Phasenübergangstemperatur durch eine Kristallgitterverspannung in Richtung der c -Achse von etwa 0,01% wurde erstmals anhand der Änderungen in den spektroskopischen Linienformen der Rumpfniveaus eine elementspezifische Separation der Phasenübergangstemperatur beobachtet.

Die gewonnenen Erkenntnisse fügen neue Puzzleteile in das Bild der jeweiligen Phasenübergänge ein. Dabei belegen die Resultate dieser Arbeit, wie die diese Phasenübergängen prägenden physikalischen Eigenschaften in technologisch relevanten Materialien *in operando* studiert werden können. Die durch Phasenübergänge realisierbare gezielte Funktionalisierung und die *in situ* Untersuchungsmöglichkeiten bieten daher ein enormes Potential für die modernen Mikroelektronik.

Inhaltsverzeichnis

I	Einführung	1
1	Einleitung	3
2	Materialien	7
2.1	Übergangsmetalldichalkogenide	8
2.2	Das Übergangsmetalloxid Vanadiumdioxid	21
2.3	Das Relaxormaterial PMN-PT	27
3	Methoden	31
3.1	Photoelektronenspektroskopie	31
3.2	Experimentelle Realisierungen	36
II	Ergebnisse	49
4	Spektromikroskopische PEEM- und μ ARPES-Untersuchungen des strukturellen $1T$ -zu- $2H$ -Phasenübergangs in TaS_2	51
4.1	Beschreibung des Experiments	52
4.2	Die elektronische Struktur von $1T$ - sowie $2H$ - TaS_2	55
4.3	Der Übergang von der ICCDW- in die normale Phase	58
4.4	Mikroskopische Untersuchung des $1T$ -zu- $2H$ -Phasenübergangs	60
4.5	Zusammenfassung	67
5	Dichroismus-ARPES an der potentiell chiralen Ladungsdichtewelle in $1T$ - $TiSe_2$	69
5.1	Einführung	69
5.2	Beschreibung des Experiments	72
5.3	Symmetrieuntersuchung mittels Dichroismus-ARPES	74
5.4	Zusammenfassung	79
6	<i>In operando</i> HAXPES einer funktionellen VO_2 /PMN-PT-Heterostruktur	81
6.1	Die Entwicklung von HAXPES	82
6.2	Beschreibung des Experiments	83
6.3	Validierung der <i>in operando</i> Messmethode	87
6.4	Untersuchung des Metall-Isolator-Phasenübergangs	92
6.5	Zusammenfassung	100
III	Zusammenfassung und Ausblick	101

IV Anhang	109
7 Schwefel-interkaliertes und Antimon-dotiertes Bi₂Se₃	111
7.1 Topologische Isolatoren	111
7.2 Beschreibung des Experiments	112
7.3 Erste Ergebnisse und Ausblick	113
Literaturverzeichnis	116
Abkürzungsverzeichnis	131
Publikationen	133
Präsentationen	137
Danksagung	139

Teil I

Einführung

1 Einleitung

Wenn das Wasser im Wasserkocher anfängt zu kochen, dann freuen sich die meisten auf einen heißen Tee oder warten darauf, dass die Pasta al dente ist. Vermutlich denkt nicht jeder dabei an den Phasenübergang, den das Wasser gerade vollzieht, wenn es seinen Aggregatzustand von flüssig zu gasförmig wechselt. Jedoch sind das Kochen und Gefrieren von Wasser mutmaßlich sogar die bekanntesten Phasenübergänge.

Das ist wohl auch K. G. Wilson bewusst gewesen, als er 1982, nach dem Erhalt seines Physik-Nobelpreises, in der Festvorlesung das Thema Phasenübergänge am Beispiel des verdampfenden Wassers einleitet [1]. Es war ihm durchaus bekannt, wie viel mehr Phasenübergänge in der Natur vorkommen. So hat er doch diesen Nobelpreis für seine Theorie über kritische Phänomene bei allgemeinen Phasenumwandlungen erhalten. Er erkannte, dass das Vorkommen, Verstehen und die kontrollierte Beeinflussung von den verschiedenen Phasenübergängen der Menschheit einen enormen technologischen Nutzen liefert.

Eine Phase wird jedoch nicht nur durch die Aggregatzustände klassifiziert. Vielmehr bezeichnen Physiker mit einer Phase einen Bereich, in dem ein bestimmter Ordnungsparameter, wie Dichte, chemische Zusammensetzung oder elektrische Leitfähigkeit homogen sind. Damit beschreiben die jeweiligen Ordnungsparameter den Zustand eines physikalischen Systems insbesondere auch während eines Phasenübergangs. Ein Beispiel für einen Ordnungsparameter ist die Ladungsträgerdichte bei der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit eines Materials in einem Metall-Isolator-Phasenübergang. In Folge dessen entsteht eine große Vielfalt an Phasenübergängen. Neben den erwähnten Änderungen des Aggregatzustands oder der elektrischen Leitfähigkeit beschreiben auch Veränderungen in der magnetischen Ordnung oder chemischen Zusammensetzung, das Auftreten von Supraleitung unterhalb einer Sprungtemperatur oder der Wechsel von Ferro- zu Paramagnetismus bei der Curie-Temperatur Phasenübergänge.

Daher ist es wenig verwunderlich, dass Phasenübergänge, vielfach unbemerkt, längst das moderne, tägliche Leben prägen.

Ultraschnelle Schalter und Schaltkreise [2], moderne, schnelle Speichermedien, wie ferroelektrische Speicherchips [3] können aufgrund des Verständnisses und der Kontrolle eines Phasenübergangs realisiert werden. Während diese wenigen Beispiele nur einen kleinen Einblick in das Feld der technologisch genutzten Phasenübergänge geben, ist deren Zahl und Vielfalt doch ungleich viel höher.

Um die Phasenübergänge technologisch optimal auszunutzen, ist es notwendig zu verstehen, was die mikroskopischen Mechanismen hinter dem Übergang sind, um sie geschickt einzusetzen und zu beeinflussen. Auch die Art und Weise, wie sich ein Phasenübergang räumlich und zeitlich entwickelt, ist daher von großem Interesse. Eine Möglichkeit die mikroskopischen Prozesse bei Phasenübergängen zu untersuchen, bietet sich im Studium der elektronischen Struktur der Materialien mittels geeigneter röntgenspektroskopischer und -mikroskopischer Techniken. So konnten im Laufe der Zeit unterschiedliche Phasenüber-

gänge nach verschiedenen Kriterien, wie beispielsweise eine Separierung in strukturelle und elektronische Übergänge, klassifiziert werden. Erstere beschreiben einen Übergang, in dem sich die Atompositionen des Kristallgitters verändern und zweitere werden allein durch die Elektronen getrieben.

Die bekannteste Klassifizierung ist wohl die nach Ehrenfest, in der sich die verschiedenen Übergänge anhand ihrer thermodynamischen Eigenschaften, speziell des chemischen Potentials, in verschiedene Ordnungen einteilen lassen. Für diese Einordnung in die jeweilige Klasse wird ein das System beschreibendes thermodynamisches Potential, die sogenannte Gibbs-Energie, herangezogen. Diese ergibt sich aus verschiedenen thermodynamischen Größen, wie Volumen, Enthalpie bzw. Entropie sowie der Abhängigkeit von mindestens einer unabhängigen Variablen, wie der Temperatur oder dem Druck. Wird der Phasenübergang der n -ten Ordnung zugeordnet, bedeutet das, dass die Gibbs-Energie als Funktion der Variablen bis zu ihrer n -ten Ableitung keine Unstetigkeit zeigt [4].

Dementsprechend werden Phasenübergänge der ersten Ordnung durch eine abrupte Änderung einer Materialeigenschaft gekennzeichnet. Einen Phasenübergang erster Ordnung zeigt das auch im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Vanadiumdioxid (VO_2). Bei einer Temperatur von 340 K erhöht sich sprunghaft seine elektrische Leitfähigkeit um bis zu fünf Größenordnungen [5]. Im Gegensatz zu den Phasenübergängen der ersten Ordnung laufen die der zweiten Ordnung eher graduell ab, wie beispielsweise im Übergangsmetall-dichalkogenid $1T\text{-TiSe}_2$, in dem sich die vorhandene Ladungsordnung bei Temperaturen von etwa 200 K in einem 100 K-großen Temperaturfenster ändert.

Makroskopische Messungen, wie die der elektrischen Leitfähigkeit, der elektrischen Polarisierung, beziehungsweise der Magnetisierung, offenbaren zwar häufig solche unerwarteten Phasenübergänge. Sie reichen aber oftmals nicht aus, um ein mikroskopisches Verständnis solcher Phänomene zu erlangen. Dazu ist es zumeist unabdingbar die mikroskopischen Mechanismen und Korrelationen zu begreifen, um die Entwicklungen der Phasenübergänge zu verstehen. Um die ihnen zugrunde liegenden mikroskopischen Mechanismen zu entschlüsseln, muss besonders das Verhalten der Elektronen im Festkörper analysiert werden. Ein geeignetes Mittel bieten in dem Fall unterschiedliche elektronenspektroskopische Untersuchungsmethoden, wie die Photoelektronenspektroskopie. Hierbei lösen die auf den Festkörper treffenden Röntgenphotonen angeregte Elektronen zur Detektion aus dem Festkörper heraus. Hierbei können beispielsweise zerstörungsfrei Bindungsenergien, Dispersionsverhalten und Spinpolarisation der Elektronen der Materialien studiert werden. Dadurch lassen sich auch Korrelationen der Elektronen untereinander oder die mit dem Kristallgitter offenbaren. In beiden Fällen bedingen diese Korrelationen häufig einen Phasenübergang. Die Materialklasse der Übergangsmetallverbindungen bietet sich für die Untersuchung vielfältiger Phasenübergänge an, da sie durch viele verschiedene Ordnungsphänomene, wie Spin- und Ladungsordnungen sowie strukturelle Änderungen der atomaren Gitterstruktur geprägt sind.

Obwohl im Forschungsfeld der stark korrelierten Materialien schon viele Phasenübergänge ausführlich untersucht und weitestgehend verstanden sind, offenbaren sich weiterhin neue, bisher unbekannte Phänomene. Dieser Arbeit widmet sich einigen dieser offenen Fragestellungen. Eine strukturelle Änderung zeigt sich in dem irreversiblen, temperaturinduzierten Phasenübergang von $1T$ -zu- $2H$ - TaS_2 . Dieser Übergang bei Temperaturen oberhalb von 550 K ist zwar bereits viele Jahrzehnte bekannt, aber unter anderem auf-

grund der hohen Übergangstemperaturen und seiner Irreversibilität bislang nur spärlich untersucht worden. An diesem Punkt setzt diese Arbeit an und widmet sich der Untersuchung der auf mikroskopischen Längenskalen ablaufenden Prozessen während der Ausbreitung der $2H$ -Struktur.

Die Existenz einer weiteren Phase, einer chirale Ladungsordnung in $1T$ - TiSe_2 , wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Die Fragestellung ist, ob diese chirale Ladungsordnung neben der bereits angesprochenen veränderten periodischen Ladungsordnung unterhalb von 200 K existiert. Mittels winkelaufgelöster Dichroismus-Photoelektronenspektroskopie wird dieser Fragestellung im Rahmen dieser Arbeit durch die direkte Untersuchung der elektronischen Struktur nachgegangen.

Auf der anderen Seite sind bekannte Phänomene längst noch nicht abschließend geklärt. Ein sehr prägnantes Beispiel dafür ist der Metall-Isolator-Übergang im VO_2 . Hier ist fast 60 Jahre nach seiner Entdeckung nicht abschließend geklärt, was die Ursache für diesen Übergang ist und wieso die Änderung der Kristallgitterverspannung einen starken Einfluss auf die Übergangstemperatur hat. Im Rahmen dieser Arbeit sollen weitere Puzzleteile in das Bild zum umfassenden Verständnis des Übergangs eingefügt werden. Zudem soll die Funktionalität des Materials VO_2 durch die Einbettung und das Zusammenspiel mit weiteren funktionellen Materialien erweitert werden.

Dadurch steht diese Arbeit im Zeichen der Entwicklung von spektroskopischen und mikroskopischen Methoden für die Untersuchungen unterschiedlicher Phasenübergänge in stark korrelierten Übergangsmetallverbindungen. Dabei ist das Ziel, die grundlegenden mikroskopischen Mechanismen in den ausgesuchten Übergangsmetallverbindungen $1T$ -sowie $2H$ - TaS_2 , $1T$ - TiSe_2 und VO_2 während der Phasenübergänge zu studieren. Die erlangten Ergebnisse schaffen damit die Grundlage, um die makroskopischen Eigenschaften der Materialien zu kontrollieren und zu optimieren.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut. Dieser Einleitung schließt sich eine Vorstellung der verwendeten Materialien aus den Materialklassen der Übergangsmetalldichalkogenide, und -oxide an. In dem Kapitel wird auf die atomare und elektronische Struktur sowie grundsätzliche physikalische Besonderheiten dieser Materialien eingegangen. Anschließend wird in Kapitel 3 anhand eines einfachen Modells die Methode der Photoelektronenspektroskopie eingeführt und auf die experimentelle Realisierung der Erzeugung von Synchrotronstrahlung eingegangen. Zudem werden unterschiedliche Elektronendetektorsysteme und Aspekte der ortsauflösenden Spektroskopie und Elektronenmikroskopie vorgestellt. Diesen Kapiteln schließen sich in drei weiteren Kapiteln die im Rahmen dieser Arbeit erlangten wissenschaftlichen Resultate an.

Dabei wird mit den elektronenmikroskopischen sowie spektroskopischen Untersuchungen zum irreversiblen strukturellen $1T$ -zu- $2H$ -Phasenübergang in TaS_2 in Kapitel 4 begonnen. Im Zentrum der Studie stehen die bestmögliche Quantifizierung der Phasenübergangstemperatur und die Unterscheidung zwischen der Umwandlung des makroskopischen Kristalls im Vergleich zu einzelnen mikroskopischen Teilbereichen der Probe. Dabei offenbart sich, dass dieser strukturelle Übergang in vielen Aspekten gut mit einem Modell von Johnson, Mehl, Avrami und Kolmogorow beschrieben werden kann.

Darauffolgend werden in Kapitel 5 neue Erkenntnisse zu der erst vor einigen Jahren entdeckten potentiell chiralen Ladungsordnung präsentiert. Der temperaturabhängige Dichroismus von Photoelektronenspektroskopie-Studien mit unterschiedlich zirkularpo-

larisiertem Röntgenlicht zeigt eine unerwartete Symmetrieänderung des Materials und bringt somit neue Indizien für die Existenz der chiralen Ladungsordnung ans Tageslicht. Anschließend wird in Kapitel 6 die *in operando* Studie an einer Heterostruktur präsentiert, bestehend aus einem dünnen Vanadiumdioxidfilm auf einem piezoelektrischen PMN-PT¹-Substrat, eingebettet zwischen zwei metallischen Elektroden. In dieser komplexen, kondensatorartigen Heterostruktur ist es möglich, die Metall-Isolator-Phasenübergangstemperatur im VO₂ durch substratinduzierte Kristallgitterverspannung, über ein extern angelegtes elektrisches Feld, zu steuern. In den präsentierten Untersuchungen konnte der Einfluss der Gitterverspannung auf die Übergangstemperatur anhand der mikroskopischen, elementspezifischen Rumpfniveauspektren studiert werden.

Den Abschluss dieser Arbeit bildet die Zusammenfassung der zentralen Ergebnisse sowie ein kurzer Ausblick.

Zusammengenommen zeigen die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse, wie mithilfe unterschiedlicher Photoemissions-Methoden mikroskopische Aspekte von Phasenübergängen mit lateraler Ortsauflösung oder tiefensensitiv studiert werden können. Ferner wird demonstriert, wie die Spektroskopiemethode in Kombination mit der Polarisation des anregenden Lichts genutzt werden kann, um Symmetrieänderungen in der elektronischen Struktur aufzudecken. Die verwendeten Materialien aus den Klassen der Übergangsmetalldichalkogenide sowie der -oxide haben aufgrund ihrer komplexen Eigenschaften das Potential für eine breite Anwendung in der Mikroelektronik. Daher ist es umso wichtiger das volle Potential zu kennen und verstehen, um es ausnutzen zu können. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse liefern neue Erkenntnisse über die untersuchten Phasenübergänge.

¹(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃]-x[PbTiO₃].

2 Materialien

„If you want to understand function, study (electronic) structure.“ (Francis Crick, 1988) [6]

In den letzten Jahrzehnten war es der Wissenschaft möglich mehr und mehr Erkenntnisse über die Struktur von Materialien zu erlangen und sie damit zu verstehen. Dies ebnete den Weg für neue Erfindungen. Früh wurde herausgefunden, dass Festkörper, wie Diamanten oder Kupfer, in ihrer Atomstruktur gitterartig aufgebaut sind und eine Vielzahl von Elektronen und Atomen ($\gtrsim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) nicht nur daran beteiligt sind, sondern insbesondere die elektronischen Eigenschaften die Materialeigenschaften beeinflussen. Somit ist es durchaus berechtigt das bekannte Zitat von Francis Crick um das Wort „electronic“ zu erweitern. Es ist daher kaum verwunderlich, dass eine solche Vielzahl an Elektronen und Atomkernen sowie insbesondere deren Wechselwirkungen zu spannenden und drastischen quantenphysikalischen Effekten führen. Ein faszinierendes Phänomen ist etwa der sprunghafte Übergang eines Festkörpers von elektrisch isolierend zu metallisch leitend und teilweise bis hin zu widerstandslos supraleitend. Ein hervorragendes Beispiel für einen solchen Metall-Isolator-Phasenübergang liefert das Material Vanadiumdioxid (VO_2) [5]. Bei einer Temperatur von 340 K ändert sich seine elektrische Leitfähigkeit um bis zu fünf Größenordnungen. Obwohl die Mechanismen hinter diesem Übergang einige Jahrzehnte nach seiner Entdeckung noch nicht vollständig verstanden sind, findet VO_2 bereits breite Anwendung in Bauteilen des modernen Lebens. Da sich mit dem Phasenübergang auch die Reflektivität des Materials stark ändert, wird das Oxid beispielsweise zur hitzeabweisenden Beschichtung von Glasflächen verwendet [7].

Allgemein sind heutzutage sehr viele unterschiedliche Phasenübergänge bekannt und die makroskopischen Auswirkungen sehr gut beschrieben. Vielfach fehlt es jedoch an dem mikroskopischen Verständnis über die Ursachen, die zeitliche und räumliche Entwicklung des Phasenübergangs. Dabei ist gerade das Wissen über diese mikroskopischen Effekte notwendig, um im Rahmen der voranschreitenden Miniaturisierung neuartige Bauelemente zu realisieren und optimieren. Eine Klasse von Materialverbindungen, die eine Vielzahl starker Wechselwirkungseffekte aufweisen, sind die Übergangsmetallverbindungen. Prominente Vertreter sind in den Verbindungen der Übergangsmetalldichalkogenide (ÜMDC²) und den Übergangsmetalloxiden zu finden. Diese zeigen besonders viele und starke Kopplungs- sowie Korrelationseffekte, wodurch unterschiedlichste Phasenübergänge entstehen. Diesen Übergangsmetallverbindungen ist zu eigen, dass sie eine unvollständig gefüllte *d*-Unterschale besitzen und die delokalisierten Elektronen im Atomgitter eine hervorragende Grundlage für Korrelationen und daraus entstehende quantenphysikalische Effekte bilden.

Die ÜMDC erlangten in der Wissenschaft Bekanntheit durch ihre Quasi-Zweidimensionalität, sowohl in der geometrischen, als auch in der elektronischen Struktur. Zudem

²Übergangsmetalldichalkogenide.

weisen sie häufig ein komplexes Phasendiagramm auf. So zeigen die ÜMDC besonders oft die Ausbildung einer Ladungsordnung in Form einer (stehenden) Ladungsdichtewelle (CDW³), welche zu ausgeprägten Metall-Isolator-Phasenübergängen führt. Weiterhin offenbaren sie strukturelle Phasenübergänge oder solche, die zum Auftreten von Supraleitung führen. Eine Modifikation der Materialeigenschaften durch Interkalation von Fremdatomen sowie durch externe Parameter, wie Druck oder Temperatur ist in dieser Materialklasse häufig möglich.

In dieser Arbeit werden zwei Materialien aus der Gruppe der ÜMDC untersucht. Das Ladungsdichtewellensystem TaS₂, welches in der 1T-Konfiguration unterhalb einer Temperatur von 543 K temperaturinduziert unterschiedliche Formen der CDW aufweist sowie oberhalb von 550 K einen temperaturinduzierten, irreversiblen Phasenübergang in die 2H-Struktur erfährt. Zudem wird der potentielle exzitonische Isolator 1T-TiSe₂ studiert, der bei Raumtemperatur halbleitende oder halbmetallische Eigenschaften aufweist und unterhalb von einer Temperatur 200 K ebenfalls eine CDW ausbildet.

Die Übergangsmetalloxide, zu denen VO₂ gehört, enthalten ebenfalls mannigfaltige Korrelationen in ihrer elektronischen Struktur. Diese führen zu makroskopisch kontrollierbaren physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise Hochtemperatur-Supraleitung, Ferromagnetismus oder -elektrizität, kolossalen Magnetowiderstand. Zudem kommt ihnen zugute, dass sie zumeist ihre vielfältigen physikalischen Eigenschaften behalten, auch wenn sie miniaturisiert werden. Durch moderne Verfahren ist die Erzeugung von ultradünnen, wenige Nanometer messenden, Filmen oder Nanostrukturen dieser Materialien heutzutage oft routinemäßig möglich. Damit sind sie eine vielversprechende Materialklasse für die Herstellung von funktionellen Bauteilen in der Mikroelektronik.

Aufbauend auf die allgemeinen, materialgruppenübergreifenden Merkmale der ÜMDC behandelt dieses Kapitel nachfolgend die speziellen Materialeigenschaften von 1T- und 2H-TaS₂ und 1T-TiSe₂ sowie eine kurze Einführung in die Grundlagen der CDW und des exzitonischen Isolators, bevor im Abschnitt 2.2 das Übergangsmetalldioxid VO₂ und dessen Metall-Isolator-Phasenübergang betrachtet wird. Abschließend wird mit PMN-PT ein weiteres funktionelles Oxid vorgestellt, welches im Rahmen dieser Arbeit als funktionelles Substrat PMN-PT für ultradünne VO₂-Filme verwendet wurde.

2.1 Übergangsmetalldichalkogenide

Die ÜMDC sind eine äußerst interessante und vielseitige Materialklasse, die der physikalischen Grundlagenforschung ein breites Spektrum an komplexen Wechselwirkungseffekten mit eindrucksvollen Phänomenen, wie Metall-Isolator-Übergänge und Ladungsordnungen, präsentiert.

Die ÜMDC sind in ihrer geometrischen Kristallstruktur, ähnlich wie Blätterteig, aus scheinbar unzähligen dünnen Schichten aufgebaut. Die daraus resultierende ausgeprägte Quasi-Zweidimensionalität der Kristalle beeinflusst optische, mechanische, als auch elektrische Eigenschaften stark [8,9]. Insbesondere in den elektronischen Eigenschaften offenbart sich die Vielfalt der ÜMDC. So sind unter ihnen Isolatoren, Halbleiter, Halbmetalle

³Charge density wave: Ladungsdichtewelle.

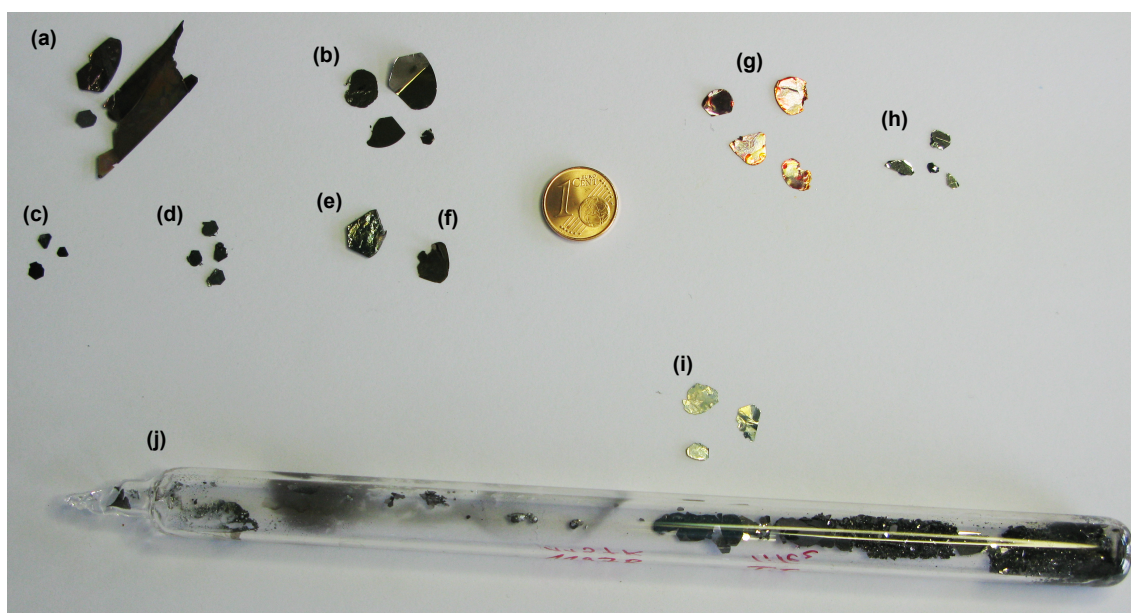


Abbildung 2.1: Fotografie unterschiedlicher ÜMDC-Kristalle: Ladungsdichtewellensysteme: (a) $1T\text{-TiSe}_2$, (b) $1T\text{-TaS}_2$, (c) $1T\text{-VSe}_2$, (d) $2H\text{-NbSe}_2$ (e) $2H\text{-TaSe}_2$ und (f) $1T\text{-TaSe}_2$; Halbleiter: (g) $1T\text{-HfS}_2$ sowie (h) $2H\text{-WSe}_2$; Halbmetall: (i) $1T\text{-TiTe}_2$ und (j) eine ungeöffnete, vakuumierte Glasampulle nach Zuchtende. [13]

sowie Metalle und Supraleiter zu finden. Gesteigertes wissenschaftliches Interesse gilt speziell den zahlreich auftretenden elektronischen und strukturellen Phasenübergängen und deren Ursachen. Sie entstehen zumeist durch starke Kopplungs- und Korrelationseffekte, welche beispielsweise temperaturabhängige Metall-Isolator-Übergänge durch Elektron-Elektron-Korrelation, wie mutmaßlich in $1T\text{-TaS}_2$ [10, 11] oder mangelnde Abschirmung von Exzitonen, wie in $1T\text{-TiSe}_2$ vermutet [11], verursachen. Weitere komplexe Wechselwirkungseffekte, wie die Peierls Instabilität, treten etwa in $1T\text{-TaSe}_2$ durch Wechselwirkungen des atomaren Kristallgitters mit den Elektronen auf [12].

In Abbildung 2.1 ist ein Lichtbild unterschiedlichster ÜMDC zu sehen. Diese Kristalle wurden mittels eines Gasphasentransportverfahrens [14] in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Roßnagel gezüchtet. Dabei werden die Ausgangsstoffe im stöchiometrischen Verhältnis zusammen mit dem Transportgas (Jod) in eine Glasampulle gegeben und diese vakuumiert. Bei geeigneter Wahl der Zuchtparameter (Ofentemperatur, Dauer usw.) wachsen homogene Kristalle bis zu einer Größe von mehreren Millimetern.

Obwohl ÜMDC aus unterschiedlichen Materialverbindungen bestehen und verschiedenen Kategorien, wie Halbleitern, Halbmetallen oder Metallen, zuzuordnen sind, haben sie viele Gemeinsamkeiten, insbesondere in der geometrischen Struktur.

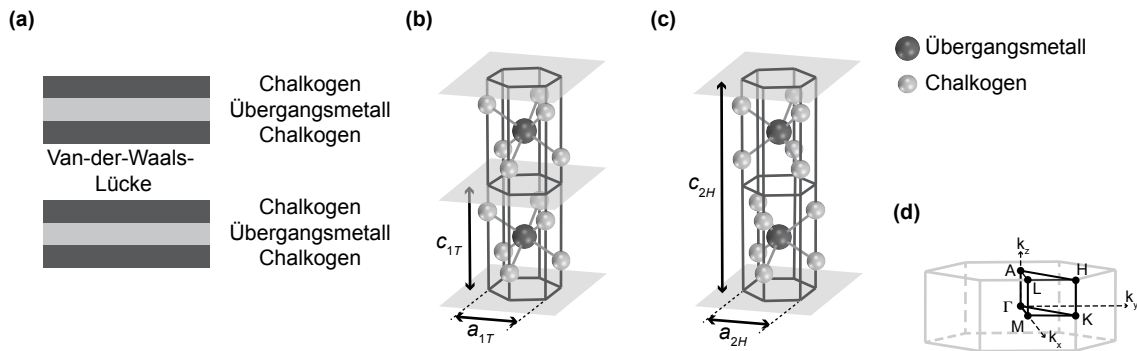


Abbildung 2.2: Geometrische Struktur von Übergangsmetall-dichalkogeniden: (a) Sandwichartige Struktur aus Chalkogen-Übergangsmetall-Chalkogen-Lagen. Während die Lagen überwiegend kovalent gebunden sind, werden die Sandwichstrukturen untereinander durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. (b) 1T- und (c) 2H-Einheitszelle in der zugehörigen oktaedrischen, respektive trigonal prismatischen Struktur sowie deren Gitterparameter a und c . (d) Hexagonale Brillouin-Zone mit indizierten Hochsymmetriepunkten.

2.1.1 Geometrische Struktur

Die Vertreter der ÜMDC haben die chemische Summenformel MX_2 , also ein Verhältnis von einem Übergangsmetallatom M aus der Titangruppe (IVb), der Vanadiumgruppe (Vb) oder der Chromgruppe (VIb) und zwei Chalkogenatomen X (VIa-Gruppe). Sowohl die Übergangsmetalle, als auch die Chalkogene bilden Lagen aus, in denen sich die jeweiligen Atomsorten hexagonal anordnen. Zwei Chalkogenatomlagen umfassen jeweils sandwichartig eine Übergangsmetallatomlage (Abb. 2.2(a)). Während die einzelnen Lagen eines Dreier-Sandwiches überwiegend kovalent gebunden sind, werden die Dreierlagen durch vergleichbar schwache Van-der-Waals-Kräfte untereinander zusammengehalten. Die schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Dreierlagen führen zu der ausgeprägten Quasi-Zweidimensionalität. Dabei bestimmt die Ausrichtung der beiden Chalkogenatomlagen zueinander, ob ein T- oder H-Strukturtyp vorliegt. In Abbildung 2.2(b) und (c) sind schematisch die hexagonalen Einheitszellen der 1T- sowie 2H-Typen mit den jeweiligen Gitterkonstanten a und c dargestellt. Bei dem T-Typ sind die Chalkogenatome in jeder Sandwichstruktur in der Projektion um 30 Grad um das zentrale Übergangsmetallatom gedreht und damit oktaedrisch angeordnet (Abb. 2.2(b)). In der H-Struktur sind die zwei Chalkogenlagen eines Sandwiches deckungsgleich, sodass sie trigonal prismatisch um das Übergangsmetallatom angeordnet sind (Abb. 2.2(c)). Die hexagonalen Einheitszellen werden mit 1T und 2H benannt⁴. In dieser Notation klassifiziert die der Typenkennzeichnung voranstehende Ziffer die Anzahl an Dreierlagen je Einheitszelle. Prinzipiell kennzeichnet ein nachstehender Buchstabe die laterale Verschiebung der benachbarten Dreierlagen in Richtung der entsprechenden Gitterkonstanten a oder b , was aber in dieser Arbeit nicht von Bedeutung ist und daher der Einfachheit halber weggelassen wird. Während die Gitterkonstanten a der Einheitszellen für die zwei Strukturgruppen nur eine kleine Variation aufzeigen, sind die Gitterkonstanten der 2H-Struktur

⁴Es existieren zudem mit der 3R- oder der 4H- noch weitere Strukturen, welche Mischformen der 1T- und 2H-Struktur darstellen.

in c -Richtung dementsprechend ungefähr doppelt so groß, wie in der $1T$ -Stapelfolge. In Tabelle 2.1 sind einige Beispielwerte dokumentiert.

Während einige ÜMDC, wie Titandiselenid lediglich in der $1T$ -Struktur kristallisieren, ist es bei anderen möglich, den Strukturtyp durch äußere Parameter während, beziehungsweise nach dem Zuchtvorgang zu wechseln. So liegen TaS_2 oder auch TaSe_2 , je nach Zuchtbedingungen, entweder in der $1T$ - oder der $2H$ -Stapelfolge vor. Zusätzlich kann in TaS_2 die metastabile $1T$ -Struktur durch Erwärmung des Kristalls auf Temperaturen über 550 K irreversibel in die thermodynamisch stabile $2H$ -Struktur überführt werden [15, 16].

Die Kristallstruktur der ÜMDC zeichnet sich in beiden Stapelfolgen durch eine hexagonale Wigner-Seitz-Zelle im Realraum aus, welche jeweils einer hexagonalen Brillouin-Zone im reziproken Raum zugeordnet ist (Abb. 2.2(d)). Dabei sind die charakteristischen Hochsymmetriepunkte, welche auf der oberen Mantelfläche des hexagonalen Prismas liegen, mit A, H und L benannt. Ein Schnitt durch die Mitte des Prismas wird durch die Hochsymmetriepunkte Γ , M und K aufgespannt. Aufgrund der ausgeprägten Zweidimensionalität und der damit verbundenen geringen k_z -Dispersion zeigen diese zwei Hochsymmetrieebenen in der elektronischen Struktur in der Regel nur geringe Unterschiede auf. In der Literatur wird häufig die Bezeichnung $\bar{\Gamma}$, \bar{M} und \bar{K} (bzw. \bar{A} , \bar{H} und \bar{L}) für Punkte der oberflächenprojizierten Brillouin-Zone gewählt.

Zusammenfassend unterscheidet sich der geometrische Aufbau der unterschiedlichen ÜMDC im Wesentlichen nur durch unterschiedliche Stapelfolgen und daraus resultierend stark unterschiedlichen Gitterkonstanten in c -Richtung. Umso erstaunlicher ist es, dass die ÜMDC eine große Bandbreite an mannigfaltigen Phänomenen aufweisen und das elektronische Verhalten sehr facettenreich ist. Eine Erklärung dafür lässt sich durch einen Blick auf die elektronische Struktur erhalten.

	$1T\text{-TaS}_2$	$2H\text{-TaS}_2$	$1T\text{-TiSe}_2$	$1T\text{-TaSe}_2$
$a/\text{\AA}$	3,37	3,16	3,54	3,47
$c/\text{\AA}$	5,85	12,07	6,01	6,27

Tabelle 2.1: Gitterkonstanten von $1T$ - und $2H\text{-TaS}_2$, $1T\text{-TiSe}_2$ sowie $1T\text{-TaSe}_2$ [17–19].

2.1.2 Elektronische Struktur

Die Vielfalt der ÜMDC bezüglich ihres elektronischen Verhaltens liegt in der atomaren Zusammensetzung der einzelnen Materialverbindungen verborgen. Während die Chalkogene zum Erreichen der Edelgaskonfiguration in den p -Orbitalen zwei Elektronen benötigen, sind die d -Orbitale der Übergangsmetalle unvollständig gefüllt. Konkret betrachtet, sind diese d -Orbitale in der Titangruppe mit vier, in der Vanadiumgruppe mit fünf und in der Chromgruppe mit sechs Valenzelektronen besetzt. Der elektronische Charakter lässt sich somit grob aus der Zustandsdichte des Kristalls bestimmen.

Wilson und Yoffe beschrieben bereits 1969 die elektronische Struktur der ÜMDC in einem einfachen Zustandsdichtemodell [15]. Die s - und p -Orbitale der Chalkogenatome spalten

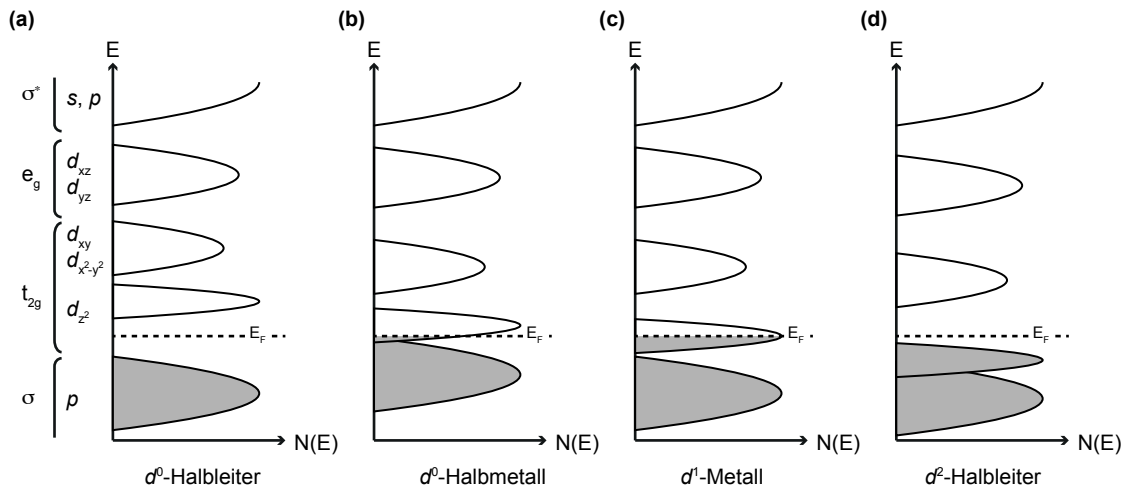


Abbildung 2.3: Zustandsdichtemodell nach Wilson und Yoffe [15]: (a) für einen d^0 -Halbleiter, (b) ein d^0 -Halbmetail, (c) ein d^1 -Metall und (d) ein d^2 -Halbleiter. Die Fermienergie ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet und besetzte Zustände sind grau schattiert.

sich dabei in ein besetztes, bindendes σ -Band und in ein unbesetztes σ^* -Band auf, sodass eine einige Elektronenvolt große Energielücke im Bereich des Fermi-niveaus entsteht. Wie in Abbildung 2.3 verdeutlicht, befinden sich in der Energielücke die d -Orbitale der Übergangsmetallatome. Diese sind durch das Ligandenfeld der Chalkogenatome einerseits in zwei e_g -Bänder (die d_{xz} - sowie d_{yz} -Orbitale) und andererseits in drei t_{2g} -Bänder aufgespalten, wobei letztere auf den $d_{x^2-y^2}$ -, d_{xy} - und d_{z^2} -Orbitalen basieren. Während die e_g -Bänder der ÜMDC generell unbesetzt sind, hängt die Befüllung der t_{2g} -Bänder vom Übergangsmetall und der geometrischen Struktur ab. Das d_{z^2} -Band kann entsprechend der Nebengruppenzugehörigkeit des Übergangsmetalls und den damit zur Verfügung stehenden Valenzelektronen gefüllt werden. Daraus resultieren drei mögliche Konfigurationen und ein Ausnahmefall, welche in Abbildung 2.3 skizziert sind.

Kristalle mit einem Übergangsmetall aus der Titangruppe (IVb) geben an die Chalkogenatome vier Elektronen ab, was zu einem leeren d -Band und damit der Edelgaskonfiguration d^0 führt (Abb. 2.3(a)). Materialverbindungen mit dieser Konfiguration sind zumeist Isolatoren oder Halbleiter (z.B. $1T$ -HfS₂). Die angesprochene Ausnahme bilden Titanverbindungen, da bei diesen das d_{z^2} -Band mutmaßlich einen energetischen Überlapp mit den p -Bändern der Chalkogene besitzt (Abb. 2.3(b)), wodurch sie zum Halbmetall werden. Ein potentieller Vertreter ist $1T$ -TiSe₂.

Übergangsmetalle der Vanadiumgruppe (Vb) geben fünf Elektronen an die Chalkogenatome ab und erreichen damit eine d^1 -Konfiguration. Durch das halbgefüllte d_{z^2} -Band erhalten diese ÜMDC, wie $1T$ -TaS₂ oder $2H$ -NbSe₂, einen metallischen Charakter (Abb. 2.3(c)).

Sechs Valenzelektronen geben die Übergangsmetallatome in der Chromgruppe (VIb) an die Chalkogene ab. Während vier der Elektronen an die bindenden p -Zustände der Chalkogenatome abgegeben werden, befüllen die verbleibenden Zwei das d_{z^2} -Band komplett. Folglich liegt eine d^2 -Konfiguration vor, was in einem halbleitenden Charakter resultiert (Abb. 2.3(d)). Ein Vertreter dieser Konfiguration ist $2H$ -WSe₂.

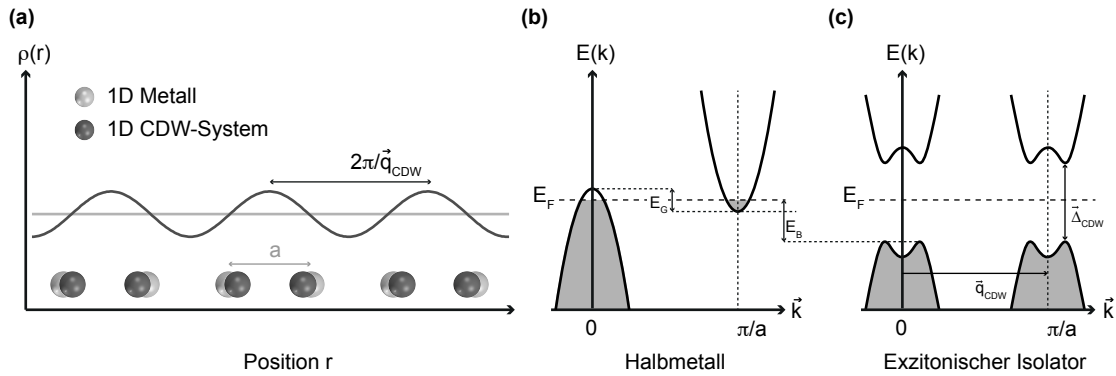


Abbildung 2.4: Ladungsdichtewelle (CDW) und exzitonischer Isolator: (a) Eindimensionale metallische Kette von Atomen im Abstand a sowie die zugehörige Elektronendichte $\rho(r)$ im Ortsraum. Eingezeichnet ist die Kette im Grundzustand und in der CDW-Phase mit der zugehörigen periodischen Gitterauslenkung sowie der elektronischen Modulation. (b) Schematisches Bandmodell eines Halbmetalls mit einem indirekten Bandüberlapp E_G und (c) schematische elektronische Banddispersion eines exzitonischen Isolators. Hierbei kann sich der exzitonische Zustand mit einer CDW ausbilden, sobald der Bandüberlapp E_G kleiner als die Bindungsenergie des exzitonischen Zustands E_B ist. Die ausgebildete CDW hat eine Periodizität \vec{q}_{CDW} . Zudem öffnet sich eine Energielücke Δ_{CDW} , welche durch Rückfaltungs- und Hybridisierungseffekte entsteht. (nach [20,21])

Das Zustandsdichtemodell nach Wilson und Yoffe [15] beschreibt vereinfacht die elektronische Struktur der ÜMDC. Anhand der später folgenden Beispiele 1T- sowie 2H-TaS₂ und 1T-TiSe₂ wird ersichtlich, dass dieses Modell die elektronischen Materialeigenschaften nicht in Gänze erklären kann. In vielen ÜMDC-Vertretern beeinflussen die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander und ihre Korrelationen mit dem atomaren Gitter die elektronischen Eigenschaften maßgeblich und führen zum Auftreten von Phasenübergängen, die oftmals mit einer Ladungsmodulation einhergehen. Diese Modulationen in Form einer CDW sind von besonderem experimentellen Interesse, da diese spektroskopischen Signaturen als „spektroskopische Ordnungsparameter“ dienen können und so einen Zugang zu den Mechanismen der elektronischen Struktur liefern.

Ladungsdichtewelle

Das Phänomen der CDW, einer periodischen Modulation der Leitungselektronendichte sowie der Gitteratome im Kristall, ist ein faszinierender Effekt, der 1955 von Peierls [22] theoretisch beschrieben und in 1970er Jahren experimentell nachgewiesen wurde [23]. Die Ausbildung einer Ladungsordnung in Form einer CDW in niederdimensionalen Systemen, speziell den ÜMDC ist seit Jahrzehnten ein bekanntes Phänomen [23], birgt aber weiterhin Fragen in sich.

Anhand des einfachen Modells einer eindimensionalen metallischen Kette von Atomen lässt sich das Konzept der CDW anschaulich darstellen (Abb. 2.4(a)). Die Atome haben im Grundzustand den Abstand a und die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ sei periodisch verteilt mit:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) [1 + \rho_{CDW} \cdot \cos(\vec{q}_{CDW} \cdot \vec{r} + \phi)] \quad (2.1)$$

Dabei beschreibt $\rho_0(\vec{r})$ die Elektronendichte im Grundzustand und ρ_{CDW} , \vec{q}_{CDW} sowie ϕ stehen für die Amplitude, den Wellenvektor und die Phase der modulierten Elektronendichte. Der Term $\rho_{CDW} \cdot \cos(\vec{q}_{CDW} \cdot \vec{r} + \phi)$ beschreibt dabei die CDW, welche dementsprechend eine Wellenlänge von $\lambda_{CDW} = 2\pi / |\vec{q}_{CDW}|$ besitzt.

Die Ionen der eindimensionalen Kette sehen folglich unterschiedliche Potentiale, sodass sich neue Gleichgewichtspositionen ergeben, welche die Ionen einnehmen. Die auf diese Weise entstandene periodische Gitterverzerrung lässt sich mit

$$u_n = u_{max} \cdot \sin(n \cdot |\vec{q}_{CDW}| \cdot a + \phi) \quad (2.2)$$

beschreiben. u_n kennzeichnet die Auslenkung des n -ten Ions. Dabei ist die Maximalauslenkung u_{max} allerdings klein gegenüber der Gitterkonstanten a .

Während in diesem Gedankenspiel die Gitterverzerrung in Folge der Elektronendichtemodulation aufgetreten ist, lässt sich das Konzept auch umgekehrt veranschaulichen. Eine periodische Gitterverzerrung entsprechend der Gleichung 2.2 führt dazu, dass die Leitungsbandelektronen der metallischen Kette das neue Potential abschirmen. Demzufolge verändert sich die Elektronendichte periodisch und kann auch hier mit Gleichung 2.1 beschrieben werden. Somit kann festgehalten werden, dass die Modulation der Elektronendichte eng mit der periodischen Gitterverzerrung verknüpft ist [24,25]. Der Quotient aus der Ausgangs- und der „neuen“ Gitterkonstanten in der CDW-Phase gibt dabei die Periodizität an. Ist dieser Quotient eine irrationale Zahl, handelt es sich um eine inkommensurable CDW. Wenn der Quotient allerdings eine rationale Zahl ergibt, wie beispielsweise in $1T$ -TiSe₂, wird die CDW als kommensurabel bezeichnet.

Ogleich das Modell und der experimentelle Nachweis der CDW erbracht wurden, steht bei vielen Materialien die Erforschung der treibenden Kraft hinter der Entstehung einer CDW im Vordergrund. So wird heute davon ausgegangen, dass Mechanismen, wie die Peierlsinstabilität [22], die Kohn-Anomalie [26], der Jahn-Teller-Effekt [27] oder der exzitonische Isolator [21] zu einer solchen Ladungsordnung führen [11].

Der exzitonische Isolator

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachtete CDW im $1T$ -TiSe₂ wird mutmaßlich sehr gut durch das Modell des exzitonischen Isolators beschrieben [11,28].

Während die vorherige allgemeine Beschreibung von einer metallischen eindimensionalen Kette ausgegangen ist, ist der Ausgangspunkt im Fall des exzitonischen Isolators ein Zwei-Bänder-Modell. In diesem Fall liegt als Startannahme entweder eine indirekte Bandlücke eines Halbleiters oder ein kleiner indirekter Bandüberlapp eines Halbmetalls vor. Der Phasenübergang, der zur Ausbildung eines exzitonischen Isolators führt, wird im Folgenden anhand des Beispiel eines indirekten Bandüberlapps beschrieben und ist schematisch in Abbildung 2.4(b) dargestellt. In diesem Szenario befindet sich im Brillouin-Zonenzentrum bei dem Kristallimpuls von $\vec{k} = 0$ das Valenzbandmaximum, während am Rand der Brillouin-Zone bei $\vec{k} = \pi/\vec{a}$ ein Leitungsbandminimum lokalisiert ist.

Die Banddispersion des Valenzbands im Zentrum der Brillouin-Zone wird durch

$$\epsilon_k^a = -\frac{1}{2}E_G - \frac{\hbar^2}{2m_a}k^2 \quad (2.3)$$

und die des Leitungsbands am Brillouin-Zonenrand mit

$$\epsilon_k^b = \frac{1}{2}E_G + \frac{\hbar^2}{2m_b} \left(\vec{k} - \vec{q}_{CDW} \right)^2 \quad (2.4)$$

wiedergegeben. E_G beschreibt dabei die Größe des Bandüberlapps beider Bänder (bzw. die Größe der Bandlücke im Halbleiter) und m_a sowie m_b sind die effektiven Massen. Beide Bänder sind zu einem kleinen Teil besetzt beziehungsweise unbesetzt.

Durch externe Parameter, wie Temperatur, Druck oder Dotierung ist es möglich, den Bandüberlapp E_G zu verringern. Infolge dessen kann eine spontane Kondensation von Exzitonen auftreten, wenn deren Bindungsenergie E_B größer als der Bandüberlapp E_G ist und die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch hinreichend abgeschirmt ist. Mit den stabilen Bindungszuständen der Exzitonen öffnet sich zudem eine Bandlücke Δ_{CDW} zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband und das System vollzieht einen Phasenübergang vom elektrischen Leiter zu einem exzitonischen Isolator. In diesem Szenario sind die Löcher im Brillouin-Zonenzentrum und die Elektronen am Rand der Brillouin-Zone durch den CDW-Vektor \vec{q}_{CDW} verknüpft. Die schematische elektronische Bandstruktur dieses Falls ist in Abbildung 2.4(c) skizziert.

Neben dem Erweichen der Exzitonenmode wird der neue isolierende Zustand durch die Bildung einer CDW mit der bekannten Wellenlänge von $\lambda_{CDW} = 2\pi/|\vec{q}_{CDW}|$ begleitet. Neben der CDW, die aufgrund der starken Wechselwirkung der weichen Elektronenmode mit einigen Phononenmoden auftritt, entsteht auch eine periodische Gitterverzerrung gleicher Periodizität. Infolge dessen werden das Valenzband und das Leitungsband an den Rand, respektive in das Zentrum der Brillouin-Zone zurückgefaltet. Zudem kommt es zu Veränderungen der Banddispersion aufgrund der Hybridisierung vom Leitungsbandminimum mit dem Valenzbandmaximum. Abschließend legt das Modell des exzitonischen Isolators dar, dass die Ausbildung der CDW ihren Ursprung in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung hat und nicht auf den Einfluss der Phononen zurück geht, wie es beispielsweise bei der Peierlsinstabilität der Fall ist. Die resultierende Gitterverzerrung ist hier ein Nebenprodukt und keinesfalls die Ursache des Phasenübergangs. [8]

2.1.3 Tantaldisulfid

1T- sowie 2H-TaS₂ gehören zu den meist untersuchtesten ÜMDC, welche schon früh zeigten, dass sie viele interessante physikalische Phänomene beherbergen. Allerdings wirft das Material heute immer noch grundlegende Fragen über sein geometrisches und elektronisches Verhalten auf. Während nach dem Zustandsdichtemodell von Wilson und Yoffe [15] 1T-TaS₂, ebenso wie 2H-NbSe₂ mit einem Elektron im d_{z^2} -Orbital (d^1 -Konfiguration) metallisch sein sollte, offenbaren temperaturabhängige Messungen des elektrischen Widerstands (Abb. 2.5(a)) dazu eine Diskrepanz.

Bei Betrachtung des in Abbildung 2.5(a) gezeigten komplexen Phasendiagramms ist direkt offensichtlich, dass der Kristall temperaturabhängig sowohl metallisch als auch elektrisch isolierend sein kann. Die elektrischen Transportmessungen dokumentieren ausgeprägte temperaturabhängige Widerstandsänderungen [29] und offenbaren damit bereits einige der vielen Phasenübergänge in 1T-TaS₂. So durchläuft das Material beim Erwärmen mehrere Phasen einer Ladungsordnung, die unterhalb einer Temperatur von

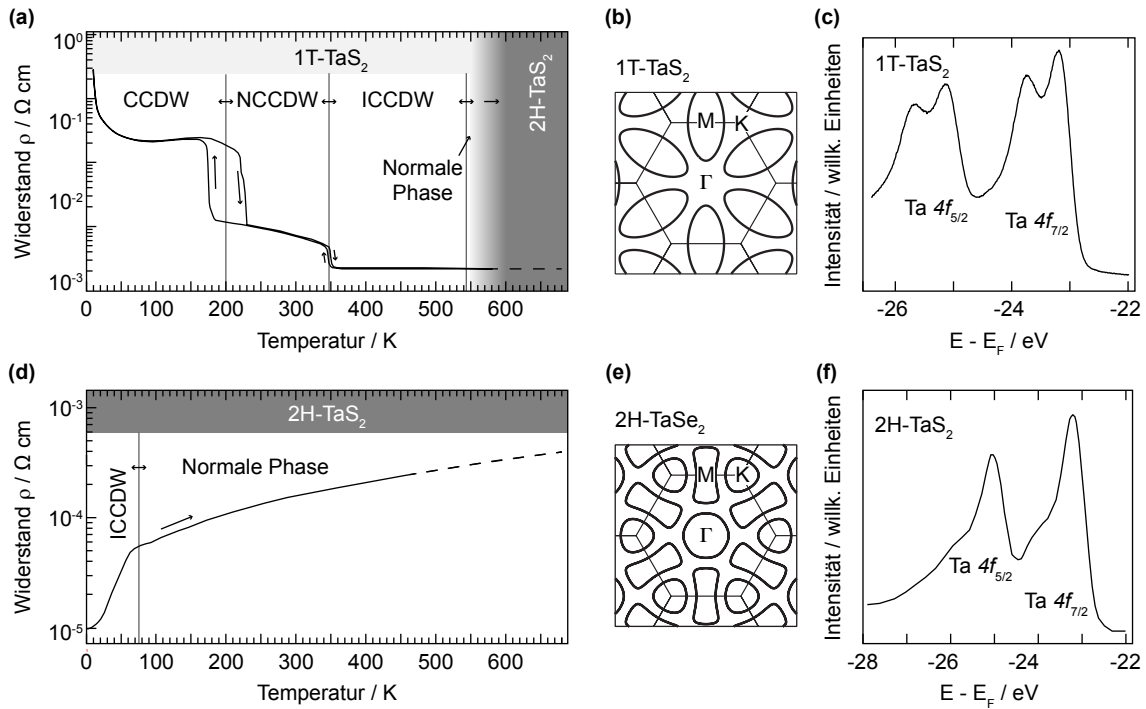


Abbildung 2.5: Tantaldisulfid: (a) Phasendiagramm von 1T-TaS₂. (Elektrische Widerstandsmessung aus [29]). (b) Schematische Darstellung der 1T-TaS₂-Fermiflächentopologie der CDW-Phase (aus [8]). (c) Spin-Bahn und CDW aufgespaltene Ta 4f-Rumpfniveaus von 1T-TaS₂ bei Raumtemperatur in der NCCDW-Phase (nach [34]). (d) (nach [23]) und (f) (nach [35]) zeigen entsprechend zu (a) und (c) das Phasendiagramm und ein Ta 4f-Rumpfniveauspektrum von 2H-TaS₂. (e) ist eine Schemazeichnung der Fermifläche von 2H-TaSe₂, dem Schwestermaterial von 2H-TaS₂ (aus [8]).

etwa 200 K kommensurabel und darüber zunächst nahezu kommensurabel und schließlich inkommensurabel zum Kristallgitter ist [23, 30–32].

In den Phasen, die durch eine CDW geprägt sind, bilden die Tantalatome die in der Literatur sogenannte Davidstern-Struktur aus. In dieser $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ Überstruktur entsteht eine höhere Elektronenkonzentration am zentralen Tantalatom, welches von zwei Ringen zu je sechs weiteren Tantalatomen umgeben ist. Mit der Abnahme der Elektronendichte hin zu den äußeren Ringen, erfolgt auch eine Versetzung der Atome der äußeren Ringe hin zum Zentralatom [33].

Ausschließlich oberhalb einer Temperatur von 543 K liegt der ungestörte Kristall in der normalen Phase vor [29]. Diese normale Phase ist lediglich in einem sehr kleinem Temperaturfenster stabil. So vollzieht das System im Temperaturbereich von etwa 550 K bis 600 K eine irreversible Umwandlung aus der metastabilen 1T- in die stabile 2H-Struktur [16].

Spannenderweise weist 2H-TaS₂ ein zur 1T-Struktur stark „reduziertes“ Phasendiagramm auf (Abb. 2.5(d)). Bei Temperaturen unterhalb von 0,8 K ist das System supraleitend [23]. Während die Supraleitung in Koexistenz mit einer ICCDW⁵ existiert, verbleibt oberhalb

⁵Incommensurate charge-density wave: Inkommensurable Ladungsdichtewelle.

der Supraleitungssprungtemperatur die ICCDW bis etwa 78 K, bevor der Kristall einen Übergang in die normale Phase vollführt [36]. Die Ausbildung der 3×3 Überstruktur bedingt in der ICCDW-Phase die Ausbildung von Clustern, die jeweils sieben Tantalatome umfassen [37, 38]. Bei Betrachtung der Phasendiagramme der zwei Strukturtypen wird offenkundig, dass es sich zwar um die gleiche Elementverbindung handelt, die grundlegenden physikalischen Eigenschaften hingegen stark variieren.

Besonders gut und unzweifelhaft lassen sich die beiden in unterschiedlichen Stapelfolgen vorliegenden Spezies von TaS₂ anhand ihrer elektronischen Signaturen bei Raumtemperatur unterscheiden. 1T-TaS₂ befindet sich bei dieser Temperatur in der NCCDW⁶-Phase. Die quasi-zweidimensionale Fermiflächentopologie (Abb. 2.5(b)) ist in den CDW-Phasen geprägt durch modulierte elliptische Elektronentaschen, welche die Brillouin-Zonengrenzen, symmetrisch um den Hochsymmetriepunkt M schneiden. Diese Elektronentaschen werden durch die Ta 5*d* Zustände dominiert [8, 39]. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungen in der Umgebung der drei unterschiedlichen Tantalatome des Davidsterns ist die CDW-Phase auch durch eine zusätzlichen Aufspaltung der Ta 4*f*-Rumpfniveaus klassifiziert. Neben der Spin-Orbit-Dublette Ta 4*f*_{5/2} und Ta 4*f*_{7/2} erfahren diese eine zusätzliche Aufspaltung Δ_{CDW} . Diese durch die CDW hervorgerufene zusätzliche Aufspaltung zeigt ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten, wie der elektrische Widerstand. So beträgt sie maximal etwa 0,6 eV in der CCDW⁷-Phase und verringert sich, bis sie in der ICCDW-Phase verschwindet. Δ_{CDW} beträgt in der NCCDW-Phase bei Raumtemperatur etwa 0,4 eV [40].

Im Gegensatz dazu befindet sich 2H-TaS₂ bei Raumtemperatur in der normalen Phase ohne CDW und die Ta 4*f*-Rumpfniveaus weisen lediglich die Aufspaltung aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf (Abb. 2.5(f)). Hier fällt einerseits die asymmetrische Linienform auf, die durch den metallischen Charakter von 2H-TaS₂ in der normalen Phase geprägt wird. Weiterhin zeigt sich eine ausgeprägte Schulterstruktur, resultierend aus der Kopplung der 5*d*-Elektronen aus dem Valenzband an das Ta 4*f*-Rumpfniveau und die dadurch auftretenden Abschirmungseffekte.

Auch die Fermifläche von 2H-TaS₂ unterscheidet sich signifikant von der des 1T-Strukturtyps. Abbildung 2.5(e) veranschaulicht schematisch die Fermifläche vom Schwestermaterial 2H-TaSe₂. Das Brillouin-Zonenzentrum ist geprägt von einer lochartigen Tasche, während sich um die Eckpunkte der hexagonalen Brillouin-Zone, den Hochsymmetriepunkten K, durch Löcher geprägte Taschen befinden. Knochenförmige Elektronentaschen schneiden hingegen senkrecht die Brillouin-Zonengrenzen nahe den Hochsymmetriepunkten M.

Diese Variationen in den spektroskopischen Signaturen, der Ta 4*f*-Rumpfniveaufspaltung und der Fermiflächentopologie erlauben charakteristische Unterscheidungen der jeweiligen Strukturtypen. Durch diese Differenzierungsmöglichkeit wird in Kapitel 4 gezeigt, dass die irreversible Umwandlung von 1T- zu 2H-TaS₂ durch Erhöhung der Temperatur erfolgreich war. Zudem wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals die laterale Evolution dieses Übergangs auf mikroskopischer Größenskala beobachtet. Dies wird ermöglicht durch moderne Elektronenmikroskopie-Methoden, die auch bei hohen Temperaturen angewendet werden können. Dadurch soll einerseits die im Temperaturbereich von 550 K

⁶Nearly commensurate charge-density wave: Nahezu kommensurable Ladungsdichtewelle.

⁷Commensurate charge-density wave: Kommensurable Ladungsdichtewelle.

bis 600 K angesiedelte [16, 23, 41] und daher bislang nur vage bekannte Phasenübergangstemperatur global gut quantifiziert werden. Zudem zeigen die auf mikroskopischen Längenskalen ablaufenden Prozesse, dass eine Bestimmung einer globalen Übergangstemperatur den Übergang zwar makroskopisch gut klassifiziert, aber die mikroskopischen Prozesse nicht beschreiben kann.

2.1.4 Titandiselenid

Das ÜMDC $1T$ -TiSe₂ ist ein vielfach untersuchter Vertreter dieser Materialklasse, der ausschließlich in der $1T$ -Struktur kristallisiert. Dabei geben die Titanatome jeweils zwei Elektronen an die Selenatome ab und der Kristall liegt damit in der d^0 -Konfiguration vor. Wie zuvor beschrieben und in der Literatur diskutiert, hat $1T$ -TiSe₂ im Normalzustand entweder halbleitenden (Abb. 2.3(d)) [42, 43] oder im Fall eines Überlapps der p -Chalkogenbänder mit den d_{z^2} -Orbitalen einen halbmetallischen Charakter (Abb. 2.3(f)) [44–47]. Die Tatsache, dass dies noch ungeklärt ist, liegt unter anderem an dem signifikanten Einfluss bereits von geringen Differenzen in der Stöchiometrie auf die elektronischen Eigenschaften von $1T$ -TiSe₂ [47].

Der temperaturabhängige elektrische Widerstand von $1T$ -TiSe₂ (Abb. 2.6(a)⁸) bestätigt jedoch weder den typischen Verlauf eines Halbleiters noch den eines Halbmetalls. Bei Temperaturen um 200 K präsentiert sich eine Anomalie in der Leitfähigkeitskurve. Besonders deutlich ist diese in der 1. Ableitung des Widerstands nach der Temperatur auszumachen, die ebenfalls in Abbildung 2.6(a) aufgetragen ist. Sie entpuppt sich bei sinkenden Temperaturen als ein Übergang aus der normalen Phase in eine kommensurable CDW-Phase [8]. Die kommensurable, in diesem Fall dreidimensionale $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur wird, wie auch die $1T$ -TaS₂-Überstruktur, von einer periodischen Gitterverzerrung begleitet. Die Titanatome werden, wie in Abbildung 2.6(b) dargestellt, um 2,4% der Gitterkonstanten ausgelenkt [47].

Diese periodische Gitterverzerrung findet sich dementsprechend ebenfalls im Impulsraum mit der hexagonalen Brillouin-Zone, wie sie in Abbildung 2.6(c) und (d) zu sehen ist, wieder. Dabei ist die elektronische Struktur der Fermifläche in der normalen Phase (Abb. 2.6(c)) durch eine konzentrische, Se $4p$ dominierte Elektronentasche im Zentrum der Brillouin-Zone und sechs elliptische, Ti $3d$ dominierte Elektronentaschen am Hochsymmetriepunkt L geprägt. In der Niedrigtemperaturphase reduziert sich die Brillouin-Zonengröße durch die 2×2 Oberflächenüberstruktur im Realraum (Abb. 2.6(d)) und der Ladungsdichtewellenvektor \vec{q}_{CDW} verbindet die primären Hochsymmetriepunkte A und L. Es kommt zu einem Wechselwirken der elektronischen Zustände an den Hochsymmetriepunkten und einer Hybridisierung der Se $4p$ - mit den Ti $3d$ -Bändern, was zu einem Absinken ersterer führt. Folglich öffnet sich eine Energielücke zwischen den Bändern, welche etwa 100 meV groß ist. [28]

Die Photoemissions-Daten einer fermienergienahen Äquienergiefläche (Integrationsbereich: $E_B = 0,3$ eV bis $0,4$ eV) und der Energieschnitt entlang der Hochsymmetrierichtung \overline{LAL} sind in den Teilabbildungen 2.6(e)-(h) dargestellt. Diese sind mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie ermittelt worden. Diese Messungen wurden mit einer

⁸Vierpunktmessung an den selbstgezüchteten $1T$ TiSe₂-Kristallen

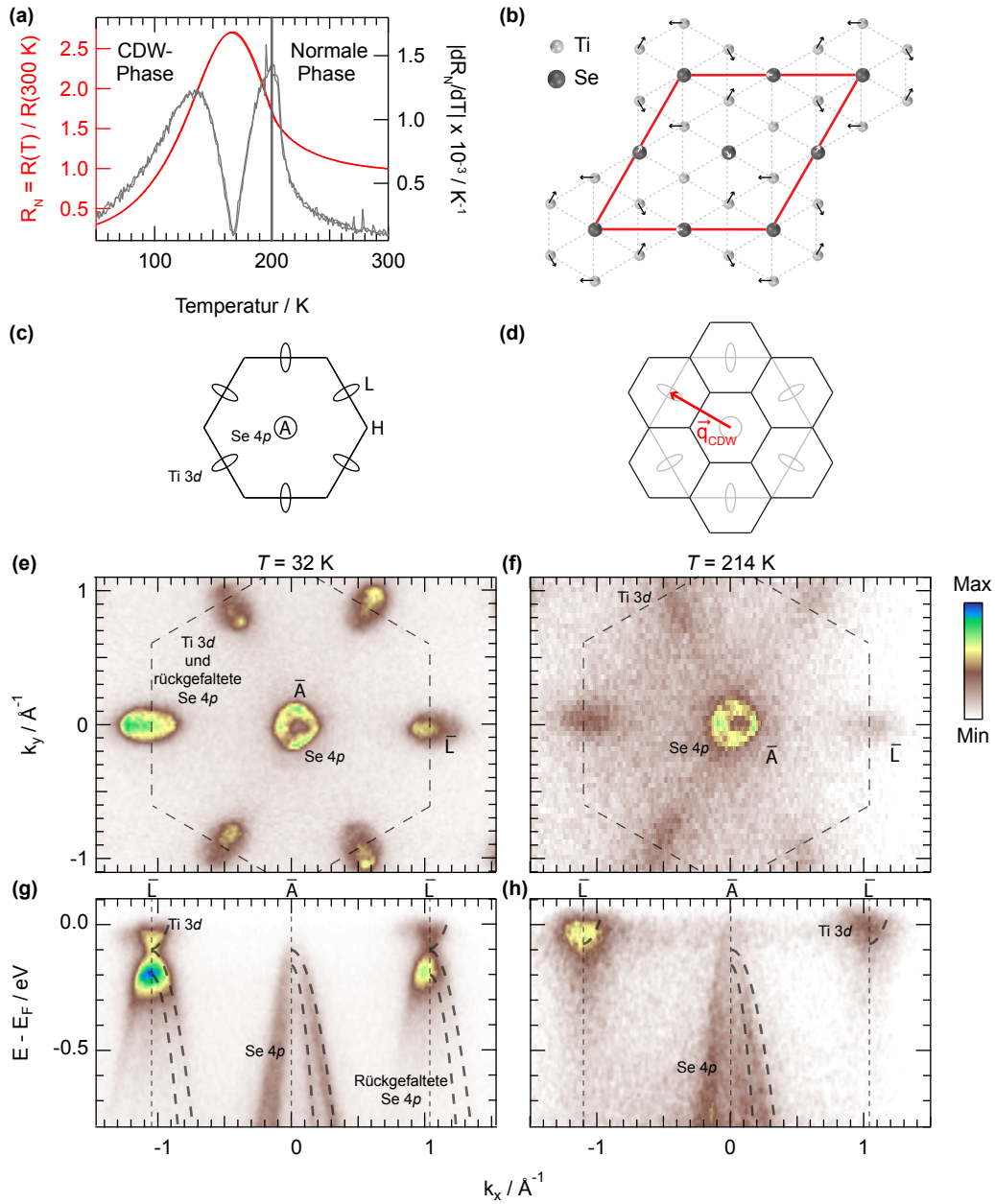


Abbildung 2.6: Titandiselenid: (a) Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand R_N , normiert auf den Widerstand bei 300 K (rot). Zur Verdeutlichung der Phasenübergangstemperatur bei 200 K ist die 1. Ableitung des normierten Widerstands nach der Temperatur ebenfalls aufgetragen (grau). (b) Schematische $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur der CDW-Phase im Realraum (nach [47]). (c) Skizze der Brillouin-Zone von $1T\text{-TiSe}_2$ in der $\bar{A}\bar{L}$ -Hochsymmetrieebene. Die Struktur der Fermiflächentopologie ist durch die nahezu konzentrische, $\text{Se } 4p$ dominierte Fermiflächenstruktur im Brillouin-Zonenzentrum und die elliptischen $\text{Ti } 3d$ dominierten Elektronentaschen am Hochsymmetriepunkt \bar{L} angedeutet. (d) 2×2 oberflächenrekonstruierte Brillouin-Zone (schwarz), hinterlegt mit der unrekonstruierten Brillouin-Zone (grau) aus (c). Ladungsdichtewellenvektor \vec{q}_{CDW} verbindet die Hochsymmetriepunkte \bar{A} und \bar{L} (nach [48]). (e)-(h) Photoemissionsspektren ($h\nu = 560\text{ eV}$). (e) und (f) zeigen die Äquienergiefäche ($E_B = 0,3\text{ eV}$ bis $0,4\text{ eV}$) bei einer Temperatur von 32 K, bzw. 214 K; (g) sowie (h) stellen die elektronische Struktur entlang der $\bar{A}\bar{L}$ -Symmetrierichtung bei den jeweiligen Temperaturen dar.

Photonenenergie von 460 eV an der ASPHERE III⁹-Experimentierstation am Strahlrohr P04 (DESY¹⁰, Hamburg) aufgenommen. Dabei präsentieren die Abbildungen der linken Spalte ((e) und (g)) die elektronischen Signaturen in der CDW-Phase bei einer Temperatur von 32 K und die der rechten Spalte ((f) und (h)) bei der Temperatur von 214 K in der normalen Phase. In der CDW-Phase sind die Signaturen des vom Hochsymmetriepunkt A an den L-Punkt rückgefalteten Se 4*p*-Elektronenbands auszumachen. Die gestrichelten Linien dienen der Verdeutlichung des jeweiligen Bandverlaufes. In der Äquenergiefläche (Abb. 2.6(f)) bei einer Temperatur von 214 K zeigt sich nur noch ein Schatten an den L-Hochsymmetriepunkten, der aber im Wesentlichen durch die Intensität der Ti 3*d*-artigen Elektronentaschen erzeugt wird. Auch in den elektronischen Signaturen in Abbildung 2.6(h) ist höchstens noch ein Schatten der schwächer werdenden Rückfaltungsintensität auszumachen.

Die vorhandene Ladungsordnung breitet sich zudem nicht, wie bei 1*T*-TaS₂, nur in der Ebene der Chalkogen-Übergangsmetall-Chalkogen-*Sandwiches* aus, sondern in 1*T*-TiSe₂ auch senkrecht zu den Lagen [47, 49]. Somit reduziert sich die das Bravais-Gitter beschreibende Raumgruppe durch die vorhandene Gitterverzerrung in der CDW-Phase im Vergleich zum Normalzustand von $P\bar{3}m1$ zu $P\bar{3}c1$ [49].

Im Jahr 2010 haben Ishioka *et al.* zusätzlich zur kommensurablen CDW eine Chiralität in der Ladungsdichtewelle des 1*T*-TiSe₂ beobachtet [50], die daraufhin durch Van Wezel 2011 theoretisch erklärt wurde [51].

Definition: Eine Eigenschaft eines Objektes ist chiral, wenn diese mit ihrem Spiegelbild durch Rotation oder Translation nicht in Deckung gebracht werden kann.

Damit ist in 1*T*-TiSe₂ die erste potentiell chirale Ladungsdichtewelle entdeckt worden. Bisher konzentrierte sich die Forschung auf bereits bekannte Systeme mit chiralen Eigenschaften, wie ³He-A [52] oder chirale *p*-Wellen Supraleiter [53, 54]. Das wissenschaftliche Interesse an chiralen Systemen entsteht dadurch, dass der auftretende Symmetriebruch häufig spannende Phänomene mit sich bringt, wie Ferroelektrizität [55], Hystereseeffekte [52, 56] oder Supraleitung [53, 54] und jetzt auch mutmaßlich chirale CDW-Systeme. Die Existenz und die möglichen Eigenschaften dieser chiralen CDW werden in der Literatur aktuell noch intensiv diskutiert [50, 51, 57–60]. Die Studien im Rahmen dieser Arbeit sollen dazu beitragen, diese Diskussion auf ein neues Niveau zu heben.

⁹Angular spectrometer for photoelectrons with high energy resolution: Winkelauflösendes Photoelektronen-Spektrometer für hohe Energieauflösung (dritte Generation).

¹⁰Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg, Deutschland.

2.2 Das Übergangsmetalloxid Vanadiumdioxid

„*Mott-tronics*“ ist ein Begriff für eine aufkommende Materialklasse, die das Potenzial für neuartige Elektronik und damit mikroelektronische Bauteile hat. Benannt nach dem Nobelpreisträger N. F. Mott können die potentiellen *Mott-tronics*-Bauteile, die zumeist auf Metalloxiden basieren, zwischen einem elektrisch isolierenden und metallischen Zustand wechseln. Sofern dieses Schalten zwischen den beiden Zuständen kontrolliert werden kann, bieten *Mott-tronics* die Aussicht auf energieeffizientere Transistoren oder Speicher mit schnelleren Schaltzeiten im Vergleich zu den aktuellen, zumeist halbleiterbasierten, Bauteilen. Zudem besitzen Metalloxide das Potential eine Miniaturisierung von Bauteilen bis zu einer Größenskala von wenigen Nanometern zu erreichen, die deutlich unterhalb natürlichen Grenzen der herkömmlichen siliziumbasierten Halbleitertechnologien liegt. Ein Hoffnungsträger diesbezüglich ist das Übergangsmetall Vanadiumdioxid (VO_2).

Die physikalischen Eigenschaften von VO_2 werden im Wesentlichen durch einen scharfen Metall-Isolator-Phasenübergang erster Ordnung geprägt, der erstmalig 1959 von Morin beobachtet wurde [5]. Durch diesen Phasenübergang wird das isolierende VO_2 oberhalb von einer Temperatur von 340 K metallisch und verringert seinen elektrischen Widerstand in Volumenkristallen oder homogenen Filmen um bis zu fünf Größenordnungen (Abb. 2.7(a)). Die Auflistung der Gitterkonstanten eines reinen, unverspannten VO_2 -Kristalls in Tabelle 2.2 für beide Phasen verdeutlicht, dass der Übergang zudem auch struktureller Natur ist. Während VO_2 in der Hochtemperaturphase in einer rutilen Gitterstruktur kristallisiert, bildet sich unterhalb der Phasenübergangstemperatur, im elektrisch isolierenden Zustand, eine monokline Einheitszelle aus. Dieser raumtemperaturnahe und sehr schnelle (Pikosekunden) Übergang wird zusätzlich durch starke Änderungen der optischen Eigenschaften begleitet [61], was VO_2 zu einem interessanten Material für extrem schnelle elektronische und optische Schaltkreise macht [2].

Die Phasenübergangstemperatur von 340 K kann zudem auf der einen Seite durch externe Stimuli, wie Verspannung des Kristallgitters, auf der anderen Seite aber auch durch Dotierung, beispielsweise mit Chrom [62, 63], reduziert werden. Bereits 1998 zeigten Bowman und Gregg [64], dass externes mechanisches Verbiegen und die damit verbundene Zugspannung in einem dünnen VO_2 -Film den elektrischen Widerstand bis zu 35% reduziert (Abb. 2.7(b)). Jüngere Studien präsentieren zudem, dass eine Verspannung des Kristallgitters zudem eine Reduzierung der Übergangstemperatur um bis zu 60 K erzeugt [65]. Die kontrollierte Manipulation der raumtemperaturnahen Übergangstemperatur macht VO_2 zu einem umso attraktiveren Kandidaten für potentielle *Mott-tronics*-Bauteile. In Abschnitt 2.2.3 wird die Manipulation der Übergangstemperatur durch Gitterverspannung daher nochmals ausführlicher aufgegriffen.

	Rutil	Monoklin
a/Å	4,5540	5,754
b/Å	4,5540	4,525
c/Å	2,8557	5,378

Tabelle 2.2: Gitterkonstanten von VO_2 in der Rutil- [70] und der monoklinen M_1 Struktur [71]

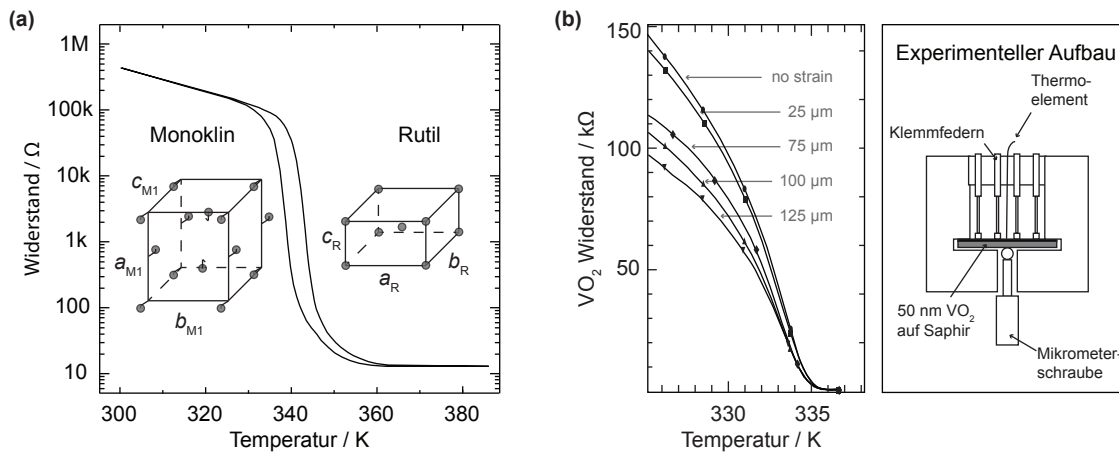


Abbildung 2.7: (a) Hysteresekurve des temperaturabhängigen elektrischen Widerstands eines 50 nm VO_2 -Films auf einem Saphirsubstrat [66]. In den Temperaturbereichen unter- und oberhalb des Phasenübergangs sind die entsprechenden Einheitszellen der monoklinen und rutilen VO_2 -Kristallstruktur eingezeichnet (zur besseren Übersicht sind nur die Vanadiumatome dargestellt). (Nach [67]); (b) Einfluss der Kristallgitterverspannung auf den Elektrischen Widerstand im VO_2 und schematische Darstellung des Versuchsaufbaus von Bowman (nach [64]).

2.2.1 Geometrische Struktur

Die Rutilstruktur

Die Rutilstruktur, welche im Folgenden als R-Struktur bezeichnet wird, basiert auf einer tetragonalen¹¹ Struktur. Hierbei ist, wie in Abbildung 2.7(a) dargestellt, jeweils ein Vanadiumatom in jeder Ecke und ein weiteres im Zentrum des Tetraeders positioniert. Jedes Vanadiumatom wird von sechs Sauerstoffatomen umgeben (in der Abb. nicht gezeigt), welche einen orthorhombisch verzerrten Oktaeder bilden. Die Sauerstoffatome formen in c -Richtung lineare Ketten.

Die monokline M_1 Struktur

In der isolierenden Phase verringert sich die Symmetrie des Kristallgitters zu einer monoklinen¹² Struktur (Abb. 2.7(a)). Da durch Dotierung des Kristalls weitere monokline Strukturen entstehen können, wird das hier beschriebene monokline Kristallgitter des isolierenden VO_2 -Kristalls als M_1 -Struktur benannt. Die Studien im Rahmen dieser Arbeit sind ausnahmslos mit undotiertem VO_2 durchgeführt worden. Daher werden hier die weitere monokline Struktur M_2 sowie auch die trikline Übergangsstruktur aus der M_1 und M_2 Struktur nicht weiter eingeführt, sie sind aber in den Referenzen [2,62] ausführlich beschrieben.

Im Vergleich zu der in der metallischen Phase vorliegenden R-Struktur verdoppelt sich ungefähr die Einheitszelle der M_1 -Struktur in c -Richtung ($a_{M_1} \approx 2 \cdot c_R$). Hierbei sind

¹¹Raumwinkel $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, Gitterkonstanten $a = b \neq c$

¹²Raumwinkel $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$, Gitterkonstanten $a \neq b \neq c$

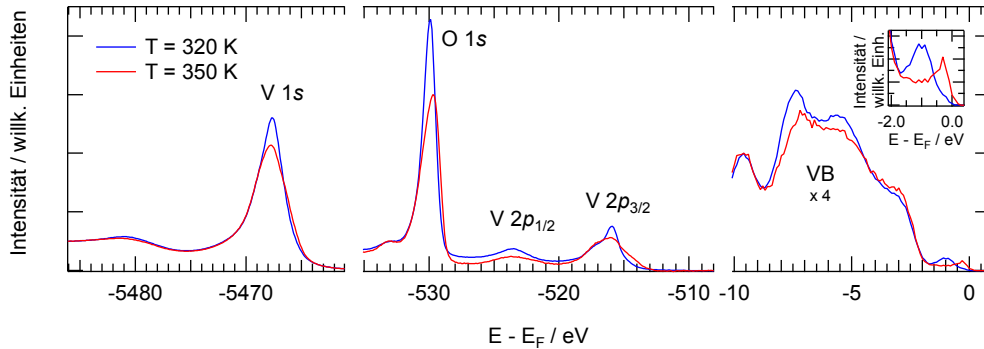


Abbildung 2.8: Photoemissionsspektren der VO_2 -Rumpfniveaus und des Valenzbandes (VB) in der Hochtemperaturphase bei einer Temperatur von 350 K (rot) und einer Temperatur von 320 K in der Niedrigtemperaturphase (blau). Der Einschub beim Valenzband zeigt vergrößert das Photoemissionsspektrum in der Nähe des Fermi-niveaus. ($h\nu = 7,94 \text{ keV}$, $\Delta E = 230 \text{ meV}$)

die Vanadiumatome abwechselnd in entgegengesetzte Richtung aus ihrer Rutilposition ausgelenkt, sodass sie in a_{M1} -Richtung eine Zickzack-Kette bilden.

Die zwei somit entstandenen alternierenden Vanadiumatom-Ketten, welche eine unterschiedliche Vanadium-Vanadium-Bindungs-länge von etwa 2.2 \AA beziehungsweise 3.3 \AA besitzen, führen, wie eingangs des Kapitels 2.1 beschrieben, zu einer Ladungsträgermodulation, womit auch in diesem Fall von einer CDW in VO_2 gesprochen werden kann [68,69].

2.2.2 Elektronische Struktur

Neben der geometrischen Struktur spielt besonders die elektronische Struktur eine wesentliche Rolle beim Metall-Isolator-Übergang. In Abbildung 2.8 sind die Photoemissionsspektren des Valenzbands und der $V 1s$ -, $O 1s$ - sowie der $V 2p$ -Rumpfniveaus bei Temperaturen von 320 K und 350 K in der elektrisch isolierenden, als auch der metallischen Phase aufgetragen. Bei den Bindungsenergien von 516 eV und 523,7 eV befindet sich die Spin-Bahn aufgesplante $V 2p$ Dublette, während in unmittelbarer energetischer Nähe die sehr intensive $O 1s$ -Rumpfniveausignatur bei der Bindungsenergie von 530 eV lokalisiert ist. Zudem kann in der Abbildung noch das mit 5467,7 eV stark gebundene $V 1s$ -Rumpfniveau identifiziert werden.

Wie auch schon bei den ÜMDC, wo die elektronischen Eigenschaften durch ein d -Orbital der Übergangsmetallatome besonders stark beeinflusst werden, zeigt das nahe der Fermienergie liegende $V 3d$ -Niveau ($E_B = 0 \text{ eV}$ bis etwa 2 eV) eine besondere Verantwortung beim Auftreten der Energielücke am Fermi-niveau. Ferner wird das Valenzband durch ein breites, dominantes $O 2p$ -Band bestimmt, welches zusätzlich durch einen Anteil des $V 4s$ -Orbitals überlagert wird.

Der Einschub von Abbildung 2.8 verdeutlicht ein klares Bild des Öffnens und Schließens der Energielücke am Fermi-niveau. Das Spektrum weist bei einer Temperatur von 320 K eine symmetrische Linienform der $V 3d$ -dominierten Struktur etwa 1 eV unterhalb des Fermi-niveaus auf. Dahingegen ist bei einer Temperatur von 350 K in der metallischen

Phase Zustandsdichte an der Fermienergie vorhanden. Zudem zeigt die Linienform des Valenzbandspektrums eine weitere, jedoch breite spektroskopische Signatur bei höheren Bindungsenergien ($E_B = 3 \text{ eV}$ bis 10 eV). Dieses lässt sich nach den von Eguchi *et al.* präsentierten Cluster-Modell-Rechnungen [72] einem inkohärenten unteren Hubbard-Band zuordnen, während die $V 3d$ dominierte Struktur einem kohärenten Band an der Fermienergie entspricht.

Der temperaturabhängige Phasenübergang spiegelt sich nicht nur ausschließlich in den spektroskopischen Linienformen des Valenzbandes wieder, sondern betrifft auch insbesondere die Form des Rumpfniveauspektrums. So offenbart etwa das $O 1s$ -Spektrum eine klare Änderung der spektralen Intensität, energetischen Position und Form. Das in der elektrisch isolierenden Niedrigtemperaturphase symmetrische Rumpfniveauspektrum transformiert sich in der metallischen Phase in ein asymmetrisches Doniach-Šunic-artiges Linienprofil deutlich geringerer Intensität. Die Vanadium-Rumpfniveauspektren zeigen allesamt eine vergleichbare Transformation. Die ebenfalls in der Niedrigtemperaturphase intensive, symmetrische Linienform verliert in der Hochtemperaturphase einerseits seine Intensität. Andererseits bildet sich eine schwache Schulterstruktur auf der dem Fermienergie zugewandten Seite aus, sodass die spektroskopische Linienform breiter und asymmetrisch wird. Die Ausbildung der Asymmetrie wird durch Abschirmungseffekte des am Fermienergie entstandenen kohärenten Band verursacht [72]. Eine vergleichbare Abschirmung ist in V_2O_3 [73, 74] und $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [75] zu beobachten, wobei in diesen beiden Materialien durch die Abschirmung eine noch deutlichere, energetisch separierte Struktur entsteht. Durch die Unterscheidung der Linienformen der Rumpfniveaus wird dem Experimentator neben der Intensität am Fermienergie so eine weitere Verifizierung der VO_2 -Phasen ermöglicht.

Obwohl der Metall-Isolator-Übergang bereits vor fast 60 Jahren entdeckt wurde [5], ist bis heute noch immer nicht abschließend geklärt, welcher Mechanismus die treibende Kraft hinter dem Übergang ist. Es werden im Wesentlichen zwei Modelle diskutiert. Einerseits wird vermutet, dass eine starke Elektron-Elektron-Korrelation den Übergang verursacht [67]. Als zweite Möglichkeit wird eine starke Kopplung des Kristallgitters mit den Elektronen in Betracht gezogen, wie bereits 1971 von Goodenough in einem einfachen Modell beschrieben wurde [76].

Ausgangslage des häufig zur einfachen Beschreibung herangezogenen Modells von Goodenough ist ein isoliertes V^{4+} -Ion, welches eine $3d^1$ -Elektronenkonfiguration besitzt (Abb. 2.9(a)). Dieses Vanadium-Ion befindet sich in einem Sauerstoffoktaeder, wie es in der rutilen Struktur, der metallischen Phase, des VO_2 auch der Fall ist. Durch das Kristallfeld des Sauerstoffoktaeders spaltet das fünffach-entartete $V 3d^1$ -Niveau in zwei e_g - und drei darunter liegende entartete t_{2g} -Niveaus auf. Durch den im VO_2 orthorhombisch verzerrten Oktaeder der Sauerstoffatome wird die Entartung aufgehoben und auch die t_{2g} -Niveaus spalten weiter auf. Es bilden sich ein schmales, stabiles, π -bindendes $d_{||}$ -Orbital ($d_{x^2-y^2}$) und zwei π^* -Niveaus (d_{xz} und d_{yz}) aus. Im e_g -Niveau bilden sich zwei instabile, σ -bindende Orbitale (d_{z^2} und $d_{3z^2-r^2}$) [77].

Aufgrund des von der rutilen zur monoklinen Phase gedrehten Koordinatensystems ist das teilbesetzte schmale $d_{||}$ -Orbital das einzige, welches in c_R -Richtung zeigt und somit für die Vanadium-Vanadium-Bindungen zuständig ist.

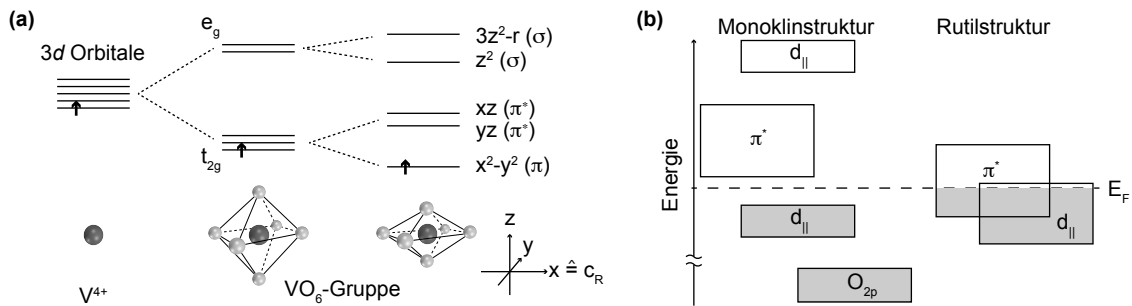


Abbildung 2.9: (a) Elektronenkonfiguration eines V^{4+} -Ions im Kristallfeld eines Sauerstoffoktaeders. Energetische Aufspaltung des entarteten $3d$ -Niveaus in drei t_{2g} sowie zwei e_g -Niveaus. Durch die Verzerrung des Sauerstoffoktaeders verschwindet die Entartung komplett. (b) Schematische Darstellung der Energieschemas der $3d$ -Bänder von Goodenough (nach [77]).

Die beiden π^* -Zustände weisen eine starke Hybridisierung mit den Sauerstoff $2p_{\pi}$ -Orbitalen auf, wodurch deren Energie höher und das Band breiter ist. In der Rutilstruktur (metallischen Phase) verläuft die Fermienergie sowohl durch das schmale $d_{||}$ - als auch durch das breitere π^* -Band (Abb. 2.9(b)) [76].

Beim Übergang der rutilen zur monoklinen Struktur ändert sich die elektronische Struktur aufgrund der strukturellen Änderung des Kristallgitters. Mit der Vergrößerung der Gitterkonstanten in c_R -Richtung und der damit verbundenen Verdopplung der Elektronen in der Einheitszelle können zunächst die teilbesetzten $d_{||}$ -Orbitale gefüllt werden. Sie spalten in ein vollständig besetztes und ein unbesetztes Band auf. Zudem führen die veränderten Sauerstoff-Vanadium-Abstände zum Verlust der Hybridisierung der π^* - mit den Sauerstofforbitalen und somit zur Entartung. Das π^* -Band wird entleert und über die Fermienergie gehoben. In Folge dessen liegt die Fermienergie, wie in Abbildung 2.9(b) schematisch dargestellt, in einer Bandlücke zwischen dem besetzten $d_{||}$ - und dem unbesetzten π^* -Band und das Material ist elektrisch isolierend beziehungsweise halbleitend [76].

Während Goodenough hier also eine starke Gitter-Elektron-Korrelation als treibende Kraft für den Übergang verantwortlich macht, postulierten Zylbersztejn und Mott starke Elektron-Elektron-Kopplungen als Ursache des Metall-Isolator-Übergangs. Ausgangspunkt sind stark korrelierte Elektronen im $d_{||}$ -Band. Die Korrelationseffekte werden in der metallischen Phase hier durch das stärker delokalisierte π^* -Band abgeschirmt. Eine Verschiebung des π^* -Bandes in der isolierenden Phase zu höheren Energien lässt die Überlagerung mit dem $d_{||}$ -Band verschwinden. Folglich wird dieses dadurch schmaler, dimerisiert und spaltet in ein oberes und unteres Hubbard-Band auf. In diesem Modell verursachen somit die Elektronenkorrelationseffekte den Übergang [67].

Aktuell wird davon ausgegangen, dass eine Verknüpfung von Elektron-Elektron- und Gitter-Elektron-Korrelationen den Phasenübergang verursacht, wie etwa im Modell von Paquet und Leroux-Hugon [78]. Jüngere Studien sehen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen als Hauptursache für den Übergang [72, 79–81]. Zudem wird inzwischen insbesondere ein Übergang, der ausschließlich durch Gitter-Elektron-Wechselwirkungen verursacht wird ausgeschlossen [2].

2.2.3 Einfluss der Kristallgitterverspannung auf die Phasenübergangstemperatur

Während zwar Gitter-Elektron-Korrelationen als alleinige Ursache für den Metall-Isolator-Übergang auszuschließen sind [2], ist ein Einfluss des Kristallgitters jedoch nicht von der Hand zu weisen. Da sich im Phasenübergang neben der elektrischen Leitfähigkeit auch der Bindungsabstand, insbesondere der der Vanadiumatome stark ändert, verwundert es nicht, dass die Übergangstemperatur durch Gitterverspannungen modifiziert werden kann [65,70,82–84].

Ein mehrfach gewählter Ansatz ist VO₂-Dünnschichten auf Substraten unterschiedlicher Gitterkonstanten wachsen zu lassen. Aufgrund der Diskrepanz der Substrat- und Dünnschichtgitterkonstanten entsteht eine Verspannung des dünnen Films. Auf diese Art wurden bereits Änderungen der VO₂-Phasenübergangstemperatur von bis zu 60 K erreicht [65]. Ein weiterer, interessanter Ansatz, die Gitterverspannung und somit die Übergangstemperatur im VO₂ akkurat zu wählen, ist ultradünne VO₂-Filme auf TiO₂-Substraten mit einer RuO₂-Pufferschicht variabler Dicke wachsen zu lassen. In diesem Fall verspannt sich der VO₂-Film entsprechend des darunterliegenden RuO₂-Gitters, welches seinerseits, abhängig von seiner Dicke, durch das TiO₂ stark komprimiert, über komplett relaxiert bis hin zu stark gestreckt ist. Eine stufenlose Komprimierung bzw. Streckung von etwa 0,01% in beide Richtungen des VO₂-Gitters ist durch dieses Verfahren nachgewiesenermaßen möglich [65].

Die Wahl eines piezoelektrischen Substrates erlaubt weiterführend, durch Anlegen eines elektrischen Feldes, *in operando* eine kontrollierte und variabel substratinduzierte Gitterverspannung im VO₂-Film zu erzeugen [82].

Die Perspektive, kontinuierlich und kontrolliert einstellbare VO₂-Gitterkonstanten zu erzeugen und somit den Übergang zu kontrollieren, ermöglicht die Chance, die Übergangstemperatur im Fall von dem hier verwendeten VO₂ in Richtung Raumtemperatur zu verschieben und das raumtemperaturnahe, energieeffiziente schnelle Schalten in Hinsicht auf mikroelektronische Bauteile auszunutzen.

Im Rahmen dieser Arbeit ist dieser Ansatz für die spektroskopische *in operando* Untersuchung eines 20 nm dünnen VO₂-Films mittels Hartröntgenstrahlung verwendet worden.

2.3 Das Relaxormaterial PMN-PT

Wie erwähnt, hat die substratinduzierte Anpassung der VO_2 -Kristallgitterkonstanten einen großen Einfluss auf die Phasenübergangstemperatur. Der Ansatz, die Verspannung der Gitterkonstanten substratinduziert zu erzeugen und zu modifizieren, wurde im vorigem Abschnitt vorgestellt. Relaxormaterialien, wie Piezokristalle, können ihre Gitterkonstanten durch externe Stimuli, wie elektrische Felder, variieren. Eine Kombination aus einem solchen Material mit VO_2 ist besonders interessant, da somit die Metall-Isolator-Übergangstemperatur sehr gut manipuliert und kontrolliert werden kann.

Relaxor-Ferroelektrika weisen im Gegensatz zu klassischen Ferroelektrika keinen scharfen Phasenübergang zwischen paraelektrischer und ferroelektrischer Phase auf. In den Relaxor-Ferroelektrika zeigt dieser Phasenübergang einen sehr breiten und frequenzabhängiges Maximum der Dielektrizitätskonstante [87]. Das zentrale Interesse dieser Arbeit liegt auf den piezoelektrischen Eigenschaften des Relaxormaterials, die in dieser Materialklasse zum Teil außergewöhnlich hoch sind.

Mit dem Relaxor-Ferroelektrikum $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Mg}_{2/3})\text{O}_3]-x[\text{PbTiO}_3]$ (PMN-PT) existiert ein Piezoelektrikum, was sich aufgrund seiner herausragenden elektromechanischen Eigenschaften [88, 89] als Substrat für eine variable Verspannung des VO_2 -Kristallgitters anbietet.

Die Variation der Materialzusammensetzung beeinflusst die physikalischen Eigenschaften von PMN-PT signifikant. In den Grenzfällen für $x = 0$ oder $x = 1$, existiert das PMN-PT in zwei unterschiedlichen Materialklassen. Für $x = 0$ ist $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) ein reiner Relaxor, der unterhalb der materialspezifischen Burnstemperatur von 670 K in eine orthorhombische Phase übergeht. In dieser Phase ermöglichen stochastisch verteilte, polare Nanoregionen Volumen- sowie Polarisationsrichtungsänderungen induziert durch externe elektrische Felder [87]. Der andere Grenzfall $x = 1$ beschreibt ein typisches Ferroelektrikum PbTiO_3 (PT). Zwischen den beiden Grenzfällen führt die Änderung des Kompositionsverhältnis zu einem ausgeprägten Phasendiagramm (Abb. 2.10(a)).

Bei hohen Temperaturen weist PMN-PT in jeglicher Zusammensetzung eine kubische zentralsymmetrische Perowskit-Struktur auf. Aufgrund der hohen Symmetrie ist das Material in dieser Phase unpolarisiert und somit paraelektrisch. Unterhalb einer Curie-Temperatur, die vom Kompositionsverhältnis x abhängig im Bereich von 300 K bis 600 K liegt, vollzieht PMN-PT einen strukturellen Phasenübergang. Die neue Form der Einheitszelle und die damit verbundenen elektrophysikalischen Eigenschaften sind dabei an die Materialzusammensetzung x geknüpft, wie das Phasendiagramm illustriert [85].

Für geringe Titan-Anteile, also im Bereich des Grenzfalles $x = 0$, liegt PMN-PT unterhalb der Curie-Temperatur in einer orthorhombischen Phase vor. Für Kompositionsverhältnisse $0,27 < x < 0,30$ befindet sich PMN-PT in einer monoklinen Struktur, während bei $0,30 < x < 0,39$ entweder monokline oder tetragonale Phasen vorliegen. Bei einer Materialzusammensetzung für $x > 0,39$ kristallisiert PMN-PT, wie beim zweiten Grenzfall $x = 1$, in einer tetragonalen Phase aus [90]. Während die beiden Grenzfälle zwei deutlich voneinander verschiedene Materialklassen beschreiben, vereinen die Mischformen Eigenschaften beider.

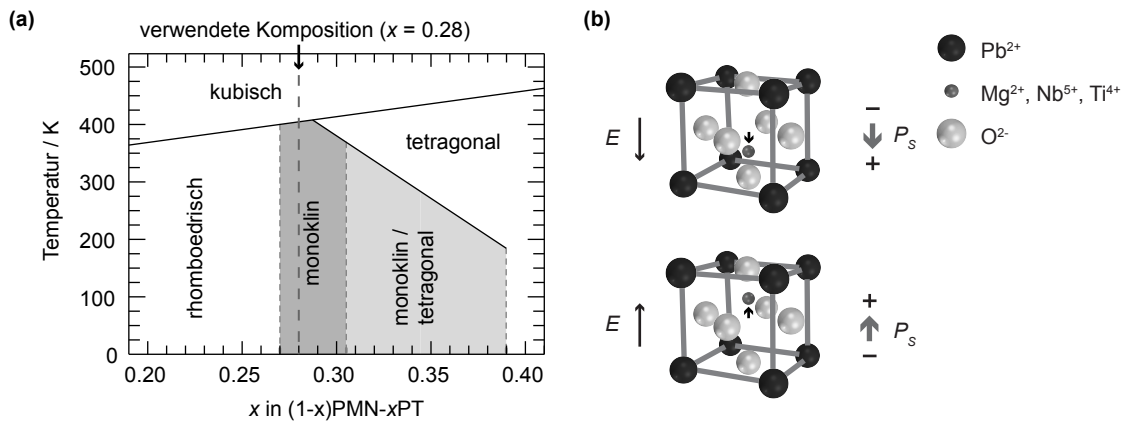


Abbildung 2.10: PMN-PT: (a) Phasendiagramm der PMN-PT-Kristallstruktur nach [85]. (b) Ionenpositionen innerhalb der PMN-PT-Einheitszelle bei zwei entgegengesetzten Polarisationszuständen P_S , induziert durch ein externes elektrisches Feld E . Die Auslenkung des Zentralions ist zur besseren Darstellung übertrieben. (nach [86]).

PMN-PT kristallisiert, wie in Abbildung 2.10(b) schematisch dargestellt, in einer Perowskit-Struktur, bei der die Pb^{2+} -Ionen auf den Ecken der Einheitszelle sitzen. Die stochastisch verteilten Mg^{2+} -, Nb^{5+} - oder Ti^{4+} -Zentralionen sind von einem Oktaeder aus O^{2-} -Ionen umgeben [85]. Befindet sich der Kristall nicht in der kubischen Phase, führt die verminderte Symmetrie dazu, dass die Zentralionen willkürlich verteilt leicht ausgelenkt sind [88,91]. Der Kristall weist infolge der stochastischen Verteilung der Auslenkung keine, oder lediglich eine schwache elektrische Polarisierung auf. Ein externes elektrisches Feld ab 10 kV/cm erzeugt indes ein Dipolmoment P_S , indem es alle Zentralionen entsprechend der Feldrichtung ausrichtet (Abb. 2.10(b)) [86]. In Folge dessen behält der Kristall anschließend, selbst bei Abwesenheit des Feldes, eine remanente Polarisierung.

Das mitunter technologisch wohl spannendste Kompositionsverhältnis befindet sich im Bereich $0,27 < x < 0,37$. Die monoklinen Phasen reduzieren die Instabilität gegenüber der Polarisationsrotation, sodass bereits schwache elektrische Felder starke Modifikationen am Kristallgitter erzeugen. Folglich weist PMN-PT hier besonders hohe piezoelektrische Koeffizienten auf. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete PMN-PT besitzt in der Zusammensetzung $x = 0,28$ einen piezoelektrischen Ladungskoeffizienten von 1050 pc/N [92]. Verglichen dazu zeigt Blei-Zirkonat-Titanat ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) lediglich piezoelektrische Ladungskoeffizienten bis zu 600 pc/N [93]. Aufgrund dieser herausragenden piezoelektrischen Koeffizienten, seiner hohen Dielektrizitätskonstanten und ferroelektrischen Eigenschaften ist PMN-PT ein beliebtes Material für Bauteile, wie ferroelektrische Speicherzellen, piezoelektrische Motoren oder Sensoranwendungen.

Bemerkenswert ist, dass sich das Kristallgitter PMN-PT bereits bei einem angelegten Feld von etwa 10 kV/cm um $(0,1 \pm 0,01)\%$ in der Oberflächenebene verspannt. Damit ist PMN-PT mit dem Kompositionsverhältnis $x = 0,28$ ein geeigneter Kandidat, um substratinduziert die Gitterverspannung in einem dünnen VO_2 -Film zu variieren. Da die Gitterverspannung durch ein elektrisches Feld extern gesteuert werden kann, ermöglicht eine PMN-PT/ VO_2 -Heterostruktur das *in operando* Studium des Einfluss der Gitterverspannung auf den Metall-Isolator-Übergang im VO_2 .

Zusammenfassung

Dieses Kapitel hat die elementaren Eigenschaften der ÜMDC $1T$ -, $2H$ - TaS_2 , $1T$ - TiSe_2 und des Übergangsmetalloxids VO_2 vorgestellt. Die ÜMDC weisen alle eine untereinander vergleichbare geometrische Struktur auf, die aufgrund ihres schichtartigen Aufbaus eine ausgeprägte Quasi-Zweidimensionalität besitzen. Dagegen kristallisiert VO_2 in einem dreidimensionalen Volumenkristall. Mittels moderner Depositionsverfahren können jedoch auch ultradünne VO_2 -Filme erzeugt werden. Alle drei Verbindungen haben gemeinsam, dass an der Ausbildung der Fermifläche besonders die Valenzelektronen des Übergangsmetalls beteiligt sind. Sie bestimmen stark die elektronischen Eigenschaften. Diese unterscheiden sich allerdings deutlich in den drei unterschiedlichen Materialverbindungen. Zwar besitzen alle drei Übergangsmetallverbindungen, $1T$ -, $2H$ - TaS_2 , $1T$ - TiSe_2 sowie VO_2 , in mindestens einer Phase eine periodische Gitterverzerrung und eine damit einhergehende CDW, dahingegen sind deren Ursprung und Eigenschaften verschieden. Während Ergebnisse mittels zeitaufgelöster Spektroskopie nahelegen, dass in $1T$ - TaS_2 im Brillouin-Zonenzentrum Elektronen-Gitter-Wechselwirkungen dominieren und am Brillouin-Zonenrand beim Metall-Isolator-Übergang die Mott-Energielücke vorwiegend durch Elektron-Elektron-Wechselwirkungen geschlossen wird, sind es im $1T$ - TiSe_2 vermeintlich Elektron-Loch-Paarbildungen, die eine CDW nach dem Modell des exzitonen Isolator entstehen lassen [11]. Im Fall von VO_2 hingegen ist die Ursache des Phasenübergangs bis heute noch nicht abschließend geklärt. Darüberhinaus offenbaren diese Materialien weitere spannende, teils mit vielen Fragezeichen behaftete, Phasen und Phasenübergänge. Exemplarisch wären da neben dem Einfluss des Kristallgitters auf den Metall-Isolator-Übergang im VO_2 , die mögliche chirale Ladungsordnung in $1T$ - TiSe_2 oder die mikroskopische laterale Ausbildung der $2H$ -Kristallstruktur im Rahmen des strukturellen $1T$ -zu- $2H$ -Phasenübergangs in TaS_2 zu nennen.

Da diese Phasenübergänge durch einen entscheidenden Einfluss des Elektronensystems getrieben werden, ist für die Beantwortung der offenen Fragen wichtig, einen Einblick in die elektronische Struktur während des Übergangs zu erhalten. Im folgenden Kapitel werden mit der Photoelektronenspektroskopie und -mikroskopie zwei Methoden vorgestellt, die derartige Untersuchungen ermöglichen.

3 Methoden

Viele bekannte Phasenübergänge in realen Materialien sind durch eine Vielzahl von Wechselwirkungen getrieben, bei denen elektronische und phononische Freiheitsgrade, wie Spin- oder die orbitalen Freiheitsgrade konkurrieren und kooperieren.

Für ein umfassendes Verständnis der auftretenden Phänomene und Materialeigenschaften ist ein Zugang zur elektronischen Struktur zweckführend, da dieser einen direkten Einblick in die zugrundeliegenden elektronischen und phononischen Mechanismen hinter dem betrachteten Übergang erlaubt. Die Methoden der Photoelektronenspektroskopie (PES¹³) und der Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM¹⁴) haben sich in den letzten Jahrzehnten zu mächtigen Standardmethoden zur Analyse der elektronischen Struktur entwickelt. Sie ermöglichen eine zerstörungsfreie Untersuchung der elektronischen Struktur, insbesondere auch das Studium dieser während eines Phasenübergangs, und eröffnen damit die Möglichkeit Studien bezüglich der Zeit und Temperatur durchzuführen. Das theoretische Prinzip und die experimentelle Realisierung dieser, auf dem photoelektrischen Effekt basierenden Analysemethoden, wird in den nachfolgenden Abschnitten näher beschrieben. Darüberhinaus wird neben der genutzten Lichtquelle der Strahlung aus SynchrotronSpeicherringen auch auf unterschiedliche Ansätze zur orts aufgelösten Photoelektronendetektion eingegangen.

3.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Analysemethode der PES, eines der mächtigsten Werkzeuge zum Studium der elektronischen Struktur in Festkörpern, basiert auf dem photoelektrischen Effekt. Dieser wurde im Jahr 1887 erstmals von Hertz [94] und 1888 von Hallwachs [95] beobachtet und beschrieben. Knapp zwei Jahrzehnte später konnte er von Einstein theoretisch erklärt werden, indem dieser dem Licht Quanteneigenschaften zuordnete [96]. Dafür erhielt er im Jahr 1921 den Nobelpreis für Physik. In der Abbildung 3.1(a) ist schematisch das Prinzip des photoelektrischen Effekts vereinfacht dargestellt. Trifft ein Photon der Energie $h\nu$ (h : Plancksches Wirkungsquantum, ν : Frequenz des Lichts) auf den Festkörper, kann es von einem dort gebundenen Elektron absorbiert werden. Das Photoelektron kann den Festkörper verlassen, wenn die absorbierte Energie des Photons die Bindungsenergie des Elektrons E_B und die Austrittsarbeit ϕ des Festkörpers übertrifft, sofern nicht weitere Energie durch inelastische Stöße umgewandelt wird. Seine resultierende kinetische Energie außerhalb des Kristalls im Vakuum setzt sich zusammen aus

$$E_{kin} = h\nu - |E_B| - \phi \quad (3.1)$$

¹³*Photoelectron spectroscopy*: Photoelektronenspektroskopie.

¹⁴*Photoemission electron microscopy*: Photoemissionselektronenmikroskopie.

und lässt folglich Rückschlüsse auf die Bindungsenergie E_B und damit auf die energetische Lage des Elektrons im Kristall zu. Da diese wie ein chemischer Fingerabdruck ist, erlaubt diese Methode insbesondere auch die chemische Zusammensetzung eines Materials zu ermitteln.

Werden zusätzlich zur kinetischen Energie die Elektronenaustrittswinkel φ und ϑ detektiert, wird von winkelauflösender Photoelektronenspektroskopie (ARPES¹⁵) gesprochen. Unter Berücksichtigung der gemessenen kinetischen Energie, der Elektronenaustrittswinkel sowie der Kenntnis des Kristallpotentials V_0 des zu untersuchenden Materials, können Rückschlüsse auf die Bindungsenergie und den Kristallimpuls $\hbar\vec{k}$ der Elektronen im Festkörper vor dem Photoemissionsprozess gezogen werden. So ist unter anderem die Unterscheidung eines Halbmetalls vom Metall möglich. In der impulsintegrierten Energieverteilungskurve kann dagegen der indirekte Bandüberlapp des Halbmetalls nicht verifiziert werden. Die grundlegenden Prozesse und damit das theoretische Konzept der Photoemission werden durch das Drei-Stufen-Modell von Spicer [97], welches im Folgenden diskutiert wird, anschaulich beschrieben.

Das Drei-Stufen-Modell der Photoemission

Der Photoemissionsprozess lässt sich nach dem schematisch in Abbildung 3.1(b) skizzierten Drei-Stufen-Modell von Spicer erklären [97]. Dabei sei angemerkt, dass es sich hierbei um eine Näherung handelt. Vielteilcheneffekte finden in dieser theoretischen Betrachtung keine Berücksichtigung. Die erste Stufe des Modells stellt die Absorption des Photons dar. Die beiden folgenden Schritte beschreiben zunächst die Bewegung des Elektrons durch den Festkörper zur Oberfläche, bevor es im letzten Schritt den Austritt aus der Oberfläche in das Vakuum vollzieht. Im folgenden Abschnitt werden die drei Schritte ausführlich beschrieben.

Der Ausgangspunkt im theoretischen Modell stellt die Anregung des Photoelektrons durch die elektromagnetische Welle mit dem Vektorpotential \vec{A} dar. Dabei wird zunächst ein Photon von einem Elektron im Festkörper absorbiert und das Photoelektron aus dem gebundenen Zustand $|\psi_i\rangle$ in einen, höherenergetischen sowie unbesetzten Zustand $|\psi_f\rangle$ angeregt, sofern die Energie ausreichend ist.

Quantenmechanisch lässt sich der Zustandsübergang anhand der Störungstheorie erster Ordnung beschreiben. Die Übergangswahrscheinlichkeit $\omega_{i \rightarrow f}$ vom besetzten Anfangsblochzustand i in den unbesetzten Endblochzustand f wird dabei durch Fermis Goldene Regel gegeben:

$$\omega_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f | \hat{H}_{ww} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu). \quad (3.2)$$

Die Energieerhaltung wird hierbei durch die δ -Funktion gesichert. Das Matrixelement $\langle \psi_f | \hat{H}_{ww} | \psi_i \rangle$ gibt die Information über die betreffenden Orbitale und die Polarisation der anregenden Photonen wieder. \hat{H}_{ww} ist der Störoperator, der die Kopplung des elektromagnetischen Feldes an das Elektron angibt und kann nach Vernachlässigung bezüglich der Längenskala des Vektorpotentials folgendermaßen genähert werden:

¹⁵*angle-resolved photoelectron spectroscopy*: Winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie.

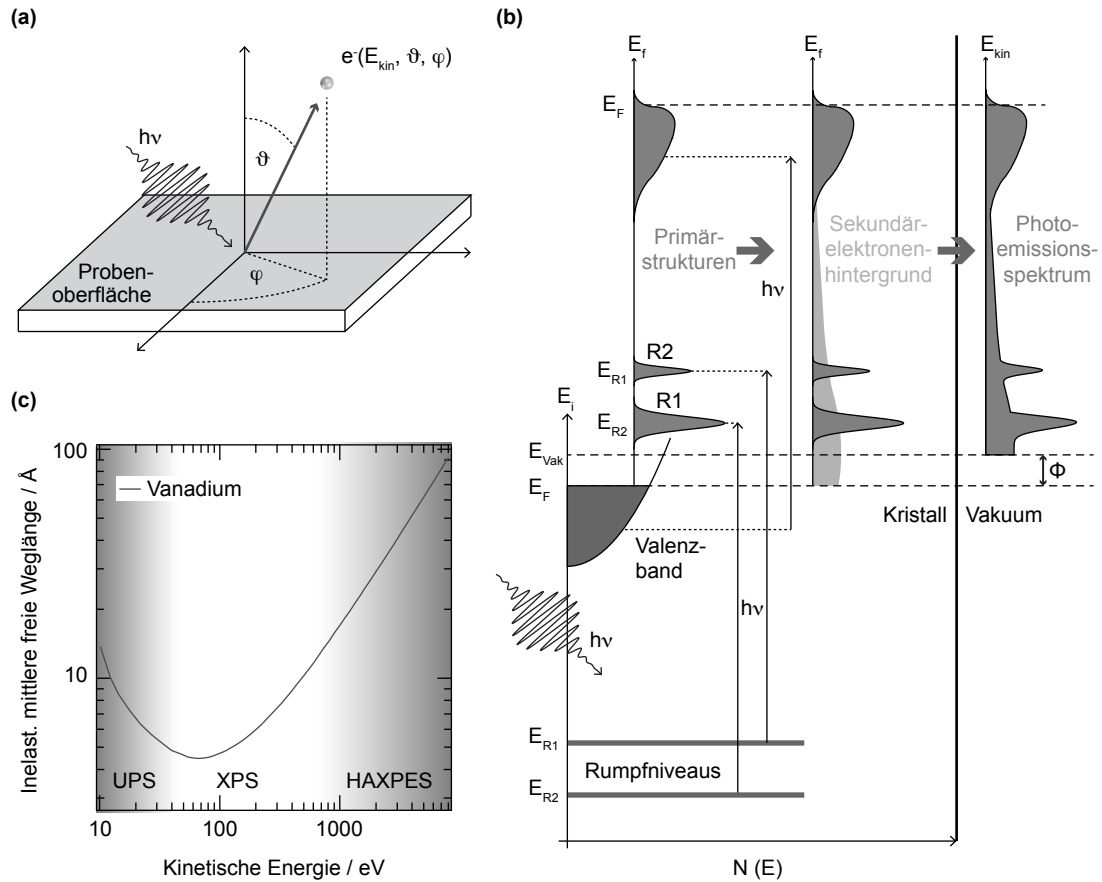


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Photoelektronenspektroskopie. (a) Schematische Messgeometrie eines Photoelektronenspektroskopie-Experiments. Ein Photon der Energie $h\nu$ löst ein Photoelektron e^- mit der kinetischen Energie E_{kin} aus der Probe unter den Winkeln ϑ und φ aus. (b) Schematischer Drei-Stufen-Prozess nach Spicer: Photonen der Energie $h\nu$ regen Photoelektronen in unbesetzte Zustände an. Stoßen die Photoelektronen bei der Propagation durch den Festkörper höchstens elastisch, bleiben die spektralen Signaturen der angeregten Anfangszustände erhalten, die sich mit dem Sekundärelektronenkontinuum der inelastisch gestreuten Photoelektronen im Photoemissionspektrum überlagern. (nach [98]). (c) Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Vanadium in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie (nach [99]).

$$\hat{H}_{ww} = -\frac{e_0}{m_e \cdot c} \vec{A} \cdot \vec{p}. \quad (3.3)$$

Hierbei beschreiben e_0 die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit und \vec{p} den Impulsoperator.

Der Impuls des Photons ist definiert durch $\vec{k}_{Ph} = 2\pi/\lambda$ und aufgrund der Impulserhaltung überträgt das Photon diesen während der Anregung an das Photoelektron. Damit kann die Impulserhaltung durch die Wellenvektoren des Photoelektrons \vec{k}_i vor und \vec{k}_f nach der Anregung durch

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k}_{Ph} + \vec{G} \quad (3.4)$$

ausgedrückt werden. \vec{G} ist hierbei ein reziproker Gittervektor. Mit typischen in der PES verwendeten Photonenenergien im Vakuumultraviolett- (VUV¹⁶) liegt \vec{k}_{Ph} deutlich unterhalb der aktuell erreichten experimentellen Auflösungen und kann daher vernachlässigt werden. Der Elektronenimpuls bleibt somit auch nach der Photoanregung bis auf einen reziproken Gittervektor erhalten. Anders sieht der Sachverhalt aus, wenn eine Anregungsenergie im Bereich der höheren Weichröntgenstrahlung und besonders der harten Röntgenstrahlung gewählt wird. Hier nimmt der Photonenimpuls eine Größe von einigen inversen Angström an, überschreitet damit bereits die typische Brillouin-Zonengröße der in dieser Arbeit verwendeten Materialien. In derartigen winkelaufgelösten Studien mit harter Röntgenstrahlung (HARPES¹⁷) muss der Photonenimpuls Berücksichtigung finden.

Der zweite Schritt des Modells veranschaulicht die Propagation des Photoelektrons durch den Festkörper zur Oberfläche und berücksichtigt dabei die auftretenden, zumeist elastischen und auch inelastischen Stößen, welche von Wechselwirkung mit Phononen (Gitterschwingungen) oder Plasmonen (Schwingungen der Ladungsträgerdichte) mit dem Photoelektron herrühren. Ungestreute oder elastisch gestreute Photoelektronen gelangen zur Oberfläche des Festkörpers und können diesen mit der Energie, die sie durch die Absorption des Photons erhalten haben, verlassen. Diese Photoelektronen, die ohne Energieabgabe die Oberfläche erreichen, präsentieren im Photoemissionsspektrum die spektralen Signaturen der angeregten Anfangszustände im Kristall. In der Abbildung 3.1(b) sind exemplarisch zwei mit R_1 sowie R_2 gekennzeichnete Rumpfniveaulinien eingezeichnet. Im entstehenden Spektrum bilden diese die Primärstrukturen. Photoelektronen, die während ihrer Bewegung durch den Kristall inelastisch gestreut wurden, erzeugen ein Kontinuum im Photoemissionsspektrum, den sogenannten Sekundärelektronenhintergrund, der in der Abbildung hellgrau schattiert dargestellt ist. Dieser nichtlinear verlaufende Untergrund überlagert sich mit den zuvor erwähnten Primärstrukturen und somit ergibt sich das resultierende Photoemissionsspektrum.

Die inelastische mittlere freie Weglänge, die Distanz, die die Elektronen im Festkörper durchschnittlich ohne inelastische Stöße zurücklegen, ist abhängig von deren kinetischen Energien (Abb. 3.1(c)). Die in der Abbildung gezeigte Kurve nach Tanuma *et al.* [99] stellt die mittlere freie Weglänge für Elektronen in Vanadium dar. Studien bestätigen den Kurvenverlauf für alle weiteren Materialien [99, 100]. Daher wird von der universellen Kurve gesprochen, die ein Minimum der inelastischen mittleren freien Weglänge für Elektronen mit kinetischen Energien von etwa 50 eV aufweist. Anhand der materialunabhängigen universellen Kurve ist zu sehen, dass, je nach Wahl des verwendeten Spektralbereichs des anregenden Lichts, oberflächen- oder volumensensitive Messungen mit vergrößerter Informationstiefe vorgenommen werden. Häufig in der PES genutzte, anregende Photonenenergien sind typischerweise im Bereich einiger zehn bis einiger hundert Elektronenvolt, da die Wirkungsquerschnitte für die Anregung von Elektronen dort sehr günstig sind [101].

¹⁶Vacuum ultraviolet: Vakuumultraviolett.

¹⁷Hard x-ray angle-resolved photoelectron spectroscopy: Winkelauflösende Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie.

Mithilfe höherenergetischer Photonen ist dagegen das Studium der elektronischen Eigenschaften des Volumenkristalls oder von vergrabenen Strukturen und Grenzschichten möglich [102–104]. Daher werden PES-Experimente entsprechend der anregenden Photonenenergie klassifiziert. Bei anregender Strahlung mit VUV (bis etwa 100 eV) oder nieder- bzw. mittlereenergetischer Röntgenstrahlung (bis etwa 2 keV) sind die Messungen sehr oberflächensensitiv und werden als VUV-Spektroskopie oder Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS¹⁸) eingeordnet. Bei der Verwendung von höherenergetischen Photonen (ab 2 keV) wird die Spektroskopie mit HAXPES¹⁹ bezeichnet und ermöglicht entsprechend der Abbildung 3.1(c) eine größere Informationstiefe von bis zu einigen zehn Nanometern.

Der letzte Schritt des Modells behandelt den Austritt der Photoelektronen durch die Oberfläche in das Vakuum. Unter der Voraussetzung, dass die kinetische Energie des Photoelektrons an der Oberfläche ausreicht, um die Austrittsarbeit ϕ des Festkörpers zu überwinden, kann das Photoelektron den Festkörper verlassen. Anlässlich der fehlenden Symmetrie senkrecht zur Festkörperoberfläche erfährt es dort eine Brechung. Die Impulskomponente parallel zur Oberfläche bleibt aufgrund der Translationssymmetrie des Kristallgitters davon unbeeinflusst und lässt sich mit der kinetischen Energie des Photoelektrons im Vakuum E_{kin} und den Austrittswinkeln φ und ϑ durch

$$\left| \vec{k}_{f||} (E_{kin}, \varphi, \vartheta) \right| = \sqrt{\frac{2 \cdot m_e}{\hbar^2} E_{kin}} \cdot \sin(\vartheta) \cdot \begin{pmatrix} \cos(\varphi) \\ \sin(\varphi) \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

beschreiben. Unter der Annahme, dass im Festkörper freie Endzustände $|\psi_f\rangle$ vorhanden sind, die um das sogenannte innere Potential V_0 des Festkörpers relativ zu den Zuständen im Vakuum verschoben sind, ergibt sich die Elektronenimpulskomponente senkrecht zur Festkörperoberfläche näherungsweise zu

$$\left| \vec{k}_{f\perp} (E_{kin}, \varphi, V_0) \right| = \sqrt{\frac{2 \cdot m_e}{\hbar^2} (E_{kin} \cdot \cos^2(\vartheta) + |V_0|)}. \quad (3.6)$$

Dabei ist das innere Potential V_0 die potentielle Energie eines Kristallelektrons im Feld der Atomkerne und aller anderen Elektronen. Durch kontinuierliche Variation der Photonenenergie ist es möglich das innere Potential V_0 durch Anpassung der experimentell ermittelten Bandstruktur an theoretische Rechnungen abzuschätzen. Es nimmt typischerweise Werte zwischen 5 eV und 15 eV an [98, 103]. Abschließend ist hinzuzufügen, dass dies nur den vereinfachten Photoemissionsprozess im Einteilchenbild ohne Wechselwirkungen der Elektronen untereinander darstellt. Wird ein komplexes System mit beispielsweise starker Elektron-Elektron-Wechselwirkung untersucht, muss der Photostrom als ein Produkt der Spektralfunktion und der Fermiverteilung sowie das Betragquadrat des Matrixelements ausgedrückt werden. Eine detaillierte Beschreibung ist in der Referenz [98] nachzulesen.

¹⁸X-ray photoelectron spectroscopy: Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.

¹⁹Hard x-ray photoelectron spectroscopy: Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie.

3.2 Experimentelle Realisierungen

Der Aufstieg der PES zu einem der Eckpfeiler der Oberflächen- und Festkörperanalysemethoden ist eng verknüpft mit der rasanten technischen Weiterentwicklung der zur Verfügung stehenden Lichtquellen, wie Gasentladungslampen, Freie Elektronenlasern Hohe-Harmonische erzeugenden Lasern oder Synchrotronstrahlungsquellen sowie der unaufhaltsamen Entwicklung immer besser auflösenden Photoelektronenspektrometern. So liefert der folgende Abschnitt einen Einblick in die in Großforschungseinrichtungen an Synchrotron Speicherringen erzeugte, energetisch durchstimmbare Synchrotronstrahlung und deren Erzeugung mittels moderner Undulatoren. Zusätzlich wird der Halbkugelelektronenanalysator vorgestellt, der aktuell der meistgenutzte Detektor für die Aufnahme der besetzten elektronischen Struktur ist. Das Kapitel schließt mit der Vorstellung einiger Konzepte zur ortsauflösenden Spektroskopie.

3.2.1 Spektroskopie am Synchrotron

Die Strahlrohre der verschiedenen Synchrotronstrahlungsquellen bieten eine immense Flexibilität für die Durchführung verschiedener Photoemissionsexperimente. Während insbesondere vor den 1980er Jahren die Synchrotronstrahlung nur parasitär an Teilchenbeschleunigern genutzt wurde, ermöglichen heutzutage insbesondere die modernen Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation zukunftsweisende Experimente [104].

Der grundsätzliche Aufbau eines Synchrotron Speicherrings ist in Abbildung 3.2(a) abgebildet. Zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung werden zunächst geladene Teilchen, Positronen oder Elektronen, erzeugt und aus ihrer Quelle herausbeschleunigt. Typischerweise beschleunigt ein Linearbeschleuniger die geladenen Teilchen, sodass sie kinetische Energien von einigen hundert MeV erhalten. Darauf folgend ist häufig dem eigentlichen Synchrotron Speicherring ein kleinerer Vorbeschleunigerring vorgeschaltet, der die Positronen oder Elektronen weiter bis auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Ist dies erfolgt, werden sie in den eigentlichen Synchrotron Speicherring mit den Ablenkmagneten und Undulatoren injiziert und durchlaufen diesen nun mehrfach. Angesichts ihrer Geschwindigkeit sind die Positronen, beziehungsweise Elektronen relativistisch zu betrachten und geben aufgrund der Kreisbewegung und der damit verbundenen Beschleunigung tangential in einem kleinen Kegel konzentriert Strahlung ab.

Während in der Anfangszeit der Forschung mit Synchrotronstrahlung diese im Bereich der Ablenkmagneten emittierte Strahlung genutzt wurde, haben die Ablenkmagnete in Form von Di-, Quadru- und Sextupol-Elektromagneten heutzutage eigentlich nur noch die Aufgabe, die Elektronen oder Positronen auf der Kreisbahn im Ring zu halten.

Die aktuell genutzte Synchrotronstrahlung wird zumeist durch sogenannte Undulatoren im Strahlengang erzeugt. Diese bestehen aus periodisch alternierend angeordneten Permanentmagnetstrukturen (Abb. 3.2(b)). Passiert ein geladenes Teilchen diese, wird es angesichts der auf ihn wirkenden Lorentzkraft auf eine sinusförmige Trajektorie transversal zur Magnetstrukturanordnung gezwungen. Die resultierende Strahlung ist in Richtung der durchschnittlichen Flugrichtung der geladenen Teilchen gerichtet und es kommt, bei geeigneter Anordnung der Magnetstrukturen, zur konstruktiven Interferenz der einzelnen, bei jeder Kurvenbahn entstehenden, sogenannten Strahlungskeulen.

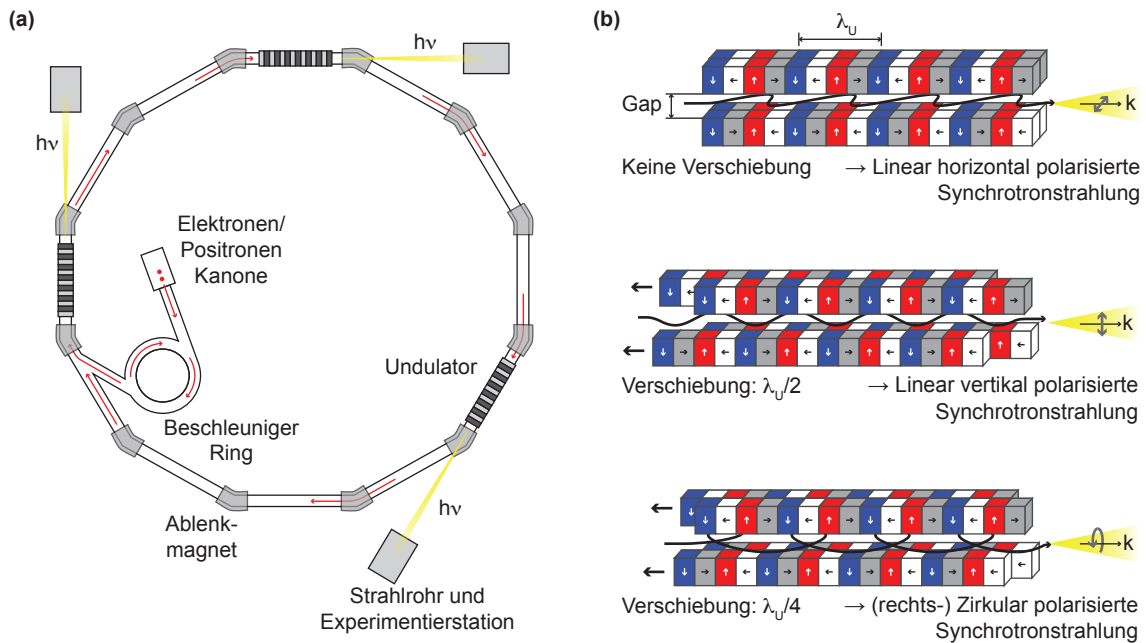


Abbildung 3.2: Erzeugung von Synchrotronstrahlung. (a) Generelles Schema eines Synchrotronspeicherrings mit drei Undulatoren. (b) Erzeugung von variabel einstellbar polarisierter Synchrotronstrahlung in einem Undulator vom Typ APPLE II. Neben der Veränderung des vertikalen Abstands (Gaps), ermöglichen moderne Undulatoren eine separate horizontale Verschiebung der einzelnen Magnetsektionen. Es sind schematisch drei Einstellungen dargestellt, die den Elektronenstrahl unterschiedlich auslenken und damit linear horizontal, vertikal und (rechts-)zirkular polarisierte Synchrotronstrahlung erzeugen (nach [105]).

Die Undulatoren bieten zudem die Möglichkeit die Eigenschaften, wie Polarisation, Wellenlänge und damit die Energie der abgegebenen Strahlung zu variieren [106].

Bei modernen APPLE II Undulatoren²⁰ kann durch eine Bewegung der Magnetstrukturen relativ zueinander beispielsweise die Polarisation gesteuert werden und somit polarisationsabhängige Untersuchungen von Materialeigenschaften erfolgen. In Abbildung 3.2(b) sind schematisch drei verschiedene Undulatorstellungen zur Erzeugung unterschiedlich polarisierter Strahlung dargestellt. Die Undulatoren zeichnen sich dadurch aus, dass sie aus vier Magnetstrukturen bestehen, in denen sich die Anordnung der Magnete nach einer Periode λ_U von vier Magnetblöcken wiederholt. Im Ausgangszustand, in dem die Magnetstrukturen nicht gegeneinander verschoben sind, wird das geladene Teilchen auf eine in horizontaler Ebene schwingende Sinuskurve gezwungen, sodass die abgegebene Strahlung horizontal polarisiert ist. Zur Erzeugung von vertikal polarisierter Strahlung muss die Magnetstruktur im Ganzen um 90° relativ zur durchschnittlichen Flugrichtung des geladenen Teilchens gedreht werden. Diese Geometrie wird ebenfalls bei einer Verschiebung zweier diagonal zueinander liegender der Magnetstrukturen um eine halbe Periodizität erreicht. Eine Verschiebung um lediglich $\pm\lambda_U/4$ zwingt die geladenen Teilchen auf eine Helixbahn, sodass zirkular polarisierte Synchrotronstrahlung erzeugt wird.

²⁰Advanced Planar Polarised Light Emitter Undulator: Undulator Typ, der eine variable Einstellung der Polarisation der emittierten Synchrotronstrahlung ermöglicht.

Das Vorzeichen und damit die Richtung der Verschiebung bestimmt die Helizität der zirkularen Polarisation [105].

Die Wellenlänge der resultierenden Strahlung λ_R kann in dem Undulator durch den vertikalen Abstand der Magnetstrukturen gesteuert werden. Die nachstehende Undulatorgleichung gibt einen direkten Zusammenhang der Wellenlänge mit der emittierten Synchrotronstrahlung und dem vertikalen Abstand der Magnetstrukturen an

$$\lambda_R = \frac{\lambda_U}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \theta^2 \right). \quad (3.7)$$

Dabei ist $\gamma = 1/\sqrt{(1 - v^2/c^2)}$ der Lorentzfaktor, wobei v die Geschwindigkeit des geladenen Teilchens ist. θ beschreibt den Abstrahlwinkel, der zu $1/2\gamma$ angenähert werden kann. Der dimensionslose Parameter K ist der sogenannte Undulatorparameter

$$K = \frac{eB_0\lambda_U}{2\pi mc}. \quad (3.8)$$

Da die Magnetfeldstärke B_0 unmittelbar durch den vertikalen Abstand der Magnetstrukturen bestimmt wird, steuert dieser Abstand direkt die Wellenlänge λ_R und folglich die Energie $h\nu$ der emittierten Synchrotronstrahlung [107].

Ein Maß, welches die Qualität der Strahlung beschreibt, ist die Brillanz, die sich aus

$$[\text{Brillanz}] = \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^2 \cdot 0.1\% \text{BW}} \quad (3.9)$$

zusammensetzt. Sie beschreibt die Anzahl der Photonen pro Sekunde, Quellbereich und Divergenzwinkel relativ zur spektralen Bandbreite. Die Brillanz von Synchrotronstrahlungsquellen mit

$$5 \cdot 10^{18} \text{ bis } 5 \cdot 10^{21} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^2 \cdot 0.1\% \text{BW}}$$

liegt teilweise um mehr als zehn Größenordnungen über der von Laborquellen wie Röntgenröhren. Je größer die Brillanz der Strahlungsquelle ist, desto höher sind im Experiment die Zählraten, wodurch sich die Spektrenaufnahmezeiten reduzieren. Dies ist von zentraler Bedeutung vor dem Hintergrund, dass trotz Ultrahochvakuums (UHV²¹) die Oberflächen mit andauernder Messzeit degenerieren und auch aus organisatorischen Gründen von Vorteil, da die an Synchrotronexperimenten zugewiesenen Strahlzeiträume begrenzt sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zentralen Studien an den Synchrotron Speicherringen ALS²² in Berkeley (USA) und an SPring-8²³ in der japanischen Präfektur Hyōgo durchgeführt. Einige charakteristische Parameter dieser Speicherringe sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Hochenergiequelle SPring-8 ist eine von weltweit fünf Synchrotron Speicherringen, die eine Ringenergie von über 5 GeV aufweisen. Schon die Tatsache, dass an SPring-8 an mindestens fünf Strahlrohren HAXPES-Experimente durchgeführt werden [108], zeigt, dass sich dieser Speicherring für HAXPES-Experimente sehr gut eignet.

²¹Ultra high vacuum: Ultrahochvakuum.

²²Advanced Light Source: Weltweit erster Synchrotron Speicherring der dritten Generation, Berkeley, USA.

²³Super Photon ring-8 GeV: Synchrotronring mit Elektronenbeschleunigung auf 8 GeV (Japan).

Die ALS in Berkeley hingegen, ein Synchrotronspeicherring, der im Vergleich zu SPring-8, eine deutlich niedrigere Ringenergie besitzt, war der weltweit erste Speicherring der dritten Generation. Nach einer umfassenden Modernisierung ist er auch heute noch eine der brillantesten Lichtquellen im Bereich VUV- und Weichröntgenstrahlung. Somit bietet die ALS herausragende Bedingungen für oberflächensensitive PES-Experimente. Zudem soll an dieser Stelle noch der PETRA III²⁴ Synchrotronspeicherring (Hamburg, Deutschland) erwähnt werden. Auch dieser Speicherring, der ursprünglich für die Teilchenphysik gebaut und genutzt wurde, ist modernisiert worden. Seit seiner erneuten Inbetriebnahme im Jahr 2009 ist er neben dem SPring-8 und dem schwedischen Synchrotronspeicherring MAX-IV (Lund) die brillianteste Synchrotronstrahlungsquelle weltweit [106, 109].

Die Erfahrungen, die im Rahmen dieser Arbeit an den zuvor genannten Speicherringen gemacht wurden, flossen in den Aufbau, die Charakterisierung, Weiterentwicklung der für das Strahlrohr P04 des Synchrotronspeicherrings PETRA III konstruierten ASPHERE III Experimentierstation der Arbeitsgruppen Roßnagel (Universität Kiel) und Reinert (Universität Würzburg) ein.

Speicherring	SPring-8 (Japan)	ALS (USA)	PETRA III (Deutschland)
Ringenergie/GeV	8	1.9	6
Strahlstrom/mA	100	400	100
Ringumfang/m	1436	198	2304
typ. Brillanz/ $\frac{\text{Photonen}}{\text{s}\cdot\text{mrad}^2\cdot\text{mm}^2\cdot 0.1\% \text{BW}}$	$2 \cdot 10^{21}$	$3 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{21}$

Tabelle 3.1: Synchrotronspeicherringe: Ausgewählte Parameter der dritte Generation Synchrotronspeicherringe SPring-8 (Japan), ALS (USA) und PETRA III (Hamburg, Deutschland). (aus [106])

3.2.2 Elektronendetektion

Die Photoelektronenspektroskopie verdankt ihre herausragende Stellung unter den Untersuchungsmethoden der elektronischen Struktur von Festkörpern nicht nur den modernen, brillanten Lichtquellen, sondern auch der technischen Entwicklung von effizienten und hochauflösenden Spektrometern. Dabei stehen sich zwei Ansätze zur Detektion von Photoelektronen gegenüber. Einerseits wird die kinetische Energie der Photoelektronen über deren Flugzeit auf einer bestimmten, feldfreien Distanz ermittelt (Flugzeitspektrometer). Beim anderen Ansatz bestimmt sich die kinetische Energie der Photoelektronen über die Ablenkung der Photoelektronen durch definierte elektrische Felder. Dieser zweite Ansatz wird aktuell weitverbreitet durch Halbkugelelektronenanalysatoren realisiert [110, 111]. Der kommende Abschnitt erklärt das Konzept dieses Analysators, bevor anschließend auf Konzepte der ortsauflösenden Spektroskopie eingegangen wird. Zudem wird die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit verwendete Technik, die ortsauflösende PES mit Hilfe eines Photoemissionselektronenmikroskops vorgestellt.

²⁴Positronen-Elektronen-Tandem-Ring-Anlage, Synchrotronspeicherring der dritten Generation in Hamburg, Deutschland.

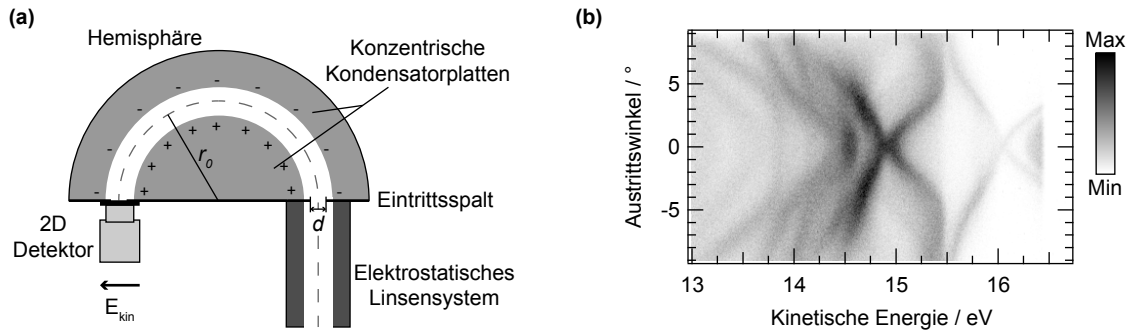


Abbildung 3.3: Halbkugelelektronenanalysator. (a) Schemazeichnung eines Halbkugelelektronenanalysators im Querschnitt. Unterschiedliche Grauschattierungen markieren das elektrostatische Linsensystem, die Hemisphäre und den zweidimensionalen Detektor. Weiterhin sind die Eintrittsspaltgröße d und der Sollbahnradius r_0 eingezeichnet. (b) Photoemissionsintensitätsverteilung entlang des Hochsymmetrieschnitts $\overline{\Gamma K}$ von Bi_2Se_3 , aufgenommen mit einem Halbkugelelektronenanalysator R4000 der Firma VG Scienta. Durchgeführt wurde die Messung an der Experimentierstation ASPHERE III mit einer Helium-Gasentladungslampe ($h\nu = 21, 22$ eV) bei einer Proben temperatur von 42 K, der Passenergie von 20 eV und einem Eintrittsspalt der Breite von $800 \mu\text{m}$.

Photoelektronendetektion mit einem Halbkugelelektronenanalysator

Der typische Aufbau eines hemisphärischen Elektronenanalysators mit einer winkelabbildenden Eintrittslinse ermöglicht eine Sortierung der Photoelektronen nach deren kinetischen Energien und Austrittswinkeln und ist in Abb. 3.3(a) schematisch skizziert. Die angeregten Photoelektronen mit der kinetischen Energie E_{kin} erreichen nach dem Verlassen des Kristalls zunächst ein komplexes Linsensystem und werden dort retardiert und treffen auf den Eintrittsspalt. Die Größe des Eintrittsspalts bestimmt wesentlich den Beitrag des Analysators zur Energieauflösung und zur Detektionsrate.

Nach dem Eintrittsspalt werden die Photoelektronen durch das in der Hemisphäre anliegende elektrische Feld auf eine Kreisbahn gezwungen. Abhängig von ihrer kinetischen Energie und ihrem Austrittswinkel aus dem Festkörper bewegen sie sich nun durch die Hemisphäre auf unterschiedlichen Kreisbahnen. Elektronen, die die Hemisphäre auf der Zentralbahn durchlaufen besitzen eine zur voreingestellten Passenergie E_P passende kinetische Energie. Typischerweise passieren Elektronen ebenfalls die Hemisphäre ohne gegen die obere respektive untere Kondensatorhalbkugel zu stoßen, wenn ihre kinetischen Energien innerhalb des Akzeptanzbereich von $E_P \pm \frac{1}{5}E_P$ liegen. Dabei nehmen Elektronen mit einer geringeren kinetischen Energie eine Kreisbahn mit einem kleineren Radius und die, deren Energie größer als die Passenergie ist, eine mit erweitertem Radius. Nach dem Durchflug durch die Hemisphäre erreichen die Photoelektronen die Detektorebene, sortiert nach ihrer kinetischen Energie. Zudem wird es Photoelektronen mit unterschiedlichen Austrittswinkeln aus dem Festkörper ermöglicht, innerhalb eines Spektrometerakzeptanzwinkelbereichs die Hemisphäre zu durchlaufen und die Detektorebene zu erreichen. Es somit möglich, gleichzeitig eine winkeldispersive sowie energieselektive Detektion der Elektronen zu erhalten. Dabei erfolgt die Selektion der beiden Größen senkrecht zueinander.

Die Detektorebene bildet zumeist eine zweidimensional detektierende Mikrokanalplatte, ein Phosphorschirm und eine rauscharme zweidimensional abbildende CCD²⁵-Kamera. In einem zweidimensionalen Abbild der Elektronenverteilung treffen die resultierenden Photoelektronen nach dem Austrittsspalt auf eine sekundärelektronenvervielfachende Mikrokanalplatte. Nach mehrfacher Vervielfachung des Signals in den Mikrokanälen werden die Elektronenlawinen auf den Phosphorschirm beschleunigt, der die Elektronenverteilung als Lichtblitz sichtbar macht, sodass sie von der CCD-Kamera erfasst werden können.

Aktuelle hemisphärische Photoelektronenanalysatoren ermöglichen typischerweise die parallele Detektion von $\pm 12^\circ$ Winkelbereichen und Energiebereichen von $\pm E_P/20$. Ein exemplarisches Detektorbild ist in Abbildung 3.3(b) gezeigt. Hierbei handelt es sich um ein Photoemissionsspektrum des topologischen Isolators Bi_2Se_3 entlang der Hochsymmetrieachse $\overline{\Gamma\text{K}}$. Dabei ist bei einer Temperatur von 42 K die He-I Emissionslinie einer Heliumgasentladungslampe, mit einer Energie von 21,22 eV, für den Photoemissionsprozess genutzt worden. Die Elektronen wurden durch das Linsensystem des Analysators auf eine Passenergie von 20 eV gebracht und trafen auf einen 800 μm breiten Eintrittsspalt. Die Daten sind bei einer Gesamtenergieauflösung von etwa 40 meV an der Experimentierstation ASPHERE III aufgenommen worden.

Der Beitrag, den der Analysator zur Energieverbreiterung der Bestimmung der Bindungsenergie der Photoelektronen liefert, ergibt sich in einem hemisphärischen Halbkugелеlektronenanalysator zu

$$\Delta E = E_P \left(\frac{d}{2r_0} + \alpha^2 \right). \quad (3.10)$$

Dabei beschreibt d die Eintrittsspaltgröße und r_0 den Sollbahnradius. α gibt den durch die Breite des Eintrittsspalts resultierenden Winkel senkrecht zur Spaltrichtung an, bis zu dem ankommende Elektronen den Spalt zu passieren. α sollte dementsprechend möglichst klein gewählt werden, um eine gute Energieauflösung zu erhalten. Moderne Halbkugелеlektronenanalysatoren ermöglichen Winkelauflösungen, die besser als $0,1^\circ$ sind und Energieauflösungen von unter 1 meV. Die tatsächliche experimentelle Gesamtenergieauflösung ist schlussendlich eine Kombination der Analysatorauflösung, der spektralen Breite der anregenden Strahlung und der Temperaturverbreiterung des aufgenommenen Photoemissionsspektrums.

Je nach Betriebsmodus des hemisphärischen Analysators können nicht nur winkeldispersive und nach der Energie sortierte Photoelektronenspektren aufgenommen werden, sondern auch sub-100 μm ortsauflösende Abbildungen der Energieverteilung im ortsauflösenden Modus detektiert werden. Nachfolgend wird auf weitere moderne Konzepte der ortsauflösenden Spektroskopie eingegangen.

Ortsauflösende Spektroskopie

Die voranschreitende Miniaturisierung von Bauteilen erfordert in der Grundlagenforschung den Einsatz von im (sub-)Mikrometerbereich ortsauflösenden, mikroskopischen sowie spektroskopischen Messapparaturen, um dem gesteigerten Interesse beispielsweise

²⁵Charge-coupled device: Lichtempfindliches elektronisches Bauelement.

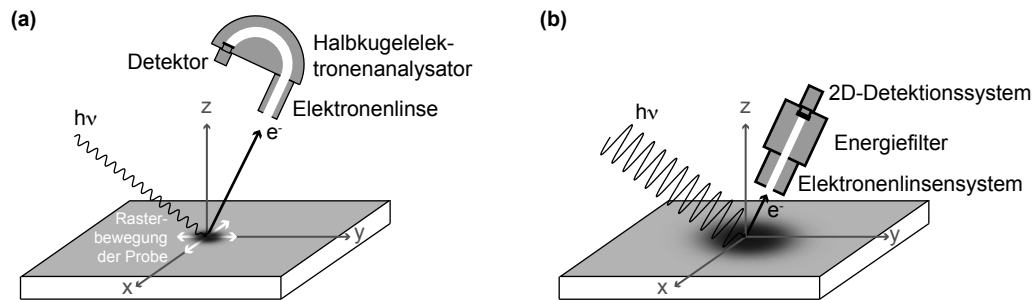


Abbildung 3.4: Ortsaufgelöste Photoelektronendetektion: (a) Prinzip der Rasterphotoemissionselektronenmikroskopie (SPEM). Um Ortsinformationen zu erhalten, wird die Probe unter den stark fokussiert auf die Probe eintreffenden Photonen abgerastert. Zur Detektion wird zumeist ein Halbkugelelektronenanalysator verwendet. (b) In der Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) wird der einfallende Lichtstrahl weniger stark fokussiert. Die Ortsinformation wird mithilfe eines eingebauten Elektronenlinsensystem erlangt.

an mikro- oder gar nanostrukturierten Oberflächen gerecht zu werden. Der ortsaufgelöste Zugriff realisiert einen direkten Einblick auf lokale Änderungen in der elektronischen Struktur sowie der chemischen Zusammensetzung. *In operando* Techniken ermöglichen die direkte ortsaufgelöste Beobachtung etwa der lateralen Entwicklung von Phasenübergängen.

Die in diesem Kapitel vorgestellte Methode der (AR)PES bietet einen direkten und hochaufgelösten Zugang zur elektronischen Struktur von Oberflächen, stößt allerdings an ihre Grenzen, wenn es um Aspekte der Ortsauflösung geht. Der limitierende Faktor ist die Fokusgröße des anregenden Photonenstrahls auf der Probenoberfläche. Der Photonenstrahl ist heutzutage typischerweise bei PES-Experimenten an Synchrotronspeicherringen wenige zehn Mikrometer groß.

Erste Experimentierstationen, wie die ANTARES²⁶ Experimentierstation am Synchrotronspeicherring SOLEIL²⁷ und die nanoARPES Experimentierstation an MAESTRO²⁸ am Synchrotronspeicherring ALS realisieren einen sogenannten Nanofokus. Der teilweise mittels einer Zonenplatte auf die Probenoberfläche fokussierte Synchrotronstrahl erreicht an den genannten Experimentierstationen einen Durchmesser von wenigen zehn Nanometern [112–114].

Mechanisches Abrastern der Festkörperoberfläche gegenüber dem Lichtfleck erlaubt orts-, winkel- und energieauflösende PES-Messungen (Abb. 3.4(a)). Diese Technik wird **Rasterphotoemissionselektronenmikroskopie (SPEM²⁹)** genannt und ermöglicht, wie im Abschnitt über den Halbkugelelektronenanalysator vorgestellt, sehr hohe Winkel- sowie Energieauflösung ($\Delta E \leq 1 \text{ meV}$, $\Delta\theta \leq 0.1^\circ$).

²⁶Nanofokus-Experimentierstation am Synchrotron SOLEIL, Frankreich.

²⁷Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE (Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique): Synchrotronspeicherring bei Paris, Frankreich.

²⁸Microscopic and electronic structure observator: Experimentierstation zum Studium der mikroskopischen und elektronischen Struktur ALS, USA.

²⁹Scanning photoelectron microscope: Rasterphotoemissionselektronenmikroskopie.

Einen komplementären Zugang zur ortsaufgelösten elektronischen Struktur realisiert die **Photoemissionselektronenmikroskopie** (PEEM), die eine Ortsauflösung von bis zu wenigen Nanometern erreicht [115–118].

Beim Photoemissionselektronenmikroskop (Abb.3.4(b)) entsteht das ortsaufgelöste Bild nicht durch das Licht, wie bei herkömmlich bekannten Lichtmikroskopen, sondern durch die ausgelösten Photoelektronen. Dafür wird der Synchrotronstrahl auf dem zu untersuchenden Material nicht stärker als bis zu einigen zehn Mikrometern fokussiert. Die aus der Festkörperoberfläche ausgelösten Photoelektronen durchlaufen auch hier ein Elektronenlinsensystem, welches diese nach ihrem Austrittsort aus der Kristalloberfläche sortiert, bevor eine bildgebende Detektoreinheit, die der des Halbkugelelektronenanalysators ähnelt, die Intensitätsverteilung sichtbar macht.

Das elektrostatische Linsensystem besteht im Wesentlichen aus drei hintereinander geschalteten Linsen. Die Objektivlinse befindet sich im Regelfall in einem Abstand von typischerweise etwa zwei Millimetern über dem Kristall und ist auf ein elektrisches Potential im Bereich von 5 kV bis 20 kV gegenüber dem Massepotential des Festkörpers gelegt [119]. Folglich werden die aus der Oberfläche ausgelösten Elektronen zum Mikroskop hin beschleunigt. Das entstehende elektrische Feld sollte, um Abbildungsfehler oder elektrische Überschläge zu vermeiden, im Bereich der Probenoberfläche homogen sein. Demzufolge sind konstruktionsbedingt nur sehr ebene Kristalle mit einer glatten Oberfläche für PEEM geeignet. Die Objektivlinse erzeugt ein etwa um den Faktor 40 vergrößertes Bild der Elektronenverteilung. Über die darauffolgende Zwischenlinse ist eine zusätzliche Vergrößerung des Bildes regulierbar. Vor der letzten Linse, dem sogenannten Projektor, befindet sich typischerweise eine Blende, die eine Einschränkung des Gesichtsfeldes ermöglicht. Die abschließende Projektorlinse dient zur finalen Vergrößerung und zum Abbremsen der Photoelektronen vor der sekundärelektronenvervielfachenden Mikrokanalplatte in der Detektionseinheit. Auf einen speziellen Typen des sich zwischen dem Linsensystem und der Detektoreinheit befindlichen Energiefilter und dessen Funktionsweise wird nachfolgend genauer eingegangen. Photoemissionselektronenmikroskope erreichen typischerweise eine Energie- und Winkelauflösung im Bereich von 100 meV und $0,5^\circ$ [118].

Die PEEM-Studien im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem Photoemissionselektronenmikroskop durchgeführt, das von Tromp *et al.* an der IBM³⁰ entwickelt wurde und mit einem ebenfalls dort entwickelten Energiefilter ausgestattet ist [115, 120, 121]. Dieser realisiert neben der Ortsauflösung eine Sortierung der Elektronen nach ihren kinetischen Energien als Funktion des Elektronenimpulses \vec{k} .

Abbildung 3.5(a) veranschaulicht das Prinzip des **Energiefilters** dieses Photoemissionselektronenmikroskops. Nach dem Verlassen des Festkörpers treffen die Photoelektronen auf die Objektivlinse und in der hinteren Fokusebene des Objektivs entsteht ein Bild der Impulsverteilung (k_x, k_y) . Bei isotroper Emission überlagern sich dort in der Fokusebene Scheiben gleicher Energie, wobei der Radius einer jeden Scheibe proportional zur Wurzel der Energie der Photoelektronen ist.

³⁰*International Business Machines Corporation*: US Unternehmen für Hardware, Software und Dienstleistungen im IT-Bereich.

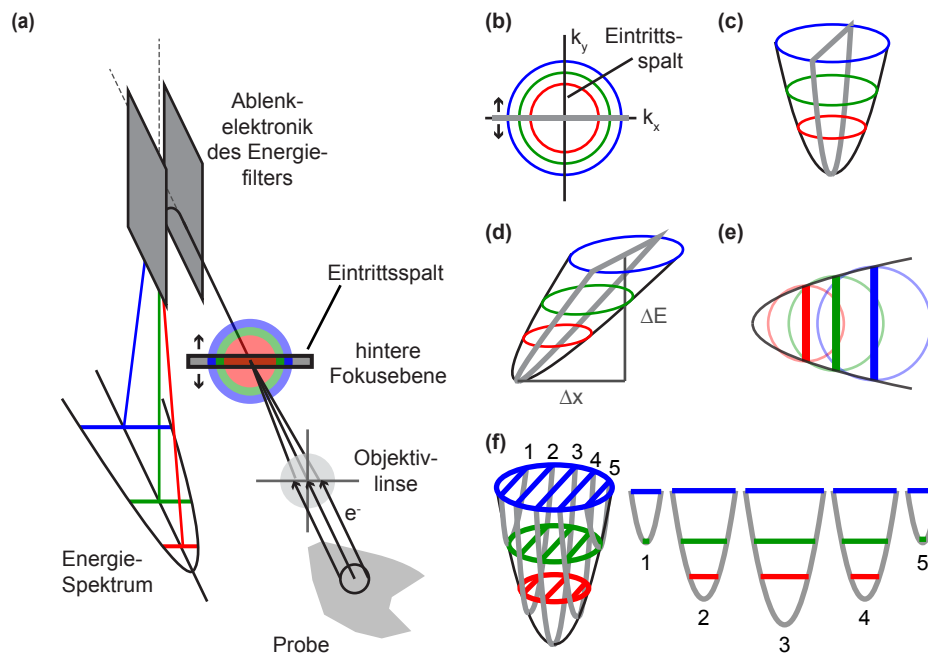


Abbildung 3.5: Prinzip des Energiefilters am IBM-Photoemissionselektronenmikroskop: (a) Schematische Elektronentrajektorien im Energiefilter des IBM Photoemissionselektronenmikroskops. (b) Farblich gekennzeichnete konzentrische Äquienergielinien in der k_x - und k_y -Impulsebene in der hinteren Fokusebene. Grau markiert ist ein in der hinteren Fokusebene befindlicher Eintrittsspalt. (c) Dreidimensionale Darstellung in einem (k_x, k_y, E) -Paraboloiden. (d) Der Paraboloid wird durch das Passieren der Ablenkelektronik des Energiefilters schief-symmetrisch aufgrund der Energieverteilung. (e) In der Projektion sind die ursprünglich konzentrischen Kreise gegeneinander verschoben. Der Eintrittsspalt erzeugt eine Energieverteilung in k_x -Richtung bei gewähltem k_y -Wert. (f) Rekonstruktion des kompletten Paraboloiden durch systematisches Abrastern des Eintrittsspalt in k_y -Richtung. Nach [115]

Drei farblich gekennzeichnete, exemplarische Äquienergiescheiben sind in Abbildung 3.5(b) entsprechend ihrer Impulskomponenten k_x, k_y aufgetragen. Die dreidimensionale Darstellung in Abbildung 3.5(c) zeigt den resultierenden (k_x, k_y, E) -Paraboloiden. An dieser Stelle ergibt sich die Möglichkeit, einen in k_y -Richtung verschiebbaren Spalt einzufügen und dadurch den Elektronenimpuls zu bestimmen. Im Anschluss an die hintere Fokusebene passieren die Photoelektronen die Ablenkelektronik, wo ohne den Spalt die konzentrischen Äquienergiescheiben durch das elektrische Feld der Prismenanordnung gegeneinander verschert werden (Abb. 3.5(d)). Im Detektor entsteht somit ein Bild, das die Projektion der verschobenen, aber immer noch überlappenden, Energiescheiben wiedergibt (Abb. 3.5(e)). Ohne den Eintrittsspalt sind auf dem Detektorbild die überlappenden, ununterscheidbaren, konzentrischen Äquienergieflächen sichtbar.

Durch den in der hinteren Fokusebene eingebrachten Spalt werden aus den Energiescheiben die Photoelektronen eines k_y -Werts ausgewählt. Dadurch ist nach Durchlaufen des elektrischen Felds der Prismenanordnung die Unterscheidung der Photoelektronen im Bild des Detektors nach ihrer kinetischen Energie und der k_x -Impulskomponente möglich.

Dies ist in Abbildung 3.5(e) mit den senkrechten, der Energie entsprechend, farblich codierten Linien gekennzeichnet. Durch die vom Eintrittsspalt ausgehende Selektion ist eine klare Unterscheidung der kinetischen Energien der Photoelektronen möglich. Folglich liefert ein systematisches Abtasten des Spaltes entlang der k_y -Richtung scheinbar ein komplettes Bild des (k_x, k_y, E) -Paraboloiden (Abb. 3.5(f)). Während der exemplarische Paraboloid hier aus nur fünf Scheiben sehr grob rekonstruiert wird, sind in den realen Messungen, die im Kapitel 4 vorgestellt werden, jeweils 70 bis 100 Schnitte pro Paraboloid aufgenommen worden, um eine Abtastung des Impulsraumes von etwa $\Delta k_y = 0.055 \text{ \AA}^{-1}$ zu erreichen.

In Tabelle 3.2 sind die typischen Größen der Orts-, Energie- sowie Winkelauflösungen der beiden Methoden SPEM und PEEM vergleichend gegenübergestellt. Dabei wird deutlich, dass SPEM sehr gute Energie- sowie Winkelauflösungen ermöglicht. Hingegen ist die Ortsauflösung im Vergleich zur PEEM geringer. Die aktuell beste Ortsauflösung von etwa 30 nm wird bislang weltweit nur an ein oder zwei Experimentierstationen (z.B. ANTARES, SOLEIL, Frankreich, MAESTRO, ALS, USA) unter optimalen Bedingungen erreicht. In der Regel ist diese bestenfalls einige 100 nm. Das Photoemissionselektronenmikroskop ermöglicht neben der sehr guten Ortsauflösung zusätzlich eine sehr geringe Detektionszeit, die wie beschrieben, im Prinzip nur durch die Nachleuchtdauer des Phosphorschirms limitiert ist (≈ 10 ns). Für die in dieser Dissertation präsentierten ortsaufgelösten Einzelspektren wurde eine Aufnahmedauer von etwa einer Minute gewählt, um eine gute Datenqualität zu garantieren. Unter der Annahme, dass ein zur Ortsauflösung des Photoemissionselektronenmikroskops vergleichbar fokussierter Strahl verfügbar wäre, würde aufgrund des Abrasterns mit SPEM eine vergleichbare Oberflächentopologie grob abgeschätzt in einer Stunde detektiert werden können. Aufgrund der sehr guten Ortsauflösung sowie der besonders kurzen Spektrenaufnahmezeit sind die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ortsaufgelösten *in situ* Studien des strukturellen $1T$ -zu- $2H$ -Übergangs in TaS_2 daher an einem Photoemissionselektronenmikroskop durchgeführt worden (siehe Kapitel 4).

	SPEM	PEEM
Ortsauflösung / nm	> 30	$\lesssim 10$
Energieauflösung / meV	$\lesssim 1$	$\gtrsim 100$
Winkelauflösung / deg	0,1	0,5

Tabelle 3.2: Ortsaufgelöste Spektroskopie: Auflistung der typischen Parameter der beiden ortsaufgelösten Untersuchungstechniken SPEM und PEEM.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass zusätzlich zu den PEEM-Studien erste Experimente an einem in der Entwicklung befindlichen experimentellen Aufbau durchgeführt wurden, der einen neuen, komplementären Ansatz verfolgt: Das **impulsauflösende Flugzeitmikroskop** (kTOF³¹) ist in Abbildung 3.6(a) skizziert. Der Vorteil dieses Experiments ist, dass es die Stärken der SPEM und PEEM in einem experimentellen Aufbau vereint. Das Herzstück der Detektoreinheit bilden zwei Komponenten, das impulsauflösende Photoemissionselektronenmikroskop und das Flugzeitspektrometer. Im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Halbkugelelektronenanalysatoren wird bei dieser Methode die kinetische

³¹*k-space time of flight microscope*: Impulsauflösendes Flugzeitmikroskop.

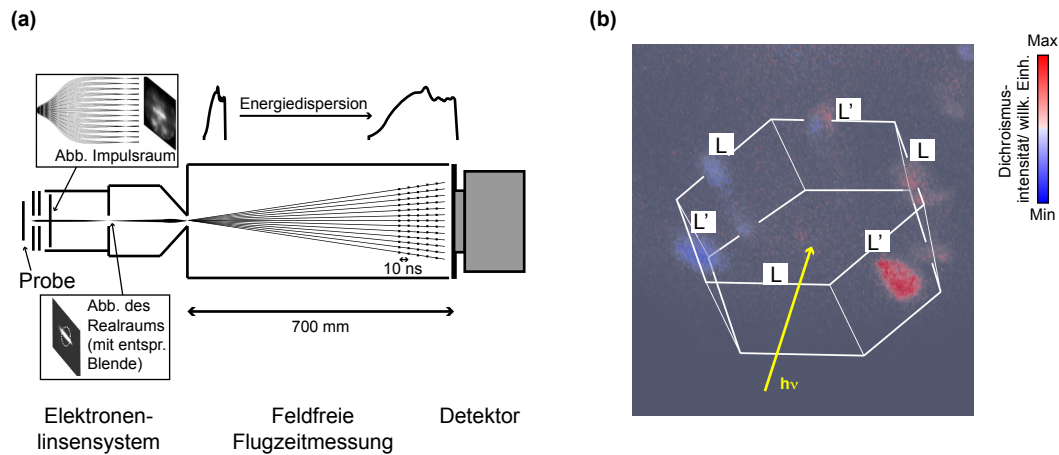


Abbildung 3.6: Impulsauflösendes Flugzeitmikroskop: (a) Schemazeichnung nach [122]; Ein die Probe verlassendes Photoelektron durchläuft zunächst das elektronische Linsensystem des Photoemissionselektronenmikroskops, bevor durch eine Flugzeitmessung seine kinetische Energie bestimmt wird. (b) Darstellung einer Photoemissions-Dichroismus-Spektroskopie von $1T\text{-TiSe}_2$ resultierend aus linkszirkular- und rechtszirkular polarisierter Synchrotronstrahlung mit überlagelter hexagonaler Brillouin-Zone ($h\nu = 275\text{ eV bis } 500\text{ eV}$, $T = 54\text{ K}$).

Energie der Elektronen direkt anhand einer Flugzeitmessung über eine definierte, feldfreie Distanz (hier 700 mm) bestimmt. Mit dieser Methode wird ebenfalls eine sehr gute Energieauflösung erzielt ($E/\Delta E > 20.000$) [122, 123]. Grundvoraussetzung für diese Technik ist folglich eine gepulste Lichtquelle, die die Definition der Startzeit erlaubt.

Der kTOF ermöglicht eine simultane ortsaufgelöste Aufnahme der kinetischen Energie und des Impulses der Photoelektronen. Das am Max Planck Institut in Halle optimierte Mikroskop erreicht eine Energie- und k_{\parallel} -Impulsauflösung von bis zu 12 meV sowie 10^{-4} \AA^{-1} (entspricht einer Winkelauflösung von $0,005^\circ$) [124]. Im ortsaufauflösenden Modus wird eine Genauigkeit von besser als 50 nm erzielt.

Ein weiterer Vorteil des kTOFs besteht in der Datenaufnahmezeit. Während in der SPEM eine ortsaufgelöste Abrasterung der Oberfläche sowie jeweils die Messung des nicht paralleldetektierten Winkels und in der PEEM die Detektion der zweiten Elektronenimpulskomponenten für einen kompletten orts-, energie- sowie impulsaufgelösten Datensatz notwendig ist, liefert das kTOF alle Informationen zusammen in jeder Einzelmessung.

Durch die effiziente und damit schnelle Datenakquise durch die gleichzeitige Detektion der verschiedenen kinetischen Energien und der Kristallimpulse parallel zur Probenoberfläche k_x und k_y , hat diese Messmethodik ein großes Potential für *in operando* Studien.

Im Rahmen dieser Arbeit zeigen ersten Studien, dass insbesondere bei den ÜMDC-Kristallen, die durch das Auseinanderbrechen des Kristalls entlang einer Van-der-Waals-Lücke präpariert werden, die Methode noch an ihre Grenzen stößt. Da in der Regel nach der Spaltung auf der Probenoberfläche zumindest Mikroflocken verbleiben, ist es eine experimentelle Herausforderung in der Nähe der Oberfläche ein homogenes elektrische Feld zu erzeugen. Um Spannungsüberschläge aufgrund dieser Flocken zu vermeiden zu vermeiden, ist es notwendig, die angelegte Spannung zu reduzieren, was aber Verluste

bei der herausragenden Energie- und Winkelauflösung mit sich bringt. Ferner sind bislang die *in operando* Manipulationsmöglichkeiten sehr eingeschränkt. Die sehr geringe Probenoberflächen-Linsendistanz von etwa zwei Millimetern erschwert beispielsweise eine *in operando* Deposition von Fremdatomen erheblich. Die Temperaturregelung an der genutzten Experimentierstation ist zudem noch in der Entwicklungsphase. Im aktuellen Ausbauzustand erzeugt insbesondere das Erwärmen des Kristalls einen Druckanstieg um mehrere Größenordnungen, was zur signifikanten Verunreinigung der Probenoberfläche führt. Zudem ist das Experiment noch nicht für Hochtemperaturstudien optimiert, wie für die in Kapitel 4 vorgestellten orts aufgelösten Untersuchungen des strukturellen $1T$ -zu- $2H$ -Phasenübergangs in TaS_2 , welcher oberhalb einer Temperatur von 550 K abläuft.

Gleichwohl sind im Rahmen dieser Arbeit erste vielversprechende Messungen der elektronischen Struktur von $1T$ - $TiSe_2$ an dieser Experimentierstation bei kalten Temperaturen (≈ 50 K) gelungen. Exemplarisch dafür zeigt Abbildung 3.6(b) die zirkuläre Dichroismussignatur der kompletten dreidimensionalen Brillouin-Zone von $1T$ - $TiSe_2$. Bei dieser Messung ist der Kristall so orientiert worden, dass der Synchrotronstrahl, wie eingezeichnet, über einen Hochsymmetriepunkt L' auf die Probenoberfläche einfällt. In der Abbildung sind zudem verdeutlichend die Brillouin-Zonengrenzen und die in der $1T$ -Stapelfolge unterschiedlichen Hochsymmetriepunkte L und L' markiert.

Da für die Ausschöpfung des vollen Potentials dieser Experimentierstation noch einige Entwicklungsarbeit vonnöten ist, sind die weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Studien zur elektronischen Struktur im Wesentlichen mithilfe von Halbkugelelektronenanalysatoren durchgeführt worden. Die orts aufgelösten Studien an $1T$ - sowie $2H$ - TaS_2 wurden an einem IBM-Photoemissionselektronenmikroskop, das mit dem in diesem Kapitel beschriebenen Energiefilter ausgestattet ist, durchgeführt.

Teil II

Ergebnisse

4 Spektromikroskopische PEEM- und μ ARPES-Untersuchungen des strukturellen $1T$ -zu- $2H$ -Phasenübergangs in TaS_2

Vor dem Hintergrund der voranschreitenden Miniaturisierung ist das ortsaufgelöste Studium von Phasenübergängen, beispielsweise für die Entwicklung von elektronischen Bauelementen in der Mikroelektronik oder die Optimierung von nanostrukturierten Oberflächen, zielführend zur Ausnutzung des vollen Potentials der Phasenübergangsmaterialien. Das ortsaufgelöste Studium der elektronischen Struktur hat sich somit in den letzten Jahren zu einem aktiven und schnell voranschreitenden Teilgebiet der Oberflächen- und Festkörperphysik entwickelt. Eines der mächtigsten experimentellen Werkzeuge, welches eine Ortsauflösung bis zu wenigen Nanometern ermöglicht, ist das Photoemissionsselektorenmikroskop.

Wann immer ein struktureller Phasenübergang zu beobachten ist, stellt sich zumeist neben der Frage nach der treibenden Kraft auch die nach der räumlichen und zeitlichen Entwicklung des Übergangs. Während bekanntermaßen zeitaufgelöste Spektroskopie die Frage nach der treibenden Kraft hinter einem Übergang anhand von unterschiedlichen Zeitskalen sehr gut beantworten kann [9, 11, 48], ist die PEEM prädestiniert, speziell die laterale Entwicklung von Strukturänderungen zu offenbaren. Ferner können *in situ* mittels Spektromikroskopie auf mikroskopischer Längenskala die Veränderungen in der elektronischen Struktur untersucht werden. So demonstrierten Rahn *et al.* bereits die laterale Kontrolle verschiedener „spektroskopischer Ordnungsparameter“ in $1T$ - TaS_2 mithilfe ortsaufauflösender Untersuchungstechniken [125]. Dabei wurde unter anderem anhand kontrollierter Deposition und Interkalation von Rubidiumatomen ein struktureller Phasenübergang induziert und mit Submikrometergenauigkeit beobachtet.

Ein ideales Szenario für die Untersuchung einer Strukturänderung bietet der irreversible, strukturelle $1T$ -zu- $2H$ -Übergang in TaS_2 in einem Temperaturbereich von etwa 550 bis 600 K. Dieser Übergang zeichnet sich durch eine klare Änderung der Einheitszelle des Kristallgitters aus, welche, wie in Kapitel 2.1.3 vorgestellt, einen gravierenden Einfluss auf die elektronische Struktur und damit auf die Materialeigenschaften hat. In Folge dessen weist der $1T$ - ein zum $2H$ -Strukturtyp komplett unterschiedliches Phasendiagramm und damit sehr verschiedene Materialeigenschaften auf. Der Fokus des vorliegenden Kapitels liegt auf einer kombinierten *in situ* PEEM- und μ ARPES-Studie, die sich mit der lateralen Evolution des irreversiblen, strukturellen $1T$ -zu- $2H$ -Übergangs beschäftigt. Zudem konnte der Phasenübergang mit einem Modell, angelehnt an die Beschreibung von Phasenübergängen von Johnson, Mehl, Avrami und Kolmogorow, beschrieben werden [126–128]. Dabei ist die Übergangstemperatur, welche in der Literatur bislang in dem

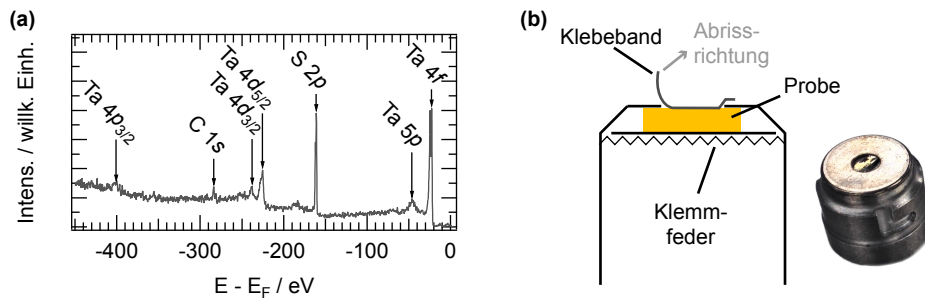


Abbildung 4.1: XPS Übersichtsspektrum und Probenpräparation von $1T$ - TaS_2 . (a) XPS Übersichtsspektrum von $1T$ - TaS_2 . Ausgewählte Rumpfniveaus sind gekennzeichnet ($h\nu = 700$ eV, $T = 300$ K). (b) Schematische Darstellung der Probenpräparation an der MAESTRO Experimentierstation (ALS, Berkeley) mittels Klebebands und des Probenhalters sowie Fotografie des Probenhalters mit geklemmten $1T$ - TaS_2 -Kristall.

sehr breitem Temperaturfenster von 550 K bis 600 K angegeben wird [16,23,41], genauer quantifiziert worden.

4.1 Beschreibung des Experiments

Die mikroskopischen Untersuchungen der Oberfläche beim strukturellen $1T$ -zu- $2H$ -Übergang in TaS_2 werden in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben. Um diesen Übergang komplett zu vollziehen, muss der Kristall auf eine Temperatur von über 600 K erwärmt werden. Da dieser Übergang irreversibel ist, bleibt die $2H$ -Stapelfolge des Kristallgitters auch nach dem anschließenden Abkühlen erhalten. Die Studie gliedert sich in zwei Teile. Zum einen wird die Änderung der Austrittsarbeit ϕ während des strukturellen Übergangs ortsaufgelöst mikroskopiert und analysiert. Zum anderen werden charakteristische Signaturen in der elektronischen Struktur vor und nach dem Übergang gemessen, um sicherzustellen, dass die strukturelle Umwandlung des Kristalls stattgefunden hat. Darüberhinaus konnte der Hochtemperatur-Phasenübergang des $1T$ - TaS_2 von der ICCDW- in die normale Phase bei Temperaturen von 543 K ortsaufgelöst studiert werden.

Kristallpräparation

Die verwendeten einkristallinen $1T$ - TaS_2 -Kristalle wurden in Prof. Dr. Roßnagels Arbeitsgruppe (Universität Kiel), wie in Kapitel 2.1 beschrieben, durch ein Gasphasentransportverfahren gezüchtet [14] und mittels Transportmessungen und mit XPS (Abb. 4.1(a)) charakterisiert. Im XPS-Spektrum sind alle erreichbaren Rumpfniveaus von TaS_2 zu erkennen. Zudem spricht eine wenig intensive C $1s$ -Signatur für eine gute Probenqualität. Typische Kristallgrößen liegen im Bereich von wenigen Quadratmillimetern bis zu einem Quadratzentimeter (vgl. Abb. 2.1).

Wie im Kapitel 2.1 erklärt, werden die Schwefel-Tantal-Schwefel-Sandwichlagen untereinander nur durch schwache Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Dadurch lassen sich die Kristalle in der Praxis im Vakuum entlang dieser Van-der-Waals-Lücke einfach mit Kle-

beband oder einem außerhalb des Vakuums mit Silber-Epoxidkleber aufgeklebten Spalthebel *in situ* spalten. Üblich ist die Befestigung derartiger Kristalle mit Silber-Epoxidkleber direkt auf dem Probenhalter, um ein kontrolliertes *in situ* Spalten der Probe zu realisieren. Der strukturelle $1T$ -zu- $2H$ -Phasenübergang findet in TaS_2 bei Temperaturen oberhalb von etwa 550 K statt. Der verwendete Epoxid-Silber-Kleber ist allerdings nur bis zu einer Temperatur von 480 K stabil und gast bei dieser Temperatur bereits aus. Daher musste eine alternative Möglichkeit der Probenbefestigung entwickelt und konstruiert werden. Für die durchgeführten Hochtemperaturmessungen wurde eine Klemmtechnik entwickelt, wie in Abbildung 4.1(b) schematisch und als Fotografie dargestellt. Dabei werden die Kristalle mittels einer Klemmfeder in das Probenhalterhütchen geklemmt. Die Spaltung des Kristalls erfolgt, wie gewohnt, durch Abreißen eines an der Oberfläche angebrachten Klebebands. Diese Präparationsmethode erfordert gegebenenfalls mehrere Spaltversuche, weil beim Abreißen des Klebebandes nicht immer die komplette Oberfläche abspaltet. Vielmehr wird im sichtbaren, nicht geklemmten Bereich der Probe ein Fragment aus der Oberfläche gerissen. Die Herausforderung beim Spalten besteht darin, eine möglichst glatte Oberfläche ohne hervorstehende Kristallflocken zu erhalten. Ansonsten kann bei den nachfolgenden PEEM-basierten Messungen kein ausreichend homogenes elektrisches Feld im Bereich der Probenoberfläche realisiert werden. Durch diese spezielle Klemmtechnik und den Verzicht auf den Epoxid-Silber-Kleber konnte der Basisdruck während der gesamten andauernden Messungen in der Größenordnung von 10^{-10} mbar gehalten werden. In Folge dessen waren keine erkennbaren Verunreinigungen an der Probenoberfläche zu erkennen.

MAESTRO-Experimentierstation am Strahlrohr 7.0.2 (ALS)

Die Untersuchungen der lateralen Entwicklung des strukturellen $1T$ -zu- $2H$ -Übergangs in TaS_2 wurden am Synchrotronstrahlrohr 7.0.2 der ALS (Berkeley, USA) durchgeführt, wobei das Strahlrohr 7.0.2 mit einem System aus diversen Endstationen bestückt ist. Dieses System aus Endstationen, MAESTRO, ermöglicht dem Experimentator mehrere Techniken wie Mikro- und Nano-ARPES, PEEM oder diverse Präparationsmethoden zu kombinieren. Diese verschiedenen Experimentierstationen sowie vorhandenen Präparationskammern an MAESTRO sind über ein UHV-System für *in situ* Studien miteinander verbunden. An diesem Strahlrohr stehen Photonen variabler Polarität mit Energien wählbar von 20 eV bis 1.000 eV zur Verfügung. Der höchste Photonenfluss von $3 \cdot 10^{12}$ Photonen pro Sekunde wird bei einer Energie von 65 eV erreicht, bei einem Auflösungsvermögen von $E/\Delta E = 30.000$. Weitere Details zum Aufbau des Strahlrohrs und den anderen Experimentierstationen sind in der Referenz [114] einzusehen.

Die Anforderungen an die geplanten orts aufgelösten Studien umfassen im Wesentlichen drei Punkte. Am Wichtigsten ist, dass die Experimentierstation eine lateral ortsauflösende Studie des Phasenübergangs, welcher bei hohen Temperaturen stattfindet, ermöglicht. Dazu soll bei möglichst hoher lateraler Ortsauflösung die Umwandlung von der $1T$ - in die $2H$ -Struktur zu beobachten sein. Hierfür ist eine gute Kontrolle und eine sehr genaue Messung der Temperatur notwendig, sodass die Übergangstemperatur quantifiziert werden kann. Zudem muss sichergestellt werden können, dass der $1T$ - TaS_2 -Kristall durch Aufheizen in die $2H$ -Struktur umgewandelt werden kann. Dazu sollen vor und nach der Umwandlung charakteristische, exklusiv der $1T$ - bzw. $2H$ -Struktur zuzuordnende,

elektronische Signaturen im Valenzband und den Rumpfniveaus spektroskopiert werden. Die MAESTRO-Experimentierstation erfüllt die gestellten Anforderungen.

Die ortsaufgelösten Studien konnten an der xPEEM-Experimentierstation realisiert werden. Diese Experimentierstation ist mit einem IBM-Photoemissionselektronenmikroskop mit Energiefilter ausgestattet, welches in Kapitel 3.2.2 vorgestellt wird. Zur Differenzierung, ob und welche Bereiche der Oberfläche den strukturellen Phasenübergang durchlaufen haben, wurde der mittels einer Quecksilberdampfampe angeregte Sekundärelektronenhintergrund detektiert. Dessen Intensität verhält sich invers proportional zur Austrittsarbeit des Kristalls. Da sich die Austrittsarbeiten der beiden Stapelfolgen 1T-TaS₂ ($\phi = 5,2$ eV) und 2H-TaS₂ ($\phi = 5,6$ eV) signifikant unterscheiden [129], ist eine Änderung in der Sekundärelektronenhintergrundintensität zu erwarten und in den Messungen auszumachen.

Das Photoemissionselektronenmikroskop an der MAESTRO-Experimentierstation ist zudem speziell für Messungen bei hohen Temperaturen optimiert (bis zu 1.000 K). Das Erwärmen des Kristalls wird anhand der im Photoemissionselektronenmikroskop verbauten Elektronenstrahlheizung durchgeführt, welche sich an der Probenrückseite befindet ist. Die Validierung der einzelnen, für die zwei Strukturtypen charakteristischen, elektronischen Signaturen wurde zum einen mittels des Photoemissionselektronenmikroskop-Energiefilters und komplementär dazu *in situ* an der μ ARPES-Experimentierstation vollzogen.

Nachfolgend werden die für die verschiedenen Messungen gewählten speziellen Parameter angegeben. Bei allen PEEM-Messungen ist die Objektivlinse des Photoemissionselektronenmikroskops auf ein elektrisches Potential von 5 kV gegenüber der Probe gelegt worden. Die vergleichsweise geringe Linsenspannung wurde gewählt, da selbst bei den besten Kristallspaltungen nach der eingangs beschriebenen Methode auf mikroskopischer Skala so gut wie immer kleine Mikroflocken auf der Oberfläche des Schichtkristalls verbleiben. Zudem entstand eine Art kleiner Krater in dem abgespaltenen Bereich, sodass dort bei höheren Spannungen an der Objektivlinse kein hinreichend homogenes Feld erzeugt werden konnte.

Die Aufnahme der elektronischen Signaturen wurden sowohl vor als auch nach der Umwandlung bei Raumtemperatur durchgeführt. Aufgrund der gewählten linear polarisierten Synchrotronstrahlung mit einer Photonenenergie von 96 eV wurde die elektronische Struktur in der Hochsymmetrieebene $\overline{\Gamma}\overline{M}\overline{K}$ von 1T-TaS₂ detektiert [8]. Bei der Spektroskopie mit dem Energiefilter des Photoemissionselektronenmikroskops wurde die Ortsauflösung durch eine Lochblende bestimmt, die das Gesichtsfeld des Analysators auf einen Durchmesser von etwa 10 μm begrenzt. Bei diesen synchrotronbasierten Studien der elektronischen Signaturen mithilfe des Photoemissionselektronenmikroskops konnte eine Energieauflösung von 370 meV ($T = 300$ K) erreicht werden, bei einer Impulsraumauflösung von 0.06 \AA^{-1} .

Bei den komplementär dazu durchgeführten Messungen an der μ ARPES-Experimentierstation mit einem hemisphärischen Elektronenanalysator des Typs R4000 der Firma VG Scienta ist eine im Wesentlichen durch die Temperaturverbreiterung bei Raumtemperatur dominierte Energieauflösung von etwa 100 meV erreicht worden. Die Ortsinformationen

wurden zum einen durch die Größe des Synchrotronfokuses auf der Probenoberfläche begrenzt. Das Strahlprofil hatte angesichts des schrägen Einfallswinkels eine elliptische Form mit einer Größe von etwa $60 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$. Zum anderen wurde die Probe zur Detektion der zweiten Impulsraumrichtung während der Messung rotiert. Da das Rotationszentrum des Manipulatorkrystats nicht exakt deckungsgleich mit der Probenoberfläche war, ändert sich die Position des Synchrotronstrahls dabei leicht auf der Oberfläche. Dies führt folglich zu einer Reduzierung der Ortsauflösung, die schlussendlich auf einige wenige $100 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden konnte.

4.2 Die elektronische Struktur von 1T- sowie 2H-TaS₂

Bevor die laterale Entwicklung des irreversiblen, strukturellen Phasenübergangs vorgestellt wird, ist es hilfreich elektronische Signaturen des Ausgangsmaterials, des 1T-Stapeltyps von TaS₂ zu identifizieren. Durch den Vergleich mit den entsprechenden Erkennungsmerkmalen des 2H-Stapeltyps kann somit ein Nachweis für die erfolgreiche Umwandlung erbracht werden.

Dazu sind die Resultate der spektroskopischen Untersuchung mit dem Energiefilter des Photoemissionselektronenmikroskops und die mit dem Halbkugelelektronenanalysator der μ ARPES-Experimentierstation in diesem Abschnitt erfasst. Es wurden zunächst zu Beginn der Messreihe die elektronischen Signaturen des frisch präparierten 1T-TaS₂-Kristalls bei Raumtemperatur mithilfe des Photoemissionselektronenmikroskops spektroskopiert. Im nächsten Schritt ist die zu untersuchende Probe *in situ* in die μ ARPES-Experimentierstation transferiert und auch hier bei Raumtemperatur bezüglich der Erkennungsmerkmale analysiert worden. Diese Daten stellen die Ausgangsreferenz für den 1T-Strukturtyp dar.

Nachfolgend wurde der Kristall *in situ* zurück in die PEEM-Experimentierstation transferiert und dort langsam auf Temperaturen weit über 630 K erwärmt, sodass das System den irreversiblen 1T-zu-2H-Phasenübergang vollzog. Dabei sind die später vorgestellten ortsaufgelösten Untersuchungen des Phasenübergangs durchgeführt worden.

Nach der Umwandlung des Kristalls wurde dieser wieder auf Raumtemperatur gekühlt und wie zuvor, bei den gleichen Parametern, die markanten Signaturen der elektronischen Struktur spektroskopiert.

In Abbildung 4.2 sind die Erkennungsmerkmale, wie die Fermiflächentopologien oder die spektroskopische Linienform der Ta 4*f*-Rumpfniveaus beider Strukturtypen gegenübergestellt. Bei Betrachtung des Kristalls mit dem bloßem Auge offenbaren sich bereits signifikante Veränderungen. Die Fotografien desselben jeweils auf einer Skalpellspitze liegenden Kristalls (Abb. 4.2(a)) zeigen dies. Dabei sind die auffälligsten Änderungen die Farbe und die Oberflächenbeschaffenheit. In der 1T-Struktur besitzen TaS₂-Kristalle typischerweise eine golden glänzende Färbung mit einer homogenen, planaren und stufenkantenarmen Oberfläche. Dem gegenübergestellt weist die Oberfläche nach der Umwandlung in die 2H-Struktur die üblicherweise silbrig glänzende Färbung auf. Zudem zeigt die Fotografie eine wellige, „knittrige“, sowie facettierte Oberflächenstruktur.

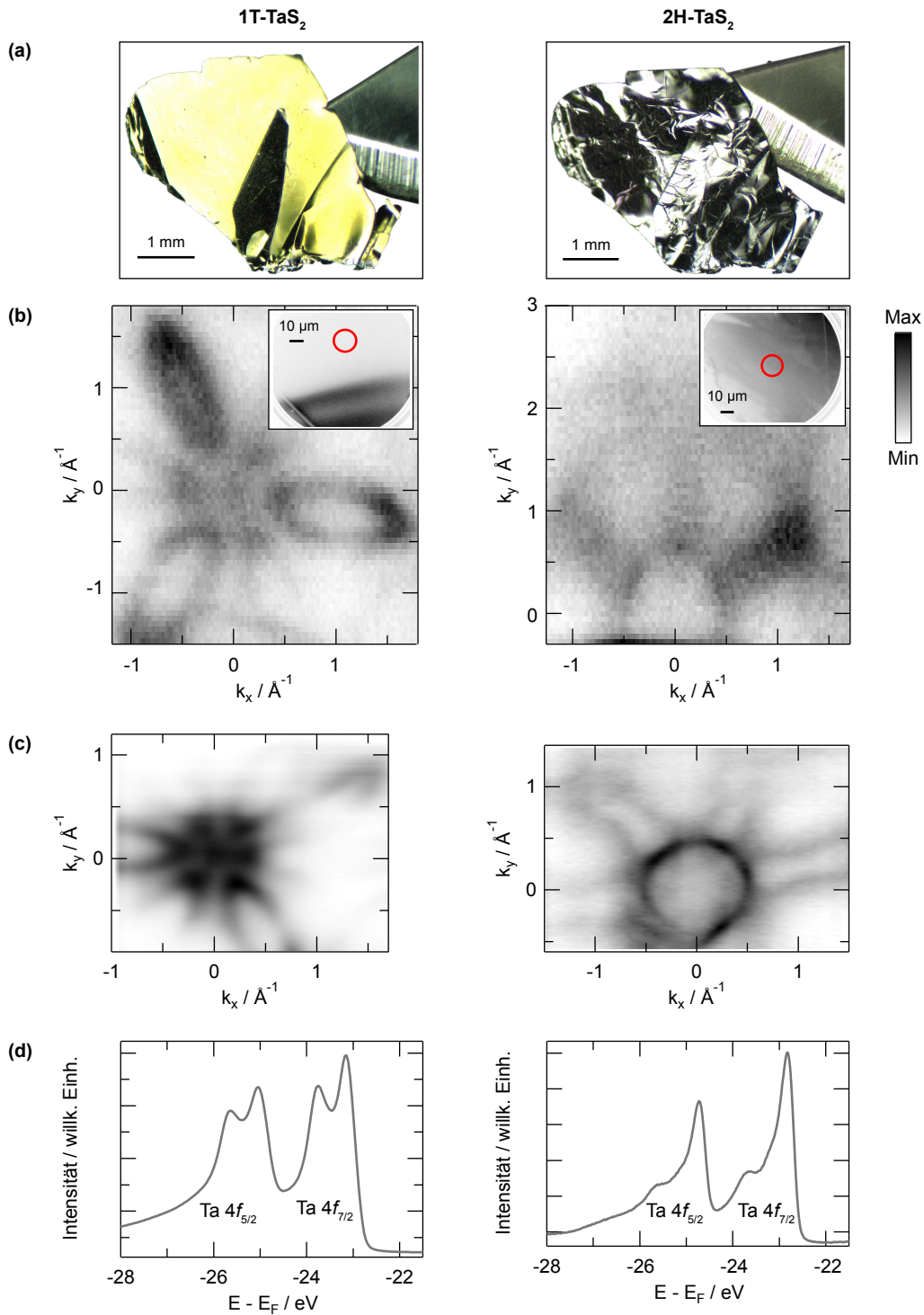


Abbildung 4.2: Gegenüberstellung von 1T- und 2H-TaS₂. (a) Lichtbilder des auf einer Skalpellellklinge liegenden Kristalls vor und nach dem Heizen auf über 630 K; (b) Fermiflächentopologie des Kristalls aufgenommen an der im Einschub eingekreisten Stelle mithilfe des Energiefilters des Photoemissionselektronenmikroskops. (c) Fermiflächentopologie spektroskopiert mit einem VG Scienta R4000 Halbkugelelektronenanalysator in der μ ARPES-Experimentierstation. (d) Ta 4f-Rumpfniveauspektren ($h\nu = 96$ eV, $T = 300$ K).

In den Teilabbildungen (b)-(d) sind die untersuchten elektronischen Signaturen der beiden Stapelfolgen gegenüber gestellt. Die Teilabbildung (b) zeigt die jeweiligen Fermiflächentopologien, aufgenommen mit dem Photoemissionselektronenmikroskop. In der eingeschobenen orts aufgelösten PEEM-Abbildung kennzeichnet der rote Kreis den für die Messung gewählten Aufnahmebereich auf der Probenoberfläche. Um eine gute Datenqualität zu erhalten, wurde ein homogener Ausschnitt der Oberfläche gewählt, der sich abseits von beispielsweise Stufenkanten oder offensichtlichen Defekten befindet.

Komplementär dazu sind in den Teilabbildungen (c) die mit einem R4000 Halbkugелеlektronenanalysator der Firma VG Scienta aufgenommenen Fermiflächentopologien beider Strukturen abgebildet. Die beiden linken, jeweils vor dem Heizen aufgenommenen Fermiflächentopologien in (b) und (c), sind geprägt von elliptischen Ta 5*d*-Elektronentaschen symmetrisch um den Hochsymmetriepunkt Γ , die typisch für 1T-TaS₂ sind (vgl. Abb. 2.5(b)).

Die rechts gegenübergestellten Fermiflächen der 2H-Struktur unterscheiden sich dahingegen deutlich von den eben beschriebenen des 1T-TaS₂ Fermiflächen. Die Struktur besteht im Gegensatz zur 1T-Struktur nun aus einer nahezu konzentrisch um den Hochsymmetriepunkt Γ die Fermifläche durchtretenden, lochartigen Tasche und sechs weiteren, davon radial in Richtung des Hochsymmetriepunktes M ausgehenden, knochenförmigen Elektronenbändern. Diese Form ist charakteristisch für Fermiflächentopologien von 2H-Strukturen, wie etwa von 2H-TaSe₂ (vgl. Abb. 2.5(e)) [8].

Die Teilabbildung (d) bildet die Spin-Orbit-Dublette der Ta 4*f*-Rumpfniveaus ebenfalls vor und nach dem Erwärmen des Kristalls ab. Die links dargestellten, nahezu symmetrischen Ta 4*f*-Rumpfniveaus sind neben der Spin-Bahn-Aufspaltung in das 4*f*_{5/2}- sowie 4*f*_{7/2}-Rumpfniveau zusätzlich durch die bei Raumtemperatur vorhandene CDW aufgespalten. Diese durch die CDW bedingte Aufspaltung beträgt etwas mehr als 0,4 eV und liegt im Rahmen dessen, was für 1T-TaS₂ bei Raumtemperatur erwartet wird [9]. Die Linienform der rechts dargestellten Rumpfniveaus unterscheidet sich davon signifikant. Auch hier, in der 2H-Struktur, ist deutlich die Aufspaltung aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu erkennen. Allerdings ist eine durch eine CDW verursachte Doppelaufspaltung, wie in der 1T-Struktur nicht zu sehen, was auch nicht zu erwarten wäre. Während 1T-TaS₂ bei Raumtemperatur eine CDW ausbildet, befindet sich 2H-TaS₂ in diesem Temperaturbereich in der normalen, metallischen Phase. Vielmehr fällt die stark asymmetrische Linienform mit einer markanten Schulterstruktur auf. Diese Asymmetrie der Ta 4*f*-Rumpfniveaus unterstreicht den metallischen Charakter des Kristalls und die vorhandene Schulterstruktur entsteht aufgrund der Kopplung der 4*f*-Rumpfniveauelektronen an die 5*d*-Elektronen des Valenzbands [35].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl der optische Eindruck des Kristalls, als auch die elektronischen Signaturen auf verschiedenen Größenskalen belegen, dass der 1T-TaS₂-Kristall durch die Erwärmung in die 2H-Struktur umgewandelt wurde. Da dieser Phasenübergang irreversibel ist, konnten auch nach dem Abkühlen die Messungen der elektronischen Signaturen bei Raumtemperatur an demselben Kristall *in situ* wiederholt werden.

4.3 Der Übergang von der ICCDW- in die normale Phase

Aus der Literatur [29, 130] ist bekannt, dass durch Erwärmung des 1T-TaS₂ bei einer Temperatur von 543 K ein Übergang von der ICCDW- in die normale Phase vonstatten geht, bevor bei höheren Temperaturen der irreversible Übergang in die 2H-Phase erfolgt. Wie eingangs beschrieben, ist der Temperaturbereich, in dem die normale Phase in 1T-TaS₂ vorliegt, sehr schmal. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ortsaufgelösten Untersuchungen sollen zusätzlich genutzt werden, um mehr Informationen bezüglich des Übergangs aus der ICCDW- in die normale Phase zu erhalten.

Abbildung 4.3(a) und (b) zeigen zwei ortsaufgelöste zweidimensionale Intensitätsverteilungen aus der Heizserie vor und nach dem erwarteten Übergang der ICCDW- in die normale Phase. In diesen Teilabbildungen ist graustufenkodiert die räumliche Intensitätsverteilung des Sekundärelektronenhintergrunds dargestellt. Die Intensität des Sekundärelektronenhintergrunds ist, wie eingangs des Kapitels erwähnt, invers proportional zu der Austrittsarbeit des Kristalls. In den gezeigten Spektren sind sehr dunkle, recht scharfe Kanten auszumachen. Hierbei handelt es sich vermeintlich um Stufenkanten auf der Kristalloberfläche, an denen möglicherweise unterschiedlich viele S-Ta-S-Dreierlagen abgespalten wurden. Zudem ist die Intensitätsverteilung nicht absolut homogen. Der exemplarisch in den Teilabbildungen (a) und (b) rot eingerahmte, hellgraue Bereich lässt auf eine geringere Intensität des Sekundärelektronenhintergrunds schließen. Dies wiederum bedeutet, dass es sich hierbei um einen Bereich mit erhöhter Probenaustrittsarbeit handelt. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Kristall dort lokal bereits in der 2H-Struktur vorliegt. Da diese helleren Bereiche allerdings schon unterhalb von einer Temperatur von 450 K zu beobachten waren und die 2H-Struktur die thermodynamisch stabilere Phase ist, kann davon ausgegangen werden, dass diese möglichen 2H-Bereiche bereits während des Kristallzuchtprozesses entstanden sind.

Die Teilabbildung 4.3(c) zeigt das Differenzspektrum der beiden vorangestellten Teilabbildungen ($I_{546\text{ K}} - I_{538\text{ K}}$). Dabei ist die Falschfarbendarstellung so gewählt, dass blau und rot eine Ab- bzw. Zunahme der Intensität markieren, während weiß andeutet, dass es keine lokalen Intensitätsveränderungen gibt. Beim Betrachten des Differenzspektrums wird ersichtlich, dass im ganzen aufgenommenen Bereich, abgesehen von den Stufenkanten, eine Intensitätsabnahme mit steigender Temperatur erfolgt. Diese Abnahme ist im Wesentlichen homogen und isotrop. Eine etwas stärkere Änderung der Intensität ist speziell an den Kanten der bereits beschriebenen möglichen 2H-TaS₂-Bereichen zu erkennen.

Zur weiteren quantitativen Bestimmung des Phasenübergangs aus der ICCDW- in die normale Phase wird der temperaturabhängige Verlauf der integrierten Intensität aus (a), bzw. (b) analysiert, welcher in Abbildung 4.3(d) aufgetragen ist. Es sollte an dieser Stelle angemerkt werden, dass der Probe-Objektivlinsen-Abstand im Photoemissionselektronenmikroskop gerade zu Beginn der Temperaturserie zur Vermeidung von elektrischen Spannungsüberschlägen variiert wurde. Im Temperaturbereich der in die Teilabbildung (d) eingezeichneten roten Linie wird anhand der Intensitätsschwankungen deutlich, dass die Abstandsvariationen die Intensität beeinflusst. Die eingezeichnete rote Linie stellt den Mittelwert der Intensität im Temperaturbereich von 420 K bis 540 K dar. Da dort keine Phasenübergänge zu erwarten sind, kann dort von einer näherungsweise konstanten Austrittsarbeit ausgegangen werden. Die Standardabweichung der Intensitätswerte von

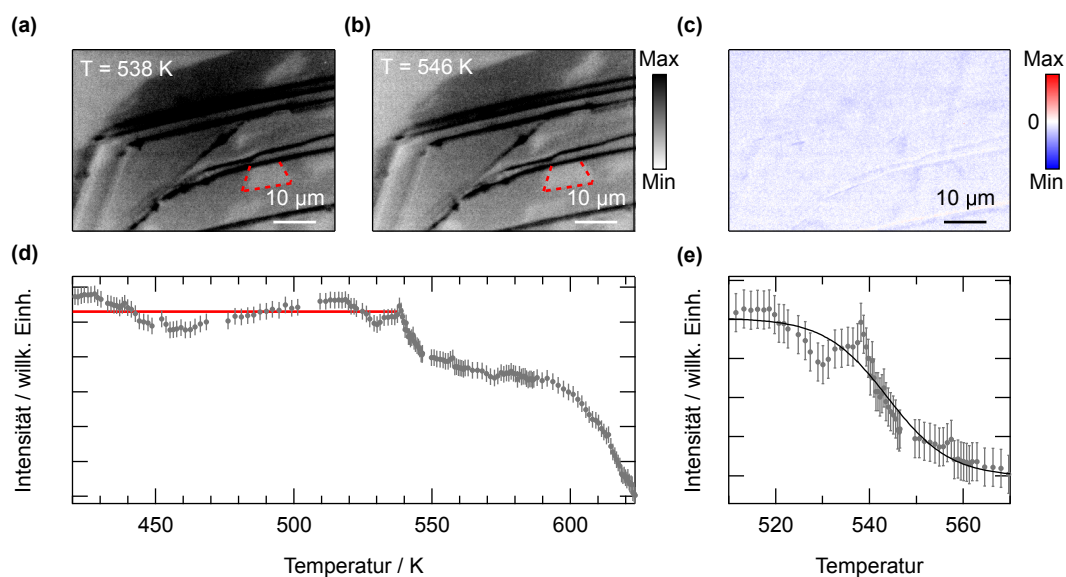


Abbildung 4.3: PEEM-Messungen des Übergangs aus der ICCDW- in die normale Phase. Ortsaufgelöste Intensitätsverteilung des Elektronensekundärhintergrundes in der (a) ICCDW Phase bei einer Temperatur von 538 K und der (b) normalen Phase (546 K). (c) zeigt die Differenz der Messungen aus (a) und (b). (d) Integrierte Intensität des in (a) bzw. (b) gezeigten Bereichs als Funktion der Temperatur. (e) Temperaturabhängige integrierte Intensität im Temperaturbereich des Übergangs der ICCDW- in die normale Phase.

diesem Mittelwert wird im Folgenden als Unsicherheit der Intensität angenommen. Diese Unsicherheit ist als Fehlerbalken in den temperaturabhängigen Intensitätsverläufen eingetragen. Im weiteren Verlauf sind zwei erwähnenswerte Intensitätseinbrüche auszumachen. Während der erste im Temperaturbereich bei 543 K zu beobachten ist und in diesem Abschnitt thematisiert wird, beginnt der zweite, der im nächsten Abschnitt behandelt wird, bei Temperaturen oberhalb von 580 K. Diese zwei Intensitätsabnahmen sind tatsächlichen Veränderungen der Probenaustrittsarbeit zuzuordnen. Während die im Wesentlichen durch Justage beeinflussten Schwankungen im Bereich der roten Geraden zu höheren und niedrigeren Intensitäten variieren, reduziert sich die angesprochene integrierte Intensität im Bereich höherer Temperatur ausschließlich. Auch in diesem Temperaturbereich wurden Probe-Linsen-Abstandskorrekturen vorgenommen, um Überschlüge zu vermeiden.

Der erste der beiden signifikanten temperaturabhängigen Intensitätseinbrüche ist zwischen den in Abbildung 4.3(a) bei einer Temperatur von 538 K und (b) bei einer Temperatur von 546 K gezeigten Aufnahmen geschehen. Zur besseren Anschauung ist in Teilabbildung 4.3(e) der Intensitätsverlauf auf diesen Temperaturbereich reduziert dargestellt. Kurz vor dem Intensitätseinbruch, bei einer Temperatur von etwa 530 K, ist noch eine justagebedingte Schwankung der Intensität zu erkennen. Durch eine Sigmoidanpassung an den temperaturabhängigen Intensitätsverlauf kann die Übergangstemperatur $T_0 = 543,8 \pm 1,0$ K des $w_{FWHM} = 23,2 \pm 2,5$ K breiten Übergangs ermittelt werden. Diese Intensitätsänderung als „spektroskopischer Ordnungsparameter“ und die aus der Sigmoidnäherung resultierende Phasenübergangstemperatur beschreiben, wie der Abgleich mit der aus der Literatur bekannten Übergangstemperatur von 543 K [29, 130] zeigt,

den Phasenübergang des $1T$ - TaS_2 aus der ICCDW- in die normale Phase. Die sigmoidartige Intensitätsänderung wie auch die relativ große Breite deuten allerdings ebenfalls darauf hin, dass sie nicht proportional mit dem Ordnungsparameter einhergeht, sondern lediglich ein Indiz auf den Phasenübergang liefert. Diese sehr gute Übereinstimmung der Übergangstemperatur des Übergangs aus der ICCDW- in die normale Phase stellt daher im Rahmen dieser Studie im Wesentlichen eine sehr gute Temperaturkalibrierung für die Untersuchung des strukturellen $1T$ -zu- $2H$ -Phasenübergangs in TaS_2 dar. Zudem lässt sich im Rahmen der Orts- und Temperaturauflösung dieser Studie sagen, dass der Phasenübergang sehr isotrop und homogen stattfindet.

4.4 Mikroskopische Untersuchung des $1T$ -zu- $2H$ -Phasenübergangs

Das zentrale Thema dieser Studie ist das Studium der lateralen Entwicklung der $2H$ -Struktur im Rahmen des strukturellen $1T$ -zu- $2H$ - TaS_2 -Phasenübergangs. Für die Untersuchung dieses Übergangs ist, ebenso wie im vorangegangenen Abschnitt, ortsaufgelöst die Austrittsarbeit der Probe anhand der Sekundärelektronenintensität betrachtet worden. Dazu ist der gleiche Ausschnitt der Probenoberfläche, wie in Abbildung 4.3(a), bzw. (b) gezeigt, bei weiterhin ansteigender Temperatur studiert worden. In diesem Abschnitt wird sich ausschließlich auf den Temperaturbereich oberhalb von 550 K konzentriert.

Die temperaturabhängige, laterale Dynamik des Phasenübergangs ist in den Teilabbildungen 4.4(a)-(l) dargestellt. Sie zeigen ausgewählte, ortsaufgelöste Spektren bei ansteigenden Temperaturen ab 550 K bis über 620 K. Die Graustufenkodierung markiert weiterhin die Intensität der gemessenen Sekundärelektronen, die das inverse Maß der Probenaustrittsarbeit repräsentieren. Je heller und damit weniger intensiv der graustufenkodierte Bereich auf der Oberfläche ist, desto größer ist dementsprechend die Austrittsarbeit. Da die Austrittsarbeit von $2H$ - TaS_2 mit 5,6 eV, im Vergleich zu der von $1T$ - TaS_2 (5,2 eV) erhöht ist [129], ist zu erwarten, dass die Umwandlung der Struktur mit dieser Messmethode sehr gut zu beobachten ist. In der Abbildung 4.4(a) sind die im vorangehenden Kapitel beschriebenen scharfen sehr dunklen Strukturen, von denen ausgegangen wird, dass es sich im Stufenkanten handelt, nach wie vor präsent. Des Weiteren sind die angesprochenen helleren, mutmaßlich bereits im Zuchtprozess entstandenen $2H$ -Bereiche zu erkennen.

Mit ansteigender Temperatur sind in den gezeigten zweidimensionalen Intensitätsverteilungen deutliche lokale Veränderungen zu erkennen. Dabei bilden sich stets neue, hellere Flächen aus. Einige dieser lokalen Bereiche, wo diese Veränderung besonders gut ersichtlich wird, sind mit gelben Ellipsen markiert oder die Ausbreitungsrichtung wird mit einem gelben Pfeil angedeutet. Dabei agieren sowohl die mutmaßlichen Stufenkanten, als auch die schon bei niedrigeren Temperaturen vorhandenen hellen Bereiche bevorzugt als Nukleationspunkte für die Umwandlung. Einige dieser Nukleationspunkte/-bereiche sind in Abbildung 4.4(a) mit einem rotem „x“ gekennzeichnet.

Die vom mit „x“ markierten Nukleationszentren ausgehende laterale Intensitätsänderung beschreibt stellvertretend für die anderen Bereiche auf vielen Facetten sehr gut die Ausbreitung der neuen Phase. In Abbildung 4.4(b) verdeutlicht der gelbe Pfeil wohin sich die Veränderung der Sekundärelektronenintensität räumlich bewegt. Dabei wird in den weiteren Teilabbildungen (c) bis (l) schnell offensichtlich, dass sich die Umwandlung

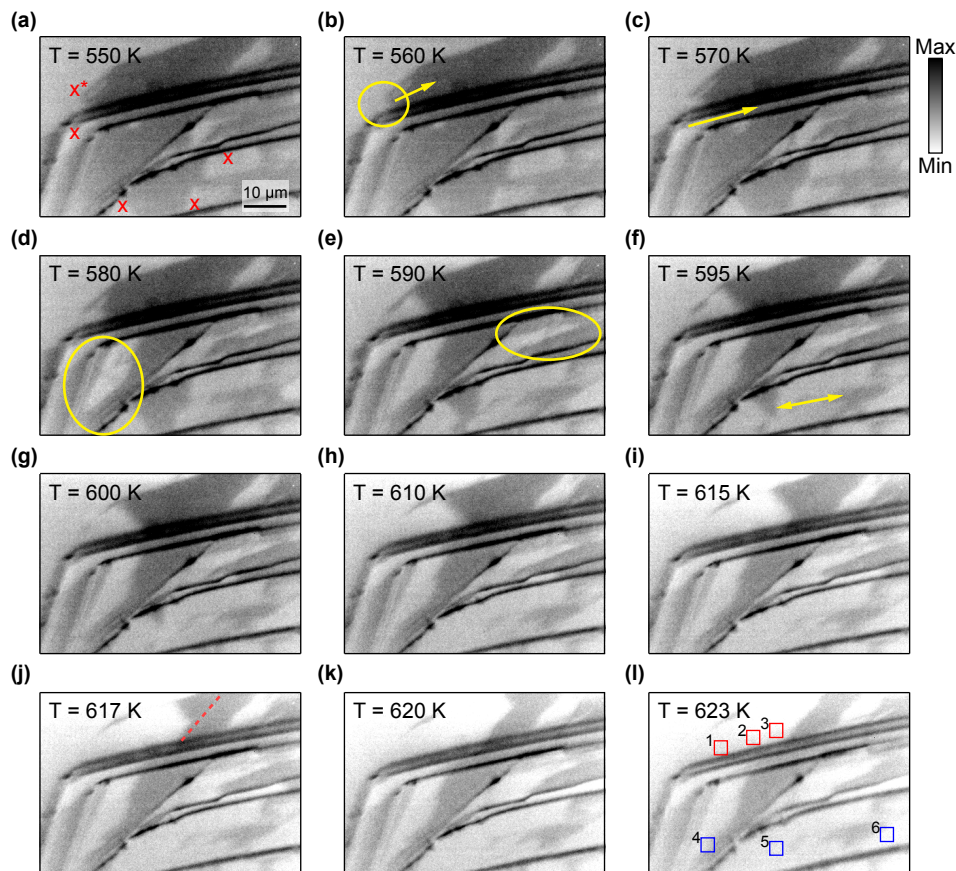


Abbildung 4.4: PEEM-Messungen des strukturellen 1T-zu-2H-TaS₂-Übergangs. (a)-(l) Ortsaufgelöste Intensitätsverteilung des Elektronensekundärhintergrundes bei ansteigenden Temperaturen eines etwa $60 \times 40 \mu\text{m}$ großen Oberflächenausschnitts. Die in (a) mit „x“ markierten Stellen zeigen Nukleationszentren des Übergangs, während die gelben Kreise und Pfeile in den nachfolgenden Teilabbildungen auf besonders prägnante, lokale Änderungen und deren Ausbreitungsrichtung hinweisen.

vom Nukleationszentrum weg radial ausbreitet. Zusätzlich zeigt sich, dass die Ausbreitungsrichtung einerseits von geometrischen Hindernissen, wie der unterhalb liegenden Stufenkante gelenkt, andererseits teilweise scheinbar zufällige Wege vollzieht.

Die in der Teilabbildung 4.4(j) rot gestrichelte Linie deutet beispielsweise eine Grenze an, über die hinweg sich die Ausbreitung der neuen Phase zunächst nicht weiter fortsetzt. Hier wird die räumliche Ausbreitung des Übergangs entlang der unterhalb liegenden Stufenkante abrupt aufgehalten. Die Ausbreitung setzt sich nun nur noch im Bild gesehen nach oben rechts fort. Eine Ursache für diese Änderung der Ausbreitungsrichtung ist im Rahmen dieser Studie nicht anhand der Sekundärelektronenintensität auszumachen, sondern bedarf alternativer Untersuchungsmethoden. Ein Blick auf weitere Domänen zeigt ein ähnliches Verhalten, indem die Umwandlung bevorzugt an Keimen, wie an denen, die in Abbildung 4.4(a) mit „x“ markiert sind, starten. Als Zwischenfazit kann festgehalten werden, dass die räumliche Ausbreitung einerseits im Wesentlichen durch Stufenkanten gelenkt und beschränkt wird. Andererseits wird die Ausbreitung auch durch scharfe

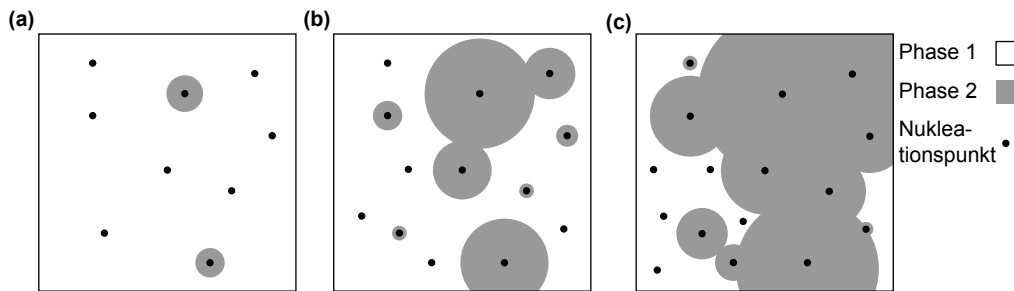


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der JMAK-Gleichung. (a) Nukleation: Ein System, welches sich vorwiegend in Phase 1 befindet mit zufällig verteilten Nukleationspunkten der Phase 2. (b) Von den Nukleationspunkten ausgehende Entwicklung der Phase 2. Zusätzlich entstehen neue Nukleationspunkte. (c) Koaleszenz: In weiten Bereichen ist die Umwandlung des Systems in die Phase 2 abgeschlossen.

Grenzen gestoppt, die jedoch nicht anhand der Sekundärelektronenintensität bestimmt und erklärt werden können. Die ausgeprägte Sekundärelektronenintensitäts- und damit Austrittsarbeitsänderung stellt somit eine geeignete Untersuchungsmethode dar, mit der der strukturelle irreversible 1T-zu-2H-Phasenübergang in TaS₂ analysiert werden kann.

Zur quantitativen Beschreibung des vollzogenen Phasenübergangs wurden die Beobachtungen mit der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung (JMAK-Gleichung³²) verglichen [126–128]. Dieses Modell beschreibt die räumliche Umwandlung einer Phase in eine andere, thermodynamisch stabilere. In Abbildung 4.5 wird die Dynamik der JMAK-Gleichung schematisch in einem dreistufigen Piktogramm dargestellt. Es wird zunächst von einem Material ausgegangen, das sich komplett oder zumindest hauptsächlich in einer Phase 1 befindet (Abb. 4.5(a)). In dem Material existieren zufällig verteilte Nukleationspunkte, die als Nukleationszentren für die Phase 2 dienen. Von diesen ausgehend breitet sich die Phase 2 radial, aber unterschiedlich schnell aus (Abb. 4.5(b)). Zudem entstehen gegebenenfalls neue Nukleationszentren. Ab einer gewissen Größe überlappen die wachsenden Inseln und werden schlussendlich einen nahezu geschlossenen Bereich der Phase 2 bilden (Abb. 4.5(c)).

Die JMAK-Gleichung beschreibt die anteilige Ausbildung der neuen Phase $f(t)$ als Funktion der Zeit t mit

$$f(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \cdot N \cdot v^3 \cdot t^4\right). \quad (4.1)$$

Hierbei beschreibt N die Rate, mit der neue Keime gebildet werden und v die Wachstumsgeschwindigkeit der neuen Phase radial von den Nukleationspunkten ausgehend. Bei den hier vorgestellten Messungen am 1T-zu-2H-Übergang in TaS₂ sind sowohl Keimungsrate, als auch die Wachstumsgeschwindigkeiten unbekannt und werden daher in erster Näherung als konstant angesehen. Somit lassen sie sich zu einer Konstanten k zusammenfassen. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben und in Abbildung 4.3 zu sehen ist, sind anscheinend bereits Bereiche der 2H-Struktur auch bei Temperaturen weit unterhalb der Phasenübergangstemperatur vorhanden. Somit lässt sich der 1T-zu-2H-Übergang nicht durch eine Zeitabhängigkeit beschreiben, nachdem erste Keimungsbereiche umgewandelt

³²Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung.

wurden. In weiteren, bisher unveröffentlichten Studien [13, 131] wird diese Annahme bestätigt. Es zeigt sich, dass der strukturelle 1*T*-zu-2*H*-Übergang in TaS₂ durch Erwärmen auf eine feste Temperatur begonnen werden kann, sich aber nicht vollständig vollziehen muss, sollte die Temperatur nicht ausreichen. Auch nach einer gewissen Verweildauer von einigen zehn Minuten auf der erreichten Temperatur sind einerseits im optischen Eindruck die charakteristischen Gold- und Silberfärbungen nebeneinander zu beobachten [13] sowie die spektroskopischen Signaturen beider Strukturen gleichzeitig zu sehen [131]. Die Schlussfolgerung liegt nahe, dass der Phasenübergang in einigen Bereichen bei einer gewissen Starttemperatur beginnt. Jedoch läuft er daraufhin nicht fortlaufend ab, sondern benötigt steigende Temperaturen, um den Übergang voranzutreiben. Ein Verweilen bei der geringsten Starttemperatur reicht somit nicht für eine vollständige Umwandlung des Kristalls aus. Es wird aus diesen Gründen davon ausgegangen, dass eine gewisse, höhere Temperatur erreicht werden muss, um den Phasenübergang im kompletten Kristall zu vollziehen. Daher ist in diesem Fall die Beschreibung des Übergangs, wie in der JMAK-Gleichung als Funktion der Zeit nicht zielführend. Auf der anderen Seite sind beim 1*T*-zu-2*H*-Übergang von TaS₂ sehr viele Aspekte der JMAK-Gleichung, wie die Nukleation, die weiterhin entstehenden neuen Keime oder die Koaleszenz, erfüllt. Daher wird nachfolgend zur quantitativen Beschreibung des Übergangs ein an die JMAK-Gleichung angelehntes Modell genutzt. Hierbei wird in der Gleichung 4.1 die Zeit t als Variable durch die Temperatur T ersetzt. Diese phänomenologische Beschreibung zeigt, dass die Ersetzung die Verläufe des strukturellen Übergangs gut beschreibt und verlässliche Übergangstemperaturen liefert. Zusammen mit der Annahme einer konstanten Keimungsrate und Wachstumsgeschwindigkeit lässt sich der irreversible Phasenübergang mit

$$f(T) = 1 - \exp(-k \cdot (T - T_i)^n) \quad (4.2)$$

ausdrücken. Der in der JMAK-Gleichung sogenannte Avramiindex n nimmt dabei Werte zwischen 1 bis 4 an. Damit wird der Tatsache Rechnung getragen, dass die Nukleation in der Anfangsphase nach einem Potenzgesetz verläuft und in der Koaleszenz durch das Überlappen der umgewandelten Bereiche beschränkt wird und sich asymptotisch dem Gleichgewichtszustand annähert. Während bekanntermaßen für gleichmäßige Nukleation in drei Dimensionen $n = 4$ angenommen wird, reduziert sich der Avramiindex in zweidimensionalen Materialien oder dünnen Filmen zu $n = 3$ [132]. Aufgrund der ausgeprägten Quasi-Zweidimensionalität des Schichtkristalls TaS₂ in beiden betrachteten Strukturtypen wird der Exponent $n = 3$ verwendet. Die Gleichung 4.2 liefert ferner nur für positive Werte von T eine physikalisch sinnvolle Beschreibung des vorgestellten Modells. Daher ist die Gleichung so modifiziert worden, dass T_i den Beginn und den Zustand vor dem Phasenübergang beschreibt. In den nachfolgenden Anpassungen ist daher für alle $T < T_i$ festgelegt worden, dass $f(T) = f(T_i)$ gilt. Somit wird die Temperatur T_i , bei der der Übergang beginnt, als auch die Temperatur $T_{1/2}$, bei der beide Phasen zu gleichen Anteilen vorliegen durch die Anpassung bestimmt.

Die Temperatur $T_{1/2}$ berechnet sich dementsprechend aus der Gleichung 4.2 zu

$$T_{1/2} = T_i + \left(\frac{\ln(2)}{k} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (4.3)$$

$\Delta T_{1/2}$, die Temperaturdifferenz von T_i zu $T_{1/2}$, beschreibt dabei ein Maß für die Breite des Temperaturintervalls, in dem der Phasenübergang vollzogen wird.

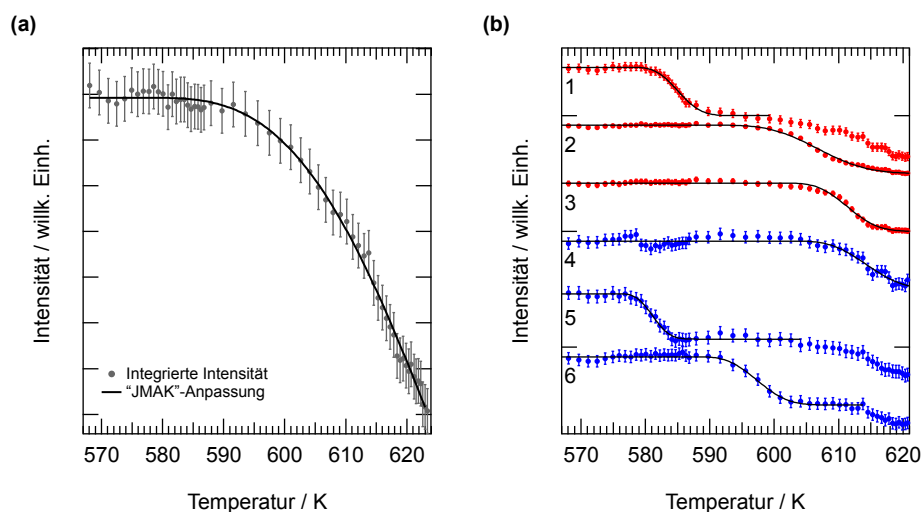


Abbildung 4.6: Bestimmung der Phasenübergangstemperatur. (a) Integrierte Intensität des in Abbildung 4.4 (a)-(l) gezeigten Bereichs als Funktion der Kristalltemperatur. (b) Lokale Intensität der jeweiligen in Abbildung 4.4(l) markierten Bereiche als Funktion der Kristalltemperatur. Die Anpassungskurven sind nach Gleichung 4.2 genähert worden.

In Abbildung 4.6(a) ist die integrierte Intensität des Ausschnitts der Probenoberfläche, den die vorangehenden Teilabbildungen aus Abbildung 4.4 zeigen, als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Unsicherheit der Intensität ist, wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt, die Standardabweichung vom Intensitätsmittelwert in einem Temperaturintervall von etwa 420 K bis 540 K, in dem keine Phasenübergänge zu erwarten sind.

Der dargestellte integrierte Intensitätsverlauf zeigt, wie der schon im vorigen Kapitel beschriebenen Übergang von der ICCDW- in die normale Phase, eine zunächst konstante Intensität, bis diese mit ansteigenden Temperaturen einbricht. Dieses Verhalten spiegelt den irreversiblen Phasenübergang wieder. Selbst beim letztmöglich aufgenommenen orts aufgelösten Spektrum bei einer Temperatur von etwas über 620 K sinkt die Intensität weiterhin.

Eine Umwandlung in die neue Phase ließe einen Intensitätsverlauf erwarten, der am Ende der Transformation wieder konstant ist. Folglich ist davon auszugehen, dass der beobachtete Phasenübergang bis zu einer Temperatur von 625 K noch nicht komplett abgeschlossen ist. Eine Fortführung der orts aufgelösten Messung bei höheren Temperaturen war aufgrund von experimentellen Gegebenheiten jedoch nicht möglich, da die Umwandlung des Kristalls in die 2H-Struktur die Oberflächenrauigkeit stark erhöht (vgl. Fotografien in Abb. 4.2(a)). In Folge dessen konnte das elektrische Feld im Photoemissions-elektronenmikroskops zwischen der Kristalloberfläche und der Objektivlinse für weitere Messungen nicht mehr homogen gehalten werden.

Da die temperaturabhängige Steigung der Intensität ab einer Temperatur von etwa 615 K einen Wendepunkt signalisiert und weniger stark fällt, ist es trotzdem möglich eine Anpassung der integrierten Sekundärelektronenintensität mittels der Gleichung 4.2 vorzunehmen. Zudem ist anzumerken, dass die JMAK-Gleichung und ähnliche Modelle in der Regel den Beginn mit der Nukleation eines realen Übergangs sehr gut beschreiben, aber während der Koaleszenz häufig vom Experiment abweichen. Die Ursache dafür sind

zumeist die Stufenkanten, Defekte oder Domänen, die in realen Kristallen auftreten, in diesen Modellen aber nicht berücksichtigt werden.

Die aus der Näherung an die Gleichung 4.2 ermittelte Starttemperatur des Übergangs T_i , die Temperatur, bei der beide Phasen zu gleichen Anteilen vorliegen $T_{1/2}$ sowie die Differenz dieser beiden $\Delta T_{1/2}$ sind der ersten Zeile der Tabelle 4.1 aufgetragen. Demnach setzt der Phasenübergang bei einer Temperatur von $(579,6 \pm 2,9)$ K ein und bei $(629 \pm 24,4)$ K ist die Umwandlung auf der Hälfte der Oberfläche vollzogen. Die relativ große Unsicherheit von $24,4$ K ergibt sich infolge der nicht vorhandenen Messungen im Bereich der Koaleszenz.

Da die Reduzierung der integrierten Sekundärelektronenintensität die Erhöhung der Probenaustrittsarbeit beschreibt, lässt sich anhand der durchgeführten Anpassung der 1T-zu-2H-Phasenübergang makroskopisch beschreiben. Es geht aus der Anpassungskurve hervor, dass der strukturelle Übergang bei einer Temperatur von $(579,6 \pm 2,9)$ K beginnt und er dem Modell nach dementsprechend nach der doppelten Temperaturdifferenz $\Delta T_{1/2}$, also $(98,8 \pm 54,6)$ K abgeschlossen ist.

Integrationsbereich	T_i /K	$T_{1/2}$ /K	$\Delta T_{1/2}$ /K
Integrierte Intensität	$579,6 \pm 2,9$	$629 \pm 24,4$	$49,4 \pm 27,3$
Fenster 1	$578,0 \pm 0,9$	$585,1 \pm 1,9$	$7,1 \pm 2,8$
Fenster 2	$591,6 \pm 0,8$	$606,9 \pm 1,6$	$15,3 \pm 2,4$
Fenster 3	$601,9 \pm 0,5$	$611,4 \pm 1$	$9,5 \pm 1,5$
Fenster 4	$603,0 \pm 2,3$	$614,5 \pm 5$	$11,5 \pm 7,3$
Fenster 5	$575,7 \pm 4,8$	$581,2 \pm 5,3$	$5,5 \pm 10,1$
Fenster 6	$587,9 \pm 2,3$	$597,4 \pm 4,6$	$9,5 \pm 6,9$

Tabelle 4.1: Auflistung der Temperaturen T_i , bei denen der strukturelle 1T-zu-2H-TaS₂-Phasenübergang einsetzt, während $T_{1/2}$ die Temperatur wiedergibt, bei der beide Phasen zu gleichen Anteilen vorhanden sind. $\Delta T_{1/2}$ beschreibt die Differenz von T_i und $T_{1/2}$. Die Integrationsbereiche der Fenster 1-6 sind in Abbildung 4.4(l) markiert.

Zur genaueren Untersuchung des Übergangstemperatur sollen nachfolgend verschiedene lokale Bereiche der Probenoberfläche analysiert werden. In Abbildung 4.6(b) sind sechs weitere Intensitätsverläufe aufgetragen. Diese beschreiben die temperaturabhängige Sekundärelektronenintensität der sechs nummerierten Bereiche in Abbildung 4.4(l). Die Areale sind so gewählt, dass sie einerseits drei Punkte (Fenster 1 bis 3) im Bereich der eingangs qualitativ beschriebenen von „x*“ ausgehenden temperaturabhängigen Dynamik zeigen (siehe Abb. 4.4(a)). Andererseits sind die Punkte 4 bis 6 so gewählt worden, dass sie auf anderen Terrassen der Probenoberfläche liegen und eine Umwandlung von anderen Keimungszentren ausgehend wiedergeben. Die sechs Verläufe weisen alle einen temperaturabhängigen Einbruch der Intensität auf. Diese beginnt allerdings bei verschiedenen Temperaturen. Zudem sind in einigen Verläufen (1, 5 und 6) bei höheren Temperaturen weitere Intensitätsreduzierungen auszumachen, welche ihre Ursache vielleicht im Integrationsbereich haben. Es ist denkbar, dass diese lokalen Bereiche von zwei Dynamiken geprägt sind, sodass dort zwei Übergänge zu beobachten sind. Die prägnanten Intensitätseinbrüche sind auch hier mit der JMAK-Gleichung angenähert worden. Die resultierenden Temperaturen T_i , $T_{1/2}$ und $\Delta T_{1/2}$ sind ebenfalls in Tabelle 4.1 eingetragen.

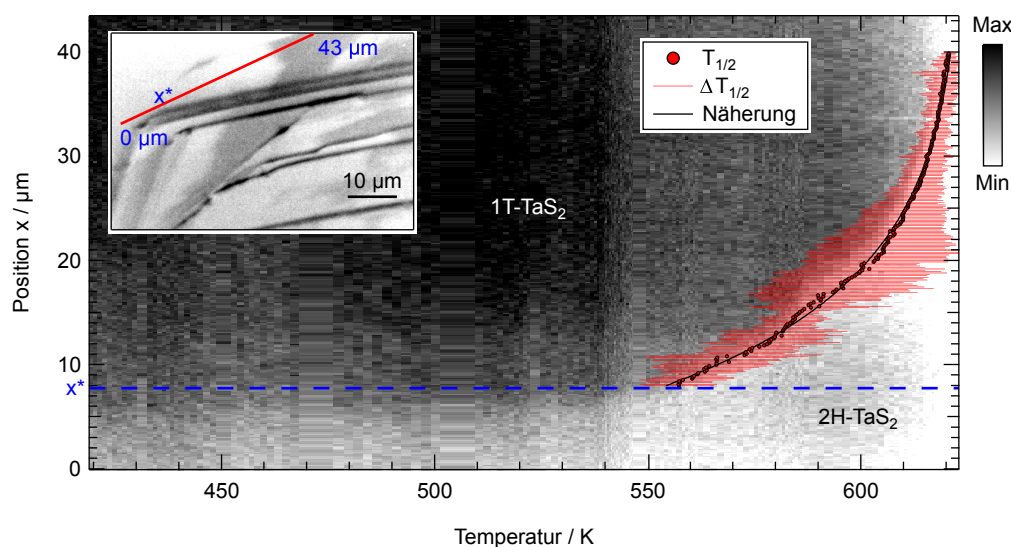


Abbildung 4.7: Temperaturabhängige Entwicklung des Phasenübergangs. Der Einschub zeigt eine beispielhafte orts aufgelöste zweidimensionale Intensitätsverteilung des untersuchten Oberflächenausschnitts ($T = 617$ K). In der Hauptabbildung ist die temperaturabhängige Evolution der Austrittsarbeit entlang der im Einschub rot markierten Linie dargestellt. Der Nukleationspunkt x^* ist eingezeichnet. Beide Stapelfolgen des TaS₂ sind erkennbar. $\Delta T_{1/2}$ ist als Maß für die Übergangsbreite rot eingezeichnet.

In diesem Fall werden neben den deutlich verschiedenen Übergangstarttemperaturen T_i auch Unterschiede in der Temperaturdifferenz $\Delta T_{1/2}$, dem Parameter, der die Breite der lokalen Übergänge beschreibt, offensichtlich. Mikroskopisch gesehen bestätigt sich also, dass der Übergang nicht nur bei unterschiedlichen Temperaturen stattfindet, sondern auch unterschiedlich schnell abläuft. Die verschiedenen Übergangstemperaturen sind im Prinzip seit der Beschreibung der lateralen Ausbreitung am Anfang dieses Abschnitts zu erwarten gewesen, da die Umwandlung von Nukleationszentren aus startet und nicht räumlich instantan stattfindet.

Nachfolgend wird die temperatur- und ortsabhängige Entwicklung vom Nukleationspunkt „ x^* “ (siehe Abb. 4.4(a)) ausgehend betrachtet, welche erste Anhaltspunkte zur Phasenübergangsentwicklung liefert. Die Abbildung 4.7 zeigt die laterale Entwicklung des Phasenübergangs mit der Temperatur entlang der roten Linie, welche in dem bekannten, kleinen, eingeschobenen Oberflächenausschnitt ($T = 617$ K) eingezeichnet ist. Die Ordinatenachse der Hauptabbildung ist entlang der roten Linie des Einschubs skaliert und beginnt bei $0 \mu\text{m}$ (links unten im eingeschobenen Oberflächenausschnitt), kreuzt den bereits angesprochenen Nukleationspunkt „ x^* “ und endet oben rechts im Oberflächenausschnitt bei $43 \mu\text{m}$. Die blau gestrichelte Linie verdeutlicht, wo der Nukleationspunkt „ x^* “ auf der Ordinatenachse der Hauptabbildung örtlich lokalisiert ist. In dieser wird, wie auch im eingeschobenen Oberflächenausschnitt die Sekundärelektronenintensität, bzw. die Austrittsarbeit, wie bekannt in Graustufen dargestellt. In der orts- und temperaturabhängigen Sekundärelektronenintensität ist schon auf den ersten Blick eine scharfe Trennung zwischen zwei unterschiedlich intensiven Bereichen zu erkennen. Diese lassen

sich den beiden Stapelfolgen des TaS₂ zuordnen. Während auch hier die helle Fläche lokale Bereiche der 2H-Stapelfolge auszeichnet, kennzeichnen die dunkleren Areale 1T-TaS₂. Dabei ist in dieser Darstellung zusätzlich zu erahnen, dass der Teil des Kristalls direkt links von „x*“ schon deutlich unterhalb einer Temperatur von 450 K in der 2H-Struktur vorlag. Es erhärtet sich die Vermutung, dass der Kristall an einigen Stellen schon zuchtbedingt Bereiche der 2H-Struktur aufweist. Zudem ist für jedes $x > x^*$ eine Annäherung nach der Gleichung 4.2 durchgeführt worden. Die nach Gleichung 4.3 erhaltenen Temperaturen, bei denen die 1T- und 2H-Strukturen in gleichen Anteilen vorliegen, sind als rote Punkte in der Abbildung aufgetragen. Die laterale Ausbreitung der Temperatur $T_{1/2}$ zeigt, wie durch die schwarze Anpassungskurve verdeutlicht, einen exponentiellen Zusammenhang $T(x) = y_0 + A \cdot \exp(-\tau^{-1} \cdot x)$. Die aus der Annäherung mit dem an die JMAK-Gleichung angelehnten Modell resultierenden Temperaturen $\Delta T_{1/2}$ sind als Maß für die Breite des Übergangs blassrot in die Abbildung aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Übergangsbreite nicht isotrop ist. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass Bereiche, mit einem relativ kleinen Temperaturintervall, den Einfluss von mehreren Nukleationszentren spüren. Abschließend zeigt sich somit, dass es Bereiche gibt, die bereits bei niedrigen Temperaturen (< 420 K) in der 2H-Struktur vorliegen. Es bestätigt sich, dass der Übergang sich von Keimungszentren ausgehend ausbreitet und dabei die Ausbreitung der ortsabhängigen Übergangstemperatur durch einen exponentiellen Zusammenhang wiedergegeben werden kann.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Hauptaugenmerk auf den temperaturinduzierten strukturellen Phasenübergang von 1T-TaS₂ zu 2H-TaS₂ gelegt. Dabei ist zunächst anhand des optischen Eindrucks und der Änderung der charakteristischen Signaturen der elektronischen Struktur mittels Spektroskopie und Spektromikroskopie belegt worden, dass der 1T-TaS₂-Kristall irreversibel in eine 2H-TaS₂-Struktur übergegangen ist. Die in Abbildung 4.2 gezeigten Daten haben zudem die Besonderheit, dass sie kombiniert die spektroskopischen Signaturen von TaS₂ *in situ* von einer Oberfläche einerseits in der 1T- und der 2H-Struktur gegenüberstellen.

Obendrein ist der räumlich gesehene, scheinbar isotrope Übergang aus der ICCDW- in die normale Phase von 1T-TaS₂ mikroskopiert worden. Dabei konnte die Übergangstemperatur bei 543,8 K bei einer Breite des Übergangs von $w_{FWHM} = 23,16 \pm 2,5$ K quantifiziert werden.

Den zentrale Punkt dieses Kapitels beschreibt die mikroskopische Beobachtung der lateralen Evolution des irreversiblen, strukturellen 1T-zu-2H-Phasenübergangs in TaS₂. Es wurde dargelegt, dass der Übergang insbesondere im Bereich der Nukleation sehr gut durch eine an die JMAK-Gleichung angelehnte phänomenologische Beschreibung wiedergegeben wird. Dieses Modell ermöglicht in Kombination mit den Messdaten zudem erstmals eine sehr gute Quantifizierung der in der Literatur [16,23,41] bisher in einem breitem Temperaturintervall quantifizierten Übergangstemperatur. In einer ortsintegrierten, globalen Betrachtung wurde herausgefunden, dass der makroskopische Phasenübergang bei einer Temperatur $(579,6 \pm 2,9)$ K startet. Nach dem Erwärmen des Kristalls um weitere $(49,4 \pm 27,3)$ K sind die 1T- und 2H-Struktur bereits bei einer Temperatur von

($629 \pm 24, 4$) K zu gleichen Anteilen vorhanden. Gleichwohl zeigen die durchgeführten ortsaufgelösten, mikroskopischen Studien, dass diese Quantifizierung den $1T$ -zu- $2H$ -Phasenübergang nur unzureichend beschreibt. In der Hochtemperatur-PEEM-Studie im Bereich des $1T$ -zu- $2H$ -Übergangs wird deutlich, dass sich die $2H$ -Phase an der Oberfläche bevorzugt von Nukleationszentren ausgehend ausbreitet. Diese Keimungszentren scheinen einerseits kleinere Bereiche zu sein, die bereits bei niedrigen Temperaturen in der $2H$ -Struktur vorliegen. Zudem sind anscheinend bevorzugt Stufenkanten oder Kristalldefekte Nukleationszentren. Ferner offenbaren lokale mikroskopische Untersuchungen, dass die räumliche Ausbreitung der $2H$ -Phase als Funktion der Übergangstemperatur mit einem exponentiellen Zusammenhang beschrieben werden kann. Letztlich bleibt festzuhalten, dass die makroskopische Beschreibung der Übergangstemperatur und -breite sich aus einer Vielzahl von parallel ablaufenden mikroskopischen Phasenübergängen zusammensetzt. Während die Umwandlung des gesamten Kristalls ein etwa 100 K-großes Temperaturfenster bedarf, findet diese Umwandlung auf Submikrometerbereichen in teilweise unter 10% dieses Temperaturintervalls statt. Die makroskopische Beschreibung des Phasenübergangs bildet so gesehen lediglich einen Rahmen für die beobachteten und beschriebenen mikroskopischen Prozesse des Phasenübergangs.

5 Dichroismus-ARPES an der potentiell chiralen Ladungsdichtewelle in 1T-TiSe₂

5.1 Einführung

Die meisten Festkörper weisen Inversionssymmetrien in ihrer Kristallstruktur auf. Werden diese gebrochen, kommen häufig faszinierende physikalische Phänomene zu Tage. So entstehen durch einen Symmetriebruch nicht selten chirale Zustände, die häufig spannende Materialeigenschaften hervorrufen. Ein Beispiel sind die chiralen p -Wellen-Supraleiter, wie etwa Sr₂RuO₄ [53, 54].

Schon im 19. Jahrhundert dokumentierten Fresnel [133] und Pasteur [134] Asymmetrien, die durch die Wechselwirkung chiraler Moleküle mit polarisierter Strahlung hervorgerufen werden. So entwickelte sich daraufhin im Lauf der Zeit das Verständnis dafür, dass optisch aktive, chirale Moleküle die Polarisationssebene von linear polarisiertem Licht drehen können [135, 136]. Diese Eigenschaft wird in der Saccharimetrie ausgenutzt, z. B. zur Bestimmung der Konzentration von wässrigen Zuckerlösungen [137]. Speziell die unterschiedliche Wechselwirkung chiraler Moleküle mit links- bzw. rechtszirkular polarisiertem Licht bietet die Grundlage für weitere Analysemöglichkeiten. In der analytischen Chemie ist der Zirkulardichroismus, die Differenz aus den Messergebnissen von links- sowie rechtszirkular polarisiertem Licht, heutzutage bekanntermaßen ein routinemäßiges Analysewerkzeug in der Photoabsorption. Dabei wird das unterschiedliche Absorptionsverhalten der beiden Enantiomere eines chiralen Moleküls für links- sowie rechtszirkular polarisiertes Licht untersucht [138, 139].

Weitergehend führt der durch chirale Phänomene erzeugte Symmetriebruch auch zu einem Zirkulardichroismus in der Photoemission, wie von Paul *et al.* am Beispiel von Aerosolpartikeln gezeigt wurde [140, 141]. Ritchie lieferte bereits im Jahr 1976 die theoretische Beschreibung für die Nutzung des winkelaufgelösten Zirkulardichroismus zur Untersuchung von freien, unorientierten, chiralen Molekülen [142, 143].

In Kapitel 2.1.4 wurde bereits auf die aktuelle, anhaltende Diskussion über die Existenz einer chiralen CDW in 1T-TiSe₂ hingewiesen. Ishioka *et al.* beobachteten im Jahr 2010 sowohl bei einer Temperatur von 84 K, als auch bei 6,3 K, zwei unterschiedlich chirale Domänen im Rastertunnelmikroskopie-Bild (Abb. 5.1(a)). Bei der Betrachtung der Fourier-Transformation dieser Domänen zeigt sich in den Abbildungen 5.1(b) und (c), dass die Fourier transformierten Intensitäten der CDW-Vektoren \vec{q}_i ($i \in \{1, 2, 3\}$) mit aufsteigendem i zunehmen. (Die \vec{q}_i sind in beiden Teilabbildungen entsprechend ihres Index i farblich markiert.) Weiterhin wird beobachtet, dass die Grenzen der einige zehn Nanometer großen chiralen Domänen [58] nicht von Stufenkanten oder Änderungen in der Ausrichtung des atomaren Kristallgitters erzeugt werden, sondern ohne mit dem Rastertunnelmikroskop ersichtlichen Grund entstehen. Da die unterschiedlichen Fourier

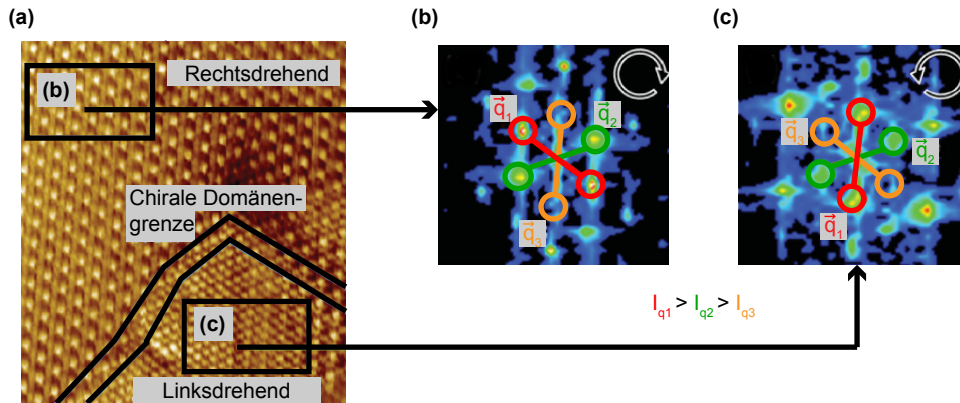


Abbildung 5.1: Entdeckung einer potentiell chiralen CDW in 1T-TiSe₂: (a) 12 nm × 12 nm Rastertunnelmikroskopie-Aufnahme. Es ist eine chirale Domänengrenze eingezeichnet. Dazu sind zwei Bereiche indiziert, die in (b) und (c) Fourier transformiert dargestellt sind. Hier sind die Fourier transformierten CDW-Vektoren \vec{q}_i ($i \in \{1, 2, 3\}$) farblich markiert. Dabei sind diese so sortiert, dass mit steigendem i die Intensität des Fourier transformierten Vektors $I_{\vec{q}_i}$ abnimmt. (aus [50])

transformierten Bilder in Teilabbildungen (b) und (c) sich weder durch Translation, noch Rotation in Deckung bringen lassen, kommen die Autoren zu dem Schluss, dass diese zwei unterschiedliche, zueinander chirale Domänen darstellen. [50]

Van Wezel widmet sich im Jahr 2011 dem Thema der chiralen CDW in einem theoretischen Modell [51]. Ausgangspunkt seines Modells ist dafür die die CDW-verursachende Gitterverzerrung. Er beschreibt die periodische Gitterverzerrung als Summe von drei einzelnen Komponenten $u_i = u_0 \cdot \hat{e}_i \cdot \cos(\vec{q}_i \cdot x + \varphi_i)$ mit $i \in \{1, 2, 3\}$. Zur Beschreibung der mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen der Modulation der Elektronendichte und der Gitterverzerrung nutzt er die Ginzburg-Landau-Theorie, die die relativen Phasen φ_i der drei Einzelkomponenten der periodischen Gitterverzerrung bestimmt. Der Ordnungsparameter Ψ besteht aus einer Modulation der durchschnittlichen Ladungsdichte $\alpha(\vec{x})$, die sich als Summe der drei komplexen Einzelkomponenten

$$\Psi_i = \Psi_0 \cdot \exp(i\vec{q}_i \cdot x + \varphi_i) \quad (5.1)$$

schreiben lässt. Van Wezel zeigt, dass sich daraus zwei Lösungen für die Gitterverzerrung ergeben. Die erste Lösung ($\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \pi/2$) vermittelt, dass die maximale Gitterauslenkung für alle Komponenten von u_i nur in der Titanebene lokalisiert ist, was die kommensurable, nicht-chirale CDW-Phase beschreibt. In der zweiten Lösung ($\varphi_1 = \pi/2$, $\varphi_2 \neq \pi/2$ und $\varphi_3 = \pm\varphi_2$) ist die maximale Gitterauslenkung nicht mehr exklusiv in der Titanebene lokalisiert, sondern auch in den Selenebenen. Je nach Vorzeichen von φ_3 ergeben sich zwei mögliche Helizitäten, wodurch die chirale CDW-Phase charakterisiert wird. Diese theoretische Studie vermittelt zudem, dass ein Temperaturintervall existiert, in dem exklusiv die kommensurable, nicht-chirale CDW existiert.

In dem Fall der kommensurablen CDW wird 1T-TiSe₂ in die trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c1$ eingeordnet. Unterhalb dieses Intervalls geht das System in die chirale CDW-Phase über, was zu einer Reduktion der Symmetrie führt. Das Kristallgitter in der chiralen CDW-

Phase wird somit der monokline Raumgruppe $P2$ zugeordnet [51]. Diese Änderung des Strukturformfaktors erlaubt dementsprechend das Auftreten neuer Reflexe in Streuexperimenten, wie sie im Jahr 2013 auch tatsächlich von Castellan *et al.* beobachtet wurden [57]. Diese Studien zeigen 7 K unterhalb des Einsetzens der kommensurablen CDW-Phase eine auffällige Intensitätserhöhung an einem Streureflex. Der Strukturfaktor des Reflexes erhöht sich um einen Faktor 64. In weiteren, komplementären Studien zeigen Castellan *et al.* ferner, wie etwa temperaturabhängige spezifische Wärme oder Transportmessungen durch auftretende Anomalien die Erkenntnis festigen, dass sich die kommensurable Ladungsordnung 7 K unterhalb ihres Auftretens bei einer Temperatur von 200 K verändert und mutmaßlich chiral wird.

Die vorangehend beschriebenen experimentellen und theoretischen Studien legen dar, dass in $1T$ -TiSe₂ möglicherweise neben der bekannten, nicht-chiralen, kommensurablen CDW eine Phase mit einer chiralen CDW existiert.

Novello *et al.* stellen allerdings die Existenz der chiralen Ladungsordnung in $1T$ -TiSe₂ mit ihren Rastertunnelmikroskopiestudie in Frage [59]. Zentraler Inhalt dieser Studie ist die experimentelle Untersuchung und theoretische Beschreibung der Kristallstruktur mittels Dichtefunktionaltheorie von verschiedenen Defektarten im Kristallgitter. Novello *et al.* zufolge entstehen die von Ishioka *et al.* beschriebenen Domänen möglicherweise während der Kristallzucht durch Sauerstoff-, respektive Jod-Substitution der Selenatome. Zudem zeigt Hildebrand *et al.* [60] zu Ishioka *et al.* [50] vergleichbare Rastertunnelmikroskopie-Untersuchungen, die nahezu keinerlei Schwankungen (kleiner 5%) in den Intensitäten der Fourier transformierten Vektoren \vec{q}_i ($i \in \{1, 2, 3\}$) (vgl. Abbildung 5.1) aufweisen. Ein endgültiger Nachweis für die Existenz der chiralen CDW-Phase steht daher noch aus.

Ziel dieser Arbeit ist es, weitere Indizien ob der Existenz der chiralen CDW in $1T$ -TiSe₂ zu finden und somit die Diskussion diesbezüglich auf ein neues Niveau zu heben. Eine Schlüsselrolle spielt dabei die Inversionssymmetrie im $1T$ -TiSe₂, da der Übergang der kommensurablen in die chirale CDW-Phase von einer Symmetriereduzierung begleitet wird. Wie in Kapitel 2 erwähnt, sind potentielle Verursacher für die Ausbildung eines solchen Phänomens Elektron-Elektron- oder Elektron-Phonon-Wechselwirkungen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die elektronische Struktur von $1T$ -TiSe₂ auf Hinweise der Existenz der chiralen CDW untersucht.

Der gewählte Analyseansatz ist die Adaption des Zirkulardichroismus als Werkzeug zum Nachweis der chiralen CDW-Phase in $1T$ -TiSe₂. In der Praxis bestätigt sich, dass die beobachteten chiralen Effekte in Dichroismus-Studien oftmals im Promillbereich und damit sehr klein sind. Dadurch ist die Beschreibung dieser Phänomene schwierig und die Interpretation basiert meistens auf empirischen Regeln mit begrenzter Gültigkeit [144]. Die Dichroismus-ARPES-Studien zur Untersuchung von möglichen Symmetrieveränderungen in der elektronischen Struktur von $1T$ -TiSe₂ werden nachfolgend präsentiert.

5.2 Beschreibung des Experiments

Kristallpräparation und Charakterisierung

Ebenso wie die in Kapitel 4 untersuchten 1T-TaS₂-Kristalle, wurden auch die 1T-TiSe₂-Kristalle für die hier folgende Studie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Roßnagel (Universität Kiel) durch das in Kapitel 2.1 erwähnte Gasphasentransportverfahren gezüchtet und charakterisiert. Die Transportmessung an einem Kristall aus der hier verwendeten Zucht ist in Abbildung 2.6(a) gezeigt. Wie bereits in Kapitel 2.1.4 geschildert, ist in der ersten Ableitung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Temperatur zu erkennen, dass der Übergang von der normalen in die kommensurable CDW-Phase bei einer Temperatur von 200 K stattfindet. Dieser Übergang ist ein Phasenübergang zweiter Ordnung. Messungen zeigen eine Breite des Übergangs von etwa 100 K [50].

Zur Charakterisierung wurde der Kristall im Vorfeld mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED³³) untersucht. Dabei konnte im Rahmen dieser Dissertation die mit der CDW einhergehende 2×2 Oberflächenrekonstruktion erstmalig auch mittels LEED beobachtet werden. Zur Entstehung des Beugungsbildes wurden Elektronen mit einer kinetischen Energie von 53 eV auf die im Vakuum gespaltene Kristalloberfläche beschleunigt. Im Beugungsbild in Abbildung 5.2(a) sind besonders die rot eingekreisten Reflexe der hexagonalen Grundstruktur offensichtlich. Dabei ist auffällig, dass alternierend zwei verschiedene Intensitäten der Hauptreflexe auftreten. Aufgrund der 1T-Struktur tragen hier Selenatome unterschiedlicher Sandwichlagen zur Beugung der Elektronen bei. Die 2×2 Oberflächenrekonstruktion zeigt sich im Beugungsbild, welches eine Aufnahme im reziproken Raum ist, durch eine Halbierung der Abstände. Die weniger intensiven Reflexe der Überstruktur (schwarz eingekreist) befinden sich dementsprechend auf der Hälfte der Verbindungslinie zweier benachbarter Hauptreflexe. Aufgrund von Verunreinigungen und Defekten auf dem Leuchtschirm sind nicht alle Überstrukturereflexe sichtbar. Die Tatsache, dass an diesen Kristallen die Oberflächenrekonstruktion erstmalig mit LEED beobachtet werden konnte, spricht für eine sehr hohe Kristallqualität.

Die in der Literatur beschriebenen und mittels ARPES aufgezeigten auftretenden Rückfaltungseffekte [11] in der CDW-Phase in 1T-TiSe₂ stellen eine markante Signatur der elektronischen Struktur dar. Dabei wird das am Hochsymmetriepunkt A lokalisierte Se 4p-Elektronenband aufgrund der Verdoppelung der Einheitszelle an die L Hochsymmetriepunkte zurückgefaltet (vgl. Abb. 2.6(c)). Diese spektroskopische Signatur dient im Folgenden der Untersuchung der möglichen chiralen CDW.

Da eine mögliche Reduzierung der Symmetrie beim Übergang in die chirale Ladungsordnung untersucht werden soll, ist es essentiell, dass weder die Ausrichtung des Kristalls, noch die Einstrahlgeometrie des Synchrotronstrahls bereits eine Asymmetrie erzeugen. Abbildung 5.2(b) illustriert den gewählten experimentellen Aufbau. Der 1T-TiSe₂-Kristall ist so orientiert, dass der entlang der \overline{LAL}' -Hochsymmetrieebene einfallende Synchrotronstrahl eine Symmetrieachse bildet. Dabei ist zu beachten, dass wegen der 1T-Stapelfolge die L-Hochsymmetriepunkte alternierend Selenatomen der oberen und unteren *Sandwichlagen* zuzuordnen sind. Diese sind in der Abbildung durch die Bezeichnung L und L' separiert. Für die Symmetrieuntersuchung des „spektroskopischen Ordnungsparameters“

³³Low-energy electron diffraction: Beugung niederenergetischer Elektronen.

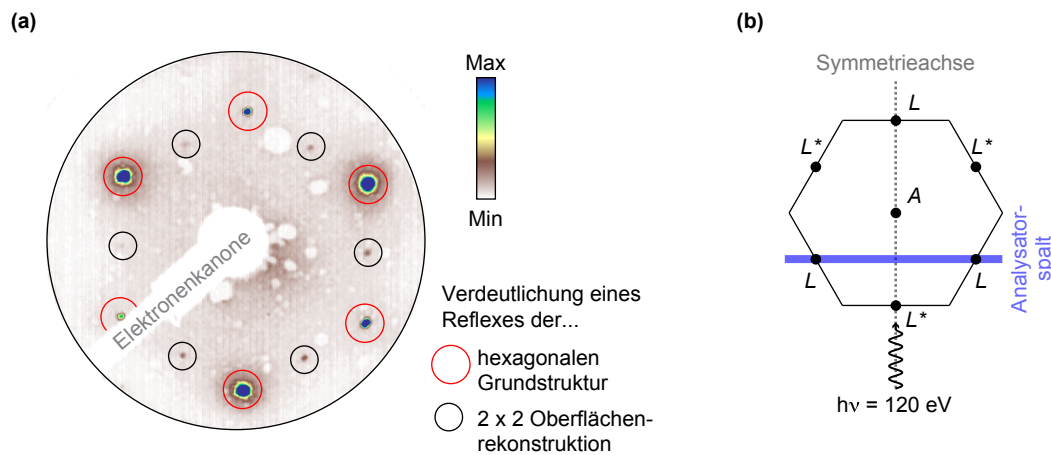


Abbildung 5.2: LEED und Einstrahl- sowie Experimentiergeometrie für Dichroismus-ARPES-Studien an $1T$ -TiSe₂: (a) LEED-Aufnahme in der CDW-Phase bei $T = 34$ K mit $E_{kin} = 53$ eV. Die Reflexe der hexagonalen Grundstruktur sind rot und die der 2×2 Überstruktur schwarz eingekreist. (b) Schematische Darstellung der gewählten Einstrahlgeometrie in Bezug auf die hexagonale Brillouin-Zone. In der gezeigten Orientierung bildet der einfallende Strahl eine Symmetrieachse. Dabei ist der Analysatorspalt so ausgerichtet, dass die elektronische Struktur zweier symmetrieäquivalenter L-Punkte simultan detektiert werden kann.

nahe der L , bzw. L' Hochsymmetriepunkte, ist die Orientierung so gewählt, dass zwei symmetrieäquivalente L-Punkte durch den Analysator parallel detektiert werden. Sowohl in der $P3m1$ - als auch in der $P3c1$ -Raumgruppe, in der $1T$ -TiSe₂ in der normalen und der kommensurablen, nicht-chiralen CDW-Phase kristallisiert, ist diese Spiegelsymmetrie vorhanden. Der Eintrittsspalt des Detektors wurde senkrecht zur Einfallsrichtung des Synchrotronstrahls ausgerichtet, sodass durch die Paralleldetektion des hemisphärischen Elektronenanalysators die beiden identischen L-Hochsymmetriepunkte gleichzeitig spektroskopiert werden können. Dies halbiert zudem die Aufnahmezeit und ermöglicht eine einfachere Untersuchung der temperaturabhängigen Dynamik in der Umgebung der Phasenübergänge.

MERLIN Strahlrohr 4.0.3 (ALS)

Die synchrotronbasierten Dichroismus-ARPES-Experimente wurden an der MERLIN³⁴-Experimentierstation am Strahlrohr 4.0.3 der ALS in Berkeley, USA durchgeführt. Hierfür standen Photonenenergien von 10 eV bis 150 eV bei einem Auflösungsvermögen von $E/\Delta E = 10.000$ bis 100.000 zur Verfügung. Für die in diesem Kapitel vorgestellten ARPES-Messungen wurde eine Photonenenergie von 120 eV ($\Delta E = 20$ meV) gewählt, da so nahezu die Hochsymmetrieebene \bar{AHL} von $1T$ -TiSe₂ spektroskopiert wird [8]. Der hohe Photonenfluss von etwa 10^{12} Photonen pro Sekunde bei einer Photonenenergie von 120 eV erlaubt zusätzlich kurze Aufnahmezeiten einzelner Spektren und begünstigt die Aufnahme von temperaturabhängigen Dynamiken. Für die Temperaturkontrolle

³⁴Milli-electron-volt resolution beamline: Messstation für hochauflösende Messungen im Millielektronenvoltbereich ALS, USA.

verfügt die Experimentierstation über einen heliumgekühlten Durchflusskryostaten und eine Probenheizung, sodass Probentemperaturen von 8 K bis 400 K mit einer Genauigkeit von unter 1 K erreicht werden können.

Die Polarisation des Synchrotronstrahls kann für die Dichroismusmessungen innerhalb weniger Sekunden linear oder zirkular eingestellt werden. In der hier vorliegenden Studie wurde ein Polarisationsgrad des links- sowie rechtszirkular polarisierten Synchrotronlichts von bis zu 64% erreicht. Aufgrund des schräg einfallenden Synchrotronstrahls ergab sich auf dem Kristall ein elliptisches Strahlprofil mit einer Größe von $10 \times 100 \mu\text{m}$. Dabei ist die Hauptachse des elliptischen Strahlprofils entlang der Einfallrichtung des Strahl, sodass die Symmetrie unbeeinflusst und erhalten bleibt.

Alle Photoemissionsspektren wurden mit einem R8000 Halbkugelelektronenanalysator der Firma VG Scienta aufgenommen. Das UHV-System erreicht in der Messkammer einen Basisdruck von $6 \cdot 10^{-11}$ mbar, der dafür sorgt, dass die Kristalloberfläche über die gesamte Messdauer von zwölf Stunden nahezu frei von Verunreinigungen bleibt. Die Besonderheit des MERLIN-Experiments [145] liegt in der Detektionsgeometrie. Die senkrechte Ausrichtung des Analysatorspalts zum einfallenden Synchrotronstrahl ermöglicht die parallele Aufnahme der Photoelektronen der spiegelsymmetrischen L-Punkte, wie in Abbildung 5.2(b) skizziert.

5.3 Symmetrieuntersuchung mittels Dichroismus-ARPES

Zur Untersuchung der Symmetrie sind fermienergienahe Äquienergieflächen und die elektronischen Bänder des Hochsymmetrieschnitts $\bar{L}\bar{L}$ von 1T-TiSe₂ bei einer Temperatur von 50 K aufgenommen worden, welche in Abbildung 5.3 dargestellt sind³⁵. Die Photoelektronen sind mit einer Photonenenergie von 120 eV angeregt worden, sodass die $\bar{A}\bar{H}\bar{L}$ -Hochsymmetrieebene spektroskopiert wird. Die Probentemperatur betrug dabei 50 K. Für die dargestellten ARPES-Daten ist die in Abbildung 5.2(b) vorgestellte Messgeometrie eingehalten worden, sodass eine Spiegelsymmetrie entlang einer gedachten vertikalen Gerade bei $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ vorliegt. Die Aufnahmen in Abbildung 5.3 unterscheiden sich in der Polarisation des anregenden Synchrotronlichts. Dabei sind die linear horizontal- (a) und vertikal-polarisiert (b) angeregten Spektren in der oberen und die rechts- (d) und linkszirkular (e) polarisierten in der unteren Zeile dargestellt. Die Differenzspektren, der Linear- (c) und der Zirkulardichroismus (f) sind in jeder Zeile ganz rechts abgebildet. In der Teilabbildung (a) sind in der Äquienergiefläche ($E_B = 1.5 \text{ eV}$ bis 2.5 eV) die Hochsymmetriepunkte A, L und L' aufgetragen. Zudem veranschaulicht die gestrichelte Linie den $\bar{L}\bar{L}$ -Hochsymmetrieschnitt, dessen Energiedispersion der elektronischen Bänder jeweils darunterliegend gezeigt ist. In diesem ist komplementär dazu, durch zwei gestrichelte Linien, der Integrationsbereich für die Äquienergiefläche markiert. In den Äquienergieflächen als auch in den Hochsymmetrieschnitten $\bar{L}\bar{L}$ ist bei einer Temperatur von 50 K die elektronische Signatur der CDW-Phase, die an die Hochsymmetriepunkte L (und L') rückgefalteten elektronischen Se $4p$ -Bänder, deutlich zu sehen.

³⁵Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der Autor die Auswertung und Interpretation der Messdaten durchführte, jedoch an der Aufnahme der Dichroismus-ARPES-Daten nicht beteiligt war.

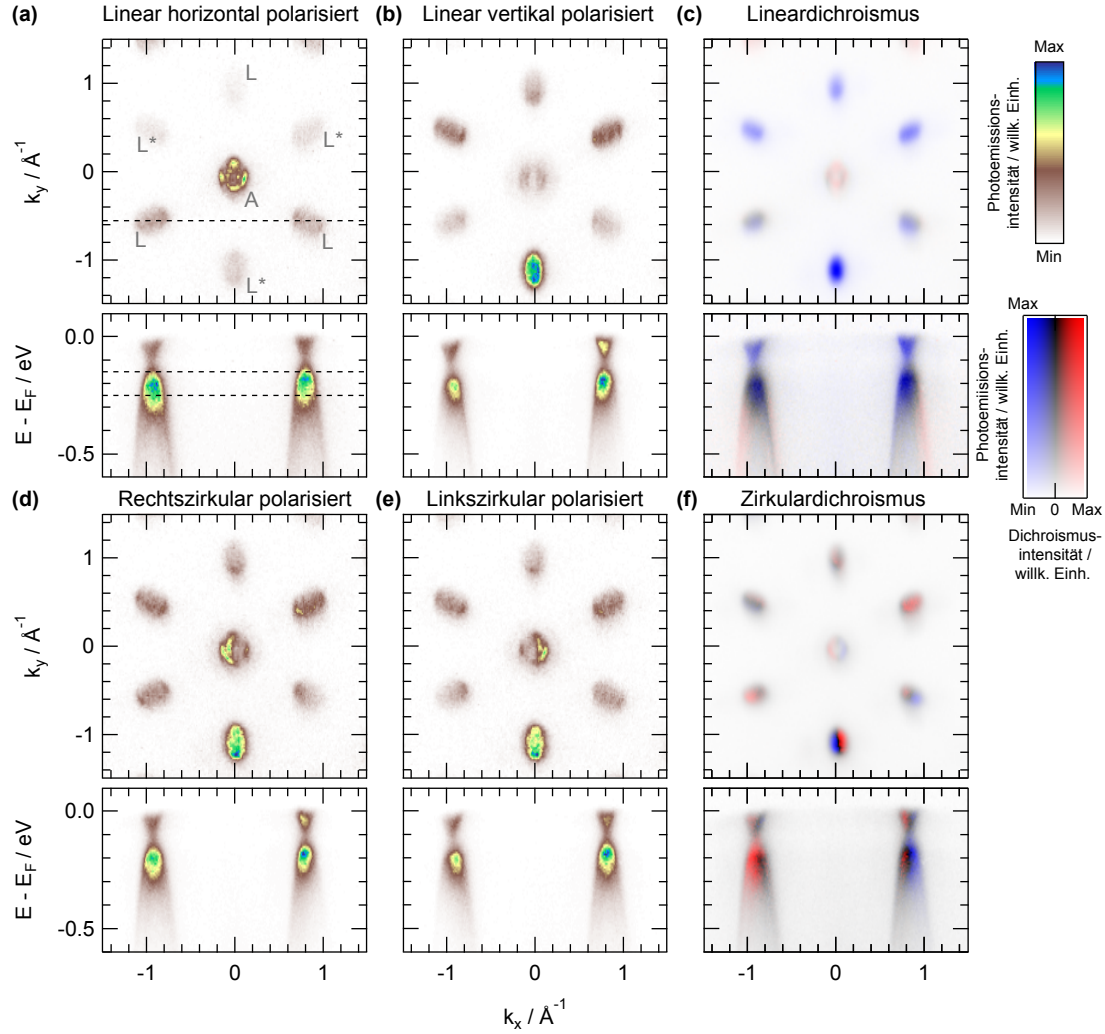


Abbildung 5.3: ARPES-Spektren und Linear- sowie Zirkulardichroismus-ARPES-Spektren von $1T\text{-TiSe}_2$: Alle Teilabbildungen zeigen die elektronische Struktur von ferminenigenen Äquienergieflächen ($E_B = 1.5$ eV bis 2.5 eV) und die Energiedispersion des Hochsymmetrieschnitts $\bar{\Gamma}\bar{L}$ ($h\nu = 120$ eV, $T = 50$ K). Die Messanordnung ist, wie in Abb. 5.2(b) dargestellt, orientiert. (a) Impuls aufgelöstes Photoemissionsspektrum angeregt mit linear horizontal und (b) mit linear vertikal polarisiertem Synchrotronstrahl. Das Dichroismusspektrum ist in (c) dargestellt. (d)-(f) zeigen analog dazu die Spektren angeregt mit rechts-, beziehungsweise linkszirkular polarisiertem Synchrotronstrahl und das Differenzspektrum.

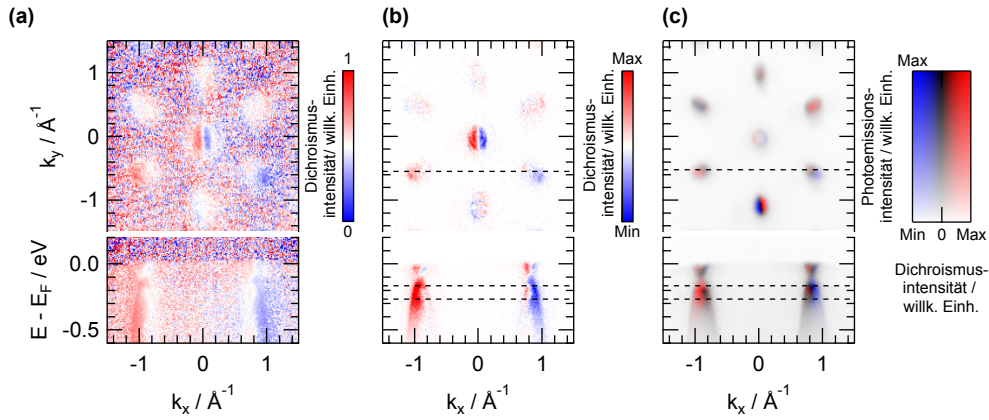


Abbildung 5.4: Evolution der Dichroismusdarstellung: (a) normiertes Differenzsignal nach Gleichung 5.2 mit einer gewählten Konstante $const. = 0$ und (b) $const. > 0$. (c) Dichroismusdarstellung mittels einer zweidimensionalen Farbskala, die die Information der ursprünglichen Photoemissionsintensität erhält.

Zur Auswertung der Daten und Erstellung des Dichroissussignals ist ein Verfahren angewendet worden, bei dem die Dichroismusintensität I_D , anstelle des einfachen Differenzsignals der Einzelintensitäten I_1 und I_2 , durch ein normiertes Differenzsignal der Form

$$I_D = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2 + const.} \quad (5.2)$$

beschrieben wird. Der Vorteil des normierten Differenzsignals zeigt sich in seiner Unabhängigkeit vom absoluten Wert des differentiellen Wirkungsquerschnitts, welcher experimentell schwer zu erfassen ist. Die sich ergebene Dichroismusintensität I_D wird somit durch eine reelle Zahl aus dem Intervall $[-1, +1]$ beschrieben. Die im Nenner addierte Konstante hat die Aufgabe zu verhindern, dass durch einen Nenner nahe null dividiert wird. Dies geschieht im Bereich des Untergrundes, da dort kaum Intensität vorhanden ist. Abbildung 5.4(a), wo $const. = 0$ gewählt ist verdeutlicht dies anhand des normierten Zirkulardichroismus aus den Teilabbildungen 5.3(d) und (e). Mit $const. > 0$ wird das Rauschen besonders des Untergrundes deutlich reduziert (Abb. 5.4(b)), sodass etwaige Effekte deutlicher zutage treten.

Von Nachteil beim normierten Dichroissussignal ist, dass die Information über die Intensitäten der Ausgangsmesswerte verloren geht.

Um dennoch die interessante Information über die unterschiedlichen Ausgangsintensitäten zu erhalten, wird der Dichroismus in diesem Kapitel als komplexe Größe

$$I_D = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2 + const.} + i(I_1 + I_2) \quad (5.3)$$

dargestellt, wobei der Realteil nach der für das normierte Differenzsignal gültigen Formel 5.2 gebildet wird und der Imaginärteil ein Maß für die Gesamtintensität des Messsignals angibt. Zur Verdeutlichung wurde im Rahmen dieser Arbeit eine zweidimensionale Falschfarbendarstellung programmiert, die vergleichend gegenüber dem „einfachen“ normierten Dichroismus in Abbildung 5.4(c) dargestellt ist. Während hierbei die Abszisse der Falschfarbenskalisierung weiterhin den normierten Dichroismus in der üblich gewählten

rot-schwarz-blau Abstufung angibt, ist die auf der Ordinate die Sättigung der Farbe ein Maß für die Intensität der Einzelmesswerte vor der Dichroismusbildung. In der Abbildung ist in der neuen Darstellung beispielsweise noch gut zu erkennen, dass der unterste Hochsymmetriepunkt L' die höchste Intensität im Photoemissionsspektrum aufweist (vgl. Abb. 5.3(d) und (e)). In der Darstellung des normierten Dichroismus erscheint dieser Hochsymmetriepunkt ähnlich intensiv im Vergleich zu den anderen L' - und L -Punkten und dazu noch deutlich schwächer, als der Hochsymmetriepunkt Γ .

In den Abbildungen 5.3(c) und (f) sind die jeweiligen Linear- sowie Zirkulardichroismen bereits in der zweidimensionalen Farbskala dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass beim Lineardichroismus die Spiegelsymmetrie an der Spiegelachse $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ erhalten bleibt. Im Zirkulardichroismus hingegen wird die Symmetrie gebrochen, was sich in der Farbgebung der Hochsymmetriepunkte zeigt. Die L - (bzw. L' -) Punkte, gespiegelt an der $k_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ -Achse, weisen unterschiedliche rote und blaue Färbungen auf. Zudem sind die Hochsymmetriepunkte auf dieser Achse durch diese farblich sogar zweigeteilt. Besonders deutlich ist der Symmetriebruch in den unterschiedlich blau und rot gefärbten rückgefalteten Se $4p$ -Bändern, dargestellt unter der Äquenergiefläche, zu sehen.

Zunächst lässt sich diese qualitative Beobachtung durch den im zirkular polarisiertem Licht enthaltenen Drehimpuls erklären. Dieser koppelt durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung an den Spin des Photoelektrons. Durch das gegenläufige Vorzeichen des Drehimpulses bei links- oder rechtszirkular polarisierten Lichts sind die beiden Polarisationen über einen Spiegeloperator miteinander verknüpft. Der Übergang von einem Anfangszustand $|\psi_i\rangle$ in einen Endzustand $|\psi_f\rangle$ ist genauso wahrscheinlich wie der eines gespiegelten Systems mit entgegengesetzt zirkular polarisierten Lichts [146]. Die Zirkulardichroismusbeträge zweier spiegelsymmetrischer Objekte sind dementsprechend gleich, bei unterschiedlichen Vorzeichen.

Eine quantitative Bewertung der Symmetrie kann also anhand des Vergleiches der Beträge zweier symmetrieäquivalenter L -Hochsymmetriepunkte erfolgen. Dazu wurde folgende Messabfolge für die Datenakquise gewählt. Zu Beginn der ARPES-Messungen befindet sich $1T$ -TiSe₂ bei einer Temperatur von 100 K in der CDW-Phase. Innerhalb eines kontrollierten Temperaturanstiegs von 1 K wurde ein Spektrum aufgenommen und nach jedem Spektrum die Helizität des zirkularpolarisierten Lichts gewechselt. Diese alternierenden Messungen von rechts- und linkszirkularpolarisiertem Licht ergeben nach Formel 5.2 jeweils ein Zirkulardichroismusspektrum innerhalb eines Temperaturfensters von 2 K.

Ein exemplarisches Spektrenpaar ist in Abbildung 5.5(a) dargestellt. Zunächst wurde bei einer Temperatur von etwa 100 K die Signaturen in der Nähe der L -Hochsymmetriepunkte bei rechtszirkular polarisiertem Licht spektroskopiert. Dabei ist die Temperatur sukzessive weiter so erhöht worden, dass das darauffolgende mit linkszirkularpolarisiertem Licht aufgenommene Spektrum bei einer um 1 K erhöhten Temperatur gemessen wurde.

Das aus den beiden in Teilabbildung (a) dargestellten Beispielspektren resultierende Zirkulardichroismus-Spektrum ist in Abbildung 5.5(b) gezeigt.

Ein Maß für die Symmetrie ist der Vergleich der Intensitätsbeträge der an die symmetrieäquivalenten L -Punkte rückgefalteten Se $4p$ -Bänder. Dazu wurde im Bereich der rückgefalteten Se $4p$ -Bänder in Energierichtung ein 0,7 eV breiter Integrationsbereich gewählt, der 0,1 eV unterhalb der Fermienergie beginnt und in k_x -Richtung $0,7 \text{ \AA}^{-1}$ symmetrisch um den Hochsymmetriepunkt ist. Dieser Bereich ist als Kasten in Abbildung 5.5(b) im Bereich

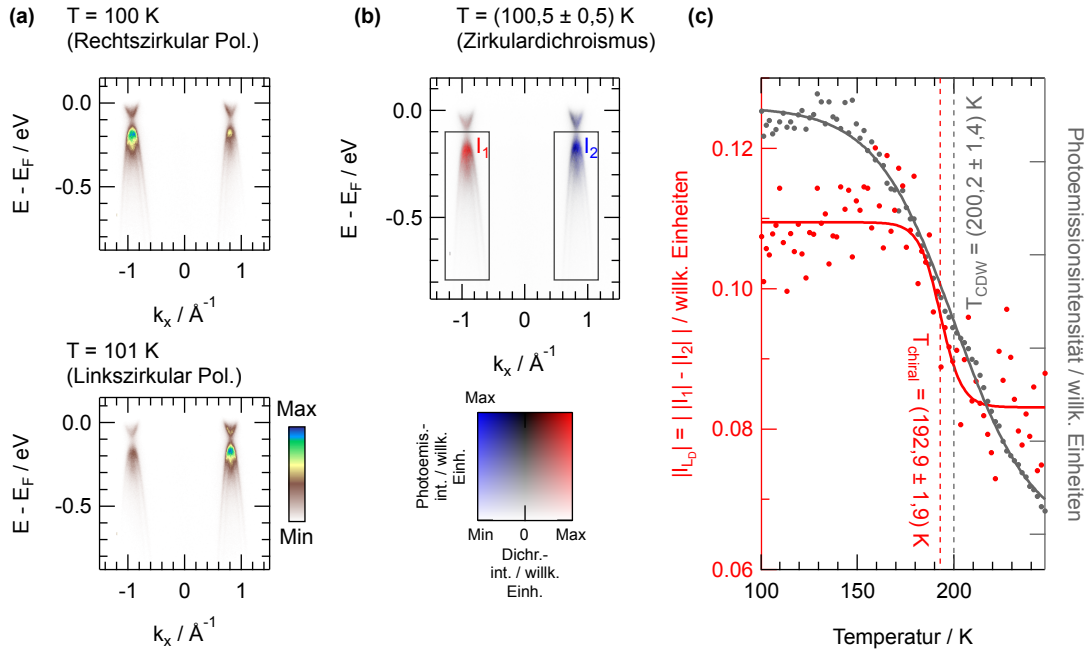


Abbildung 5.5: Temperaturabhängige Zirkulardichroismus-ARPES von 1T-TiSe₂:(a) Elektronische Struktur zweier symmetrieäquivalenter L-Punkte in der CDW-Phase, gemessen bei einer Temperatur von 100 K mit links- sowie im darauffolgenden Spektrum bei 101 K mit rechtszirkular polarisierter Synchrotronstrahlung ($h\nu = 120$ eV). (b) Zirkulardichroismus der aufeinanderfolgenden Spektren aus (a) in der entwickelten zweidimensionalen Falschfarbendarstellung. (c) Rot: Temperaturabhängige Differenz der in (b) markierten integrierten Intensitätsbeträge $||I_1| - |I_2||$. Dunkelgrau: Temperaturabhängige Photoemissionsintensität der rückgefalteten Se $4p$ -Elektronenbänder.

der beiden Hochsymmetriepunkte L eingezeichnet und mit I_1 sowie I_2 gekennzeichnet. Die Differenz der Dichroismusintensitäten der Form

$$|I_{LD}| = \left| |I_{D(L_2)}| - |I_{D(L_1)}| \right| \quad (5.4)$$

gibt somit deutliche Hinweise auf die Existenz einer Symmetrie. Dabei beschreiben jeweils $I_{D(L_1)}$ und $I_{D(L_2)}$ die Zirkulardichroismusintensität der rückgefalteten Se $4p$ -Signatur des Paares aus L-Punkten. Je höher der Betrag von I_{LD} ist, desto „geringer“ ist dementsprechend die Symmetrie des Systems. $|I_{LD}|$ ist somit eine Art Dichroismus des Dichroismus - quasi ein doppelter Dichroismus.

Aufgrund der gewählten Messreihenfolge kann folglich bei ansteigender Temperatur dementsprechend alle 2 K ein Zirkulardichroismus erstellt und daraus die Differenz der Dichroismusintensitäten $|I_{LD}|$ erstellt werden. Der temperaturabhängige Verlauf von $|I_{LD}|$ ist in Abbildung 5.5(c) (rot) dargestellt. Zudem ist die Photoemissionsintensität der rückgefalteten Se $4p$ -Elektronenbänder (grau) ebenfalls gegenüber der Temperatur aufgetragen. Im Diagramm ist beim Erwärmen eine abrupte Reduzierung von $|I_{LD}|$ bei einer Temperatur von (192.9 ± 1.9) K zu beobachten. Das bedeutet folglich, dass bei dieser Temperatur ein Symmetriebruch stattfindet und die Symmetrie unterhalb dieser Temperatur verringert ist. Die bereits von Ishioka *et al.* [50] beschriebenen Domänen verursachen

mutmaßlich dadurch, dass sie nicht gleichzeitig den Symmetriebruch erfahren, einen graduellen Übergang, der nach der Sigmoidanpassung eine FWHM-Breite von etwa 20 K aufweist. Die Sigmoidanpassung an die mit steigender Temperatur sinkende Photoemissionsintensität der rückgefalteten Se $4p$ -Elektronenbänder bestimmt den Übergang aus der kommensurablen CDW-Phase in die normale Phase bei $(200, 2 \pm 1, 4)$ K bei einer FWHM-Breite von über 70 K.

Doch nicht nur die Übergangstemperatur und die Schärfe des ersten Übergangs deutet darauf hin, dass es sich bei dem Symmetriebruch nicht um den schon bekannten Übergang aus der CDW- in die normale Phase handelt. Ein Bruch der Spiegelsymmetrie ist mit dem Modell der bekannten kommensurablen CDW, vorliegend in der $P\bar{3}c1$ Raumgruppe, nicht zu erklären, da diese für die untersuchten Hochsymmetriepunkte die gleiche Symmetrie, wie die Raumgruppe $P3m1$ der normalen Phase, aufweist.

Mit der Existenz einer chiralen CDW-Phase hingegen, die nach Van Wezel in der $P2$ Raumgruppe vorläge [51], kann die Verringerung der Symmetrie erklärt werden. Demnach wären die beiden Hochsymmetriepunkte L_1 und L_2 nicht mehr äquivalent. Zudem spricht die Übergangstemperatur von (192.9 ± 1.9) K ebenfalls für einen Übergang aus der chiralen- in die nicht-chiralen CDW-Phase, da diese 7 K unterhalb der Übergangstemperatur des bekannten Übergangs in die normale Phase liegt. Dieses versetzte Einsetzen der möglichen chiralen CDW ist bereits von van Wezel *et al.* [51] theoretisch vorhergesagt und von Castellan *et al.* [57] in unterschiedlichen experimentellen Studien (Röntgenstreuung, spezifische Wärme und elektrische Transportmessung) beobachtet worden. Während die von Ishioka *et al.* beschriebene Chiralität [50] nach Novello *et al.* eine im Kristall-Herstellungprozess entstandene Sauerstoff- und Jodsubstitution auf bestimmten Defektpositionen darstellt [59], sind die hier beobachteten temperaturinduzierten Änderungen in der Symmetrie bei der Temperatur von (192.9 ± 1.9) K nicht *ad hoc* durch derartige Substitutionen zu erklären. Infolgedessen können diese mittels Zirkulardichroismus-ARPES erhaltenen Informationen als Hinweise für die Existenz der chiralen CDW in $1T$ -TiSe₂ gedeutet werden.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde mittels Zirkulardichroismus-ARPES ein möglicher Symmetriebruch in dem Übergangsmetalldichalkogenid $1T$ -TiSe₂ beobachtet, der im bekannten Modell der kommensurablen CDW nicht zu erklären ist. Zudem widersprechen die Übergangstemperatur von (192.9 ± 1.9) K und Schärfe des Phasenübergangs der Möglichkeit, dass es sich um den Phasenübergang der zweiten Ordnung aus der kommensurablen CDW- in die normale Phase von $1T$ -TiSe₂ bei einer Temperatur von 200 K handelt. Vielmehr lassen sie sich die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse mit den bisher in der Literatur diskutierten Eigenschaften einer möglichen chiralen CDW in $1T$ -TiSe₂ zur Deckung bringen. Während die bislang durchgeführten Studien die chirale CDW im Wesentlichen durch makroskopische Signaturen oder über das atomare Gitter beschreiben, ist Zirkulardichroismus-ARPES komplementär dazu eine Methode, die die Chiralität der CDW direkt in der elektronischen Struktur, ihrer mutmaßlichen Ursache, studiert. Bemerkenswert ist, dass sich die Verringerung der Symmetrie in der hier vorgestellten

Studie trotz einer Ortsauflösung zeigt, die geringer als die postulierte Größe der chiralen Domänen ist.

Zudem ist es bei der Symmetriebetrachtung unerheblich, welche Orientierung die jeweilige potentiell chirale Domäne aufweist, da in der möglichen chiralen CDW-Phase stets ein Symmetriebruch zu erwarten ist. Vielmehr ist es somit möglich, die Hinweise auf die chirale CDW mit dieser Untersuchungsmethode zu erhalten, obwohl mehrere Domänen gleichzeitig spektroskopiert wurden. Zusätzlich bestätigt sich bereits die gute Kristallqualität durch die erstmalige Beobachtung der Oberflächenrekonstruktion mittels LEED, sodass die chiralen Domänen in den verwendeten Kristallen möglicherweise größer, als angenommen sind. Die hier präsentierten neuen Indizien sprechen für die Existenz einer chiralen CDW in 1T-TiSe₂ und heben die Diskussion über die chirale CDW, insbesondere auch durch den komplementären Untersuchungsansatz, auf ein neues Niveau. Außerdem soll angemerkt werden, dass mit der Dichroismus-ARPES-Methode eine Analysemöglichkeit etabliert wurde, die es ermöglicht, Symmetrieeigenschaften auf mikroskopischer Ebene zu untersuchen.

6 *In operando* HAXPES einer funktionellen VO₂/PMN-PT-Heterostruktur

Bei modernen Bauteilen, die beispielsweise in der Mikroelektronik genutzt werden, sind die funktionellen Materialien oder Heterostrukturen oftmals unter weiteren Komponenten vergraben. Piezoelektrische Relaxor-Materialien oder Ferroelektrika entfalten ihre Funktionalität erst durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes. Dazu befinden sich diese Materialien häufig in einer kondensatorartigen Struktur zwischen zwei metallischen Elektroden.

Oberflächensensitive Untersuchungsmethoden wie ARPES oder PEEM stoßen bei derartigen Heterostrukturen an ihre Grenzen, da die vergrabenen, funktionellen Komponenten nicht spektroskopiert werden können. Dabei ist die mikroskopische *in operando* Untersuchung genau dieser Komponenten der Schlüssel zum Verständnis und der daraus möglichen Optimierung der Funktionalität. Mit HAXPES existiert ein starkes Werkzeug, um solche vergrabenen Schichten zerstörungsfrei und *in operando* zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde bereits gemeinsam mit Kröger *et al.* gezeigt, wie mithilfe von HAXPES die elektrostatische, polarisationsabhängige Potentialstufe der Metall-Ferroelektrikum-Grenzfläche *in operando* untersucht werden kann [147]. In dieser Studie ist das ferroelektrische Relaxormaterial PMN-PT von unterschiedlichen, wenige Nanometer messenden elektrisch leitenden Elektroden aus Gold und Strontium-Ruthenat verdeckt worden und mittels HAXPES war es möglich die Grenzfläche zu analysieren.

Doch die Untersuchung von solchen relativ oberflächennahen Metall-Ferroelektrikum-Grenzflächen kann nur der erste Schritt zur Ausschöpfung des vollen Potentials der Hartröntgenspektroskopie als Untersuchungsmethode für anwendungsnahe Probenstrukturen und Bauteile sein.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten anhand einer bauteilnahen, funktionellen VO₂/PMN-PT Heterostruktur die Stärken von *in operando* HAXPES Studien demonstriert werden. Diese Heterostruktur ist ein interessanter Kandidat für sogenannte Bauteile aus *Motttronic*-Materialien [86], energieeffiziente und ultraschnelle Schalter oder Sensoren [61, 82]. Dabei ergänzen sich die herausragenden elektromechanischen Eigenschaften des Materials PMN-PT mit dem Metall-Isolator-Übergang im VO₂. Zwischen zwei metallischen Elektroden verformt ein angelegtes externes elektrisches Feld die Gitterstruktur im PMN-PT und diese substratinduziert auch das VO₂-Kristallgitter. Da die Phasenübergangstemperatur des Metall-Isolator-Phasenübergangs sensitiv auf die Verspannung des Kristallgitters ist, kann sie auf diese Art über das elektrische Feld manipuliert werden [82].

Daher ist das Ziel dieses Kapitels *in operando* HAXPES als Methode weiter zu entwickeln und zu etablieren, um die mikroskopischen Mechanismen funktioneller Heterostrukturen zu studieren. Dabei ist im Vergleich zu den mit Kröger *et al.* durchgeführten Studien die zu untersuchende, funktionelle Grenzfläche der funktionellen VO₂/PMN-PT Heterostruktur ungleich tiefer vergraben und die Komplexität des Bauteils deutlich erhöht.

Zudem offenbart die Spektroskopie als komplementärer Ansatz zu makroskopischen Untersuchungsmethoden, wie Transportmessungen, weiterführende mikroskopische Erkenntnisse anhand der elektronischen Struktur.

6.1 Die Entwicklung von HAXPES

Die in Kapitel 3.1 vorgestellte sowie in den Kapiteln 4 und 5 angewendete konventionelle Methode der oberflächensensitiven Photoelektronenspektroskopie XPS bzw. UPS³⁶ stoßen bei der Untersuchung von komplexen Heterostrukturen an ihre Grenzen. Obwohl es nach derzeitigem Stand technologisch möglich ist ultradünne Elektroden (2 nm bis 3 nm) für funktionelle Strukturen zu erstellen [148], ist die Informationstiefe der angesprochenen Spektroskopiemethoden nicht ausreichend, um Informationen von den vergrabenen Schichten zu erhalten.

Die einfache Idee, Elektronen mit höherenergetischen Photonen anzuregen, kam Siegbahn *et al.* bereits 1967, kurz nach seiner Entdeckung der XPS. Erfolgreiche Tests wurden durch Anregung von Röntgenröhren emittierte K α - und K β -Strahlung von verschiedenen Kathoden (Cu, K, Cr) durchgeführt. So war es möglich, Mg 1s- sowie Mg 2p- als auch O 1s-Rumpfniveaus zu detektieren [149]. Jedoch war die Effizienz dieser Röntgenröhren unzureichend und die sinkenden Wirkungsquerschnitte stellen bei größeren Anregungsenergien zwischen Elektronen und anregenden Photonen eine weitere Herausforderung dar. Demzufolge war Spektroskopie mit harter Röntgenstrahlung einige Jahrzehnte für die meisten Forschungsgebiete keine praktikable Untersuchungsmethode.

Mit der Technologie der Synchrotronstrahlungsquellen bekam die Photoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung einen neuen Schub. Erste hochauflösende Messungen wurden zwar im Jahr 1974 von Lindau *et al.* am SPEAR³⁷ (Synchrotron Strahlungsquelle in Stanford) durchgeführt [150], doch etablierte sich erst in den Neunziger Jahren eine feste Experimentierstation für HAXPES Experimente am HASYLAB³⁸ [151]. Der Durchbruch der HAXPES Technik wurde schließlich mit der Entwicklung der Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation erreicht. Aktuelle Undulatoren realisieren eine Brillianz, die höher als $10^{21} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{mrad}^2 \cdot \text{mm}^2 \cdot 0.1\% \text{BW}}$ ist [106] und erreichen ein Auflösungsvermögen von etwa $E/\Delta E = 100.000$ [104, 152]. Parallel wird durch die stetige Weiterentwicklung im Bereich der Halbkugel-Elektronendetektoren eine Detektion von Elektronen mit hohen kinetischen Energien bei sehr guter Energieauflösung erreicht.

Am Strahlrohr BL47XU³⁹ des Synchrotronspeicherrings SPring-8 in Japan wurde im Jahr 2006 demonstriert, dass hochaufgelöste HAXPES-Spektren mit einer totalen Energieauflösung von 84 meV bei annehmbaren Aufnahmezeiten von knapp sieben Minuten realisiert werden können. In diesem Beispiel betrug die Photonenenergie 7935 eV und der Eintrittspalt des Analysators war 200 μm groß. [152, 153]

Dieses Strahlrohr bietet sich somit hervorragend für *in operando* Studien an funktionellen

³⁶ *Ultraviolet photoelectron spectroscopy*: Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie.

³⁷ *Stanford Positron Electron Asymmetric Rings*: Synchrotron Strahlungsquelle in Stanford, USA.

³⁸ *Hamburger Synchrotronstrahlungslabor*, Hamburg, Deutschland.

³⁹ *Beamline 47XU*: Strahlrohr 47XU am Synchrotronspeicherring SPring-8, Japan.

Bauteilen an, insbesondere auch, da die Aufnahmezeit von Einzelspektren bei Zugeständnissen an die Energieauflösung noch deutlich reduziert werden kann.

6.2 Beschreibung des Experiments

Die Herstellung der verwendeten kondensatorartigen, funktionellen VO₂/PMN-PT Heterostruktur⁴⁰ (Abb. 6.1(a)) basiert auf einem kommerziell erhältlichen 200 μm dicken (001)-orientierten PMN-PT Einkristall als Substrat. Die Ober- und Unterseite dieses Piezoelektrikums wurden chemomechanisch bei der Firma Crystec GmbH (Berlin) poliert. Nach der Politur verbleibt eine Oberflächenrauigkeit von etwa 7 Å (RMS), die mit Rasterkraftmikroskopie bestimmt wurde [147].

Die 20 nm dünne VO₂-Schicht wurde mit einer (110)-Oberfläche (rutile Phase) mittels gepulster Laserdeposition (PLD⁴¹) - ein thermisches Gasphasenabscheidungsverfahren - auf das PMN-PT-Substrat aufgetragen. Ein großer Vorteil dieser Technik ist, dass ein stöchiometrischer Materialtransfer, gesteuert über die Substrattemperatur, ein gutes und konstantes Filmwachstum auch auf komplexen Oxiden ermöglicht. Somit hebt sich gepulste Laserdeposition in dieser Hinsicht gegenüber anderen Evaporationsverfahren ab. [154] Während die Deposition des VO₂-Films bei einer konstanter Temperatur von 360° C und der Sauerstoffbasisdruck bei $7.5 \cdot 10^{-3}$ mbar gehalten wurde, schoss der Laser 300 Pulse auf das verwendete V₂O₅-Pellet. Die Laserleistung betrug dabei 450 mJ, bei einer Repetitionsrate von 5 Hz. Anschließend wurde das VO₂/PMN-PT-Komposit eine Stunde bei einer Temperatur 360°C unter einer Sauerstoffatmosphäre von 1.13 mbar geheizt.

Die Schichtdicke wurde so gewählt, dass einerseits eine möglichst homogene, intakte VO₂-Schicht auf dem verhältnismäßig rauen Substrat wächst, die in den Transportmessungen den charakteristischen Metall-Isolator-Übergang zeigt. Andererseits soll der VO₂-Film möglichst dünn sein, um auch Informationen über das Substrat mittels *in operando* HAXPES erhalten zu können. Nach dem Stand der Technik ist es heutzutage zwar bereits möglich ultradünne, geschlossene VO₂-Filme (2 nm bis 3 nm) auf Substraten mit geringer Oberflächenrauigkeit wie etwa TiO₂ wachsen zu lassen [148]. Jedoch ist die Oberflächenrauigkeit von PMN-PT bis zu fünf mal höher, als die von TiO₂ [147, 155]. Daher sind erst VO₂-Filme der Dicke von einigen zehn Nanometern flächendeckend und homogen. Schlussendlich konnte ein 20 nm dünner VO₂-Film die verlangten Anforderungen erfüllen und die geplanten Experimente realisiert werden.

Um eine variabel einstellbare, substratinduzierte Gitterverspannung des VO₂-Films zu realisieren, wurde eine kondensatorartige Bauteilstruktur gewählt (Abb. 6.1(a)). Die Gitterkonstanten des piezoelektrischen PMN-PT-Substrats können so *in operando* durch eine angelegte elektrische Spannung kontrolliert werden. Dazu ist auf dem 20 nm dünnen VO₂-Film flächendeckend mittels DC Magnetron Kathodenzerstäubung eine ultradünne, 3 nm messende, Goldelektrode aufgebracht.

Als untere Elektrode dient der elektrisch leitende Silber-Epoxidkleber, welcher flächendeckend auf der Unterseite der VO₂/PMN-PT-Struktur aufgebracht wurde und zudem das

⁴⁰Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten VO₂/PMN-PT Heterostrukturen wurden von Dr. A. Petraru (AG Kohlstedt, Technische Fakultät, Universität Kiel) hergestellt.

⁴¹*Pulsed laser deposition*: Lagenwachstum mittels gepulster Laserdeposition.

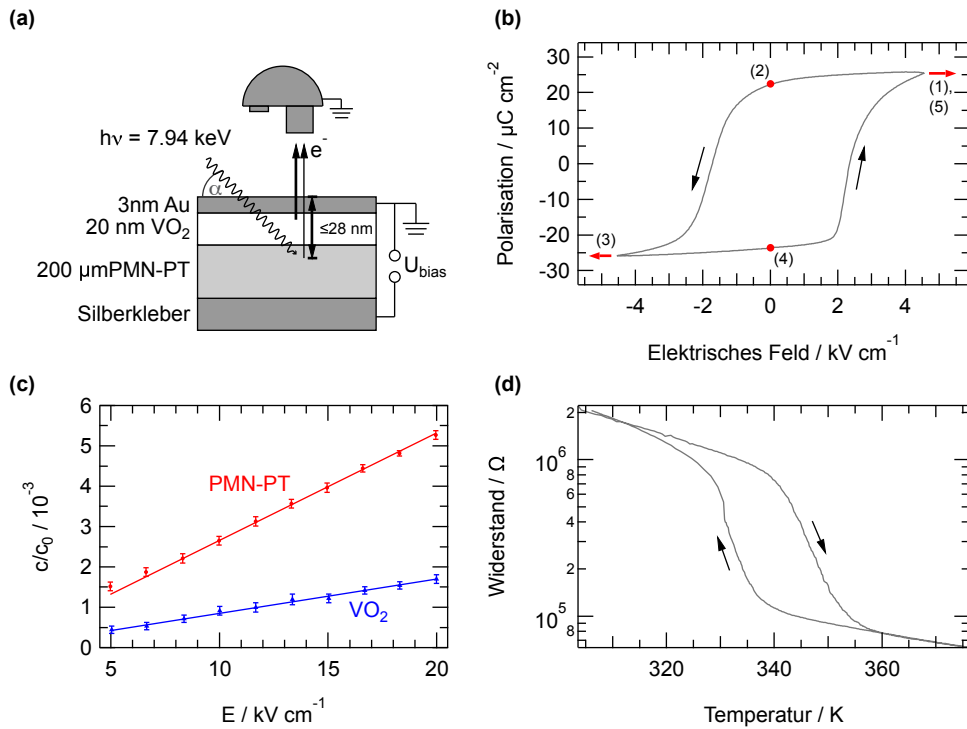


Abbildung 6.1: VO₂/PMN-PT-Charakterisierung: (a) Schematische Darstellung der VO₂/PMN-PT Heterostruktur und des *in operando* HAXPES Messaufbaus. In den HAXPES-Studien wurde eine Geometrie des streifenden Einfalls gewählt. Mit der anregenden Synchrotronstrahlung von 7,94 keV beträgt die Informationstiefe ungefähr 28 nm. (b) Hysteresekurve der elektrischen Polarisation eines 200 µm dünnen PMN-PT Substrats. Die Polarisation ist als Funktion des elektrischen Feldes aufgetragen (Messperiode: 100 ms) [66]. Die charakteristischen Punkte (1) bis (5) kennzeichnen die Messreihenfolge in den nachfolgenden Messungen. (c) Relative Änderung der Gitterkonstanten entlang der Probennormalen im PMN-PT-Substrat und im darüber liegenden 50 nm dünnen VO₂-Film als Funktion des am piezoelektrischen Substrat angelegten elektrischen Feldes [156]. (d) Elektronische Transportmessung des 20 nm dünnen VO₂-Films auf PMN-PT. Aufgetragen ist das Ergebnis einer Vierpunkt Widerstandsmessung in der Ebene als elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bauteil auf dem Probenhalter fixiert. Diese flächendeckenden Elektroden gewährleisten ein homogenes elektrisches Feld, welches während der Messung angelegt werden kann.

6.2.1 Charakterisierung der Einzelkomponenten der VO₂/PMN-PT-Heterostruktur

Die Polarisierungseigenschaften des ferroelektrischen Relaxormaterials PMN-PT wurden mittels eines Analysators für Ferroelektrika der Firma Radiant Technologies bestimmt und das charakteristische Verhalten der elektrischen Polarisation in Abbildung 6.1(b) dargestellt. Dabei sind mehrere Messzyklen bei einer Frequenz von 1 kHz mit einem dreieckigen Spannungssignal durchgeführt worden. Der feldabhängige Polarisationsverlauf weist eine remanente Polarisation von $P_r = (22,9 \pm 0,8) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sowie eine Koerzitivfeldstärke

von $(2, 0 \pm 0, 2)$ kV/cm auf. Die Markierungen (1) bis (5) kennzeichnen charakteristische Punkte in der Polarisationschleife. Während (1), (3) und (5) die jeweilige Sättigung der Polarisation unter angelegtem externen Feld markieren, beschreiben (2) und (4) die Zustände der remanenten Polarisationen ohne elektrisches Feld. Die Notation ist so gewählt, dass nach dem Abschalten des elektrischen Feldes (± 0 kV/cm) das Vorzeichen Auskunft über das Vorzeichen des vorangehend angelegten elektrischen Feldes gibt. In weiteren Studien ist an baugleichen Substraten eine Curie-Temperatur für das PMN-PT-Substrat von (401 ± 3) K ermittelt worden [147].

Die von Dr. B. Murphy [156] zur Verfügung gestellten Ergebnisse einer Röntgendiffraktionsmessung präsentieren zudem die PMN-PT-Relaxoreigenschaften sowie die Kopplung des VO₂-Kristallgitters an das Substrat (Abb. 6.1(c)). Beim Anlegen eines externen elektrischen Feldes wird eine gezielte Verspannung des atomaren PMN-PT-Kristallgitters erzeugt, wobei die Komponente senkrecht zur Oberfläche (*c*-Achse) in der Abbildung als Funktion des elektrischen Feldes in rot dargestellt ist. Diese Röntgendiffraktionsmessung dokumentiert zudem die feldabhängige, substratinduzierte Kristallgitterverspannung in Richtung der Oberflächennormalen des VO₂-Films, welche blau gekennzeichnet ist. Beim Vergleich beider Verspannungsverläufe ist zu erkennen, dass in einem 50 nm dünnem VO₂-Film auf dem PMN-PT eine signifikante substratinduzierte, feldabhängige Verspannung der Gitterkonstante entsteht.

Abgesehen von der unterschiedlichen Filmdicke, sind die in dieser Arbeit verwendeten Heterostrukturen unter denselben Wachstumsbedingungen, wie die von Murphy untersuchte Struktur, entstanden. Da der 50 nm dicke Film komplett verspannt ist, ist davon auszugehen, dass der im Rahmen dieser Arbeit verwendete dünnere, 20 nm-messende, Film ebenso komplett verspannt ist. Die Auswertung der Röntgendiffraktionsmessung ergibt somit, dass es für eine Änderung der Verspannung des VO₂-Kristallgitters um 0,1% demnach ein am PMN-PT angelegtes Feld von etwa 12,5 kV/cm bedarf.

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete VO₂/PMN-PT-Struktur bedeutet es, dass bei dem verwendeten 200 μ m dicken PMN-PT-Substrat eine elektrische Spannung von ± 250 V angelegt werden muss, um dieses elektrische Feld von $\pm 12,5$ kV/cm zu erzeugen.

Die Transportmessung des untersuchten 20 nm dünnen VO₂-Films, dargestellt in der Teilabbildung 6.1(d), zeigt beim Metall-Isolator-Phasenübergang eine Änderung des elektrischen Widerstands von etwas weniger als zwei Größenordnungen. Während Volumenkristalle im besten Fall einen Einbruch des elektrischen Widerstands beim Übergang in die metallische Phase von sogar bis zu fünf Größenordnungen aufweisen [157], ist bekannt, dass in sehr dünnen Filmen die Widerstandsänderung deutlich reduziert und typischerweise deutlich weniger als drei Größenordnungen ist [148, 158]. Die Widerstandsänderung in der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit des VO₂-Films von nahezu zwei Größenordnungen bescheinigt dem verwendeten Film eine gute Filmqualität. Jedoch ist aufgrund der Oberflächenrauigkeit des Substrats ebenfalls davon auszugehen, dass Bereiche existieren, in denen das VO₂ ungeordnet und nicht epitaktisch aufgewachsen ist. Zudem ist zu erwarten, dass weitere Oxidationsstufen von Vanadium in dem Film existieren [82, 86].

6.2.2 HAXPES Strahlrohr BL47XU

An den experimentellen Messaufbau für die HAXPES-Messungen am VO₂/PMN-PT-Komposit mussten für die verspannungs- und temperaturabhängigen Untersuchungen des Metall-Isolator-Übergangs in VO₂ insbesondere drei Anforderungen gestellt und erfüllt werden:

- eine ausreichenden Informationstiefe zur Spektroskopie der vergrabenen, funktionellen VO₂ und PMN-PT Schichten,
- eine genaue Temperaturkontrolle im Bereich des Metall-Isolator-Übergangs bei einer Temperatur von 340 K ($\Delta T \leq 1$ K),
- Anlegen einer elektrischen Spannung von bis zu ± 250 V zur kontrollierten Erzeugung der Gitterverspannung

Diese Anforderungen, die nachfolgend noch genauer quantifiziert werden, erfüllt die HAXPES-Experimentierstation am Strahlrohr BL47XU, des SPring-8 Speicherrings (Japan) besonders gut, sodass die synchrotronbasierten *in operando* HAXPES-Studien dort durchgeführt wurden.

Zunächst ist eine hinreichende Informationstiefe unabdingbar, da der dünne VO₂-Film unter einer Goldelektrode vergraben ist und die funktionelle VO₂/PMN-PT Grenzschrift ebenfalls von Interesse ist. Die während der hier präsentierten Studien genutzte Photonenenergie von 7,94 keV bietet eine Informationstiefe von etwa 28 nm. Diese Abschätzung erfolgt nach Kobayashi [104], indem die Informationstiefe so definiert wird, dass aus ihr 90 Prozent der den Festkörper verlassenden Elektronen stammen. Speziell die angeregten Photoelektronen der O 1s- und V 2p-Rumpfniveaus erhalten bei der verwendeten Photonenenergie eine kinetische Energie von etwa 7,4 keV. Die mittlere freie Weglänge dieser Elektronen im Festkörper ist nach Tanuma demzufolge 8.6 nm [99]. Unter der Annahme, dass die Anzahl der den Festkörper verlassenden Elektronen von der Oberfläche in den Kristall hinein exponentiell abnimmt, ergibt sich die Informationstiefe von 28 nm und folglich die Möglichkeit auch die tief vergrabene VO₂/PMN-PT-Grenzschrift zu spektroskopieren.

Des Weiteren wird eine bestmögliche Temperaturkontrolle im Bereich des VO₂-Metall-Isolator-Übergangs zur Bestimmung des Einflusses der Gitterverspannung auf die Phasenübergangstemperatur gefordert. Die Experimentierstation ermöglicht die Durchführung von sehr gut reproduzierbaren Heiz- und Kühlserien durch eine kontrolliert regelbare Heizleistung. Zudem konnte die Temperaturänderung pro Spektrum so geregelt werden, dass sie im Bereich des Metall-Isolator-Phasenübergangs geringer als 1 K ist. Die Proben temperaturmessung erfolgte mit einer Siliziumdiode in der unmittelbaren Nähe der Probenoberfläche.

Das Anlegen eines elektrischen Feldes durch Spannungen von einigen hundert Volt bedarf in Photoemissionsexperimenten großer Sorgfalt, da die aus dem Festkörper ausgelösten Elektronen auf ihrem Weg in den Detektor nicht durch das extern angelegte elektrische Feld beeinflusst werden sollten. Bei Experimenten mit einer kontrollierten Vorspannung der Probe, um beispielsweise die Austrittsarbeit des Kristalls zu bestimmen, ist die angelegte elektrische Spannung typischerweise deutlich geringer (einige zehn eV) und kann

bei der Bestimmung der Bindungsenergien der Elektronen berücksichtigt werden. Um in den durchgeführten HAXPES-Experimenten die ausgelösten Photoelektronen nicht durch das externe elektrische Feld zu beeinflussen, ist die elektrische Kontaktierung der Heterostruktur, so wie in Abbildung 6.1(a) gezeigt, vorgenommen worden. Dabei ist essentiell, dass sich die obere Goldelektrode stets auf demselben elektrischen Potential wie der Elektronendetektor befindet, sodass der Raum zwischen Probe und Analysator in dem Fall feldfrei ist. Dagegen kann an die untere Elektrode eine elektrische Spannung angelegt werden. Im Folgenden ist die Notation so gewählt, dass das Potential der unteren Elektrode relativ zur oberen angegeben wird. Ein positives Vorzeichen bedeutet dementsprechend, dass der elektrische Feldvektor von der unteren zur oberen Elektrode zeigt. Diese Möglichkeit elektrische Felder im HAXPES-Experiment anzulegen, wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits etabliert [147] und ist auch an BL47XU realisiert worden.

Zudem ist hervorzuheben, dass die HAXPES-Experimentierstation am Strahlrohr BL47XU mit einem Scienta R4000 Halbkugel-Photoelektronenanalysator ausgestattet ist, der Photoelektronen mit kinetischen Energien bis zu 10 keV messen kann. Zusätzlich ist eine Weitwinkellinse installiert, sodass Photoelektronen aus einem Akzeptanzbereich von $\pm 30^\circ$ detektiert werden, was die Detektionsrate deutlich steigert. Da die Informationstiefe der Elektronen sich mit dem Cosinus ihres Austrittswinkels reduziert, verringert sich die Informationstiefe durch die Weitwinkellinse im ungünstigsten Fall auf 24 nm für Elektronen, die die Oberfläche mit einem Winkel von 30° zur Probenormalen verlassen. Die für die Studie verwendete Geometrie und ausgewählte Parameter sind schematisch in Abbildung 6.1(a) dargestellt. Die Kalibrierung und Bestimmung der Photonenenergie und Energieauflösung ΔE erfolgte mittels einer Fermikantenmessung an einer Goldreferenz bei Raumtemperatur. Der Einschub von Abbildung 6.2(a) zeigt diese bei der verwendeten Photonenenergie von 7,94 keV sowie liefert durch die Anpassung einer Fermiverteilung eine Energieauflösung von 230 meV.

6.3 Validierung der *in operando* Messmethode

Zur Validation des gewählten experimentellen Ansatzes werden in diesem Abschnitt einige Messungen präsentiert, die die Funktionsfähigkeit der Heterostruktur belegen und dem Verständnis der Methode dienen.

Das HAXPES-Übersichtsspektrum der goldbedeckten VO₂/PMN-PT-Heterostruktur in Abbildung 6.2(a) zeigt das Valenzband und einige der messbaren Rumpfniveaus. Entsprechend der Beschriftung des den Probenaufbau veranschaulichenden Piktogramms, sind die Rumpfniveaus farblich gekennzeichnet. Hervorzuheben ist, dass neben den besonders intensiven Strukturen der Goldelektrode (*schwarz*) und den Signaturen des VO₂-Films (*blau*) auch die Rumpfniveaus des 23 nm vergrabenen PMN-PT-Substrats (*rot*) spektroskopiert werden können. Es offenbart sich jedoch, dass die elektronischen Signaturen der aufgetragenen Goldelektrode Rumpfniveaus des VO₂/PMNPT-Komposits, wie beispielsweise die Pb 4*p*-Rumpfniveaus und insbesondere das Valenzband, überlagern.

Im Gegensatz zu den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen schichtartig aufgebauten ÜMDC-Kristallen ist es nicht möglich, durch Kristallsplattung eine auf atomarer Skala reine Oberfläche zu erhalten. HAXPES spektroskopiert im Gegensatz zu den bisher prä-

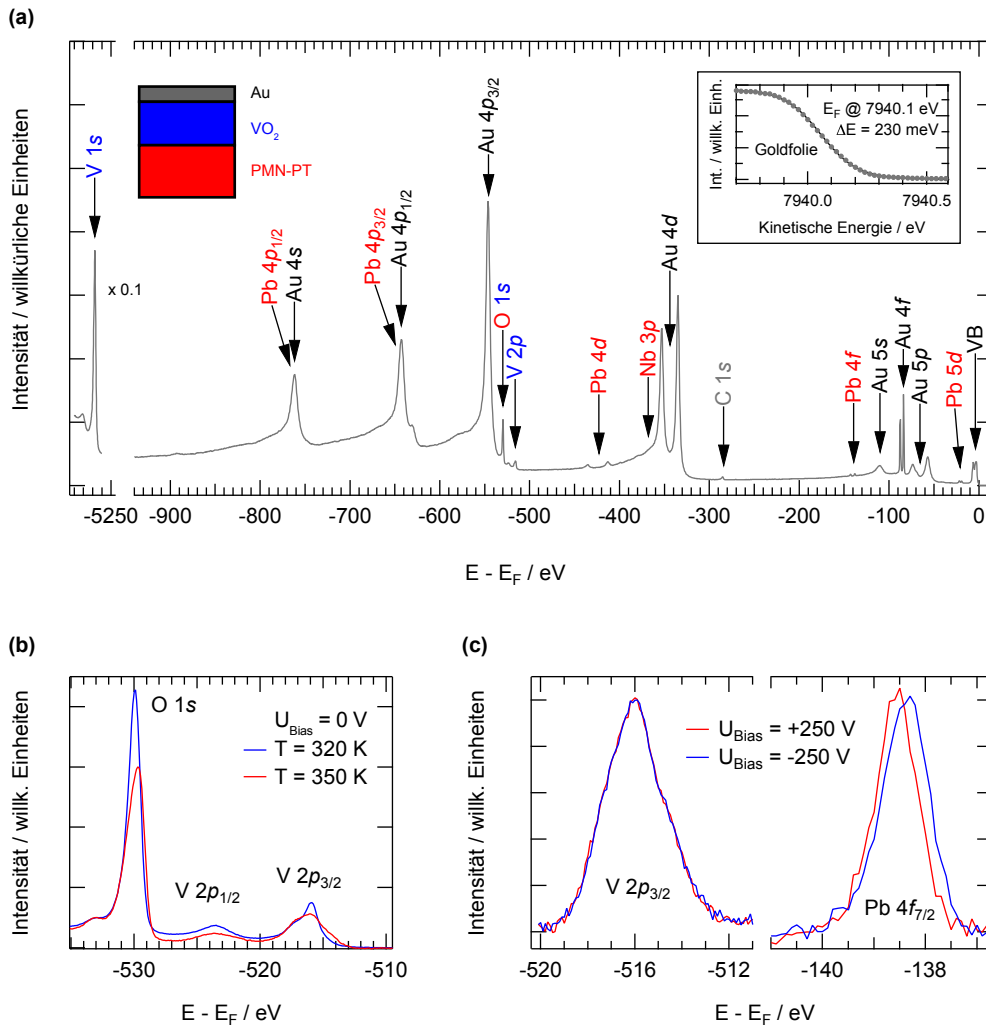


Abbildung 6.2: HAXPES Spektren (a) Übersichtsspektrum über die Rumpfniveaus des goldbedeckten PMN-PT/VO₂-Bauteils. Der Einschub in der Abbildung zeigt eine Fermikantenmessung an einer Goldfolie ($T = 300$ K). (b) Spektren der O $1s$ - und V $2p$ -Rumpfniveauregion. Die Messungen an dem 20 nm dünnen VO₂-Film auf dem PMN-PT Substrat wurden bei Temperaturen von 320 K (blau) und 350 K (rot) durchgeführt. (c) V $2p_{3/2}$ - und Pb $4f_{7/2}$ -Photoemissionsspektren der VO₂/PMN-PT-Struktur bei angelegter positiver sowie negativer Biasspannung ($U_{Bias} = \pm 250$ V, $T = 355$ K).

sentierten Methoden jedoch volumensensitiv, sodass die spektroskopischen Signaturen der Heterostruktur gut zu beobachten sind. Daher konnte auf eine alternative Oberflächenbehandlung der an Atmosphäre nach Japan transportierten Heterostruktur verzichtet werden. Mögliche Behandlungen der Oberfläche wären beispielsweise Ionenbombardement zum Entfernen von Adsorbatatomen oder Erhitzen der Probe, um einen möglichen Wasserfilm auf der Oberfläche zu entfernen. Auf diese Methoden wurde verzichtet, um die dünne Goldelektrode und den darunterliegenden VO₂-Film nicht zu zerstören. Heizen eines VO₂-Films erzeugt zudem sehr schnell weitere Oxidationsstufen des Vanadiums, wie V₂O₅ [86]. In Folge der unterlassenen Oberflächenpräparation ist neben den farblich gekennzeichneten Rumpfniveaus der Heterostruktur auch das C 1*s*-Rumpfniveau, welches durch Fremdadsorbate auf der Oberfläche entsteht, in Abbildung 6.2(a) zu erkennen.

Da die Valenzbandintensität der Goldelektrode die Signaturen des VO₂-Valenzbands überstrahlt, ist es nicht möglich, die Zustandsdichte an der Fermienergie als spektroskopische Signatur für die isolierende bzw. metallische Phase zu nutzen (vgl. Abb. 2.8). Da die Linienformen aller VO₂-Rumpfniveaus ebenfalls stark zwischen der metallischen und isolierenden Phase variieren [72], wie in Abbildung 6.2(b) am Beispiel der O 1*s*- und V 2*p*-Rumpfniveaus gezeigt, wurden die energetisch eng beieinanderliegenden Signaturen dieser Rumpfniveaus als „spektroskopischer Ordnungsparameter“ für den Phasenübergang gewählt.

Abbildung 6.3(a) stellt die Linienform des O 1*s*-Rumpfniveaus bei verschiedenen Austrittswinkeln relativ zur Oberflächennormalen dar. Dabei sind die Spektren auf die Intensität der vom VO₂ stammenden Signatur bei der Bindungsenergie von knapp 530 eV normiert. Bei der Betrachtung des O 1*s*-Rumpfniveaus fällt eine Schulterstruktur bei Bindungsenergien von etwa 533 eV ins Auge. Diese lässt sich allem Anschein nach der Oberfläche und daher mit einer möglichen Probenkontamination in Verbindung bringen. Eine Studie des O 1*s*-Rumpfniveaus in Abhängigkeit des Elektronenaustrittswinkels aus der Probenoberfläche bestätigt dies. Hierbei steigt die Intensität der Schulterstruktur bei flacheren Elektronenaustrittswinkeln an. Die Analyse dieser Winkelabhängigkeit ist in Abbildung 6.3(b) dargestellt und zeigt die normierte Intensität der Struktur bei einer Energie von $E - E_F \approx -533$ eV als Funktion der relativen Informationstiefe. Dabei bezeichnet eine relative Informationstiefe von eins die maximale Informationstiefe, welche die Oberfläche senkrecht verlassende Elektronen besitzen. Die Anpassungskurve verdeutlicht eine exponentielle Intensitätsabnahme der O1*s*-Kontaminationsstruktur mit der Informationstiefe und belegt somit die Annahme der Adsorbate an der Oberfläche. Im weiteren Verlauf dieser Studien wurde diese durch die Oberflächenkontamination verursachte Struktur durch ein Gaußprofil angenähert und vom Spektrum subtrahiert.

Die Teilabbildung 6.2(c) präsentiert den Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf die elektronischen Signaturen des VO₂-Films und des PMN-PT-Substrat bei einer Temperatur von 355 K. Die feldabhängigen V 2*p*- sowie die Pb 4*f*-Rumpfniveaulinien repräsentieren den dünnen VO₂-Film, beziehungsweise das PMN-PT-Substrat. Sie sind bei angelegtem, entgegengesetzt gepoltem elektrischen Feld von $\pm 12,5$ kv/cm aufgenommen worden. Bei einer Temperatur von 355 K befindet sich VO₂ in der metallischen Phase, während PMN-PT noch deutlich in der monoklinen, ferroelektrischen- und noch nicht in der kubischen, paraelektrischen Phase ist (vgl. Abb. 2.10). Während das V 2*p*_{3/2}-Rumpfniveau

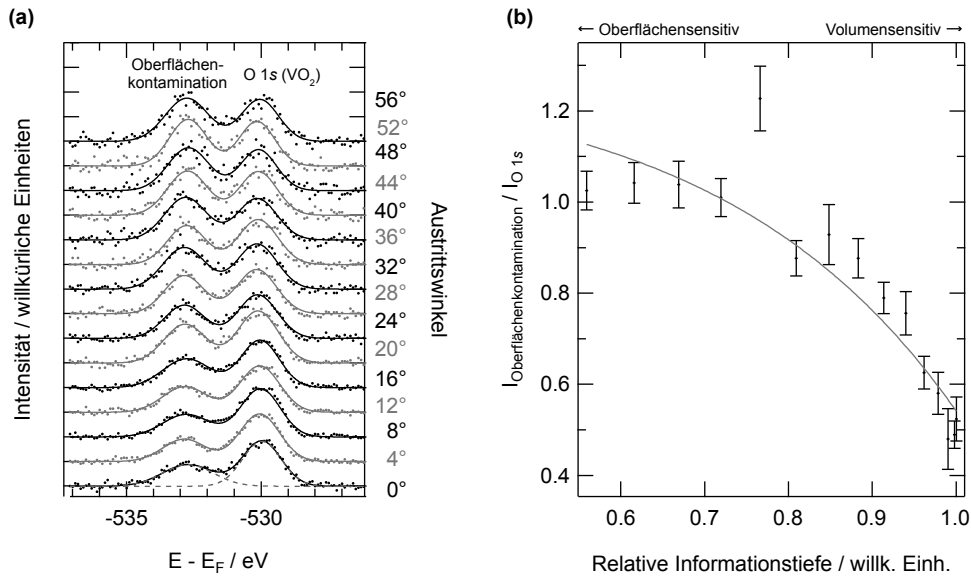


Abbildung 6.3: Oberflächenverunreinigung (a) O $1s$ -Rumpfniveauspektren in Abhängigkeit der Elektronenaustrittswinkel mit der auftretenden Schulterstruktur bei $E - E_F \approx -533$ eV, die einer Oberflächenkontamination zugeschrieben werden kann. (b) Relative Informationstiefe dieser Struktur bei $E - E_F \approx -533$ eV, deren Intensität von der Oberfläche in das Volumen hinein exponentiell abnimmt.

unbeeindruckt durch die externen Felder ist, offenbart das Pb $4f$ -Rumpfniveaus eine Bindungsenergieänderung. Da das V $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus des VO₂-Films, wie zu erwarten, unbeeinflusst vom elektrischen Feld ist, kann eine mangelhafte Abschirmung des elektrischen Feldes als Ursache für die energetische Rumpfniveausverschiebung des Pb $4f$ -Rumpfniveaus ausgeschlossen werden. Eine Bindungsenergieänderung durch Aufladung der Probe wäre in allen Rumpfniveaus gleichermaßen zu beobachten und entfällt dementsprechend als mögliche Ursache. Die Änderung der Bindungsenergie des Pb $4f$ -Rumpfniveaus geschieht in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes. Dabei bestimmt das Vorzeichen, ob die energetische Position der Pb $4f_{7/2}$ -Emissionslinie sich zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien verschiebt. Wie gemeinsam mit Kröger *et al.* gezeigt, ändern die Rumpfniveaus eines Ferroelektrikums feldabhängig ihre Bindungsenergie aufgrund des zusätzlich hervorgerufenen elektrostatischen Potentials, welches durch die Polarisationsladungen an einer Metall-Ferroelektrikum-Grenzschicht erzeugt wird [147]. Anhand des Wissens aus dieser Studie ist somit die Funktionalität des hier verwendeten PMN-PT-Substrats sichergestellt worden.

Weiterhin ermöglicht insbesondere die Untersuchung der PMN-PT-Rumpfniveaus bei repräsentativen Polarisationszuständen an einer Metall-Halbleiter-Grenzschicht, einer sogenannten Schottky-Barriere, die Validation der Funktionstüchtigkeit des vergrabenen Ferroelektrikums. Dazu sind in diesem Komposit bei angelegtem Feld von $\pm 12,5$ kV/cm, also in Sättigung der Polarisation sowie bei Abwesenheit des elektrischen Feldes in remanenter Polarisation (vgl. (1) bis (5) in Abbildung 6.1(b)) Messungen des Pb $4f_{7/2}$ -Rumpfniveaus durchgeführt worden. Dabei ist die Messreihenfolge aufsteigend entlang der Punkte (1) bis

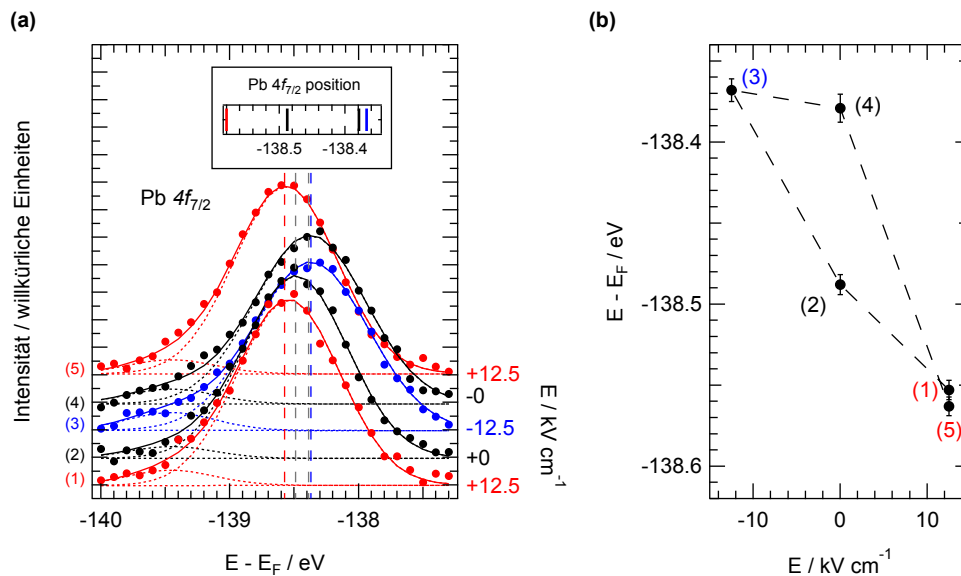


Abbildung 6.4: HAXPES Untersuchungen der VO₂/PMN-PT-Grenzfläche. (a) HAXPES Pb 4f_{7/2}-Rumpfniveauspektren bei unterschiedlichen elektrischen Feldern ($T = 355$ K). Die Positionen der Pb 4f-Rumpfniveaus sind durch die entsprechend farbcodierten gestrichelten Linien gekennzeichnet und in der Vergrößerung verdeutlichend aufgetragen. In (b) sind die Pb 4f_{7/2}-Rumpfniveaupositionen als Funktion des angelegten elektrischen Feldes aufgetragen. (1) bis (5) kennzeichnen die Abfolge der Messungen, wie auch in Abbildung 6.1(c) gezeigt.

(5) eingehalten worden, sodass stets die Vorgeschichte der Polarisation und insbesondere der Status der Remanenz bekannt ist. Ferner wurde beim Wechsel der Feldstärke darauf geachtet, dass einerseits der Synchrotronstrahl vor der Probe blockiert und zudem die Änderung der Feldstärke zügig (etwa $5 \text{ kV cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$) durchgeführt wurde, um Schäden am Komposit durch Synchrotronstrahlung zu vermeiden. Die Synchrotronstrahlung und ein gleichzeitiges langsames Umschalten hemmt zudem die Umpolarisierung des Ferroelektrikums und resultiert in Domänen im PMN-PT, die nicht umschalten [147]. Die in Abbildung 6.4(a) dokumentierten Pb 4f_{7/2}-Rumpfniveaus zeigen, wie erwartet, eine polarisationsabhängige Änderung ihrer Bindungsenergie (Abb. 6.4(a)). Zur Analyse der Messdaten wurde eine Anpassungskurve erstellt, die die Rumpfniveaus in geeigneter Näherung wiedergibt und je Pb 4f_{7/2}-Rumpfniveau aus zwei Komponenten besteht. Diese bestehen jeweils aus einem Lorentzprofil gefaltet mit einem Gaußprofil. Die resultierende Position der wenig stark gebundenen Komponenten stellt die feldabhängige Position der Pb 4f-Rumpfniveaus dar. In Abbildung 6.4(b) zeigt die feldabhängige Position der intensiveren Komponente ein Hystereseverhalten, vergleichbar zu dem des Polarisationsverhaltens des PMN-PT-Substrats (vgl. Abb. 6.1(b)). Neben dem Einfluss der Remanenz der ferroelektrischen Polarisation bei $\pm 0 \text{ kV/cm}$ auf die energetischen Position des Rumpfniveaus ((2) und (4)) wird auch die Reproduzierbarkeit des Vorgangs in der Rückkehr des Rumpfniveaus in seine Ausgangsposition ((1) und (5)) dokumentiert. Da es sich bei der Verschiebung der Rumpfniveaus um eine vorzeichenabhängige Verschiebung zu höheren oder niedrigeren Bindungsenergien handelt, wird diese durch die Ferroelektrizität

tät verursacht. Ein Effekt, verursacht durch die piezoelektrische Relaxoreigenschaft des PMN-PT-Substrats, wäre unabhängig vom Vorzeichen des angelegten Feldes. Am Ende dieses Abschnitts lässt sich festhalten, dass sichergestellt wurde, dass die durch HAXPES mit einer Photonenenergie von 7,94 keV die benötigte Informationstiefe vorhanden ist, um die PMN-PT-Rumpfniveaus zu spektroskopieren. Weiterhin ist durch Detektion unterschiedlicher Elektronenausstrittswinkel eine Signatur in der O 1s-Spektrallinie einer Oberflächenverunreinigung zugeordnet worden, die im Folgenden subtrahiert werden kann. Zudem präsentieren erste Messungen mit angelegtem elektrischen Feld, dass einerseits die energetische Position der V 2p-Rumpfniveaus inert gegenüber Änderungen des Feldes die Abschirmung zum Analysator sichergestellt ist. Andererseits dokumentieren die feldabhängigen energetischen Verschiebungen der Pb 4f-Rumpfniveaus die Funktionalität des PMN-PT-Substrats.

6.4 Untersuchung des Metall-Isolator-Phasenübergangs

Dieses Kapitel behandelt die Bestimmung der Metall-Isolator-Phasenübergangstemperatur von VO₂ anhand der temperaturabhängigen Änderungen der spektroskopischen Linienform in den Rumpfniveauspektren. Darüberhinaus werden neben der Temperaturabhängigkeit der Linienformen der Einfluss von substratinduzierter Kristallgitterverspannung auf die Phasenübergangstemperatur untersucht.

Da das Bauteil eine intakte, funktionelle VO₂/PMN-PT-Grenzschicht besitzt und somit zu erwarten ist, dass sich die Gitterverspannung des Relaxorsubstrats signifikant auf das Gitter des zu untersuchenden dünnen VO₂-Films überträgt (Abb. 6.1(b)), ist es möglich, substratinduzierte Gitterverspannungen im VO₂-Film *in operando* durch ein externes elektrisches Feld zu erzeugen. Wegen des möglichen ferroelektrischen Einflusses des Substrats sind die Messungen anhand eines festen Messprotokolls durchgeführt worden. Dieses Protokoll besteht im Wesentlichen aus einem inneren (temperaturabhängigen) und einem äußeren (feldabhängigen) Messzyklus, die nachfolgend beschrieben werden.

Der innere Zyklus besteht aus der Messung eines HAXPES Rumpfniveauspektrums, welches die O 1s-, als auch die V 2p-Emissionslinien enthält (Abb. 6.2(b)). Die Messreihenfolge war dabei stets von größeren Bindungsenergien zu niedrigeren, unabhängig ob es sich um eine Heiz- oder Kühlserie handelte. Dieses Spektrum wurde bei einer Aufnahmedauer von etwa drei Minuten kontinuierlich wiederholt gemessen, während die Proben temperatur langsam von Temperaturen etwas unter 320 K auf über 352 K erwärmt und anschließend wieder bis zur Ausgangstemperatur abgekühlt wurde. Diese Temperaturserien wurden stets mit den gleichen Parametern durchgeführt und die Heiz- beziehungsweise Kühlrate so gewählt, dass im Bereich des Übergangs die Temperaturänderung pro Spektrum geringer als 1 K ist.

Diese Kühl- sowie Heizserien sind daraufhin bei unterschiedlichen elektrischen Feldern wiederholt worden (äußerer Messzyklus). Dabei ist auch hier wieder entsprechend der in Abbildung 6.1(b) indizierten Punkte (1) bis (5) das elektrische Feld in dieser Reihenfolge angelegt worden, um gegebenenfalls einen ferroelektrischen Einfluss des Substrats zu verstehen und bei den Messungen ohne angelegtes Feld ((2) und (4)) aus der vorherigen Feldrichtung die remanente Polarisation zuordnen zu können.

Bei der Betrachtung der Daten fällt zunächst auf, dass durch das angelegte elektrische Feld keine Änderungen der Bindungsenergien oder Linienformen der Rumpfniveaus erfolgt. Die Linienformänderung zwischen der isolierenden und metallischen Phase bleibt jedoch erhalten und von den angelegten elektrischen Feldern unbeeinflusst. Sie dient somit weiterhin als spektroskopische Signatur für den Metall-Isolator-Phasenübergang.

Bestimmung der Phasenübergangstemperatur T_0

Abbildung 6.5 zeigt das O $1s$ - (links) und V $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau (rechts) bei einer Temperatur von (a) 350 K in der metallischen und (b) 320 K in der isolierenden Phase. Die Messdaten des O $1s$ -Rumpfniveaus inklusive der von der Oberflächenkontamination sind grauschattiert dargestellt. Die Signatur der Verunreinigung ist, wie beschrieben, mit einem Gaußprofil (gestrichelt) angenähert und subtrahiert worden.

Die resultierenden Messdaten (durch rote/blau Punkte dargestellt) sind phänomenologisch sowohl für die O $1s$ -, als auch die V $2p_{3/2}$ -Emissionslinie durch Superposition von jeweils zwei Gaußverteilungen (gepunktet) genähert worden.

Die Teilabbildung 6.5(c) zeigt exemplarisch in Falschfarben die Temperaturabhängigkeit der eben beschriebenen Rumpfniveaus im Rahmen der Heizserie im Temperaturbereich von 320 K bis 353 K ohne angelegtes elektrisches Feld. Bereits in dieser Darstellung ist im Temperaturbereich um 340 K die Abnahme der Intensität im Bereich des Intensitätsmaximums bei Bindungsenergien von 530 eV (bzw. 516 eV) zu erkennen. Abbildung 6.5(d) präsentiert zudem das Differenzspektrum, welches die Intensität des jeweilig zugehörigen Spektrums abzüglich des Spektrums bei der niedrigsten Temperatur darstellt. Die Änderung der Linienform wird in diesem Differenzspektrum noch deutlicher. Es ist oberhalb des Übergangs die Abnahme der Intensität im Bereich des Intensitätsmaximums auszumachen (blau) sowie eine Zunahme an der Flanke bei niedriger Bindungsenergie (rot). In den Teilabbildungen (c) und (d) wird deutlich, dass es sich um keinen scharf begrenzten, sprunghaften Übergang handelt, sondern, dass sich dieser über ein einige Kelvin fassendes Temperaturfenster erstreckt.

Wegen des sehr dünnen, auf rauem Substrat gewachsenen VO₂-Films, ist davon auszugehen, dass der Film eine ausgeprägte Domänenstruktur besitzt. Qazilbash *et al.* [159] belegen, dass auf den Domänen der Übergang teilweise nacheinander bei leicht unterschiedlichen Temperaturen vollzogen wird, was sich ebenfalls in den hier erhaltenden Messdaten in dem Beginn der Umfärbung des Differenzspektrums ab etwa einer Temperatur von 330 K widerspiegelt. Daher wird auch in dieser Studie davon ausgegangen, dass im Bereich des Übergangs gleichzeitig Domänen in isolierender und metallischer Phase existieren, sodass die im Übergangsbereich aufgenommenen Spektren aus einer Superposition von isolierendem und metallischem Spektren der Form

$$\text{Spektrum}(T) = x \cdot \text{Spektrum}_{\text{isolierend}} + (1 - x) \cdot \text{Spektrum}_{\text{metallisch}} \quad (6.1)$$

beschrieben werden können. Das der jeweiligen Temperatur zugeordnete „Spektrum(T)“ bildet sich somit aus der Überlagerung der isolierenden (Spektrum_{isolierend}) und der metallischen Linienform (Spektrum_{metallisch}). $x \in [0, 1]$ gibt hierbei den isolierenden Anteil an. Für das in Abbildung 6.5 gezeigte Beispiel einer Heizserie ist der temperaturabhängige

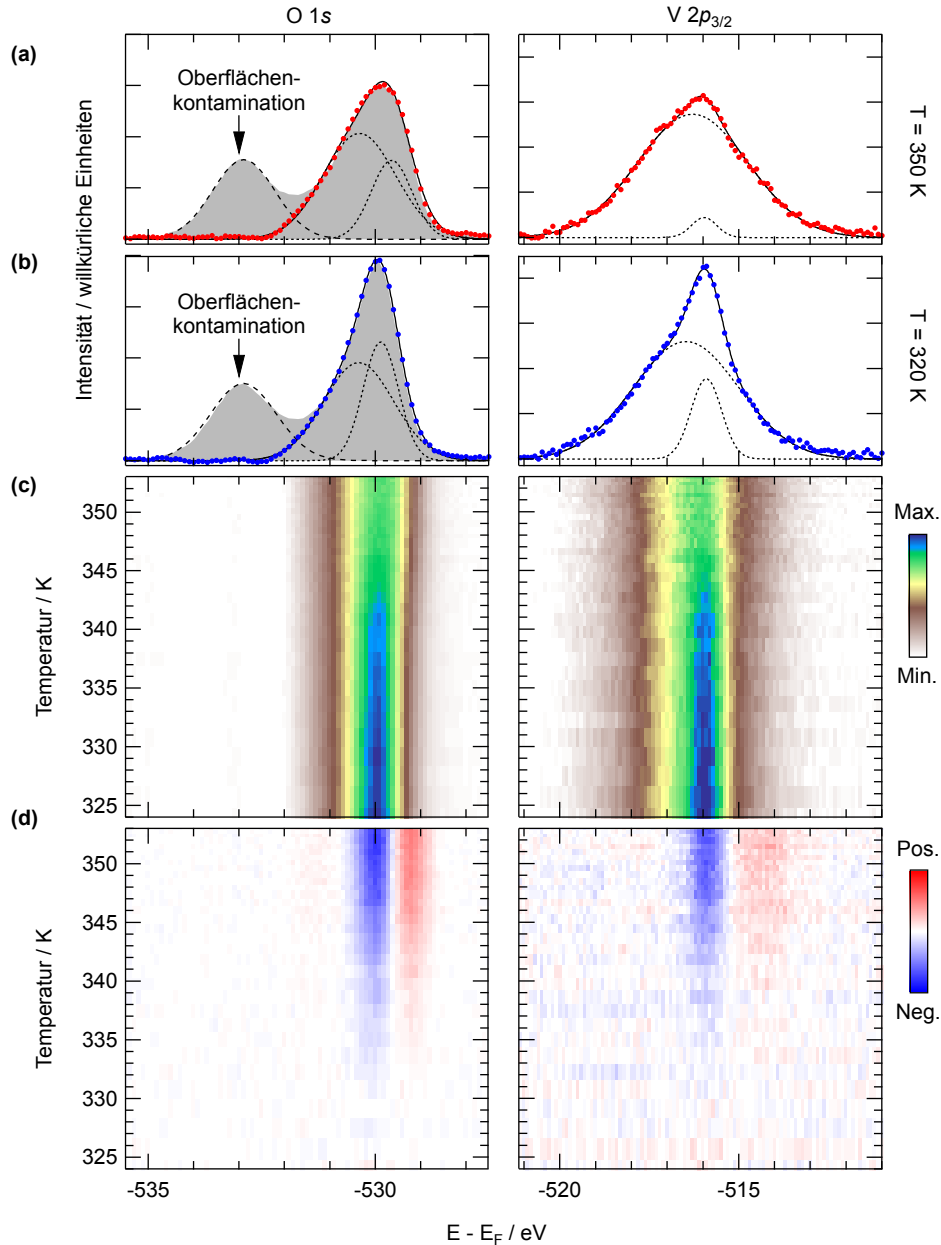


Abbildung 6.5: Temperaturserie von VO₂/PMN-PT (a) O 1s- (links) und V 2p_{3/2}-Photoemissionsspektren (rechts) in der metallischen Hochtemperaturphase ($T = 350$ K, $U_{Bias} = +0$ V) und (b) in der elektrisch isolierenden Niedrigtemperaturphase ($T = 320$ K). In der Datenanalyse ist die Signatur der O 1s-Oberflächenkontamination subtrahiert worden. Die Zerlegung des Spektrums in jeweils zwei Gaußverteilungen ist durch gestrichelte Linien angedeutet. (c) Temperaturabhängige O 1s- und V 2p_{3/2}-Spektrenserie während des Heizens. (d) Resultierende temperaturabhängige Differenzspektren (Intensität des jeweiligen Spektrums abzüglich dessen bei der niedrigsten Temperatur).

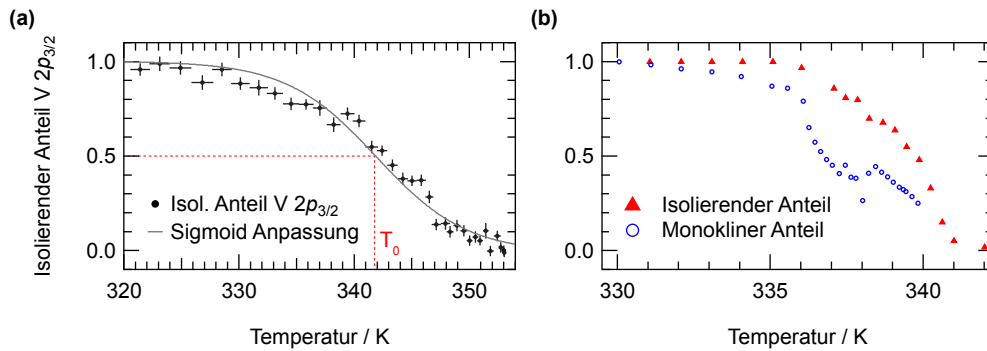


Abbildung 6.6: (a) Isolierender Anteil des V $2p$ -Rumpfniveaus einer exemplarischen Heizserie aus Abbildung 6.5 und zugehörige Anpassungskurve nach Gleichung (6.2) als Funktion der Temperatur. (b) Isolierender Anteil (gemessen mit Nahfeld-Infrarotmikroskopie) und Anteil der Monoklinen Kristallstruktur (Messmethode: Nano XRD) als Funktion der Temperatur (aus [159]).

isolierende Anteil aus der Linienformänderung des V $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus in Abbildung 6.6(a) dargestellt. Die Fehlerbalken geben dabei in Temperaturrichtung das Aufnahmeintervall des Spektrums und in Ordinatenrichtung eine Standardabweichung für x aus der Näherungsfunktion 6.1 an. Der sich mit der Temperatur ändernde isolierende Anteil $f(T)$ ist mit einem Sigmoidverlauf der Form

$$f(T) = 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{T_0 - T}{w}\right)}, \quad (6.2)$$

unter Berücksichtigung der aufgetragenen Fehler, angenähert. Dabei ist w ein Maß für die Breite des Übergangs und bei der Temperatur T_0 liegen isolierende und metallische Phase zu gleichen Anteilen vor. Bei einer solchen Beschreibung des Übergangs mittels eines Sigmoidverlaufs fällt auf, dass gerade zu Beginn die Anpassungskurve den Verlauf der Messdaten nur unzureichend beschreibt (Abb. 6.6(a)).

Diesem Verlauf sind in Abbildung 6.6(b) die temperaturabhängigen elektrisch isolierenden sowie strukturellen monoklinen Anteile aus einer Studie von Qazilbash *et al.* [159] gegenübergestellt. Der elektronische Übergang wurde hier anhand des isolierende Anteils mittels Nahfeld-Infrarotmikroskopie und der strukturelle Übergang, dargestellt durch den monoklinen Anteil, mittels Nano-Röntgenbeugung bestimmt. Der isolierende Anteil reduziert sich monoton im Bereich des Übergangs mit ansteigender Temperatur und zeigt eine Sigmoidform. Dahingegen reduziert sich der monokline Anteil der Gitterstruktur zwar auch, jedoch nicht monoton. In der Studie von Qazilbash *et al.* wird weitergehend anhand von orts aufgelösten Messungen belegt, dass einzelne Domänen während des Übergangs mehrfach zwischen monokliner und rutiler Struktur wechseln. Dies ist auch in der ortsintegrierenden Darstellung in Abbildung 6.6(b) am monoklinen Anteil (offene blaue Kreise) zu erkennen. Hier wird dargelegt, wie sich der strukturelle und der elektronische Übergang unterschiedlich verhalten.

Die Schwächen der Anpassung mittels eines Sigmoidverlaufs von Abbildung 6.6(a) bei niedrigen Temperaturen sind daher wahrscheinlich auf die Änderung der Kristallstruktur

und daraus folgend die Änderung der Orbitale zurückzuführen. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Linienformen der Rumpfniveaus sowohl durch den strukturellen, als auch den elektronischen Übergang geprägt werden. In diesem Fall kann angenommen werden, dass der in Abb. 6.6(a) gezeigte Verlauf aus einer Überlagerung des strukturellen und elektronischen Übergangs ist. Die Phasenübergangstemperatur T_0 wird analog zum Vorgehen von Nan *et al.* [86] definiert, als die Temperatur, bei der beide Phasen zu gleichen Anteilen vorhanden sind. Im Beispiel der hier beschriebenen Heizserie beträgt die Übergangstemperatur dementsprechend $T_0 = (341, 9 \pm 0, 2)$ K. Die Analyse der Heiz- und Kühlserien, auch unter angelegtem externen Feld erfolgt mittels dieser Methode zur Bestimmung der Phasenübergangstemperatur im nachfolgenden Abschnitt.

Einfluss der feldinduzierten Kristallgitterverspannung

Zur Untersuchung des Einflusses vom elektrischen Feld auf die Phasenübergangstemperatur wird das so eben beschriebene Verfahren für Heiz- und Kühlserien mit angelegtem elektrischen Feld wiederholt. Für die verschiedenen elektrischen Felder ist in Abbildung 6.7(a) der temperaturabhängige isolierende Anteil, erhalten aus dem O $1s$ - und das V $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau, aufgetragen. In dieser Abbildung sind neben den Heizserien (rot) auch die Kühlserien (blau) dargestellt. Die eingezeichneten Unsicherheiten entstammen, wie für Abbildung 6.6(a) schon beschrieben, der Temperaturänderung während der Spektrenaufnahme und der Unsicherheit aus der Superposition von isolierenden und metallischen Anteil. Die zeitliche Messreihenfolge erfolgte vom unteren Spektrum zum oberen. Der sigmoidartige Verlauf des Übergangs ist ebenfalls nach Gleichung 6.2 genähert worden. Als Übergangstemperatur ist wiederum die Temperatur T_0 bestimmt worden, bei der isolierender und metallischer Anteil im untersuchten VO₂-Film gleich groß sind. Die so aus den Hysteresekurven resultierenden feldabhängigen Phasenübergangstemperaturen T_0 der beiden Rumpfniveaus O $1s$ und V $2p_{3/2}$ sind in Abbildung 6.7(b) gegenüber dem elektrischen Feld dargestellt. Die Übergangstemperaturen von ungefähr 340 K beim Heizen unterscheiden sich erwartungsgemäß von denen beim Kühlen ($T_0 \approx 327$ K). Zudem zeigen sie eine klare Abhängigkeit vom Betrag des externen elektrischen Feldes. Das Vorzeichen des Feldes ist für die Verschiebung der Übergangstemperatur ohne Bedeutung. Es wird von einem Einfluss des ferroelektrischen Relaxorsubstrats bei der feldinduzierten Änderung der Metall-Isolator-Übergangstemperatur ausgegangen, da die elektronischen Signaturen des VO₂-Films nicht durch das elektrische Feld beeinflusst werden (Abb. 6.2(c)). Aufgrund der Substrateigenschaften sind Ferroelektrizität und piezoelektrische Kristallgitterverspannung als Ursache für die Veränderung der Übergangstemperatur denkbar. Da der Einfluss der Ferroelektrizität, wie bereits gezeigt, abhängig vom Vorzeichen des elektrischen Feldes ist, kann sie als Ursache ausgeschlossen werden. Die Gitterverspannung eines PMN-PT-Kristalls ist näherungsweise unabhängig vom Vorzeichen des angelegten Feldes, wie der Feld-Gitterverspannungsverlauf von Herklotz *et al.* in Abbildung 6.8(a) demonstriert [160]. Somit liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die Änderung der Phasenübergangstemperatur durch die ebenfalls vorzeichenunabhängige substratinduzierten Kristallgitterverspannung des VO₂-Films verursacht wird. Das angelegte elektrische Feld von ± 12.5 kV/cm erzeugt eine Gitterverspannung von etwa 0.1% der c -Achse im VO₂-Film (vgl. Abb. 6.1(c)). In Folge dessen konnte eine Verringerung der Metall-Isolator-Phasenübergangstemperatur im Mittel um $(1, 6 \pm 0, 9)$ K ermittelt

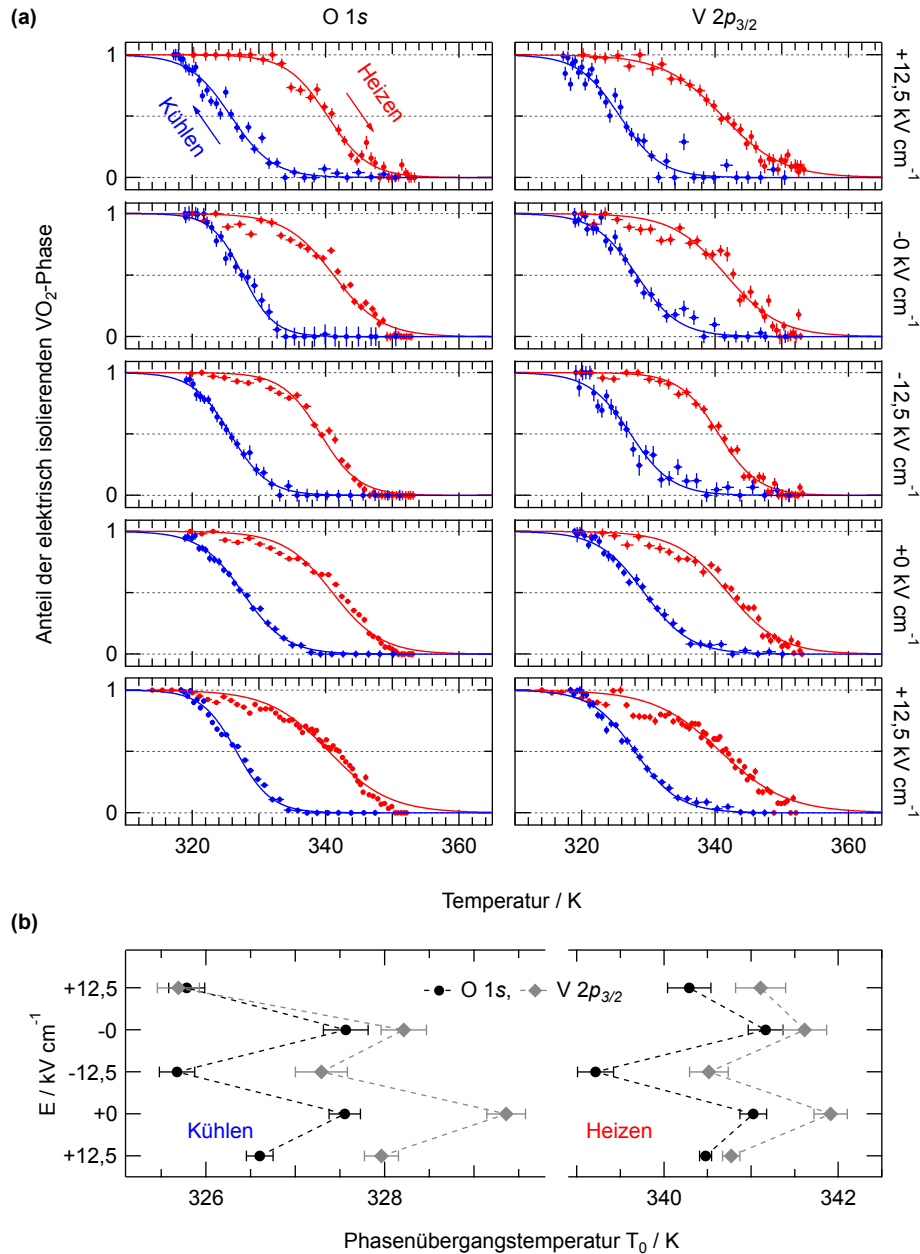


Abbildung 6.7: (a) Elektrisch isolierender VO₂-Anteil als Funktion der Temperatur (Heizen und Kühlen) sowie des angelegten elektrischen Feldes. Die Ergebnisse entstammen der Analyse der O 1s- und V 2p_{3/2}-Rumpfniveaus. Die Messreihenfolge ist von unten nach oben. (b) Resultierende Metall-Isolator-Phasenübergangstemperaturen bei verschiedenen, substratinduzierten atomaren Gitterverspannungen im VO₂. Die Übergangstemperaturen beim Erwärmen und Abkühlen sind jeweils gegen das am piezoelektrischen Substrat angelegte elektrische Feld aufgetragen.

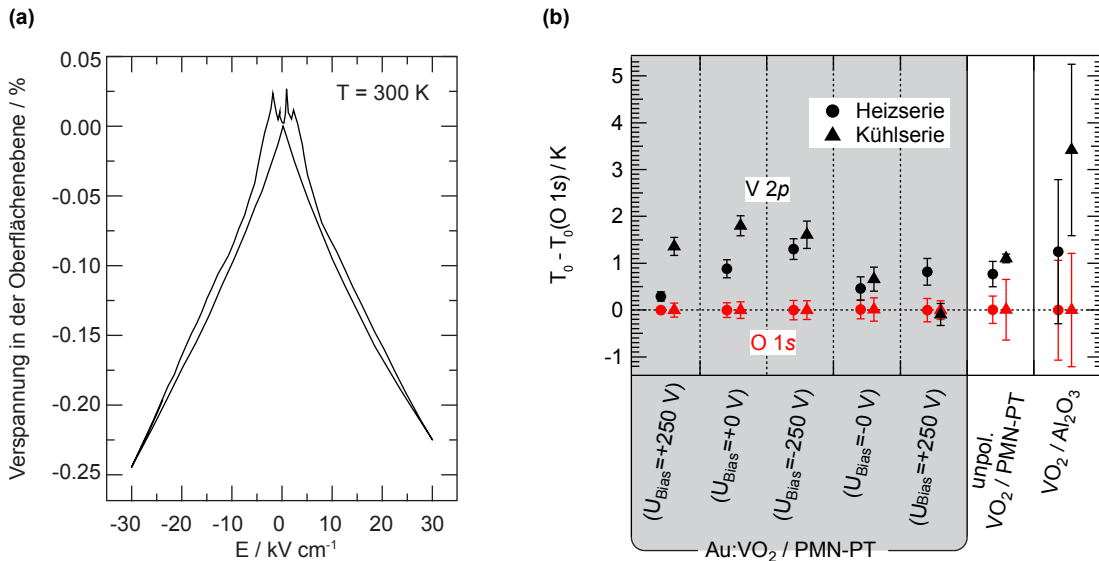


Abbildung 6.8: a) Gitterverspannung in der Oberflächenebene in PMN-PT als Funktion des angelegten Feldes (nach [160]) (b) Metall-Isolator-Übergangstemperaturen relativ zur Metall-Isolator-Übergangstemperatur des O 1s-Rumpfniveaus bei verschiedenen substratinduzierten atomaren Gitterverspannungen und Heterostrukturen.

werden (Vgl. Abb. 6.7(b)). Die angegebene Unsicherheit entsteht aus der Standardabweichung der Mittelung. Diese Änderung der Phasenübergangstemperatur deckt sich sehr gut mit denen aus der Literatur. Petraru *et al.* haben eine vergleichbare Verringerung der Übergangstemperatur von 1.7 K bei einer 0.1% Verspannung der c -Achse mittels Transportmessung beobachtet [82]. In dieser Studie wurde die Gitterverspannung ebenfalls *in operando* durch ein PMN-PT Substrat, allerdings über eine SrRuO₃-Pufferschicht, induziert. Aetukuri *et al.* [65] und Nakano *et al.* [84] beobachteten eine etwas größere Veränderung der Übergangstemperatur von bis zu 2.6 K pro 0.1% Verspannung. In den beiden letztgenannten Studien wurden Transportmessungen an verschiedenen VO₂-Filmen durchgeführt, die durch verschiedene Substrate unterschiedlich verspannt waren. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass *in operando* HAXPES komplementär zu makroskopischen Methoden, wie elektrische Transportmessungen, mikroskopische Erkenntnisse, wie hier die gezeigte Überlagerung des strukturellen und elektronischen Übergangs ermöglicht. Zudem wird im folgenden Abschnitt erstmalig gezeigt, dass auch die elementspezifische Betrachtung des Phasenübergangs, welche hier anhand des O 1s- und des V 2p_{3/2}-Rumpfniveaus bestimmt wurden, überraschenderweise unterschiedliche Übergangstemperaturen präsentiert.

6.4.1 Elementspezifische Analyse des Metall-Isolator-Phasenübergangs

Im Vergleich zu den bisherigen Studien zeigen die hier vorgestellten HAXPES-Messungen in Abbildung 6.7(b) nicht nur die verspannungsinduzierte Verringerung der Übergangstemperatur, sondern ermöglichen erstmalig auch eine elementselektive Analyse der Übergangstemperatur des Metall-Isolator-Phasenübergangs anhand der unterschiedli-

chen Rumpfniveaus. Dabei ist besonders hervorzuheben, dass die aus den Linienformen des V $2p_{3/2}$ -Rumpfniveauspektrums ermittelte Übergangstemperatur, wie in Abbildung 6.7(b) zu erkennen, stets höher, als die aus den O $1s$ -Rumpfniveauspektrums ist. Ein systematischer Fehler ist aufgrund der gewählten Messroutine unwahrscheinlich, da ansonsten Heiz- und Kühlserien unterschiedliche, invertierte, Ergebnisse zeigen müssten.

Verdeutlichend zeigt Abbildung 6.8(b) die Übergangstemperaturen der verschiedenen Verspannungszustände relativ zu der Übergangstemperatur des O $1s$ -Rumpfniveaus. Neben den bisher präsentierten feldabhängigen Messzyklen sind Übergangstemperaturen zweier weiterer Messungen dargestellt. Zum einen wurden die Phasenübergangstemperaturen desselben VO₂-Films auf dem unpolarisierten PMN-PT-Substrat ohne Goldelektrode ebenfalls an dem Strahlrohr an BL47XU gemessen. Dazu wurde die VO₂/PMN-PT-Probe nach der Deposition des VO₂-Films in zwei Stücke geschnitten und nur auf einem Probenstück eine Goldelektrode aufgebracht. Des Weiteren sind die Ergebnisse eines 50 nm dicken, VO₂-Films auf einem Al₂O₃-Substrat dargestellt, der an der ASPHERE III-Experimentierstation am P04-Strahlrohr des PETRA III-Synchrotronspeicherrings in Hamburg mit einer Photonenenergie von 1044 eV untersucht wurde. Auch dieser zweite Film auf einem Al₂O₃-Substrat ist ebenfalls mittels PLD gewachsen. Er zeigt einen Metall-Isolator-Übergang mit einer Widerstandsänderung von fünf Größenordnungen (Abb. 2.7(a)).

Bei Betrachtung der relativen Phasenübergangstemperaturen in Abbildung 6.8(b) zeigt sich, dass die Übergangstemperatur der V $2p$ -Rumpfniveaus bei allen Messungen im Mittel $(0,9 \pm 0,6)$ K über der des O $1s$ -Rumpfniveaus liegt. Dieser Effekt ist im Rahmen der hier präsentierten Stichproben anscheinend unabhängig von Filmdicke, Substrat und induzierter Gitterverspannung.

Eine Separierung von Phasenübergangstemperaturen beobachten jüngst auch eine Kollaboration um Gray [161]. Deren Röntgenabsorptionsspektroskopie-Studien dokumentieren, dass ein etwa 7 K großer Übergangstemperaturbereich vor dem Schließen der elektronischen Bandlücke am Fermi-niveau existiert, der durch eine Verringerung der elektronischen Korrelation geprägt ist. In der monoklinen Niedrigtemperaturphase bilden jeweils zwei V $3d$ -Elektronen zweier benachbarter Vanadiumatome einen stark korrelierten $d_{||}$ -Zustand. Diese elektronische Korrelation weicht ab 7 K unterhalb des Zusammenbrechens der Energielücke am Fermi-niveau auf. Der Metall-Isolator-Übergang beginnt somit erst nach ausreichender Zerstörung der elektronischen Korrelation.

Die hier vorgestellten Ergebnisse lassen sich möglicherweise dahingehend interpretieren, dass die Phasenübergangstemperaturen des V $2p_{3/2}$ -, anders als die des O $1s$ -Rumpfniveaus, durch die Dimerisierung der Vanadiumatome und das damit verbundene Aufweichen von elektronischen Korrelationen der Vanadiumelektronen beeinflusst werden. Jedoch ist die in der *in operando* HAXPES Studie beobachtete Separation der Übergangstemperaturen mit 0,9 K deutlich geringer, als die 7 K, welche nach Gray *et al.* den Beginn der Aufweichung der elektronischen Korrelation vom Phasenübergang separieren. Hier eröffnet die elementspezifische Analyse der Phasenübergangstemperaturen potentiell einen neuen komplementären Zugang zu den Mechanismen des strukturellen und elektronischen Phasenübergangs im VO₂. Zur quantitativen Bewertung dieser Ergebnisse bedarf es jedoch noch theoretischer Modelle als weiterführende Diskussionsgrundlage.

6.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wird demonstriert, dass *in operando* HAXPES eine exzellente Methode ist, um funktionelle Heterostrukturen zu studieren. Gegenüber makroskopischen Methoden, wie Transportmessungen, bietet sich ein mikroskopischer Einblick in die elektronische Struktur. So wurde in der VO₂/PMN-PT-Heterostruktur mit der elementspezifischen Analyse die völlig neue und erstaunliche Erkenntnis erlangt, dass sich die Übergangstemperatur in dem O 1s-Rumpfniveau von der des V 2p_{3/2} unterscheidet.

Weiterhin konnte ein Absenken der Metall-Isolator-Übergangstemperatur um $(1,6 \pm 0,9)$ K im VO₂-Film durch *in operando* substratinduzierte Kristallgitterverspannung in den O 1s- sowie V 2p-Rumpfniveaus beobachtet werden. Die Verringerung der Phasenübergangstemperatur deckt sich mit den in der Literatur präsentierten Ergebnissen aus makroskopischen Untersuchungen. *In operando* HAXPES ermöglicht dazu die weiterführende Untersuchung komplexer Probenstrukturen. So wurde im Rahmen dieser Arbeit dargelegt, wie anhand dieser Methode neben dem verspannungsinduzierten Absenken der Phasenübergangstemperatur und der Separation der elementspezifischen Übergangstemperaturen auch der ferroelektrische Einfluss des Substrats an der etwa 23 nm tief vergrabenen Grenzschicht beobachtet werden kann. Dank der *in situ* und *in operando* Möglichkeiten können funktionelle, miniaturisierte Bauteilstrukturen mit hohem Komplexität mit dieser Methode sehr umfassend im Betrieb untersucht werden.

Ogleich mittels dieser Methode jetzt bereits spannende Erkenntnisse über den Metall-Isolator-Übergang in VO₂/PMN-PT gewonnen werden konnten, können diese Studien nur den ersten Schritt zum vollständigen Verständnis und zur Ausnutzung des vollen Potentials von *in operando* HAXPES darstellen. Um die Mechanismen des Phasenübergangs besser zu verstehen, können aufbauend auf dieser Methode komplexere Untersuchungen durchgeführt werden. Ein denkbarer Ansatz wäre ein Pump-Probe-Experiment in der Umgebung des Phasenübergangs zum Studium der Dynamiken des Übergangs auf sehr kurzen Zeitskalen. Dabei wäre eine Pumpanregung nicht wie in vielen experimentellen Studien durch einen niederenergetischen Lichtpuls, sondern durch einen ultrakurzen Spannungspuls sinnvoll. In definierten Zeitabständen relativ zum Spannungspuls könnte dann die Reaktion des elektronischen Systems des VO₂ auf die induzierte Gitterverspannung abgefragt werden. Weitere Variablen zum Zeitversatz des Abfragens nach dem Pump-Spannungspuls wären die Dauer oder auch die Stärke des Pulses.

Diese Messmethoden sind zudem nicht speziell auf die Untersuchung von VO₂ spezialisiert, sondern problemlos anzuwenden auf das breite Feld der stark korrelierten Materialsysteme. Dadurch können potentielle funktionelle Bauteile im Betrieb studiert, verstanden und optimiert werden.

Teil III

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Komplexe, stark korrelierte Materialien mit ihren vielseitigen Phasendiagrammen sind erfolgversprechende Kandidaten für die voranschreitende Entwicklung der modernen Mikroelektronik. Der ständig steigenden Bedarf an immer mehr Transistoren je Schaltkreis [162] bedeutet zwangsläufig eine notwendige Miniaturisierung von Transistoren. Dabei gelangt die Miniaturisierung von herkömmlichen, siliziumbasierten Halbleiterbauteilen inzwischen an ihre physikalischen Grenzen [163, 164]. Somit rücken andere komplexe Materialgruppen, die neben einer metallischen Ladungsträgerkonzentration gleichzeitig verschiedene Ordnungsphänomene aufweisen, in den Fokus. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Übergangsmetallverbindungen haben bereits in den letzten Jahren Einzug in mikroelektronische Bauteile gehalten [165–167]. Die auftretenden unterschiedlichen Korrelationen zwischen Elektronen oder dem Kristallgitter erzeugen eine Vielzahl an unterschiedlichen Phasenübergängen. Diese Übergänge können vielfach durch externe, makroskopische Stimuli, wie Temperatur, elektrische Felder oder Verzerrung des Kristallgitters, kontrolliert und geschaltet werden.

Mit der Quasi-Zweidimensionalität enthalten die ÜMDC eine intrinsische, strukturelle Voraussetzung für die Herstellung niederdimensionaler Komponenten für die moderne Mikroelektronik. Dazu eröffnet die starke Korrelation der Elektronen untereinander oder den Phononen und die dadurch hervorgerufenen Phänomene in den ÜMDC besonders vielfältige Möglichkeiten. Eine weitere konkrete, vielversprechende Perspektive für die voranschreitende Miniaturisierung ultraschneller und energieeffizienter Bauteile bietet die Materialklasse der Übergangsmetalloxide. In beiden Materialklassen eröffnet etwa das Schalten zwischen zwei bestimmten Zuständen, welches teilweise durch ultraschnelle Elektron-Elektron-Wechselwirkung getrieben wird, die Möglichkeit der Realisierung ultraschneller, nichtflüchtiger Speicherbausteine oder Schalter. Für die optimale Ausnutzung der Korrelationen und den daraus resultierenden Phasenübergängen, ist das mikroskopische Verständnis der dahinter verborgenen physikalischen Prozesse von zentraler Bedeutung. Eine bedeutsame Aufgabe besteht somit darin, *in operando* Untersuchungsmethoden zu entwickeln, die eine Analyse des Bauteils während des Betriebs zulässt. Zentrale Themen dieser Arbeit bilden mikroskopische *in operando* Untersuchungen von verschiedenen Phasenübergängen in den ÜMDC-Kristallen $1T$ - und $2H$ - TaS_2 , $1T$ - $TiSe_2$ sowie in dem Übergangsmetalloxid VO_2 .

Mikroskopische Betrachtung des strukturellen $1T$ -zu- $2H$ -Übergangs in $1T$ - TaS_2

Die Thematik „Miniaturisierung von Bauteilen“ bringt zwangsläufig eine lateral stark begrenzte Oberfläche des Bauteils mit sich und wirft die Frage nach der lateralen Entwicklung struktureller Phasenübergänge, wie beispielsweise beim irreversiblen $1T$ -zu-

2H-Übergang in TaS₂, auf. Dieser Phasenübergang ist speziell auch deswegen interessant, da die Koexistenz beider Strukturtypen zwei Materialien nebeneinander zulassen mit verschiedenen Eigenschaften, aber potentiell perfekten Grenzflächen. Ziel dieses Kapitels war das ortsaufgelöste *in situ* Studium dieses strukturellen 1T-zu-2H-Phasenübergangs in TaS₂ mit einer Quantifizierung der Übergangstemperatur sowie der mikroskopischen Beschreibung des Übergangs.

Hierfür wurden mittels eines Photoemissionselektronenmikroskops ortsaufgelöste und temperaturabhängige Spektren aufgenommen, die die strukturelle Umwandlung anhand der Änderung in der Austrittsarbeit von 1T-TaS₂ ($\phi = 5,2$ eV) zu 2H-TaS₂ ($\phi = 5,6$ eV) belegen. Es konnte dabei dokumentiert werden, dass die Ausbreitung der 2H-Struktur auf der Probenoberfläche an Keimungspunkten, wie Stufenkanten, beginnt.

Zudem wurde eine an die JMAK-Gleichung angelehnte phänomenologische Beschreibung aufgezeigt, welche derartige von Keimungspunkten initiierte Übergänge gut beschreibt. Mithilfe des Modells kann anhand der Messungen makroskopisch bestimmt werden, dass der Phasenübergang bei einer Temperatur von $(579,6 \pm 2,9)$ K beginnt und bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur um $(49,4 \pm 27,3)$ K bereits 1T- und 2H-Struktur zu gleichen Anteilen vorliegen. Weiterhin wurde beobachtet, dass diese Werte nur den Rahmen der mikroskopischen Vorgänge bilden, da der Übergang nicht isotrop abläuft. Vielmehr breitet er sich von vielen Nukleationszentren ausgehend aus. Diese relativ zur Übergangstemperatur exponentiell ansteigende räumliche Ausbreitung wird besonders durch Stufenkanten gelenkt. Es zeigten sich aber auch Barrieren für die Umwandlung, die mit der durchgeführten Methode nicht erklärt werden konnten. Des Weiteren wurde in der Arbeit nachgewiesen, dass die lokalen Übergangstemperaturen sich von der globalen unterscheiden, aber im Wesentlichen in dem Bereich liegen, der durch die globale Übergangstemperatur und der zugehörigen Breite vorgegeben ist.

Dass es sich bei der Beobachtung tatsächlich um den 1T-zu-2H-Phasenübergang handelt, bestätigen die gemessenen charakteristischen elektronischen Signaturen der 1T-Struktur vor und die der 2H-Stapelfolge nach dem irreversiblen Phasenübergang.

Die erlangten Erkenntnisse geben einen mikroskopischen Einblick in einen zwar bekannten, bislang aber kaum betrachteten Phasenübergang. Der makroskopisch gesehen in einem breiten Temperaturfenster ablaufende, irreversible Phasenübergang eröffnet die Möglichkeit nanostrukturierte Proben und Oberflächen herzustellen, die eine Koexistenz der 1T- und 2H-Strukturen zeigen. Für die kontrollierte Nanostrukturierung ist die Erkenntnis, dass die Ausbreitung durch Stufenkanten gelenkt wird, besonders hilfreich. Die Koexistenz der 1T- neben den 2H-TaS₂-Strukturen eröffnet spannende Perspektiven. Da etwa 1T- und 2H-TaS₂ bei unterschiedlichen Temperaturen in CDW- oder Supraleitungsphasen übergehen, ist es denkbar, über die Temperatur gezielt die Eigenschaften einzelner Bereiche der Probe zu steuern. Von besonderem Interesse wären bei einem solchen Experiment auch die Grenzbereiche zwischen der 1T- und 2H-Strukturen. Dort kommt es je nach Temperatur beispielsweise zu Metall-Isolator-Barrieren oder auch Isolator-Supraleitungsgrenzflächen. Somit birgt insbesondere die Grenzschicht zwischen den 1T- und 2H-Domänen mögliche neue, unerwartete physikalische Phänomene.

Untersuchung der chiralen CDW in 1T-TiSe₂

Chirale Effekte und der damit verbundene Symmetriebruch im Kristallgitter erwecken das Interesse im besonderen Maße, da diese oft durch das Auftreten spannender Phänomene begleitet werden. Daher regte die Entdeckung einer chiralen CDW in 1T-TiSe₂ im Jahr 2010 eine Diskussion an, ob, wie und mit welchen Eigenschaften diese Ladungsordnung existiert. Während Hildebrand *et al.* [60] die Existenz der von Ishioka *et al.* proklamierten Intensitätsänderungen der fouriertransformierten CDW-Vektoren deutlich in Frage stellt, wurden im Rahmen dieser Dissertation wertvolle, neue Indizien über die Existenz der chiralen CDW gezeigt. Die durchgeführten Zirkulardichroismus-ARPES Studien belegen einen Symmetriebruch bei einer Temperatur von (192.9 ± 1.9) K, der im Modell der für 1T-TiSe₂ bekannten und etablierten kommensurablen CDW nicht zu erklären ist. Einerseits dürfte dieser Symmetriebruch im bekannten Modell der kommensurablen CDW nicht auftreten und zum anderen unterscheidet sich die Übergangstemperatur von der kommensurablen CDW- in die normale Phase mit 200 K von der Temperatur, bei der der Symmetriebruch beobachtet wurde. Diese Erkenntnis deckt sich einerseits sehr gut mit der von van Wezel postulierten Strukturänderung für eine chirale CDW-Phase in 1T-TiSe₂ [51] und andererseits mit der bisher beobachteten Übergangstemperatur in die potentielle chirale CDW-Phase, die 7 K unter der Phasenübergangstemperatur von der kommensurablen CDW- in die normale Phase liegt [57].

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studie bestätigen somit viele Charakteristika der potentiellen chiralen CDW-Phase mit einer komplementären Untersuchungstechnik, die direkt die elektronische Struktur der CDW untersucht. Zudem kann die mit Dichroismus-ARPES beobachtete Symmetrieänderung der CDW nicht *ad hoc* aufgrund von Gitterdefekten angezweifelt werden, wie Novello *et al.* [59] es bei der Rastertunnelmikroskopiestudie von Ishioka *et al.* [50] tun.

In operando HAXPES der funktionellen VO₂/PMN-PT Heterostruktur

Eine konkrete, vielversprechende Perspektive für die voranschreitende Miniaturisierung ultraschneller und energieeffizienter Bauteile bietet die Materialklasse der Übergangsmetalloxide. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte funktionelle VO₂/PMN-PT-Heterostruktur scheint gerade aufgrund des raumtemperaturnahen, durch Kristallgitterverspannung einstellbaren Metall-Isolator-Übergang in VO₂ ein Versprechen für Optimierungen praktischer Anwendungen, wie Sensoren oder ultraschneller Schalter zu sein [2,61]. Um das Potential von derartigen bauteilnahen Heterostrukturen auszureizen, ist es essentiell, die mikroskopischen Eigenschaften zu kennen und sie im Betrieb zu studieren. Damit stellt sich die Aufgabe, eine Messmethode zum umfassenden, zerstörungsfreien und mikroskopischen Studium derartiger funktioneller Heterostrukturen zu entwickeln. Dazu wurde in dieser Arbeit *in operando* HAXPES als Untersuchungsmethode etabliert. Es ist gelungen, einen Zugang zur elektronischen Struktur des gesamten Komposits vom tief vergrabenen PMN-PT Relaxor-Ferroelektrikum über den dünnen VO₂-Film bis zur Goldelektrode an der Oberfläche zu erhalten. Es wurde ein Einfluss der ferroelektrischen Polarisierung des PMN-PT-Substrats auf die energetischen Verschiebungen der Pb 4*f*-Rumpfniveaus beobachtet, wodurch die Funktionalität des Substrats überprüft werden konnte.

Darüberhinaus ist die Übergangstemperatur des Metall-Isolator-Übergangs in dem darüber liegenden dünnen VO₂-Film erstmalig mit *in operando* HAXPES elementspezifisch, anhand charakteristischer Änderungen der O 1s- sowie V 2p-Rumpfniveauspektren, bestimmt worden. Mit makroskopischen Transportmessungen wäre eine derartige elementspezifische Untersuchung nicht möglich. Im Fall des Metall-Isolator-Übergangs in VO₂ zeigt sich, dass die aus den Änderungen der spektroskopischen Signaturen der V 2p-Rumpfniveaus ermittelte Übergangstemperatur erstaunlicherweise stets höher ist, als die aus den spektroskopischen Signaturen der O 1s-Emissionslinie.

Weiterhin konnte durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes die Metall-Isolator-Phasenübergangstemperatur manipuliert werden. Dies ist möglich, da durch das elektrische Feld eine substratinduzierte 0,1% Gitterverspannung in Richtung der Oberflächennormalen im VO₂-Film erzeugte, was die Phasenübergangstemperatur um $(1,6 \pm 0,9)$ K reduziert hat.

Für die genauere Einordnung der elementspezifischen Übergangstemperatur in die Mechanismen des Übergangs sind beschreibende theoretische Modelle notwendig. Das Verständnis insbesondere der elementspezifischen Separation der Phasenübergangstemperatur könnte dann in der bereits fast 60 Jahre anhaltenden Diskussion über den Mechanismus des Metall-Isolator-Übergangs in VO₂ neue Impulse setzen und insbesondere die proklamierte mögliche Trennung von strukturellen und elektronischen Phasenübergang weiter zu spezifizieren. Zudem birgt die vorgestellte *in operando* HAXPES-Technik das Potential noch umfassendere, komplexere Messungen durchzuführen, wie denkbare Pump-Probe-Studien mit einem definierten anregenden Spannungspuls und einem zeitversetzten Abfrage-Lichtpuls. Infolgedessen wäre zu erwarten, dass die ultraschnellen Zeitskalen Informationen über die Dynamik hinter der verspannungsinduzierten Übergangstemperaturverschiebung offenbaren.

Experimentelle Entwicklung

Die in dieser Arbeit präsentierten Materialien, Methoden und Ergebnisse geben einen Einblick, wie facettenreich die Phasenübergänge in komplexen Materialien sind und daraus folgend, wie mannigfaltig die Anforderungen an die Untersuchungsmethoden sind. Dabei decken die hier präsentierten Untersuchungen nur einen kleinen Teil der existierenden Phasenübergänge ab.

Die Komplexität der verschiedenen Phasenübergänge zeigt zudem, dass es hilfreich ist, verschiedene Techniken auf dem Weg zum kompletten Bild über den jeweiligen Phasenübergang zu kombinieren. So lieferten im Rahmen der in dieser Arbeit präsentierten Studien beispielsweise komplementär zu den *in operando* HAXPES-Untersuchungen durchgeführte Röntgenbeugungsexperimente die Quantifizierung der 0,1% Verspannung des atomaren Gitters entlang der Probennormale im VO₂-Film. Die zentrale Messung der $(1,6 \pm 0,9)$ K Verschiebung der Metall-Isolator-Phasenübergangstemperatur mit *in operando* HAXPES konnte daher nur anhand der Röntgenbeugungsexperimente einer konkreten Gitterverspannung zugeordnet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Weiterentwicklung der ASPHERE III-Experimentierstation für das Strahlrohr P04 der PETRA III-Synchrotronstrahlungsquelle vorangetrieben, welche speziell für die *in operando* Untersuchung von elektronischen Strukturen in Festkör-

pern entwickelt worden ist. Diese Experimentierstation zeichnet sich durch die enorme Flexibilität bezüglich Probenpräparation und Untersuchungsmethoden sowie ein enormes Potential für Anbauten und Weiterentwicklungen aus. Während für die zentralen Studien im Rahmen dieser Arbeit drei komplett unterschiedliche Experimentierstationen benötigt wurden, zielt die Entwicklung von ASPHERE III daraufhin ab, ein möglichst breites Spektrum an *in situ* und *in operando* Analysemöglichkeiten an einer Messstation zur Verfügung zu stellen. Damit stellt diese Experimentierstation bereits jetzt ein herausragendes, vielfältiges Werkzeug dar, um auch Phasenübergänge *in operando* zu studieren. Es werden insbesondere Untersuchungen der elektronischen Struktur ermöglicht. Jedoch stellt ASPHERE III auch Analysemöglichkeiten für die atomare Gitterstruktur zur Verfügung. Da die Planung und der Aufbau der ASPHERE III-Experimentierstation eng mit der Entwicklung des Strahlrohrs P04 verbunden ist, bietet die Symbiose beider nahezu optimale Bedingungen für (winkelaufgelöste) PES-Experimente mit anregender Synchrotronstrahlung variabler Polarisation von 250 eV bis 3000 eV ($E/\Delta E \approx 25.000$) [168, 169]. Nachfolgend werden einige aktuelle Parameter der Experimentierstation angeführt, bevor in einem ausblickenden Absatz auf die geplanten Entwicklungsstufen der ASPHERE III-Experimentierstation eingegangen wird.

Zur Detektion der Photoelektronen ist ASPHERE III mit einem hochmodernen DA30 Halbkugelelektronenanalysator der Firma Scienta Omnicron ausgestattet. *In operando* Manipulationsmöglichkeiten, wie Alkali- sowie Metalldeposition, variable Proben temperatur oder elektrische Kontaktierungsmöglichkeit der Probe sind für die Nutzung vorbereitet. Zudem sind in die Experimentierstation *in situ* weitere komplementäre Untersuchungstechniken, wie ein Rastertunnelmikroskop oder ein Messgerät für LEED und mannigfaltige Probenpräparationsmöglichkeiten (Heizen, Ionenbombardement, Knudsen-Zelle für die Deposition von Molekülen) implementiert. Für den Transport von extern hergestellten Proben ist im Rahmen dieser Arbeit eine Vakuumtransportkammer konstruiert und gebaut worden. Mit dieser Kammer sind bereits Proben, die an der Technischen Fakultät (Universität Kiel) mittels PLD hergestellt wurden, aus der Produktion bis in die ASPHERE III-Experimentierstation unter Vakuum transportiert worden. Der Basisdruck der Transportkammer beträgt dabei $< 10^{-10}$ mbar.

In der aktuell anstehenden Entwicklungsstufe wird die ASPHERE III-Experimentierstation mit einem fokussierenden Spiegel in Kombination mit einem hochpräzise positionierbaren Manipulorkryostaten in der Messkammer ausgestattet. Der Fokussierspiegel ist dabei so bemessen, dass der Synchrotronstrahl mit Submikrometergröße auf die Probe fokussiert wird und in Kombination mit dem neuen Manipulorkryostaten ortsauflösende Rasterphotoemissionselektronenmikroskopie (vgl. Abb. 3.4(a)) bei Proben temperaturen von bis zu unter 10 K ermöglicht wird. Eine Infrarotprobenheizung ermöglicht auf der anderen Seite, die Proben kontrolliert auf Temperaturen über 700 K zu bringen. Des Weiteren wird aktuell ein Spindetektor in Betrieb genommen, welcher damit auch Informationen über den Elektronenspin zugänglich macht. Somit eröffnet die ASPHERE III-Experimentierstation die Perspektive in Zukunft verschiedene Messmethoden, Präparationsmethoden sowie *in operando* Stimulations- und Manipulationsmöglichkeiten an einer Probe *in situ* anzuwenden.

Die vorgestellten ÜMDC eröffnen neue Forschungsfelder im Hinblick auf eine Miniatu risierung. Insbesondere beim Übergang von der Quasi-Zweidimensionalität in die

Zweidimensionalität, gegeben durch Monolagen, ergeben sich neue Forschungsfelder aufgrund der reduzierten Symmetrien. Die dadurch auftretenden Phänomene lassen sich in Kombination mit der ASPHERE III-Experimentierstation auf mikroskopischer Skala untersuchen. Es stellt sich etwa auf der Grundlage der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit die Frage, wie sich beispielsweise $1T$ - TaS_2 beim Wegfall der $2H$ -Stapelmöglichkeit in Monolagen bei hohen Temperaturen verhält und welche spannenden physikalischen Effekte bringt die so entstandene $1H$ -Struktur mit sich. Sanders *et al.* stellen in ihrer Studie bereits einige charakteristischen Signaturen der $1T$ - sowie $1H$ -Monolagen von TaS_2 vor [170].

Speziell die Übergangsmetalloxide, die insbesondere wegen ihrer hohen Korrelationen zwischen Ladung, Spin sowie Gitter ein ungeahntes Potential für Anwendungen in sich zu tragen scheinen, sind geeignete Kandidaten für *in operando* Studien nach dem Vorbild der im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Methoden. Dabei ist basierend auf den etablierten Techniken ein mögliches Anregungs-Abfrage-Experiment auf Basis der VO_2 /PMN-PT-Heterostruktur denkbar. So könnte die Gitterverspannung substratinduziert durch einen kurzen, definierten Spannungspuls erzeugt werden. Zeitversetztes, orts aufgelöstes Abfragen des Systems könnte einen Einblick in die Evolution und Mechanismen der Ausbreitung der Gitterverspannung und damit verbundenen Metall-Isolator-Übergangverschiebung ermöglichen.

Folglich öffnen die Erkenntnisse und entwickelten Untersuchungstechniken im Rahmen dieser Arbeit die Tür für das weiterführende Studium komplexerer Strukturen. Die in dieser Arbeit erzielten mikroskopischen Erkenntnisse zeigen das Potential der verwendeten Übergangsverbindungen für technische Realisierungen im Hinblick auf Miniaturisierung und Funktionalisierung. Zudem wurde präsentiert, wie *in operando* Spektroskopie- sowie Mikroskopiemethoden zu hilfreichen Werkzeugen werden können, auf dem Weg zum Verständnis der unterschiedlichen Phasenübergänge, welches benötigt wird, um das volle Potential von stark korrelierten Elektronenmaterialien auszuschöpfen.

Teil IV

Anhang

7 Schwefel-interkaliertes und Antimon-dotiertes Bi_2Se_3

7.1 Topologische Isolatoren

Auf den Erkenntnissen der aktuellen Grundlagenforschung basiert die Innovation der Zukunft. Mit dem Bestreben die Miniaturisierung mikroelektronischer Bauteile voranzutreiben, ist ein Schwerpunkt der Forschung darauf gelegt, neue Grenzflächeneffekte zu entdecken. Die im Jahr 2005 theoretisch beschriebene [171] und 2007 erstmalig experimentell nachgewiesene Materialklasse der Topologischen Isolatoren [172] zeigt aufgrund ihrer metallisch leitenden Oberflächenzuständen ein enormes Potential für die Realisierung neuartiger mikroelektronischer Bauteile. Obwohl sie eigentlich Isolatoren sind und in ihrem Volumen keinen elektrischen Strom leiten können, verhalten sie sich an ihrer Oberfläche jedoch wie metallische Leiter und können elektrischen Strom nahezu verlustfrei transportieren. Mit dieser Eigenschaft sind die Topologischen Isolatoren etwa für die Computertechnik besonders interessant. Einerseits könnte die herausragende elektrische Leitfähigkeit den Energiebedarf deutlich reduzieren und andererseits sind hocheffiziente Bauteile, wie nichtflüchtige Speicher oder opto-spintronische Komponenten denkbar.

Während nicht-topologische Oberflächenzustände, wie beispielsweise der von Gold, nur durch den Symmetriebruch an der Oberfläche entstehen, entspringen die Oberflächenzustände der Topologischen Isolatoren aus einem direkten Zusammenspiel von Oberfläche und Volumen. Die metallisch leitenden Oberflächenzustände werden durch die elektronische Bandstruktur des Volumens verursacht. Die Korrelation mit der elektronischen Volumenbandstruktur ruft, aufgrund der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung, eine Bandinversion nahe der Fermienergie hervor [173]. In der Oberfläche kreuzen sich die Energiebänder und schneiden die Fermienergie. Diese, die elektronische Struktur des topologischen Isolator charakterisierende Form des Oberflächenzustands, wird Dirac-Kegel genannt. Während die Elektronen im Volumen stark an ihre Atome gebunden sind, können sich die Elektronen in der Oberfläche frei bewegen. Wegen der besonderen Korrelation zwischen Oberfläche und Volumen ist dieser topologische Oberflächenzustand sehr robust gegenüber Kristalldefekten oder nichtmagnetischen Adsorbaten. In dem Punkt unterscheidet sich dieser topologische Oberflächenzustand [174] von den meisten weiteren Quanteneffekten, die üblicherweise sehr schnell verschwinden, sobald das System mit der Umgebung wechselwirkt.

Die Spin-Bahn-Kopplung ist im Dirac-Kegel so stark, dass sie die Elektronen streng nach ihrem Spin separiert. In einem veranschaulichenden Bild kann die Spin-Bahn-Kopplung als Leitplanke der Autobahn verstanden werden, auf der die Elektronen entsprechend ihres Spins nur eine Spur nutzen können. Elektronen mit dem entgegengesetzten Spin benutzen dementsprechend die Gegenfahrbahn. Solange Spin und Bewegungsrichtung

eindeutig miteinander koppeln sind „Geisterfahrten“ der Elektronen unmöglich und die Fahrspuren der Elektronen-Autobahn bleiben erhalten. Durch diese Besonderheit sind die Energiebänder des Dirac-Kegels quasi verdrillt und der Oberflächenzustand topologisch geschützt. Somit entsteht die erwähnte Robustheit gegenüber Kristalldefekten, nichtmagnetischen Adsorbaten oder Temperaturerhöhungen. Um die elektronischen Eigenschaften des Topologischen Isolators gezielt zu beeinflussen, wird er üblicherweise mit Fremdatomen dotiert. Dabei werden typischerweise nur spektrale Details, wie Dispersion oder Bindungsenergie manipuliert, während der topologische Oberflächenzustand weiterhin stabil und existent bleibt. Einzig, wenn Topologische Isolatoren mit magnetische Störstellen dotiert werden oder externen magnetischen Feldern ausgesetzt sind, verliert die Oberfläche ihre Leitfähigkeit [175,176].

Dieser bislang als gültig angenommenen Annahme zum Widerspruch präsentieren Sanchez-Barriga *et al.* im Jahr 2016 eine Studie, die veranschaulicht, dass anders als bislang angenommen, der Magnetismus der Fremdatome keine Rolle spielt [177]. Der untersuchte Topologische Isolator Bi_2Se_3 zeigt zwar, dass sich bei Dotierung mit paramagnetischen Mangan eine Bandlücke an der Fermienergie öffnet. Dieser Metall-Isolator-Übergang vollzieht sich jedoch unabhängig von der Stärke der Magnetisierung und sogar dann, wenn die Dotierung mit nichtmagnetischen Fremdatomen geschah. Sanchez-Barriga *et al.* interpretieren ihre Messungen so, dass die Bandlücke weder auf die ferromagnetische Ordnung in der Oberfläche, noch im Volumen des Topologischen Isolators Bi_2Se_3 zurückzuführen ist. Vielmehr sei es denkbar, dass die Fremdatome den Elektronen einen Weg öffnen, um aus der Oberfläche ins Volumen zu diffundieren. Aus dieser Studie ergeben sich neue Fragestellungen, wie beispielsweise die nach der Rolle der Einbauposition der Fremdatome im Wirtsgitter.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in enger Zusammenarbeit mit Dr. M. Wąskiowska die Valenzbandstruktur des mit magnetischen Fremdatomen dotierte sowie interkalierte Topologische Isolator Bi_2Se_3 untersucht. Die geometrische atomare Struktur des lagenartigen Kristalls in seiner reinen Form, dotiert mit diamagnetischen Schwefel und einer Interkalation von diamagnetischen Antimons in die Van-der-Waals-Lücken des Bi_2Se_3 -Kristalls sind schematisch in Abbildung 7.1(a) dargestellt. Die Notation ist entsprechend des stöchiometrischen Verhältnisses $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.9}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.1}$ für die dotierte und $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.8}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.2}$ im Fall der Antimon-interkalierten Kristall gewählt worden. In hier durchgeführten Studien fokussieren sich die Untersuchungen speziell auf die Fragestellung, welchen Einfluss die magnetischen Fremdatome auf die Volumenbandstruktur des Bi_2Se_3 haben.

7.2 Beschreibung des Experiments

Die lagenartigen, quasi-zweidimensionalen Kristalle wurden synthetisch nach der Bridgman-Methode hergestellt⁴² [178,179]. Die untersuchten Kristalle wurden mittels Silber-Epoxidkleber direkt auf den Probenhalter geklebt und die Oberfläche, wie bei den ÜMDK-Kristallen, mit einem Klebestreifen präpariert. Die Probengröße war im Bereich von $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Für die ARPES-Studien wurden die Kristalle *in situ* im Ultrahochvakuum bei

⁴²Die Kristalle wurden für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit von Dr. I. Miotkowski hergestellt und von Dr. M. Wąskiowska zur Verfügung gestellt.

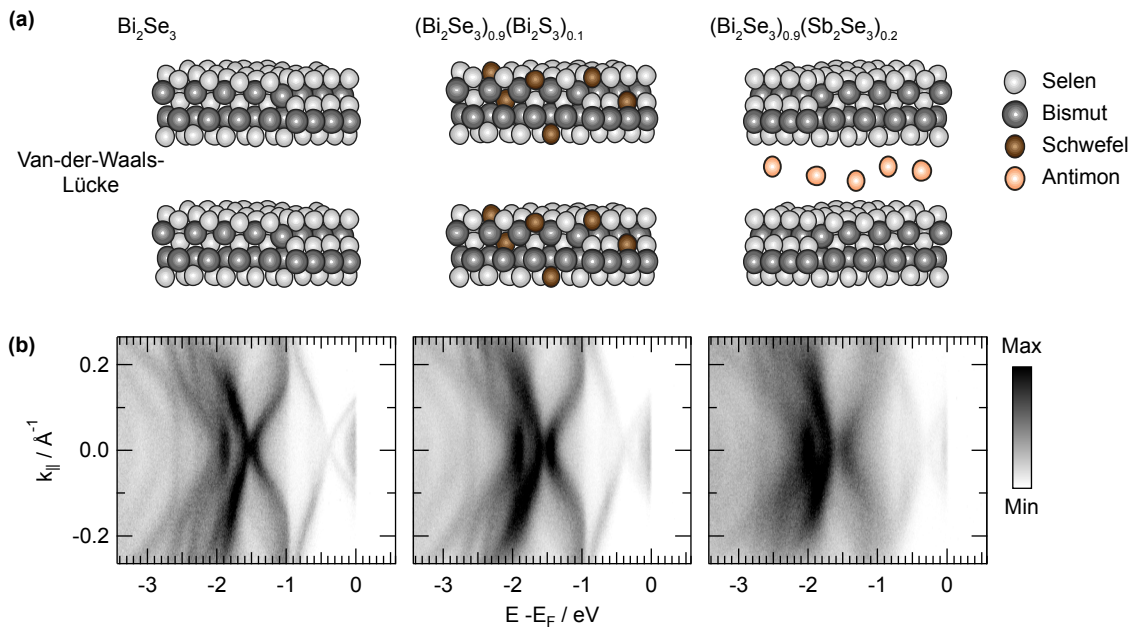


Abbildung 7.1: (a) Geometrische Kristallstrukturen und (b) Valenzbandstrukturen in der Hochsymmetrierichtung $\bar{\Gamma}\bar{\Gamma}\bar{K}$ von reinem Bi_2Se_3 , mit Schwefel dotiertem $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.9}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.1}$ und Antimon interkaliertem $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.8}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.2}$ Bismutselenid.

Raumtemperatur gespalten, bis sich eine glatte, homogene Oberfläche ergab. Anschließend sind die Kristalle auf den tiefkalten Manipulatorkryostaten transferiert worden. Dort wurden sie für die Messung bei einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar auf eine Temperatur von ungefähr 30 K gekühlt. Als anregende Photonenquelle wurde in diesem Fall eine Helium-Gasentladungslampe mit einem Monochromator von der Firma Balzas gewählt. Damit konnte die sehr scharfe He-I-Emissionslinie mit einer Photonenenergie von 21,22 eV für den Photoemissionsprozess genutzt werden. Zusammen mit der Energieverbreiterung des Analysators betrug die Gesamtenergieauflösung im Rahmen dieser Studien 30 meV.

7.3 Erste Ergebnisse und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste ARPES-Studien an den vorgenommenen Schwefel-dotierten, sowie Antimon-interkalierten Bi_2Se_3 -Kristallen durchgeführt. Dabei stand speziell die Reaktion der Volumen-Valenzbandstruktur auf die Störung durch die Fremdatome im Fokus. Die gezeigten Experimente wurden entlang der Hochsymmetrierichtung $\bar{\Gamma}\bar{K}$ durchgeführt. Abbildung 7.1(b) zeigt die Valenzbandstruktur dieses Hochsymmetrieschnitts der reinen, dotierten und der interkalierten Kristalle.

Zur Untersuchung der Reaktion des topologischen Isolators Bi_2Se_3 auf die Fremdatome ist speziell die elektronische Volumenbandstruktur, die bei Bindungsenergien im Bereich von 1,8 eV bis 1,4 eV lokalisiert ist (Abb. 7.2(a)) betrachtet worden. Diese zeigt eine dem Dirac-Kegel ähnliche Form. Im oberen Bereich der Abbildung ist die Energieverteilungskurve entlang des Hochsymmetrieschnitts $\bar{\Gamma}\bar{K}$ für die drei Kristalle aufgetragen. Die winkelaufgelösten Spektren des reinen, Schwefel-interkalierten und des Antimon-

dotierten Bi_2Se_3 sind in dieser Reihenfolge von oben nach unten unter den Energieverteilungskurven dargestellt. Die schwarz gestrichelte Linie bei der Bindungsenergie von 1,45 eV kennzeichnet die Schwerpunktsposition eines gemeinsamen Bandminimums am Hochsymmetriepunkt Γ aller drei Kristalle. Die farblich codierten gestrichelten Linien kennzeichnen die unterschiedlichen Schwerpunktspositionen des Maximums der tiefer gebundenen elektronischen Struktur. Es ist eine Reaktion der elektronischen Struktur auf die Fremdatome zu erkennen. Während sich im reinen Bi_2Se_3 -Kristall die beiden Elektronenbänder noch überlappen, öffnet sich in dem Schwefel-dotierten Kristall bereits eine Energielücke, die im Fall des Antimon-interkalierten Kristalls noch weiter gewachsen ist. Das elektronische Band des Antimon-interkalierten Kristalls ist so um etwa 180 meV gegenüber dem des reinen Bi_2Se_3 Kristalls verschoben. Die feste Position der Struktur bei einer Bindungsenergie von 1,45 eV bestätigt bereits, dass es sich bei dem Effekt nicht um eine rigide Bandverschiebung handelt. Auch in den, trotz des Einflusses magnetischer Fremdatome, noch vorhandenen Dirac-Kegeln ist in Abbildung 7.2(b) keine rigide Bandverschiebung auszumachen. Vielmehr ist der Dirac-Punkt, die Stelle, an der sich die Oberflächenbandstrukturen kreuzen, für die interkalierte $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.8}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.2}$ -Probe energetisch sogar etwas weniger stark gebunden, im Vergleich zu den beiden anderen untersuchten Kristallen (Abb. 7.2(b)).

Die in Abbildung 7.2(a) dargestellte elektronische Struktur kann potentiell als ein zweiter Dirac-Kegel mit dem Dirac-Punkt bei einer Bindungsenergie von 1,45 eV interpretiert werden. Zu diesem Interpretationsansatz kam es im Rahmen einer Diskussion mit Dr. G. Bihlmayer (Forschungszentrum Jülich), der in Rechnungen für die verwandten Topologische Isolatoren, Bi_2Te_3 eine vergleichbare Struktur beobachten konnte.

Zum Verständnis dieser Struktur und das Öffnen der Energielücke sind jedoch weiterführende Experimente und insbesondere theoretische Betrachtungen notwendig.

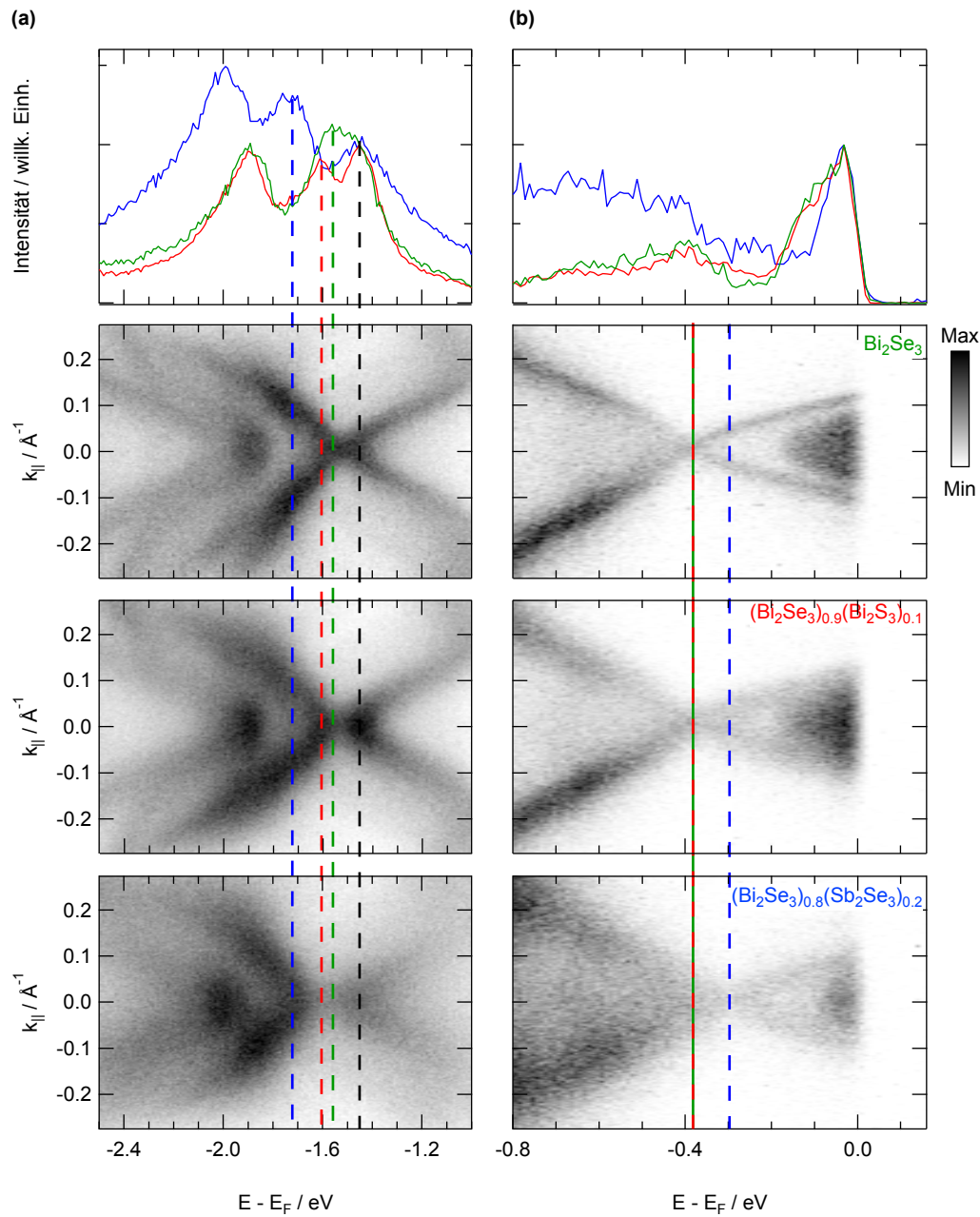


Abbildung 7.2: Energieverteilungskurven und impulsaufgelöste Spektren des reinen Bi_2Se_3 , mit Schwefel-dotiertem $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.9}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.1}$ und Antimon-interkaliertem $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.8}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.2}$ Topologischen Isolatoren. (a) zeigt die energetisch stärker gebundene elektronische Volumenbandstruktur. Dabei indizieren die gestrichelten Linien den Band-schwerpunkt. (b) stellt den topologischen Oberflächenzustand dar. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die jeweilige Position des Dirac-Punktes.

Literaturverzeichnis

- [1] K. G. Wilson: *Nobel Lecture: The Renormalization Group and Critical Phenomena* (http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1982/wilson-lecture.html).
- [2] J. H. Park, J. M. Coy, T. S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter und D. H. Cobden: *Measurement of a solid-state triple point at the metal–insulator transition in VO₂*. *Nature* **500**, 431 (2013).
- [3] K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom und C. B. Eom: *Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO₃ Thin Films*. *Science* **306**, 1005 (2004).
- [4] H. E. Stanley: *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. ISBN: 978-0-195-05316-6. OUP (1971).
- [5] F. J. Morin: *Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature*. *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).
- [6] F. Crick: *What Mad Pursuit: A Personal View of Scientific Discovery*. ISBN: 0-465-09137-7. Basic Books, New York (1988).
- [7] S. Wall, D. Wegkamp, L. Foglia, K. Appavoo, J. Nag, R. F. Haglund Jr., J. Stähler und M. Wolf: *Ultrafast changes in lattice symmetry probed by coherent phonons*. *Nat. Commun.* **3**, 721 (2012).
- [8] K. Rossnagel: *On the Electronic Structure of Layered Transition-Metal Compounds*. Habilitationsschrift, IEAP der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2009).
- [9] S. Hellmann, M. Beye, C. Sohrt, T. Rohwer, F. Sorgenfrei, H. Redlin, M. Kalläne, M. Marczynski-Bühlow, F. Hennies, M. Bauer, A. Föhlich, L. Kipp, W. Wurth und K. Rossnagel: *Ultrafast Melting of a Charge-Density Wave in the Mott Insulator 1T-TaS₂*. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 187401 (2010).
- [10] L. Perfetti, P. A. Loukakos, M. Lisowski, U. Bovensiepen, M. Wolf, H. Berger, S. Biermann und A. Georges: *Femtosecond dynamics of electronic states in the Mott insulator 1T-TaS₂ by time resolved photoelectron spectroscopy*. *New J. Phys.* **10**, 053019 (2008).
- [11] S. Hellmann, T. Rohwer, M. Kalläne, K. Hanff, C. Sohrt, A. Stange, A. Carr, M. M. Murnane, H. C. Kapteyn, L. Kipp, M. Bauer und K. Rossnagel: *Time-domain classification of charge-density-wave insulators*. *Nat. Commun.* **3**, 1069 (2012).
- [12] C. Sohrt, A. Stange, M. Bauer und K. Rossnagel: *How fast can a Peierls-Mott insulator be melted?* *Faraday Discuss.* **171**, 243 (2014).

- [13] Persönliche Mitteilung von Kerstin Hanff, Institut für Angewandte und Experimentelle Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2017).
- [14] R. Nitsche: *The growth of single crystals of binary and ternary chalcogenides by chemical transport reactions*. J. Phys. Chem. Solids **17**, 163 (1960).
- [15] J. A. Wilson und A. D. Yoffe: *The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties*. Adv. Phys. **18**, 193 (1969).
- [16] F. J. Di Salvo, B. G. Bagley, J. M. Voorhoeve und J. V. Waszczak: *Preparation and Properties of a new polytype of tantalum disulfide (4Hb-TaS₂)*. J. Phys. Chem. Solids **34**, 1357 (1972).
- [17] L. F. Mattheiss: *Band Structures of Transition-Metal-Dichalcogenide Layer Compounds*. Phys. Rev. B **8**, 3719 (1973).
- [18] C. Riekel: *Structure refinement of TiSe₂ by neutron diffraction*. J. Solid State Chem. **17**, 389 (1976).
- [19] G. A. Wiegers, J. L. de Boer, A. Meetsma und S. van Smaalen: *Domain structure and refinement of the triclinic superstructure of 1T-TaSe₂ by single crystal X-ray diffraction*. Z. Kristallog. – Cryst. Mater. **216**, 45 (2001).
- [20] K. Rossnagel: *On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides*. J. Phys. Condens. Matter **23**, 213001 (2011).
- [21] W. Kohn: *Excitonic Phases*. Phys. Rev. Lett. **19**, 439 (1967).
- [22] R. E. Peierls: *Quantum Theory of Solids*. ISBN: 978-041-537-512-2. OUP (1955).
- [23] J. A. Wilson, F. J. Di Salvo und S. Mahajan: *Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides*. Adv. Phys. **24**, 117 (1975).
- [24] S.-K. Chan und V. Heine: *Spin density wave and soft phonon mode from nesting Fermi surfaces*. J. Phys. F: Met. Phys. **3**, 795 (1973).
- [25] M. D. Johannes und I. I. Mazin: *Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals*. Phys. Rev. B **77**, 165135 (2008).
- [26] W. Kohn: *Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal*. Phys. Rev. Lett. **2**, 393 (1959).
- [27] H. A. Jahn und E. Teller: *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy*. Proc. Royal Soc. A **161**, 220 (1937).
- [28] K. Rossnagel, L. Kipp und M. Skibowski: *Charge-density-wave phase transition in 1T – TiSe₂ : Excitonic insulator versus band-type Jahn-Teller mechanism*. Phys. Rev. B **65**, 235101 (2002).
- [29] B. Sipos, A. F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forro und E. Tutis: *From Mott state to superconductivity in 1T-TaS₂*. Nat. Mater. **7**, 960 (2008).

- [30] C. B. Scruby, P. M. Williams und G. S. Parry: *The role of charge density waves in structural transformations of 1T TaS₂*. *Philos. Mag. A* **31**, 255 (1975).
- [31] P. Fazekas und E. Tosatti: *Electrical, structural and magnetic properties of pure and doped 1T-TaS₂*. *Philos. Mag. B* **39**, 229 (1979).
- [32] X. L. Wu und C. M. Lieber: *Hexagonal Domain-Like Charge Density Wave Phase of TaS₂ Determined by Scanning Tunneling Microscopy*. *Science* **243**, 1703 (1989).
- [33] R. Brouwer und F. Jellinek: *The low-temperature superstructures of 1T-TaSe₂ and 2H-TaSe₂*. *Physica B+C* **99**, 51 (1980).
- [34] K. Rossnagel: *Suppression and emergence of charge-density waves at the surfaces of layered 1T-TiSe₂ and 1T-TaS₂ by in situ Rb deposition*. *New J. Phys.* **12**, 125018 (2010).
- [35] H. P. Hughes und H. I. Starnberg: *Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials*. ISBN: 0-306-47126-4. Kluwer Academic Publishers (2000).
- [36] J. M. E. Harper, T. H. Geballe und F. J. Di Salvo: *Thermal properties of layered transition-metal dichalcogenides at charge-density-wave transitions*. *Phys. Rev. B* **15**, 2943 (1977).
- [37] J. P. Tidman, O. Singh, A. E. Curzon und R. F. Frindt: *The phase transition in 2H-TaS₂ at 75 K*. *Philosophical Magazine* **30**, 1191 (1974).
- [38] S. Sugai, K. Murase, S. Uchida und S. Tanaka: *Studies of lattice dynamics in 2H-TaS₂ by Raman scattering*. *Solid State Commun.* **40**, 399 (1981).
- [39] K. Rossnagel, E. Rotenberg, H. Koh, N. V. Smith und L. Kipp: *Fermi surface, charge-density-wave gap, and kinks in 2H-TaSe₂*. *Phys. Rev. B* **72**, 121103 (2005).
- [40] H. P. Hughes und R. A. Pollak: *Charge density waves in layered metals observed by X-ray photoemission*. *Philos. Mag.* **34**, 1025 (1976).
- [41] K. Motizuki: *Structural phase transitions in layered transition metal compounds*. ISBN: 90-277-2171-6. D. Reidel, Dordrecht (1986).
- [42] T. E. Kidd, T. Miller, M. Y. Chou und T.-C. Chiang: *Electron-Hole Coupling and the Charge Density Wave Transition in TiSe₂*. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 226402 (2002).
- [43] J. C. E. Rasch, T. Stemmler, B. Müller, L. Dudy und R. Manzke: *1T-TiSe₂: Semimetal or Semiconductor?* *Phys. Rev. Lett.* **101**, 237602 (2008).
- [44] M. M. May, C. Brabetz, C. Janowitz und R. Manzke: *Charge-Density-Wave Phase of 1T-TiSe₂: The Influence of Conduction Band Population*. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 176405 (2011).
- [45] R. Z. Bachrach, M. Skibowski und F. C. Brown: *Angle-Resolved Photoemission from TiSe₂ Using Synchrotron Radiation*. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 40 (1976).
- [46] O. Anderson, G. Karschnick, R. Manzke und M. Skibowski: *The phase transition in the electronic structure of 1T-TiSe₂*. *Solid State Commun.* **53**, 339 (1985).

- [47] F. J. Di Salvo, D. E. Moncton und J. V. Waszczak: *Electronic properties and superlattice formation in the semimetal TiSe₂*. Phys. Rev. B **14**, 4321 (1976).
- [48] T. Rohwer, S. Hellmann, M. Wiesenmayer, C. Sohr, A. Stange, B. Slomski, A. Carr, Y. Liu, L. M. Avila, M. Källäne, S. Mathias, L. Kipp, K. Rossnagel und M. Bauer: *Collapse of long-range charge order tracked by time-resolved photoemission at high momenta*. Nature **471**, 490 (2011).
- [49] J. A. Wilson: *Questions concerning the form taken by the charge-density wave and the accompanying periodic-structural distortions in 2H – TaSe₂, and closely related materials*. Phys. Rev. B **17**, 3880 (1978).
- [50] J. Ishioka, Y. H. Liu, K. Shimatake, T. Kurosawa, K. Ichimura, Y. Toda, M. Oda und S. Tanda: *Chiral Charge-Density Waves*. Phys. Rev. Lett. **105**, 176401 (2010).
- [51] J. van Wezel: *Chirality and orbital order in charge density waves*. Europhys. Lett. **96**, 67011 (2011).
- [52] L. Mihály und A. Jánossy: *Current-induced remanent polarization of charge-density waves*. Phys. Rev. B **30**, 3530 (1984).
- [53] A. P. Mackenzie und Y. Maeno: *The superconductivity of Sr₂RuO₄ and the physics of spin-triplet pairing*. Rev. Mod. Phys. **75**, 657 (2003).
- [54] H. Nobukane, K. Inagaki, K. Ichimura, K. Yamaya, S. Takayanagi, I. Kawasaki, K. Tenya, H. Amitsuka, K. Konno, Y. Asano und S. Tanda: *Parity violation in a single domain of spin-triplet Sr₂RuO₄ superconductors*. Solid State Commun. **149**, 1212 (2009).
- [55] P. B. Littlewood: *Structure and bonding in narrow gap semiconductors*. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **11**, 229 (1983).
- [56] G. Grüner: *The dynamics of charge-density waves*. Rev. Mod. Phys. **60**, 1129 (1988).
- [57] J.-P. Castellan, S. Rosenkranz, R. Osborn, Q. Li, K. E. Gray, X. Luo, U. Welp, G. Karapetrov, J. P. C. Ruff und J. van Wezel: *Chiral Phase Transition in Charge Ordered 1T–TiSe₂*. Phys. Rev. Lett. **110**, 196404 (2013).
- [58] M. Iavarone, R. Di Capua, X. Zhang, M. Golalikhani, S. A. Moore und G. Karapetrov: *Evolution of the charge density wave state in Cu_xTiSe₂*. Phys. Rev. B **85**, 155103 (2012).
- [59] A. M. Novello, B. Hildebrand, A. Scarfato, C. Didiot, G. Monney, A. Ubaldini, H. Berger, D. R. Bowler, P. Aebi und C. Renner: *Scanning tunneling microscopy of the charge density wave in 1T – TiSe₂ in the presence of single atom defects*. Phys. Rev. B **92**, 081101 (2015).
- [60] B. Hildebrand, T. Jaouen, M.-L. Mottas, G. Monney, C. Barreteau, E. Giannini, D. R. Bowler und P. Aebi: *Local Real-Space View of the Achiral 1T–TiSe₂ 2 × 2 × 2 Charge Density Wave*. Phys. Rev. Lett. **120**, 136404 (2018).
- [61] M. Rini, Z. Hao, R. W. Schoenlein, C. Giannetti, F. Parmigiani, S. Fourmaux, J. C. Kieffer, A. Fujimori, M. Onoda, S. Wall und A. Cavalleri: *Optical switching in VO₂ films by below-gap excitation*. Appl. Phys. Lett. **92**, 181904 (2008).

- [62] M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika und P. D. Dernier: *Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO₂*. Phys. Rev. B **5**, 2541 (1972).
- [63] K. Shibuya, M. Kawasaki und Y. Tokura: *Metal-insulator transition in epitaxial V_{1-x}W_xO₂ (0 ≤ x ≤ 0.33) thin films*. Appl. Phys. Lett. **96**, 022102 (2010).
- [64] R. M. Bowman und J. M. Gregg: *VO₂ thin films: growth and the effect of applied strain on their resistance*. J. Mater. Sci. Mater. Electron. **9**, 187 (1998).
- [65] N. B. Aetukuri, A. X. Gray, M. Drouard, M. Cossale, L. Gao, A. H. Reid, R. Kukreja, H. Ohldag, C. A. Jenkins, E. Arenholz, K. P. Roche, H. A. Dürr, M. G. Samant und S. S. P. Parkin: *Control of the metal-insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy*. Nat. Phys. **9**, 661 (2013).
- [66] Persönliche Mitteilung von Dr. Adrian Petraru, AG Kohlstedt, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2017).
- [67] A. Zylbersztejn und N. F. Mott: *Metal-insulator transition in vanadium dioxide*. Phys. Rev. B **11**, 4383 (1975).
- [68] M. Gupta, A. J. Freeman und D. E. Ellis: *Electronic structure and lattice instability of metallic VO₂*. Phys. Rev. B **16**, 3338 (1977).
- [69] V. R. Morrison, R. P. Chatelain, K. L. Tiwari, A. Hendaoui, A. Bruhács, M. Chaker und B. J. Siwick: *A photoinduced metal-like phase of monoclinic VO₂ revealed by ultrafast electron diffraction*. Science **346**, 445 (2014).
- [70] Y. Muraoka und Z. Hiroi: *Metal-insulator transition of VO₂ thin films grown on TiO₂ (001) and (110) substrates*. Appl. Phys. Lett. **80**, 583 (2002).
- [71] G. Andersson: *Studies on Vanadium Oxide*. Acta Chem. Scand. **10**, 623 (1956).
- [72] R. Eguchi, M. Taguchi, M. Matsunami, K. Horiba, K. Yamamoto, Y. Ishida, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Muraoka, Z. Hiroi und S. Shin: *Photoemission evidence for a Mott-Hubbard metal-insulator transition in VO₂*. Phys. Rev. B **78**, 075115 (2008).
- [73] M. Taguchi, A. Chainani, N. Kamakura, K. Horiba, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, S. Shin, E. Ikenaga, T. Yokoya, K. Kobayashi, T. Mochiku, K. Hirata und K. Motoya: *Bulk screening in core-level photoemission from Mott-Hubbard and charge-transfer systems*. Phys. Rev. B **71**, 155102 (2005).
- [74] N. Kamakura, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, K. Horiba, K. Yamamoto, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, E. Ikenaga, M. Awaji, A. Takeuchi, H. Ohashi, Y. Senba, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Ishikawa, K. Kobayashi und S. Shin: *Hard X-ray core-level photoemission of V₂O₃*. Europhys. Lett. **68**, 557 (2004).
- [75] K. Horiba, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, E. Ikenaga, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, M. Awaji, A. Takeuchi, M. Yabashi, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, K. Kobayashi,

- T. Ishikawa und S. Shin: *Nature of the Well Screened State in Hard X-Ray Mn 2p Core-Level Photoemission Measurements of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ Films*. Phys. Rev. Lett. **93**, 236401 (2004).
- [76] J. B. Goodenough: *The two components of the crystallographic transition in VO_2* . J. Solid State Chem. **3**, 490 (1971).
- [77] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge und S. Kachi: *Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO_2 , V_6O_{13} , and V_2O_3* . Phys. Rev. B **41**, 4993 (1990).
- [78] D. Paquet und P. Leroux-Hugon: *Electron correlations and electron-lattice interactions in the metal-insulator, ferroelastic transition in VO_2 : A thermodynamical study*. Phys. Rev. B **22**, 5284 (1980).
- [79] M. M. Qazilbash, M. Brehm, B.-G. Chae, P.-C. Ho, G. O. Andreev, B.-J. Kim, S. J. Yun, A. V. Balatsky, M. B. Maple, F. Keilmann, H.-T. Kim und D. N. Basov: *Mott Transition in VO_2 Revealed by Infrared Spectroscopy and Nano-Imaging*. Science **318**, 1750 (2007).
- [80] H. Kim, T. V. Slusar, D. Wulferding, I. Yang, J.-C. Cho, M. Lee, H. C. Choi, Y. H. Jeong, H.-T. Kim und J. Kim: *Direct observation of the M2 phase with its Mott transition in a VO_2 film*. Appl. Phys. Lett. **109**, 233104 (2016).
- [81] G. Stefanovich, A. Pergament und D. Stefanovich: *Electrical switching and Mott transition in VO_2* . J. Phys.: Condens. Matter **12**, 8837 (2000).
- [82] A. Petraru, R. Soni und H. Kohlstedt: *Voltage controlled biaxial strain in VO_2 films grown on $0.72Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-0.28PbTiO_3$ crystals and its effect on the transition temperature*. Appl. Phys. Lett. **105**, 092902 (2014).
- [83] H. Koo, S. Yoon, O.-J. Kwon, K.-E. Ko, D. Shin, S.-H. Bae, S.-H. Chang und C. Park: *Effect of lattice misfit on the transition temperature of VO_2 thin film*. J. Mater. Sci **47**, 6397 (2012).
- [84] M. Nakano, K. Shibuya, D. Okuyama, T. Hatano, S. Ono, M. Kawasaki, Y. Iwasa und Y. Tokura: *Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation*. Nature **487**, 459 (2012).
- [85] E. B. Araújo: *Recent Advances in Processing, Structural and Dielectric Properties of PMN-PT Ferroelectric Ceramics at Compositions Around the MPB - Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*. ISBN: 978-953-307-350-7. INTECH open science | open minds (2011).
- [86] T. Nan, M. Liu, W. Ren, Z.-G. Ye und N. X. Sun: *Voltage Control of Metal-insulator Transition and Non-volatile Ferroelastic Switching of Resistance in VO_x /PMN-PT Heterostructures*. Sci. Rep. **4**, 5931 (2014).
- [87] V. Bovtun, S. Veljko, S. Kamba, J. Petzelt, S. Vakhrushev, Y. Yakymenko, K. Brinkman und N. Setter: *Broad-band dielectric response of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ relaxor ferroelectrics: Single crystals, ceramics and thin films*. J. Eur. Ceram. Soc. **26**, 2867 (2006).

- [88] S.-E. Park und T. R. Shrout: *Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals*. J. Appl. Phys. **82**, 1804 (1997).
- [89] H. Fu und R. E. Cohen: *Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics*. Nature **403**, 281 (2000).
- [90] D. I. Woodward, J. Knudsen und I. M. Reaney: *Review of crystal and domain structures in the $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ solid solution*. Phys. Rev. B **72**, 104110 (2005).
- [91] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao und Z.-G. Ye: *Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$* . Phys. Rev. B **66**, 054104 (2002).
- [92] Persönliche Mitteilung von Sinoceramics Inc. (Shanghai, China).
- [93] Webseite: *PI Ceramic GmbH (Lederhose, Deutschland), Werkstoffdaten - Spezifische Parameter Der Standardmaterialien (Stand: 15.03.2018)* (https://www.piceramic.de/fileadmin/user_upload/physik_instrumente/files/datasheets/PI_Ceramic_Werkstoffdaten.pdf).
- [94] H. Hertz: *Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Ann. Phys. **267**, 983 (1887).
- [95] W. Hallwachs: *Über den Einfluss des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper*. Ann. Phys. **269**, 301 (1888).
- [96] A. Einstein: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Ann. Phys. **322**, 132 (1905).
- [97] W. E. Spicer: *Photoemissive, Photoconductive, and Optical Absorption Studies of Alkali-Antimony Compounds*. Phys. Rev. **112**, 114 (1958).
- [98] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications*. ISBN: 978-3-662-09280-4. Springer-Verlag – Berlin, Heidelberg, New York (2003).
- [99] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn: *Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range*. Surf. Interface Anal. **43**, 689 (2011).
- [100] M. P. Seah und W. A. Dench: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).
- [101] J. J. Yeh und I. Lindau: *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables **32** (1985).
- [102] R. Claessen, M. Sing, M. Paul, G. Berner, A. Wetscherek, A. Müller und W. Drube: *Hard x-ray photoelectron spectroscopy of oxide hybrid and heterostructures: a new method for the study of buried interfaces*. New J. Phys. **11**, 125007 (2009).
- [103] A. X. Gray, C. Papp, S. Ueda, B. Balke, Y. Yamashita, L. Plucinski, J. Minár, J. Braun, E. R. Ylvisaker, C. M. Schneider, W. E. Pickett, H. Ebert, K. Kobayashi und C. S. Fadley: *Probing bulk electronic structure with hard X-ray angle-resolved photoemission*. Nat. Mater. **10**, 759 (2011).

- [104] K. Kobayashi: *Hard X-ray photoemission spectroscopy*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **601**, 32 (2009).
- [105] C. Schmitz-Antoniak: *X-ray absorption spectroscopy on magnetic nanoscale systems for modern applications*. Rep. Prog. Phys. **78**, 062501 (2015).
- [106] P. Willmott: *An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*. ISBN: 978-0470745786. A John Wiley & Sons, Ltd., Publication (2011).
- [107] D. Attwood: *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*. ISBN: 978-113-916-442-9. Cambridge University Press (1999).
- [108] *Webseite: Auflistung der Experimentierstationen am Synchrotronspeicherring SPring-8* (http://www.spring8.or.jp/en/about_us/whats_sp8/facilities/bl/list/).
- [109] *Webseite: PETRA III (DESY)* (http://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii).
- [110] N. Mårtensson, P. Baltzer, P. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg und B. Wannberg: *A very high resolution electron spectrometer*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **70**, 117 (1994).
- [111] T. Okuda, K. Miyamaoto, H. Miyahara, K. Kuroda, A. Kimura, H. Namatame und M. Taniguchi: *Efficient spin resolved spectroscopy observation machine at Hiroshima Synchrotron Radiation Center*. Rev. Sci. Instrum. **82**, 103302 (2011).
- [112] J. Avila, I. Razado-Colambo, S. Lorcy, B. Lagarde, J.-L. Giorgetta, P. F. und M. C. Asensio: *ANTARES, a scanning photoemission microscopy beamline at SOLEIL*. J. Phys. Conf. Ser. **425**, 192023 (2013).
- [113] J. Avila und M. C. Asensio: *First NanoARPES User Facility Available at SOLEIL: An Innovative and Powerful Tool for Studying Advanced Materials*. Synchrotron Radiat News **27**, 24 (2014).
- [114] *Webseite: Auflistung der Parameter der MAESTRO Experimentierstation* (<https://als.lbl.gov/beamlines/7-0-2/>).
- [115] R. M. Tromp, Y. Fujikawa, J. B. Hannon, A. W. Ellis, A. Berghaus und O. Schaff: *A simple energy filter for low energy electron microscopy/photoelectron emission microscopy instruments*. J. Phys.: Condens. Matter **21**, 314007 (2009).
- [116] R. Fink, M. Weiss, E. Umbach, D. Preikszas, H. Rose, R. Spehr, P. Hartel, W. Engel, R. Degenhardt, R. Wichtendahl, H. Kuhlenbeck, W. Erlebach, K. Ihmann, R. Schlögl, H.-J. Freund, A. Bradshaw, G. Lilienkamp, T. Schmidt, E. Bauer und G. Benner: *SMART: a planned ultrahigh-resolution spectromicroscope for BESSY II*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **84**, 231 (1997).
- [117] E. Bauer: *Photoelectron spectromicroscopy: present and future*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **114**, 975 (2001).

- [118] T. Schmidt, U. Groh, R. Fink, E. Umbach, O. Schaff, W. Engel, B. Richter, H. Kuhlenbeck, R. Schlögl, H.-J. Freund, A. M. Bradshaw, D. Preikszas, P. Hartel, R. Spehr, H. Rose, G. Lilienkamp, E. Bauer und G. Benner: *XPEEM with energy-filtering advantages and first results from the smart project*. Surf. Rev. Lett. **09**, 223 (2002).
- [119] N. M. Buckanie, J. Göhre, P. Zhou, D. von der Linde, M. Horn-von Hoegen und F.-J. Meyer zu Heringdorf: *Space charge effects in photoemission electron microscopy using amplified femtosecond laser pulses*. J. Phys. Condens. Matter **21**, 314003 (2009).
- [120] R. M. Tromp, M. Mankos, M. C. Reuter, A. W. Ellis und M. Copel: *A New Low Energy Electron Microscope*. Surf. Rev. Lett. **05**, 1189 (1998).
- [121] R. M. Tromp, J. Hannon, A. Ellis, W. Wan, A. Berghaus und O. Schaff: *A new aberration-corrected, energy-filtered LEEM/PEEM instrument. I. Principles and design*. Ultramicroscopy **110**, 852 (2010).
- [122] K. Medjanik, O. Fedchenko, S. Chernov, D. Kutnyakhov, M. Ellguth, A. Oelsner, B. Schönhense, T. R. F. Peixoto, P. Lutz, C. H. Min, F. Reinert, S. Däster, Y. Acremann, J. Viehhaus, W. Wurth, H. J. Elmers und G. Schönhense: *Direct 3D mapping of the Fermi surface and Fermi velocity*. Nat. Mater. **16**, 615 (2017).
- [123] A. Zaporozhchenko-Zymaková, D. Kutnyakhov, K. Medjanik, C. Tusche, O. Fedchenko, S. Chernov, M. Ellguth, S. A. Nepijko, H. J. Elmers und G. Schönhense: *Momentum-resolved photoelectron absorption in surface barrier scattering on Ir(111) and graphene/Ir(111)*. Phys. Rev. B **96**, 155108 (2017).
- [124] C. Tusche, A. Krasnyuk und J. Kirschner: *Spin resolved bandstructure imaging with a high resolution momentum microscope*. Ultramicroscopy **159**, 520 (2015).
- [125] D. J. Rahn, E. Ludwig, J. Buck, F. Kronast, M. Marczyński-Bühlow, E. Kröger, L. Kipp und K. Rossnagel: *Laterally confined metal-to-insulator and quasi-two-dimensional-to-two-dimensional transition by focused Rb intercalation of 1T-TaS₂*. Phys. Rev. B **84**, 233105 (2011).
- [126] M. Avrami: *Kinetics of Phase Change. I General Theory*. J. Chem. Phys **7**, 1103 (1939).
- [127] M. Avrami: *Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*. J. Chem. Phys **8**, 212 (1940).
- [128] M. Avrami: *Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III*. J. Chem. Phys **9**, 177 (1941).
- [129] T. Shimada, F. S. Ohuchi und B. A. Parkinson: *Work Function and Photothreshold of Layered Metal Dichalcogenides*. Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 2696 (1994).
- [130] S. C. Bayliss, A. M. Ghorayeb und D. R. P. Guy: *Thermal and transport evidence for a phase transition in 1T-TaS₂ observed at 282K upon warming*. J. Phys. C. **17**, L533 (1984).
- [131] Persönliche Mitteilung von Florian Diekmann, Institut für Angewandte und Experimentelle Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2017).

- [132] M. J. Starink: *Kinetic equations for diffusion-controlled precipitation reactions*. J. Mater. Sci. **32**, 4061 (1997).
- [133] A. Fresnel: *Considérations théoriques sur la polarisation de la lumière*. Bull. Sci. Soc. Philomath. Seiten 147–158 (1824).
- [134] L. Pasteur: *Sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire*. Ann. Chim. Phys. III **24**, 442 (1848).
- [135] W. Demtröder: *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik (3. Auflage)*. ISBN: 3-540-20210-2. Springer (2004).
- [136] E. Hecht: *Optics (4th Edition)*. ISBN: 978-080-538-566-3. Addison Wesley (2002).
- [137] W. Walcher, M. Elbel, W. Fischer, R. Sturm, R. Thielmann und W. Zimmermann: *Praktikum der Physik*. ISBN: 978-351-9-13038-3. B. G. Teubner (1994).
- [138] L. Alagna, T. Prosperi, S. Turchini, J. Goulon, A. Rogalev, C. Goulon-Ginet, C. R. Natoli, R. D. Peacock und B. Stewart: *X-Ray Natural Circular Dichroism*. Phys. Rev. Lett. **80**, 4799 (1998).
- [139] T. Müller, K. B. Wiberg, P. H. Vaccaro, J. R. Cheeseman und M. J. Frisch: *Cavity ring-down polarimetry (CRDP): theoretical and experimental characterization*. J. Opt. Soc. Am. B **19**, 125 (2002).
- [140] J. Paul, A. Dörzbach und K. Siegmann: *Circular Dichroism in the Photoionization of Nanoparticles from Chiral Compounds*. Phys. Rev. Lett. **79**, 2947 (1997).
- [141] J. Paul und K. Siegmann: *Large natural circular dichroism in photoionization*. Chem. Phys. Lett. **304**, 23 (1999).
- [142] B. Ritchie: *Theory of the angular distribution of photoelectrons ejected from optically active molecules and molecular negative ions*. Phys. Rev. A **13**, 1411 (1976).
- [143] B. Ritchie: *Theory of the angular distribution for ejection of photoelectrons from optically active molecules and molecular negative ions. II*. Phys. Rev. A **14**, 359 (1976).
- [144] G. Schönhense und J. Hormes: *Photoionization of Oriented Systems and Circular Dichroism*. In: Becker U., Shirley D.A. (eds) *VUV and Soft X-Ray Photoionization. Physics of Atoms and Molecules*. ISBN: 9-780-306-45038-9. Springer, Boston, MA (1996).
- [145] Webseite: *Auflistung der Parameter der MERLIN Experimentierstation* (<https://als.lbl.gov/beamlines/4-0-3/>).
- [146] Y. Ishida, H. Kanto, A. Kikkawa, Y. Taguchi, Y. Ito, Y. Ota, K. Okazaki, W. Malaeb, M. Mulazzi, M. Okawa, S. Watanabe, C.-T. Chen, M. Kim, C. Bell, Y. Kozuka, H. Y. Hwang, Y. Tokura und S. Shin: *Common Origin of the Circular-Dichroism Pattern in Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of SrTiO₃ and Cu_xBi₂Se₃*. Phys. Rev. Lett. **107**, 077601 (2011).

- [147] E. Kröger, A. Petraru, A. Quer, R. Soni, M. Kalläne, N. A. Pertsev, H. Kohlstedt und K. Rossnagel: *In situ hard x-ray photoemission spectroscopy of barrier-height control at metal/PMN-PT interfaces*. Phys. Rev. B **93**, 235415 (2016).
- [148] J. W. Tashman, J. H. Lee, H. Paik, J. A. Moyer, R. Misra, J. A. Mundy, T. Spila, T. A. Merz, J. Schubert, D. A. Muller, P. Schiffer und D. G. Schlom: *Epitaxial growth of VO₂ by periodic annealing*. Appl. Phys. Lett. **104**, 063104 (2014).
- [149] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, L. I. und B. Lindberg: *ESCA. Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Uppsala (1967).
- [150] I. Lindau, P. Pianetta, S. Doniach und W. E. Spicer: *X-ray photoemission spectroscopy*. Nature **250**, 214 (1974).
- [151] W. Drube, H. Schulte-Schrepping, H. Schmidt, R. Treusch und G. Materlik: *Design and performance of the high-flux/high-brightness x-ray wiggler beamline BW2 at HASYLAB*. Rev. Sci. Instrum. **66**, 1668 (1995).
- [152] E. Ikenaga, K. Kobata, H. Matsuda, T. Sugiyama, H. Daimon und K. Kobayashi: *Development of high lateral and wide angle resolved hard X-ray photoemission spectroscopy at BL47XU in SPring-8*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **190**, 180 (2013).
- [153] B. Balke, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, C. Felser, K. Kobayashi, E. Ikenaga, J.-J. Kim und S. Ueda: *Properties of the quaternary half-metal-type Heusler alloy Co₂Mn_{1-x}Fe_xSi*. Phys. Rev. B **74**, 104405 (2006).
- [154] D. H. Lowndes, D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, D. P. Norton und C. M. Rouleau: *Synthesis of Novel Thin-Film Materials by Pulsed Laser Deposition*. Science **273**, 898 (1996).
- [155] K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka und T. Kawai: *Interface effect on metal-insulator transition of strained vanadium dioxide ultrathin films*. J. Appl. Phys. **101**, 026103 (2007).
- [156] Persönliche Mitteilung von Dr. Bridget Murphy, AG Magnussen, Institut für Angewandte und Experimentelle Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2017).
- [157] L. A. Ladd und W. Paul: *Optical and transport properties of high quality crystals of V₂O₄ near the metallic transition temperature*. Solid State Commun. **7**, 425 (1969).
- [158] K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka und T. Kawai: *Influence of ambient atmosphere on metal-insulator transition of strained vanadium dioxide ultrathin films*. J. Appl. Phys. **100**, 063714 (2006).
- [159] M. M. Qazilbash, A. Tripathi, A. A. Schafgans, B.-J. Kim, H.-T. Kim, Z. Cai, M. V. Holt, J. M. Maser, F. Keilmann, O. G. Shpyrko und D. N. Basov: *Nanoscale imaging of the electronic and structural transitions in vanadium dioxide*. Phys. Rev. B **83**, 165108 (2011).

- [160] A. Herklotz, J. D. Plumhof, A. Rastelli, O. G. Schmidt, L. Schultz und K. Dörr: *Electrical characterization of PMN-28%PT(001) crystals used as thin-film substrates*. J. Appl. Phys. **108**, 094101 (2010).
- [161] A. X. Gray, J. Jeong, N. P. Aetukuri, P. Granitzka, Z. Chen, R. Kukreja, D. Higley, T. Chase, A. H. Reid, H. Ohldag, M. A. Marcus, A. Scholl, A. T. Young, A. Doran, C. A. Jenkins, P. Shafer, E. Arenholz, M. G. Samant, S. S. P. Parkin und H. A. Dürr: *Correlation-Driven Insulator-Metal Transition in Near-Ideal Vanadium Dioxide Films*. Phys. Rev. Lett. **116**, 116403 (2016).
- [162] G. E. Moore: *Cramming More Components onto Integrated Circuits*. Electronics **38**, 114 (1965).
- [163] W. Demtröder: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper (3. Auflage)*. ISBN: 3-540-21473-9. Springer (2005).
- [164] Y. Okada und Y. Tokumaru: *Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K*. J. Appl. Phys. **56**, 314 (1984).
- [165] J. Renteria, R. Samnakay, C. Jiang, T. R. Pope, P. Goli, Z. Yan, D. Wickramaratne, T. T. Salguero, A. G. Khitun, R. K. Lake und B. A. A.: *All-metallic electrically gated 2H-TaSe₂ thin-film switches and logic circuits*. J. Appl. Phys. **115**, 034305 (2014).
- [166] Y. Gu, Y. Katsura, T. Yoshino, H. Takagi und K. Taniguchi: *Rechargeable magnesium-ion battery based on a TiSe₂-cathode with d-p orbital hybridized electronic structure*. Sci. Rep. **5**, 12486 (2015).
- [167] A. M. Haghiri-Gosnet und J.-P. Renard: *CMR manganites: physics, thin films and devices*. J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, R127 (2003).
- [168] J. Viehhaus, F. Scholz, F. Deinert, L. Glaser, M. Ilchen, J. Seltmann, P. Walter und F. Siewert: *The Variable Polarization XUV Beamline P04 at PETRA III: Optics, mechanics and their performance*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **710**, 151 (2013). The 4th international workshop on Metrology for X-ray Optics, Mirror Design, and Fabrication.
- [169] *Webseite: Auflistung der Parameter der P04 Experimentierstation* (http://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p04_xuv_beamline/unified_data_sheet_p04/index_eng.html).
- [170] C. E. Sanders, M. Dendzik, A. S. Ngankeu, A. Eich, A. Bruix, M. Bianchi, J. A. Miwa, B. Hammer, A. A. Khajetoorians und P. Hofmann: *Crystalline and electronic structure of single-layer TaS₂*. Phys. Rev. B **94**, 081404 (2016).
- [171] C. L. Kane und E. J. Mele: *Z₂ Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect*. Phys. Rev. Lett. **95**, 146802 (2005).
- [172] M. Koenig, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi und S.-C. Zhang: *Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells*. Science **318**, 766 (2007).

- [173] L. Fu, C. L. Kane und E. J. Mele: *Topological Insulators in Three Dimensions*. Phys. Rev. Lett. **98**, 106803 (2007).
- [174] C. Chen, S. He, H. Weng, W. Zhang, L. Zhao, H. Liu, X. Jia, D. Mou, S. Liu, J. He, Y. Peng, Y. Feng, Z. Xie, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, X. Wang, Q. Peng, Z. Wang, S. Zhang, F. Yang, C. Chen, Z. Xu, X. Dai, Z. Fang und X. J. Zhou: *Robustness of topological order and formation of quantum well states in topological insulators exposed to ambient environment*. PNAS **109**, 3694 (2012).
- [175] I. Vobornik, U. Manju, J. Fujii, F. Borgatti, P. Torelli, D. Krizmancic, Y. S. Hor, R. J. Cava und G. Panaccione: *Magnetic Proximity Effect as a Pathway to Spintronic Applications of Topological Insulators*. Nano Lett. **11**, 4079 (2011).
- [176] S.-Y. Xu, M. Neupane, C. Liu, D. Zhang, A. Richardella, L. A. Wray, N. Alidoust, M. Leandersson, T. Balasubramanian, J. Sánchez-Barriga, O. Rader, G. Landolt, B. Slomski, J. H. Dil, J. Osterwalder, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, H. Lin, A. Bansil, N. Samarth und M. Z. Hasan: *Hedgehog spin texture and Berry's phase tuning in a magnetic topological insulator*. Nat. Phys. **8**, 616 (2012).
- [177] J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, G. Springholz, H. Steiner, R. Kirchschrager, G. Bauer, O. Caha, E. Schierle, E. Weschke, A. A. Ünal, S. Valencia, M. Dunst, J. Braun, H. Ebert, J. Minár, E. Golias, L. V. Yashina, A. Ney, V. Holý und O. Rader: *Nonmagnetic band gap at the Dirac point of the magnetic topological insulator $(\text{Bi}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$* . Nat. Commun. **7**, 10559 (2016).
- [178] J. N. Lalena, D. A. Cleary, E. Carpenter und N. F. Dean: *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*. ISBN: 978-0-471-74004-9. Wiley-Interscience (2008).
- [179] P. W. Bridgman: *Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin*. Proc. Am. Acad. Arts Sci. **60**, 305 (1925).

Abkürzungsverzeichnis

ALS	<i>Advanced Light Source</i> : Weltweit erster Synchrotronspeicherring der dritten Generation, Berkeley, USA.
ANTARES	Nanofokus-Experimentierstation am Synchrotron SOLEIL, Frankreich.
ASPHERE III	<i>Angular spectrometer for photoelectrons with high energy resolution</i> : Winkelauflösendes Photoelektronen-Spektrometer für hohe Energieauflösung (dritte Generation).
ARPES	<i>angle-resolved photoelectron spectroscopy</i> : Winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie.
BL47XU	<i>Beamline 47XU</i> : Strahlrohr 47XU am Synchrotronspeicherring SPring-8, Japan.
CCD	<i>Charge-coupled device</i> : Lichtempfindliches elektronisches Bauelement.
CCDW	<i>Commensurate charge-density wave</i> : Kommensurable Ladungsdichtewelle.
CDW	<i>Charge density wave</i> : Ladungsdichtewelle.
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg, Deutschland.
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, Hamburg, Deutschland.
HARPES	<i>Hard x-ray angle-resolved photoelectron spectroscopy</i> : Winkelauflösende Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie.
HAXPES	<i>Hard x-ray photoelectron spectroscopy</i> : Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie.
IBM	<i>International Business Machines Corporation</i> : US Unternehmen für Hardware, Software und Dienstleistungen im IT-Bereich.
ICCDW	<i>Incommensurate charge-density wave</i> : Inkommensurable Ladungsdichtewelle.
JMAK-Gleichung	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung.
kTOF	<i>k-space time of flight microscope</i> : Impulsauflösendes Flugzeitmikroskop.
LEED	<i>Low-energy electron diffraction</i> : Beugung niederenergetischer Elektronen.
MAESTRO	<i>Microscopic and electronic structure observator</i> : Experimentierstation zum Studium der mikroskopischen und elektronischen Struktur ALS, USA.
MERLIN	<i>Milli-electron-volt resolution beamline</i> : Messstation für hochauflösende Messungen im Millielektronenvoltbereich ALS, USA.
NCCDW	<i>Nearly commensurate charge-density wave</i> : Nahezu kommensurable Ladungsdichtewelle.
PES	<i>Photoelectron spectroscopy</i> : Photoelektronenspektroskopie.
PEEM	<i>Photoemission electron microscopy</i> : Photoemissionselektronenmikroskopie.
PETRA III	Positronen-Elektronen-Tandem-Ring-Anlage, Synchrotronspeicherring der dritten Generation in Hamburg, Deutschland.
PLD	<i>Pulsed laser deposition</i> : Lagenwachstum mittels gepulster Laserdeposition.

PMN-PT	$(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-x[\text{PbTiO}_3]$.
SPEAR	<i>Stanford Positron Electron Asymmetric Rings</i> : Synchrotron Strahlungsquelle in Stanford, USA.
SPEM	<i>Scanning photoelectron microscope</i> : Rasterphotoemissionselektronenmikroskopie.
SPring-8	<i>Super Photon ring-8 GeV</i> : Synchrotronring mit Elektronenbeschleunigung auf 8 GeV (Japan).
SOLEIL	<i>Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE (Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique)</i> : Synchrotronspeicherring bei Paris, Frankreich.
ÜMDC	Übergangsmetalldichalkogenide.
UHV	<i>Ultra high vacuum</i> : Ultrahochvakuum.
UPS	<i>Ultraviolet photoelectron spectroscopy</i> : Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie.
VUV	<i>Vacuum ultraviolet</i> : Vakuumultraviolett.
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> : Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.

Publikationen

Auf Basis dieser Dissertation wurde folgende Publikation vorbereitet:

- [I] **A. Quer**, K. Hanff, A. Petraru, L.-P. Oloff, M. Kalläne, H. Kohlstedt und K. Rossnagel. „Hard x-ray photoemission spectroscopy of *in situ* strained VO₂ films on PMN-PT“. In *Vorbereitung 2018*

Neben den in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnissen wurde an weiteren Publikationen mitgewirkt, die der Vollständigkeit halber hier aufgeführt werden:

- [i] E. Ludwig, H. Naggert, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, **A. Quer**, K. Rossnagel, L. Kipp und F. Tuczek. „Fe(II) spin-crossover in ultrathin films: Electronic structure and spin-state switching by visible and vacuum-UV light“. *Angewandte Chemie Internationale Edition* **53**, 3019 (2014) und *Angewandte Chemie* **126**, 3063 (2014).
- [ii] E. Kröger, A. Petraru, **A. Quer**, R. Soni, M. Kalläne, N. A. Pertsev, H. Kohlstedt und K. Rossnagel. „In situ hard x-ray photoemission spectroscopy of barrier-height control at metal/PMN-PT interfaces“. *Physical Review B* **93**, 235415 (2016).
- [iii] L.-P. Oloff, A. Chainani, M. Matsunami, K. Takahashi, T. Togashi, H. Osawa, K. Hanff, **A. Quer**, R. Matsushita, R. Shiraishi, M. Nagashima, A. Kimura, K. Matsuishi, M. Yabashi, Y. Tanaka, G. Rossi, T. Ishikawa, K. Rossnagel und M. Oura. „Time-resolved HAXPES using a microfocused XFEL beam: From vacuum space-charge effects to intrinsic charge-carrier recombination dynamics“. *Scientific Reports* **6**, 35087 (2016).
- [iv] A. Crepaldi, G. Autes, G. Gatti, S. Roth, A. Sterzi, G. Manzoni, M. Zacchigna, C. Cacho, R.T. Chapman, E. Springate, E.A. Seddon, Ph. Bugnon, A. Magrez, H. Berger, I. Vobornik, M. Kalläne, **A. Quer**, K. Rossnagel, F. Parmigiani, O.V. Yazyev und M. Grioni. „Enhanced ultrafast relaxation rate in the Weyl semimetal phase of MoTe₂ measured by time- and angle-resolved photoelectron spectroscopy“. *Physical Review B* **96**, 241408(R) (2017).

Nicht referierte Publikationen

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Studien an diversen Großforschungseinrichtungen durchgeführt. Im Anschluss sind Beiträge zu den öffentlichen Jahresberichten dieser Einrichtungen verfasst worden:

- [I] E. Kröger, **A. Quer**, M. Kalläne, A. Petraru, R. Soni, H. Kohlstedt, S. Thiess, W. Drube, L. Kipp und K. Rossnagel. „Strain effects on the electronic structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films from hard x-ray photoelectron spectroscopy“. *DESY Photon Science Annual Report*, Hamburg, 2012.
- [II] H. Bentmann, C.-H. Min, C. Seibel, H. Maaß, M. Kalläne, E. Kröger, **A. Quer**, K. Rossnagel, L. Kipp und F. Reinert. „Surface and bulk properties of topological insulators“. *DESY Photon Science Annual Report*, Hamburg, 2013.
- [III] T. Haase, **A. Quer**, E. Kröger, L.-P. Oloff, C. Seibel, M. Kalläne, H. Bentmann, F. Reinert, L. Kipp und K. Rossnagel. „Spin-resolved core-level photoemission spectroscopy of W and $1T\text{-TaS}_2$ “. *DESY Photon Science Annual Report*, Hamburg, 2013.
- [IV] E. Kröger, **A. Quer**, M. Kalläne, A. Petraru, R. Soni, L. Kipp, H. Kohlstedt und K. Rossnagel. „Impact of ferroelectric polarization and variable strain on the SrRuO_3 / PMN-PT band alignment investigated by photoelectron spectroscopy with high kinetic energies“. *DESY Photon Science Annual Report*, Hamburg, 2013.
- [V] E. Kröger, **A. Quer**, R. Soni, A. Petraru, K. Hanff, L. Oloff, E. Magnano, F. Bondino, S. Nappini, M. Kalläne, H. Kohlstedt, L. Kipp und K. Rossnagel. „Control of ferromagnetism in epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films via BaTiO_3 substrate phase transitions investigated by XMCD and XLD“. *Elettra Sincrotrone Experimental Report*, Trieste, 2013.
- [VI] **A. Quer**, K. Hanff, L.-P. Oloff und K. Rossnagel. „In operando strain-dependent HAXPES of VO_2 thin films on PMN-PT“. *SPRING-8 Experimental Report*, Präфектур Hyōgo (Japan), 2015.
- [VII] M. Kalläne, **A. Quer**, L.-P. Oloff, H. Bentmann, C. Seibel, H. Maaß, F. Reinert, L. Kipp und K. Rossnagel. „Momentum-resolved electronic structure of in-situ strained VO_2 thin films“. *DESY Photon Science Experimental Report*, Hamburg, 2016.
- [VIII] S. Rohlf, M. Kalläne, **A. Quer**, L.-P. Oloff, F. Diekmann und K. Rossnagel. „Reversible light-induced switching of iron(II) spin-crossover thin films“. *DESY Photon Science Experimental Report*, Hamburg, 2016.

- [IX] **A. Quer**, M. Kalläne, S. Rohlf, H. Bentmann, H. Maaß, C. Seibel, F. Reinert, L. Kipp und K. Rossnagel „Completion of a strain vs. temperature phase diagram of VO₂ thin films.“. *DESY Photon Science Experimental Report*, Hamburg, 2016.
- [X] M. Waśniowska, M. Kalläne, **A. Quer**, Z. Kałol, K. Maćkosz, M. Sikora und K. Rossnagel „EXAFS study of Sb and Mn dopants in Bi₂Se₃ topological insulators“. *ESRF Experimental Report*, Grenoble, 2017.

Präsentationen

- [a] **A. Quer**, E. Kröger, M. Kalläne, L. Kipp und K. Roßnagel. „Hard and soft X-ray spectroscopy of the magnetoelectric ZnO:Ni interface“. *DESY/HASYLAB Users' Meeting*, Hamburg, Januar 2012, Poster.
- [b] **A. Quer**, E. Kröger, M. Kalläne, L. Kipp und K. Roßnagel. „*In situ* angle resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) during the formation and depth sensitive hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) of a ZnO:Ni nanocomposite“. *DPG Frühjahrstagung*, Berlin, März 2012, Vortrag.
- [c] **A. Quer**, E. Kröger, M. Kalläne, L. Kipp und K. Roßnagel. „Hard and soft X-ray spectroscopy of the magnetoelectric ZnO:Ni interface (SFB 855 / B3)“. *MSE-Kongress*, Darmstadt, September 2012, Poster.
- [d] **A. Quer**, E. Kröger, M. Kalläne, L. Kipp und K. Roßnagel. „Hard and soft X-ray spectroscopy of the magnetoelectric ZnO:Ni interface“. *Sonderforschungsbereich 855: Sommerschule des Integrierten Graduiertenkollegs*, Jena, September 2013, Poster.
- [e] **A. Quer**, E. Kröger, M. Kalläne, H. Bentmann, C. Seibel, L.-P. Oloff, K. Hanff, H. Maaß, J. Viefhaus, L. Glaser, M.-A. Nielsen, T. Haase, F. Reinert, L. Kipp und K. Roßnagel. „AS-PHERE III: A momentum and spin resolving photoelectron spectrometer at the variable polarization soft X-ray beam line P04“. *DESY/HASYLAB Users' Meeting*, Hamburg, Januar 2014, Poster.
- [f] **A. Quer**, E. Kröger, K. Hanff, L.-P. Oloff, R. Soni, A. Petraru, M. Kalläne, H. Kohlstedt, L. Kipp und K. Roßnagel. „Controlling ferromagnetism of epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films via BaTiO_3 substrate phase transitions investigated by XMCD and XLD“. *DPG Frühjahrstagung*, Dresden, April 2014, Vortrag.
- [g] **A. Quer**, M. Kalläne, E. Kröger, T. Riedel, H. Bentmann, C. Seibel, H. Maaß, J. Seltmann, F. Scholz, J. Viefhaus, F. Reinert, L. Kipp und K. Roßnagel. „Angle-, spin-, and position-resolving photoelectron spectroscopy at the variable polarization soft X-ray beamline of PETRA III“. *DESY/HASYLAB Users' Meeting*, Hamburg, Januar 2015, Poster.
- [h] **A. Quer**, K. Hanff, A. Petraru, L.-P. Oloff, M. Kalläne, H. Kohlstedt und K. Roßnagel. „*In operando* strain-dependent HAXPES of VO_2 thin films on PMN-PT“. *14. Sehlendorf-Seminar der Oberflächen und Festkörperphysik (CAU Kiel)*, Sehlendorf, September 2015, Vortrag.
- [i] **A. Quer**, M. Kalläne, A. Petraru, K. Hanff, L.-P. Oloff, S. Rohlf, L. Kipp, H. Kohlstedt und K. Roßnagel. „Electronic structure of *in situ* strained Vanadiumdioxide thin films“. *DESY/HASYLAB Users' Meeting*, Hamburg, Januar 2016, Poster.

- [j] **A. Quer**, K. Hanff, M. Kalläne, A. Petraru, L.-P. Oloff, H. Kohlstedt und K. Roßnagel. „*In operando* strain-dependent HAXPES of VO₂ thin films on PMN-PT“. *DPG Frühjahrstagung*, Regensburg, März 2016, Vortrag.
- [k] **A. Quer**, M. Kalläne, S. Rohlf, F. Diekmann, T. Riedel, D. Vasilyev, K. Medjanik, M. Ellguthand, S. Babenkov, A. Zaporozhchenko-Zymaková, C. Tusche, D. Kutnyakhov, S. Beier, H. J. Elmers, G. Schönhense und K. Roßnagel. „Angle-resolved photoemission spectroscopy of the charge-density-wave material 1T-Titaniumdiselenide“. *DESY/HASYLAB Users' Meeting*, Hamburg, Januar 2017, Poster.
- [l] **A. Quer**, A. Petraru, K. Hanff, L.-P. Oloff, M. Kalläne, E. Kröger, R. Soni, H. Kohlstedt, E. Ikenaga, A. Gloskovskii, W. Drube, N. A. Pertsev und K. Roßnagel. „HAXPES of *in situ* strained VO₂ films on PMN-PT“. 3rd *Euro Intelligent Materials*, Kiel, Juni 2017, Vortrag.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich von ganzen Herzen bei allen Personen bedanken, die mich in den letzten Jahren bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Namentlich möchte ich zuerst Prof. Dr. Kai Roßnagel erwähnen und mich ganz besonders für die Betreuung im Rahmen dieser Doktorarbeit bedanken. Insbesondere bin ich sehr dankbar für die flexiblen Möglichkeiten und unterschiedlichen Forschungsfelder, die er mir im Rahmen dieser Arbeit eingeräumt und ermöglicht hat. Zudem möchte ich ihm für alle fundierten wissenschaftlichen Ratschläge sowie Ideen danken.

Parallel hierzu sei Prof. Dr. Lutz Kipp für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe gedankt. Durch sein Interesse an meiner Arbeit und zugleich eingeräumte Gestaltungsfreiheit bei der Wahl des Forschungsvorhabens ist der Charakter dieser Dissertation geprägt worden. Ohne die von ihm und Prof. Dr. Kai Roßnagel eingeräumte Möglichkeit meine Forschungsvorhaben an diversen Großforschungseinrichtungen durchzuführen, wäre diese Arbeit in dieser Form nicht entstanden.

Einen großer Dank gebührt auch Dr. Matthias Kalläne. Durch rege, kritische Diskussionen, welche stark durch seine Neugier, bohrenden Nachfragen und Ideenreichtum geprägt waren, konnten viele experimentelle Ansätze erst in der letztendlichen Komplexität entwickelt werden. Zudem habe ich in der engen experimentellen Zusammenarbeit besonders von seinem hohen Engagement und seiner Erfahrung bezüglich der Präparation von Schichtkristallen profitiert. Besonders dankbar bin ich auch für die Unterstützung beim Schreiben von Anträgen für Messkampagnen an verschiedenen Großforschungseinrichtungen.

Ein besonderer Dank geht an Prof. Dr. Hermann Kohlstedt und seine beiden Mitarbeitern Dr. Adrian Petraru und Dr. Rohit Soni für eine herausragende Kooperation. Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse über die VO_2 /PMN-PT-Heterostrukturen basieren auf Messungen an den von ihnen hergestellten Proben und den nachfolgenden fruchtbaren Diskussionen.

Herzlich bedanken möchte ich mich insbesondere bei Kerstin Hanff, Dr. Lars-Phillip Oloff und Dr. Erik Kröger für die unermüdliche tatkräftige Unterstützung während der Messkampagnen. Kerstin Hanff sei an dieser Stelle speziell auch für die Diskussions- und Hilfsbereitschaft während der Erstellung dieser Dissertation sowie für das angenehme, familiäre Büroklima gedankt, in dem diese Arbeit verfasst werden konnte.

In diesem Zusammenhang möchte ich mich ebenfalls für die professionelle Unterstützung an den unterschiedlichen Großforschungseinrichtungen bedanken. Besonders hervorheben möchte ich für die Hilfe an der MAESTRO-Experimentierstation (ALS) Dr. Eli Rotenberg und sein Team Dr. Søren Ulstrup, Dr. Daniel Schwarz, Dr. Roland Koch und Dr. Aaron Bostwick sowie Dr. Jonathan Denglinger von dem MERLIN Experiment (ALS) und Dr. Eiji Ikenaga für die Unterstützung bei den Experimenten am Strahlrohr BL47XU (Spring-8).

Ein besonders herzlicher Dank geht an Tim Riedel für die Unterstützung und oftmals auch sehr kurzfristige Realisierung von jeglichen technischen Planungen.

Dr. M. Wásniowska danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und die Einführung in das Forschungsfeld der Topologischen Isolatoren.

Darüber hinaus möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe für eine angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken. Besonders möchte ich dabei die stete Kommunikations- und Hilfsbereitschaft hervorheben sowohl beim Experimentieren, als auch bei der Diskussion der Messergebnisse.

Abschließend möchte ich von Herzen meiner Familie und meinen Freunden für die großartige Unterstützung und offene Ohren während meines gesamten Promotionsstudiums danken.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die Abhandlung – abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer – nach Inhalt und Form die eigene Arbeit ist und dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist. Die Arbeit oder ein Teil daraus wurde nicht an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt.

