

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

**Lokale strukturelle und elektronische
Eigenschaften von V_2O_3 und ZnV_2O_4**

vorgelegt von
Peter Pfalzer

09.12.2004

Erstgutachter: Prof. Dr. S. Horn
Zweitgutachter: Priv. Doz. Dr. A. Krimmel

Tag der mündlichen Prüfung: 26.01.2005

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungsverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Theorie der Röntgenspektroskopie	3
2.1 Der Absorptionsprozess	3
2.1.1 Übergangswahrscheinlichkeit und Absorptionskoeffizient	3
2.1.2 Absorptionskanten und Feinstruktur	4
2.2 XANES im Bandstrukturbild	6
2.2.1 Absorptionskoeffizient als Zustandsdichte	6
2.2.2 Bandstrukturechnungen	6
2.2.3 Grenzen der Interpretation	7
2.3 XAFS im Bild der Einfach- und Vielfachstreuung	8
2.3.1 Oszillationen im Absorptionskoeffizienten	8
2.3.2 Herleitung der EXAFS-Gleichung	9
Beschreibung der Einfachstreuung	9
Erweiterungen zur Herleitung	12
2.3.3 Vielfachstreuung	14
Streupfade höherer Ordnung in der EXAFS-Gleichung	14
„Full Multiple Scattering“	15
2.3.4 Grenzen der Interpretation	15
3 Experimentelle Grundlagen	17
3.1 Erzeugung monochromatischen Röntgenlichts	17
3.1.1 Synchrotronstrahlung	17
3.1.2 Strahlrohre	19
Das Strahlrohr X23B an der NSLS	20
Das Strahlrohr ANKA-XAS	20
Das Strahlrohr U41-PGM bei BESSY II	21
3.2 Detektion der Röntgenabsorption	23

3.2.1	Probenstrom	23
3.2.2	Transmission	24
3.2.3	Fluoreszenz	26
3.3	Sonstiges Messzubehör	28
3.4	Probenpräparation	28
3.4.1	Einkristallzucht	28
3.4.2	Herstellung dünner, planparalleler Proben	29
	Probendicke	29
	Läpp-Prozedur	30
3.4.3	Oberflächenpräparation von Einkristallen	31
3.5	Datenauswertung	32
4	Eigenschaften von V_2O_3	37
4.1	Phasendiagramm	37
4.2	Gitterstruktur	38
4.3	Magnetismus	39
4.4	Elektronische Struktur	40
5	Lokale strukturelle und elektronische Eigenschaften von V_2O_3	45
5.1	Probencharakterisierung	45
5.2	Lokale Struktur von V_2O_3	47
5.2.1	Experimentelle Details	47
5.2.2	Fitmodell	48
5.2.3	Auswertung	51
5.2.4	Interpretation	58
5.3	Lokale Struktur von $(Al,V)_2O_3$	59
5.3.1	Experimentelle Details	59
5.3.2	Fitmodell	59
5.3.3	Auswertung	61
5.3.4	Interpretation	66
5.4	Lokale elektronische Struktur von V_2O_3 und $(Al,V)_2O_3$	68
5.4.1	Experimentelle Details	68
5.4.2	Modellrechnungen	68
	LDA-Bandstrukturechnungen	68
	Vielfachstreuung	70
5.4.3	Auswertung	74
5.4.4	Interpretation	77
5.5	Folgerungen	79
6	Eigenschaften von ZnV_2O_4	83
6.1	Gitterstruktur	83
6.2	Elektronische Struktur und Magnetismus	86

7 Lokale Struktur von ZnV_2O_4	89
7.1 Probencharakterisierung	89
7.2 EXAFS-Messungen	89
7.2.1 Experimentelle Details	89
7.2.2 Fitmodell und Auswertung	91
Polykristalline Proben	94
Einkristall	95
7.3 Interpretation	99
7.3.1 Modell 1: „V-Dimerisierung“	99
7.3.2 Modell 2: „asymmetrische Potentiale“	100
8 Zusammenfassung	103
8.1 Ergebnisse der Messungen an V_2O_3 und $(\text{Al,V})_2\text{O}_3$	103
8.2 Ergebnisse der Messungen an ZnV_2O_4	105
A Probenpräparation mit der L äppmaschine	107
B Strukturdaten zu V_2O_3	111
Literaturverzeichnis	117
Danksagung	126
Lebenslauf	127

Abbildungsverzeichnis

2.1	Röntgenabsorption von einem Rumpfniveau	5
2.2	Prinzip der Einfachstreuung	9
2.3	Muffin-Tin-Potential	10
2.4	Vielfachstreupfade	15
3.1	Strahlungsemission eines Insertion Device	18
3.2	Aufbau eines Absorptionsstrahlrohrs	19
3.3	Auflösung des U41-PGM Monochromators	22
3.4	Messprinzip von Probenstrom-Messungen	24
3.5	Messprinzip von Transmissions- und Fluoreszenz-Messungen	25
3.6	Selbstabsorptionseffekt bei Fluoreszenzmessungen	26
3.7	Typisches XANES-Spektrum von $(Al,V)_2O_3$	32
3.8	Typisches EXAFS-Spektrum von ZnV_2O_4	34
4.1	Phasendiagramm von V_2O_3	37
4.2	Struktur von V_2O_3	38
4.3	Spinstruktur der AFI-Phase von V_2O_3	40
4.4	Elektronische Strukturmodelle für V_2O_3	41
5.1	Magnetische Suszeptibilität von V_2O_3 und $(Al,V)_2O_3$	46
5.2	Korrektur der k -Skala für V_2O_3 -EXAFS-Spektren vom Strahlrohr X23B	48
5.3	EXAFS-Spektren von V_2O_3 im Realraum	52
5.4	Fitparameter für den Pfad V_0-V_1 in V_2O_3	53
5.5	Fitparameter für den Pfad V_0-V_{2a} in V_2O_3	54
5.6	Fitparameter für die $O_{1,2}$ NN in V_2O_3	56
5.7	Fitparameter für die $V_{3,4,1a}$ NN in V_2O_3	57
5.8	EXAFS von $(Al,V)_2O_3$ und V_2O_3 im k -Raum	62
5.9	EXAFS-Spektren von $(Al,V)_2O_3$ im Realraum	63
5.10	Fitparameter für die $O_{1,2}$ NN in $(Al,V)_2O_3$	64
5.11	Fitparameter für die V_1 und V_2 NN in $(Al,V)_2O_3$	65
5.12	Fitparameter für die $V_{3,4,1a}$ NN in $(Al,V)_2O_3$	66
5.13	Partielle O $2p$ Zustandsdichten von V_2O_3	69
5.14	Modellrechnungen für die V L -Kanten und die O K -Kante von V_2O_3	71
5.15	Cluster-Rechnungen für die O K -Kante von V_2O_3 und $(Al,V)_2O_3$	73
5.16	Flächen der t_{2g^-} und e_g -Peaks aus den Modellrechnungen	74

5.17	O K–Absorptionskante von $(\text{Al,V})_2\text{O}_3$ und V_2O_3	75
5.18	Flächen der t_{2g} - und e_g -Peaks aus den Messungen an V_2O_3 und $(\text{Al,V})_2\text{O}_3$	76
5.19	Elektronische, strukturelle und magnetische Phasen von V_2O_3	79
6.1	Struktur von ZnV_2O_4	85
6.2	Magnetische Suszeptibilität von ZnV_2O_4	87
7.1	AFM–Bilder von ZnV_2O_4	90
7.2	EXAFS von ZnV_2O_4 im R - und q -Raum	92
7.3	DW–Faktoren von polykristallinem ZnV_2O_4	94
7.4	Fitergebnisse am ZnV_2O_4 -Einkristall mit Modell 1	97
7.5	Fitergebnisse am ZnV_2O_4 -Einkristall mit Modell 2	98
7.6	Modell der Vanadium–Dimerisierung	100
7.7	NN–Umgebung eines O–Ions in ZnV_2O_4	101
7.8	NN–Umgebung eines V–Ions in ZnV_2O_4	102
B.1	Einheitszellen von V_2O_3	112
B.2	Gittervektoren der Einheitszellen von V_2O_3	112
B.3	Gitterparameter von Cr- und Al-dotiertem V_2O_3	113

Tabellenverzeichnis

3.1	Massenabsorptionskoeffizienten μ_m von O, V und Zn	30
3.2	Einheitslängen von V_2O_3 und ZnV_2O_4	30
4.1	Elektronenverteilung von V_2O_3 nach Park <i>et al.</i>	42
5.1	Definition der V–V Abstände für EXAFS–Fits von V_2O_3	49
5.2	Definition der V–O Abstände für EXAFS–Fits von V_2O_3	50
5.3	NN-Abstände aus den Strukturmodellen für $(Al,V)_2O_3$	60
6.1	Übersicht über die bisherigen Strukturbestimmungen von ZnV_2O_4	84
6.2	Parameter der kubischen Gitterstruktur von ZnV_2O_4	84
6.3	Parameter der tetragonalen Gitterstruktur von ZnV_2O_4	86
7.1	Nächste–Nachbar–Abstände in ZnV_2O_4	91
7.2	Freie Parameter der Fitmodelle für einkristallines ZnV_2O_4	96

Abkürzungsverzeichnis

AFI	Antiferromagnetisch Isolierend
AFM	Atomic Force Microscopy
ANKA	Angstroemquelle Karlsruhe
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMFT	Dynamical Mean Field Theory
DOS	Density of States
DW-Faktor	Debye-Waller-Faktor
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FT	Fouriertransformation
GGA	Generalized Gradient Approximation
LDA	Local Density Approximation
MIÜ	Metall-Isolator-Übergang
NEXAFS	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure
NIST	National Institute of Standards and Technology, USA
NN	Nächste(r) Nachbar(n)
NSLS	National Synchrotron Light Source, Brookhaven, New York
pDOS	partial Density of States
PGM	Plangitter-Monochromator
PI	Paramagnetisch Isolierend
PM	Paramagnetisch Metallisch

SDW	Spindichtewelle
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TEY	Total Electron Yield
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
UV	Ultraviolett
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction

1 Einleitung

Ein aktueller Schwerpunkt der Festkörperphysik ist die Erforschung kooperativer Phänomene in Vielteilchensystemen. An solchen Systemen sind viele aufregende Eigenschaften entdeckt worden: Metall–Isolator–Übergänge, Hochtemperatur–Supraleitung, „kolossaler Magnetwiderstand“, Schwere–Fermionenverhalten, etc. Charakteristisch für solche Effekte ist, dass meist mehrere, beispielsweise strukturelle und elektronische, Freiheitsgrade beitragen und erst ihr Zusammenspiel das ungewöhnliche Verhalten des Festkörpers auslöst.

Die Materialklasse der Übergangsmetalloxide ist hervorragend geeignet, solche Phänomene zu studieren, da in diesen Systemen die Valenzelektronen in d -Zuständen vorliegen. Diese können weder in einem lokalen Modell (wie f -Schalen) noch als über den gesamten Festkörper delokalisierte Bloch–Zustände (wie weit ausgedehnte s -Orbitale) beschrieben werden. Stattdessen weisen d -Systeme elektronische Strukturen auf, die dazu führen, dass viele dieser Materialien an der Schwelle zwischen metallischem und isolierendem Verhalten stehen.

Gerade in Vanadiumoxiden sind Metall–Isolator–Übergänge sehr häufig. Unter diesen ist V_2O_3 als „prototypisches“ System seit langer Zeit Gegenstand intensiver theoretischer und experimenteller Forschung — jedoch ohne dass bisher eindeutig die Wechselwirkungen identifiziert werden konnten, die zum reichhaltigen Phasendiagramm dieser Substanz führen. Zuletzt gab es erste Hinweise [Müller 1997b, Frenkel 1997], dass die lokalen elektronischen und strukturellen Eigenschaften ein entscheidendes Charakteristikum für den Metall–Isolator–Übergang sein könnten. Um dies entscheiden zu können, müssen alle drei Phasen (die paramagnetisch isolierende, die antiferromagnetisch isolierende und die paramagnetisch metallische) im Hinblick auf die lokale Struktur und die elektronischen Eigenschaften beschrieben werden. Diese Charakterisierung stand noch aus und sollte im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden.

Zu diesem Zweck sollte die lokale Struktur aller Phasen mit Hilfe von EXAFS-Messungen¹ bestimmt werden. Zusätzlich sollte die strukturelle Nahordnung auch in unmittelbarer Nähe des Übergangs vom Metall zum Isolator untersucht werden. Da auf einer lokalen Skala bereits weit oberhalb dieses Phasenübergangs kleine Verzerrungen der Struktur auftreten [Frenkel 1997], kann erwartet werden, dass diese Untersuchungen Hinweise auf den Einfluss des Kristallgitters auf die Mechanismen des Übergangs geben. Zur Aufklärung der elektronischen Struktur sollte die unbesetzte Zustandsdichte im Nahkantenbereich der Sauerstoff K -Absorptionskante gemessen werden, da diese empfindlich

¹EXAFS (= „Extended X-ray Absorption Fine Structure“) bezeichnet Oszillationen des Absorptionskoeffizienten in Festkörpern in einem ausgedehnten Energiebereich oberhalb einer Absorptionskante.

auf die Wechselwirkung zwischen Vanadium- und Sauerstoff-Ionen reagiert. Die theoretische Berechnung dieser Spektren aus einem Cluster von Atomen mit der Methode der Vielfachstreuung unendlicher Ordnung sollte Aufschluss darüber geben, inwieweit eine Beschreibung in einem Einteilchenbild möglich ist: Trägt auch in dieser Näherung die Wechselwirkung zwischen strukturellen und elektronischen Freiheitsgraden zum Verhalten von V_2O_3 bei oder ist die Physik ausschließlich von Korrelationseffekten bestimmt, die im Einteilchenbild nicht erfasst werden?

Im Gegensatz zu V_2O_3 ist das Spinellsystem ZnV_2O_4 noch weit weniger untersucht. ZnV_2O_4 ist ein Vertreter der geometrisch frustrierten, magnetischen Spinellsysteme, die eine Vielzahl interessanter elektronischer und magnetischer Zustände ausbilden. Jedoch ist zur Zeit unklar, welche der an verschiedenen Proben beobachteten Eigenschaften intrinsisch sind und wie Abweichungen von der Stöchiometrie, Verspannungen, Korngrößen und andere Einflüsse der Probenpräparation diese Eigenschaften beeinflussen. Vor kurzem wurde von Ebbinghaus *et al.* die magnetische Suszeptibilität von ZnV_2O_4 an Einkristallen und gepulverten Einkristallen untersucht [Ebbinghaus 2004]. Die Autoren berichten drastische Unterschiede im Magnetismus zwischen beiden Proben. Im Rahmen dieser Arbeit sollte mit Hilfe von EXAFS-Messungen untersucht werden, ob Unterschiede in der lokalen Struktur der verschiedenen Proben gefunden werden können, die die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften widerspiegeln.

Zunächst werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen der verwendeten Messmethode erläutert. Es wird dargelegt, wie Informationen über die lokale Struktur und die elektronischen Eigenschaften aus Röntgenabsorptionsmessungen gewonnen werden können und welche Konzepte dabei zum Einsatz kommen. Anschließend werden in Kapitel 3 die apparativen Aufbauten beschrieben, mit denen die Messungen durchgeführt worden sind. Außerdem werden Einzelheiten zur Probenpräparation und zur Datenauswertung erläutert. Die Kapitel 4 und 5 widmen sich dem System V_2O_3 . Zunächst werden die bisher bekannten Eigenschaften beschrieben. Kapitel 5 stellt dann die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse vor. In den Kapiteln 6 und 7 schließlich werden die Eigenschaften und die lokale Struktur von ZnV_2O_4 behandelt, bevor alle Ergebnisse in Kapitel 8 noch einmal kurz zusammengefasst werden.

Details zur Vorgehensweise bei der Lapp-Prozedur zur Reduzierung der Probendicke von Einkristallen, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, sind in Anhang A festgehalten. In Anhang B findet sich eine ausführliche Übersicht über die strukturellen Daten von V_2O_3 .

2 Theorie der Röntgenspektroskopie

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS=„X-ray Absorption Spectroscopy“) als Messmethode gewonnen worden. Die Wechselwirkung des Röntgenlichts mit den untersuchten Festkörpern gibt Aufschluss über deren strukturelle und elektronische Eigenschaften. Theoretische Ansätze, die diese Eigenschaften beschreiben und die zum Vergleich mit den Messungen herangezogen wurden, sollen in diesem Kapitel genauer beschrieben werden.

2.1 Der Absorptionsprozess

2.1.1 Übergangswahrscheinlichkeit und Absorptionskoeffizient

Bei der Röntgenabsorption wird ein Elektron in einem Atom, Molekül oder Festkörper aufgrund der Anregung durch eine elektromagnetische Welle in einen Zustand höherer Energie versetzt. Ausgangspunkt der theoretischen Beschreibung dieses Prozesses ist *Fermi's Goldene Regel*¹. Diese beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit \mathcal{P}_{if} pro Zeiteinheit zwischen zwei Zuständen (Anfangszustand $|i\rangle$ und Endzustand $|f\rangle$) aufgrund einer harmonischen Störung. Vernachlässigt man Emissionsprozesse und beschränkt sich auf die hier ausschließlich betrachtete Absorption ($E_f > E_i$) lautet die Goldene Regel für Störungen durch eine elektromagnetische Welle $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{\mathbf{A}_0}{2} (e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r}-\omega t)})$

$$\mathcal{P}_{if} = \frac{\pi e^2}{2\hbar m^2 c^2} |\langle f | (e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}) | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2.1)$$

(zur Herleitung vgl. z.B. [Stöhr 1992]). Betrachtet man nun die Gesamtheit aller Anfangszustände $|i\rangle$ und Endzustände $|f\rangle$, ergibt sich eine Größe, die proportional zum gesamten Absorptionskoeffizienten μ ist:

$$\mu \propto \sum_i \sum_f \mathcal{P}_{if} \quad (2.2)$$

Für die Gültigkeit von Gleichung (2.2) in den hier untersuchten Systemen muss eine wichtige Näherung gemacht werden: die sogenannte *Einelektronennäherung*. Da Festkörper, wie sie Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit sind, nicht ein einzelnes Elektron enthalten, wie in der Herleitung von Gleichung (2.1) vorausgesetzt,

¹eine Diskussion der Goldenen Regel findet sich z.B. in [Nolting 1997]

müssen für eine exakte Beschreibung des Absorptionsprozesses die Einteilchenwellenfunktionen $|i\rangle$ und $|f\rangle$ eigentlich durch Vielteilchenwellenfunktionen $|I\rangle$ und $|F\rangle$ ersetzt werden. Das macht jedoch eine mathematische Lösung unmöglich. Deshalb geht man oft davon aus, dass beim Absorptionsprozess nur ein einzelnes Elektron angeregt wird und die restlichen Elektronen unbeteiligt bleiben. In diesem Fall kann das Problem durch Darstellung der Vielteilchenwellenfunktionen als Slaterdeterminanten orthonormierter Einteilchenzustände auf ein „effektives“ Einteilchenproblem reduziert werden. Trotz dieser rigorosen Einschränkung kann oft eine Übereinstimmung von Theorie und Experiment im Rahmen der Einteilchennäherung erzielt werden. Jedoch ist für die Beschreibung vieler Phänomene (z.B. der mittleren freien Weglänge von Photoelektronen) eine Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten unumgänglich.

2.1.2 Absorptionskanten und Feinstruktur

In der Regel wird bei Absorptionsexperimenten nicht die gesamte Absorption gemäß Gleichung (2.2) betrachtet, sondern die Informationen werden aus Änderungen des Absorptionskoeffizienten an einer einzelnen Absorptionskante gewonnen. Eine solche Absorptionskante entsteht, wenn man die Photonenenergie des (Röntgen-)Lichts $\hbar\omega$, mit dem die untersuchte Probe bestrahlt wird, erhöht und dabei eine Energie erreicht, die ausreicht, um ein Elektron von einem stark gebundenen Rumpfniveau $|c\rangle$ in einen unbesetzten Zustand anzuregen:

$$\mu_c(\hbar\omega) \propto \sum_f \mathcal{P}_{cf} \quad (2.3)$$

Da die Rumpfniveaus diskret und energetisch scharf lokalisiert sind, beobachtet man einen sprunghaften Anstieg des Absorptionskoeffizienten. Wie in Abbildung 2.1 angedeutet, unterscheidet man grob zwei Bereiche in den „XAFS“ (= „X-ray Absorption Fine Structure“) genannten Strukturen oberhalb einer Absorptionskante:

- Die Nahkantenstruktur (XANES=„X-ray Absorption Near Edge Structure“ oder NEXAFS=„Near Edge X-ray Absorption Fine Structure“) schließt direkt an die Kante an und erstreckt sich über einen Bereich von etwa 30eV. Verursacht wird sie durch eine starke Variation der Zustandsdichte im Bereich der niederenergetischen unbesetzten Zustände
- Der weiter von der Kante entfernte Bereich enthält bei Absorptionsspektren von einzelnen Atomen (praktisch) keine Strukturen mehr. Ist das absorbierende Atom jedoch in einem Molekül oder in einen Festkörper gebunden findet man auch in diesem Bereich eine ausgeprägte oszillatorische Struktur, die sogenannte EXAFS („Extended X-ray Absorption Fine Structure“). Ursache dieser Strukturen ist die Rückstreuung des durch den Absorptionsprozess erzeugten Photoelektrons von den Atomen in der nächsten Umgebung des absorbierenden Atoms.

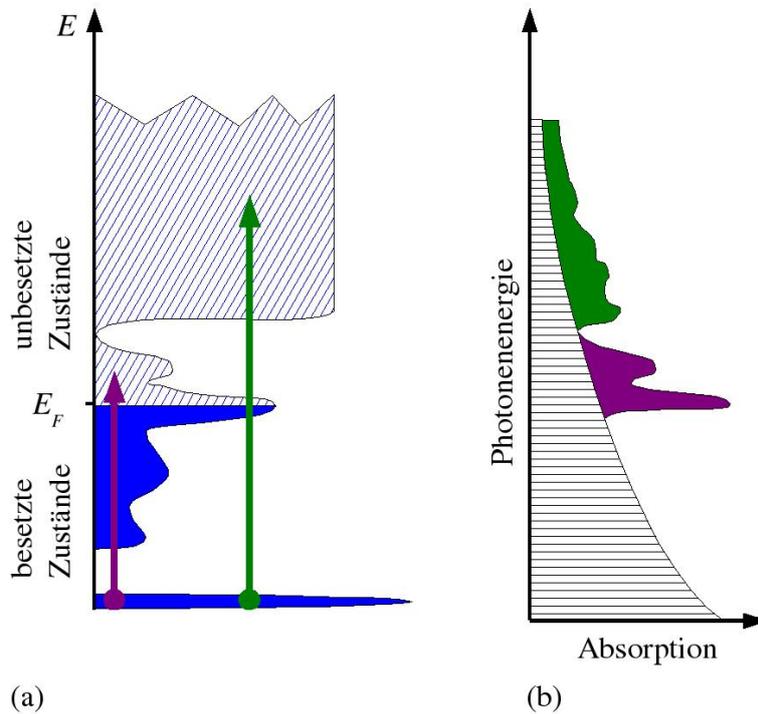


Abbildung 2.1: Änderung des Absorptionskoeffizienten an einer Absorptionskante. (a) Beim Überschreiten einer Energieschwelle kann aus einem besetzten Rumpfniveau in unbesetzte Zustände angeregt werden (Pfeile). (b) zeigt das resultierende Absorptionssignal. Die Beiträge von schwächer gebundenen Schalen zur Gesamtabsorption sind dabei horizontal schraffiert.

Die beiden Bereiche unterscheiden sich nur durch die Modellvorstellungen, innerhalb derer sie gewöhnlich beschrieben werden. Die Näherungen, die den jeweiligen Modellen zugrunde liegen, verlieren Ihre Gültigkeit, wenn das Modell über den Energiebereich hinaus eingesetzt wird, für den es konzipiert wurde. Da die Fehler der Modellvorstellungen stetig zunehmen ist der Übergang zwischen dem XANES- und dem EXAFS-Bereich fließend und klare Grenzen können nicht angegeben werden. Bianconi [Bianconi 1980] schlägt vor, als Übergang diejenige Energie zu definieren, bei der die Wellenlänge des Photoelektrons den kleinsten Atomabständen im untersuchten System entspricht.

Entsprechend der unterschiedlichen Interpretation der zugrundeliegenden Effekte gibt es sehr unterschiedliche Ansätze zur theoretischen Modellierung der XANES und der EXAFS. Zwei „klassische“ Möglichkeiten sind die Beschreibung der XANES als Abbild der projizierten Zustandsdichte in einem Bandstrukturbild und die Darstellung der EXAFS durch Einfachstreuung der Materiewelle, die das Photoelektron beschreibt, an benachbarten Atomen. Eine Möglichkeit zu einer einheitlichen Beschreibung von XANES und EXAFS bietet sich im Bild einer Theorie der Vielfachstreuung. Auf diese drei Ansätze soll im Folgenden näher eingegangen werden.

2.2 XANES im Bandstrukturbild

2.2.1 Absorptionskoeffizient als Zustandsdichte

Statt einer (unendlichen) Summe über einzelne Endzustände kann der Absorptionskoeffizient auch als Energieintegral über die Zustandsdichte des Anfangszustands und der Endzustände dargestellt werden. Zur Vereinfachung der Darstellung sollen alle Übergangsmatrixelemente $\langle f | (e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{p}) | i \rangle$ zunächst als identisch und konstant angenommen werden. Außerdem wird die Zustandsdichte des Anfangszustands als δ -förmig genähert: $N_c(E) \propto \delta(E - E_c)$. Für Anregungen aus stark gebundenen Rumpfniveaus ist dies sicherlich eine gute Näherung, während für Anregungen aus energetisch ausgedehnten Valenzzuständen die Form der Zustandsdichte des Ausgangszustands berücksichtigt werden muss. Mit den obigen Vereinfachungen lässt sich Gl. (2.3) schreiben als

$$\begin{aligned} \mu_c(\hbar\omega) &\propto \int \int \delta(E_i - E_c) N_f(E_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) dE_f dE_i \\ &= \int \delta(E_i - E_c) N_f(E_f) dE_i = N_f(E_c + \hbar\omega). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Der Absorptionskoeffizient ist also direkt proportional zur Zustandsdichte der unbesetzten Zustände.

Zum Vergleich mit experimentellen Spektren muss der Einfluss des Übergangsmatrixelements zwischen $|c\rangle$ und den Endzuständen $|f\rangle$ unbedingt berücksichtigt werden. Zum einen spielen Dipol-Auswahlregeln eine Rolle, die das Matrixelement in erster Ordnung auf Übergänge mit einer Änderung der Drehimpulsquantenzahl um eins beschränken. Zum anderen kann zur Messung polarisiertes Licht verwendet werden. Dann tragen nur Orbitale zur Zustandsdichte der Endzustände bei, die parallel zum Polarisationsvektor des einfallenden Lichts liegen (vgl. z.B. [Stöhr 1992, S. 69ff]). Die gesamte Zustandsdichte aus Gleichung (2.4) muss daher durch eine *projizierte Zustandsdichte* ersetzt werden, die diesen Einschränkungen Rechnung trägt.

2.2.2 Bandstrukturrechnungen

Die Berechnung dieser Zustandsdichten kann im Rahmen von Bandstrukturrechnungen erfolgen. Ausgehend von einem Hamilton-Operator

$$H := H_{ion} + H_{el} + H_{ion-el} \quad (2.5)$$

werden Eigenfunktionen Ψ_γ für die Schrödinger-Gleichung $H\Psi_\gamma = E_\gamma\Psi_\gamma$ bestimmt. Um dies durchführen zu können werden mehrere Näherungen gemacht. So werden die elektronischen Zustände im Rahmen der *Born-Oppenheimer Näherung* von der Gitterdynamik entkoppelt. Dazu wird angenommen, dass die Elektronen aufgrund ihrer viel kleineren Masse den Bewegungen der Ionenrümpfe instantan folgen können. Daher sehen sie stets

ein statisches Potential des Ionengitters und der Beitrag der Elektronenverteilung liefert lediglich einen zusätzlichen Term für das Potential der Ion–Ion–Wechselwirkung. Weiter wird von der Gitterperiodizität Gebrauch gemacht, indem das *Bloch'sche Theorem* ausgenutzt wird. Dieses besagt, dass Wellenfunktionen, die Eigenfunktionen des Hamilton–Operators (2.5) sind, bis auf einen Phasenfaktor gitterperiodisch sein müssen:

$$\Psi_{\gamma\mu}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\mu) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\gamma\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

Hierbei ist \mathbf{R}_μ ein Gittervektor und $u_{\gamma\mathbf{k}}$ eine gitterperiodische Funktion. Um die Berechnung von Vielteilchenwellenfunktionen vermeiden zu können, erfolgt die Problemstellung meist im Rahmen der *Dichtefunktionaltheorie* (DFT). Diese erlaubt es, sämtliche gewünschten Größen aus der elektronischen Dichte $\rho(\mathbf{r})$ und einem Energiefunktional, dem Austausch–Korrelations–Funktional $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, herzuleiten. Zur Berechnung wird, dem Ansatz von Kohn und Sham folgend, anstatt des wechselwirkenden Systems ein fiktives System nicht wechselwirkender Teilchen mit der gleichen Grundzustandsdichte betrachtet. Diese Vorgehensweise lässt eine exakte Lösung des nicht wechselwirkenden Problems im Prinzip zu, jedoch ist das Austausch–Korrelations–Funktional unbekannt und muss durch eine Näherung wie die „*Local Density Approximation*“ (LDA) beschrieben werden. In diesem Ansatz wird der Raum in kleine Würfel unterteilt, für die jeweils angenommen wird, dass sich die elektronische Dichte als diejenige eines homogenen Elektronengases beschreiben lässt. Die gesamte Austausch–Korrelations–Energie des inhomogenen Elektronengases erhält man dann durch Integration über die lokal homogenen Elektronengase der einzelnen Würfel.

2.2.3 Grenzen der Interpretation

Obwohl Bandstrukturrechnungen Eigenschaften vieler Systeme richtig charakterisieren, ist aufgrund der beschriebenen Vorgehensweise klar, dass die eingesetzten Näherungen zu Unstimmigkeiten der berechneten Eigenschaften führen können. So muss damit gerechnet werden, dass die Rückführung des Vielteilchenproblems auf eine Formulierung in einem effektiven Einteilchenbild dazu führt, dass Phänomene, die durch starke Korrelationen zwischen den Teilchen hervorgerufen werden, nicht richtig erfasst werden. Insbesondere die Beschreibung durch ein System voneinander unabhängiger homogener Elektronengase in der LDA muss kritisch hinterfragt werden. Beispielsweise wird die Tatsache, dass viele im Experiment isolierende Systeme in Bandstrukturrechnungen keine Bandlücke zeigen, auf solche Effekte zurückgeführt. Auf zwei weitere Punkte, die für den Vergleich mit Experimenten wichtig sind, soll besonders hingewiesen werden:

- Bei Bandstrukturrechnungen handelt es sich um eine Grundzustandstheorie. Effekte, die durch die Anwesenheit eines Rumpflochs, wie es bei der Röntgenabsorption zwangsläufig entsteht, hervorgerufen werden, können nicht berücksichtigt werden.
- Die Energieeigenwerte, die aus der Lösung des fiktiven Systems nicht wechselwirkender Teilchen resultieren, haben keinen direkten physikalischen Bezug. Eine

Interpretation als Anregungsenergien ist daher im Prinzip nicht zulässig und kann (vor allem bei stark lokalisierten Zuständen) problematisch sein. Eine Ausnahme bildet das chemische Potential. Dessen Lage als höchster besetzter Zustand wird exakt bestimmt, hingegen nehmen die Abweichungen mit der Energiedifferenz zum chemischen Potential immer stärker zu.

Es wird auf mehrere Arten versucht, die Unzulänglichkeiten des LDA-Ansatzes zu überwinden. Zum einen werden andere Näherungen für das Austausch-Korrelations-Funktional eingesetzt, z.B. die „*Generalized Gradient Approximation*“ (GGA). Zum anderen wird die LDA mit anderen Methoden, wie der „*Dynamical Mean Field Theory*“ (DMFT), kombiniert, die eine Einbeziehung von Korrelationseffekten erlauben.

2.3 XAFS im Bild der Einfach- und Vielfachstreuung

2.3.1 Oszillationen im Absorptionskoeffizienten

Während Bandstrukturrechnungen mit zunehmendem energetischem Abstand zur Fermi-Energie unzuverlässiger werden, können Prozesse, bei denen ein hochenergetisches Photoelektron entsteht, im Rahmen einer Theorie der Einfachstreuung gut beschrieben werden. In diesem Modell, das von Kronig [Kronig 1932] erstmals vorgestellt wurde, betrachtet man das erzeugte Photoelektron als Materiewelle Ψ_{el} mit dem Wellenvektor

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.7)$$

und der kinetischen Energie

$$E_{kin} = \frac{p^2}{2m} = \hbar\omega - E_B . \quad (2.8)$$

$\hbar\omega$ ist dabei die Energie des Photons, welches das Photoelektron erzeugt und E_B ist die Bindungsenergie, also die Energie der Absorptionskante. Die Materiewelle geht, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, von dem absorbierenden Atom aus und wird von den Potentialen der Atome in dessen Umgebung zurückgestreut. Die ursprüngliche Welle und die zurückgestreuten Wellen interferieren am Absorber, wodurch die Amplitude der Materiewelle Ψ_{el} — und mit dieser der Absorptionskoeffizient μ_c — beeinflusst wird. Ob konstruktive oder destruktive Interferenz auftritt hängt in diesem vereinfachten Bild von zwei Parametern ab:

- vom Abstand zwischen Absorber und Rückstreuer und
- von der Wellenlänge λ der Materiewelle Ψ_{el} .

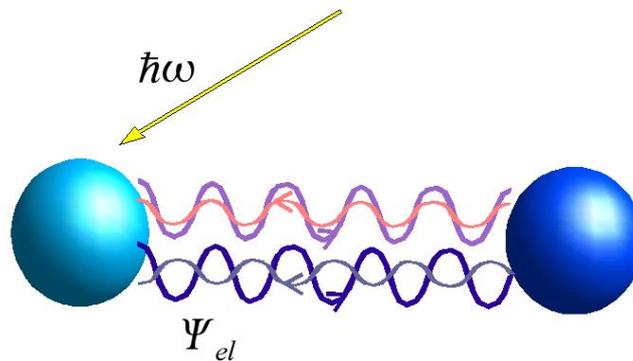


Abbildung 2.2: Rückstreuung der Materiewelle Ψ_{el} eines Photoelektrons, das von einem Lichtquant der Energie $\hbar\omega$ erzeugt wurde, am Potential eines Nachbar-Atoms. Abhängig von der Energie des Elektrons kann konstruktive (oben) oder destruktive Interferenz (unten) auftreten.

So ist klar, dass bei Variation der Photonenenergie $\hbar\omega$, mit der sich selbstverständlich auch die kinetische Energie bzw. der Wellenvektor k des ausgelösten Photoelektrons ändert, Oszillationen $\chi(k)$ im Absorptionskoeffizienten auftreten. Diese Strukturen werden als EXAFS bezeichnet.

Bei der obigen Betrachtung wird vereinfachend angenommen, dass die rückgestreute Welle kein weiteres Mal gestreut wird („*Einfachstreuung*“). Diese Annahme ist gerechtfertigt, wenn die kinetische Energie des Photoelektrons groß ist und daher nur eine kleine Wechselwirkung mit dem Streupotential erwartet wird. Verringert man die kinetische Energie des Photoelektrons und betrachtet man damit Strukturen in der Nähe der Absorptionskante, ist der Beitrag weiterer Streuprozesse nicht mehr zu vernachlässigen und die *Vielfachstreuung* muss in die Beschreibung mit einbezogen werden.

2.3.2 Herleitung der EXAFS–Gleichung

Beschreibung der Einfachstreuung

Der Vorgehensweise von Stern [Stern 1988] folgend, gehen wir von Fermi’s Goldener Regel (2.1) aus, um den oszillatorischen Anteil $\chi(k)$ des Absorptionskoeffizienten im Bild der Einfachstreuung zu berechnen. Die δ -Funktion wird dabei durch die Zustandsdichte des Endzustands $\rho(E_f)$ ersetzt (vgl. z.B. [Nolting 1997]). Zur Vereinfachung wird angenommen, dass die Anregung durch das Röntgenlicht aus einem kugelsymmetrischen Zustand $|i\rangle$ erfolgt und das elektrische Feld entlang der z -Achse orientiert ist. Unter Ausnutzung der Vertauschungsrelation für den Orts- und Impulsoperator und mit Benutzung des elektrischen Felds $\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$ der elektromagnetischen Welle, erhält man

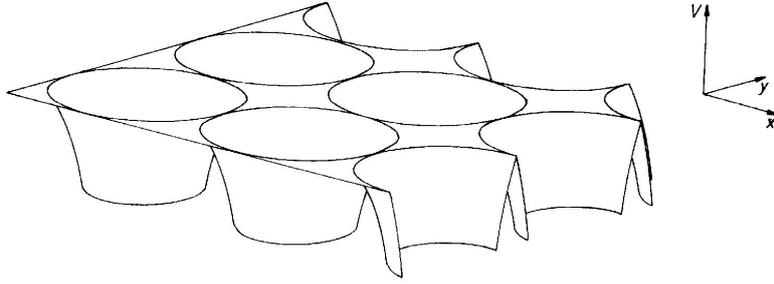


Abbildung 2.3: Muffin-Tin-Potential in zwei Dimensionen. Die Form der sphärischen Potentiale um die Streuzentren mit der konstanten Näherung in den Zwischenräumen führte zur Benennung des Modells nach der Backform (aus [Joos 1989]).

in Dipolnäherung² für die Übergangswahrscheinlichkeit im Ortsraum

$$\mathcal{P}_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eE_0}{2} \right)^2 |\langle f | z | i \rangle|^2 \rho(E_f). \quad (2.9)$$

Daraus erhält man mit der Anzahl \mathcal{N} der Atome pro Volumeneinheit und der Energiedichte $u = \frac{E_0^2}{8\pi}$ der elektromagnetischen Welle die pro Volumen absorbierte Leistung:

$$\frac{du}{dt} = \hbar\omega \mathcal{P}_{if} \mathcal{N} = -4\pi^2 \omega e^2 \mathcal{N} u |\langle f | z | i \rangle|^2 \rho(E_f)$$

Der als $\frac{du}{dx} = -\mu u$ definierte Absorptionskoeffizient μ ergibt sich daraus mit $dx = c dt$ zu

$$\mu = \frac{4\pi^2 \omega e^2}{c} \mathcal{N} |\langle f | z | i \rangle|^2 \rho(E_f). \quad (2.10)$$

Da $z = r \cos \theta$ und $|i\rangle$ als kugelsymmetrisches Potential keine Winkelabhängigkeit hat, sieht man aus Gleichung (2.10) sofort, dass das Matrixelement nur für eine $\cos(\theta)$ -förmige Winkelabhängigkeit von $\langle f |$ von Null verschieden ist, was in Übereinstimmung mit den Dipolauswahlregeln äquivalent zu $(\ell = 1, m = 0)$ ist.

Üblicherweise wird die sogenannte *Muffin-Tin-Näherung* benutzt, um die Potentiale der Probe zu beschreiben. Dabei werden die als sphärisch angenommenen Potentiale der einzelnen Atome bei einem bestimmten Radius, dem Muffin-Tin-Radius, abgeschnitten und mit einem konstanten Wert fortgesetzt (vgl. Abbildung 2.3). In diesem Modell kann der vom Absorber ausgehende Teil der Wellenfunktion $\langle f |$ außerhalb des Muffin-Tin-Radius des Absorbers als Realteil von

$$\Psi_0(kr) = h_1^+(kr) \cos \theta e^{i\delta_c(k)} \quad (2.11)$$

²Betrachtet man die Ausdehnung der Orbitale als klein gegenüber der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, kann in Gleichung (2.1) $e^{ikr} \approx 1$ genähert werden. Diese Näherung wird als *Dipolnäherung* bezeichnet. Zur Gültigkeit siehe z.B. [Urbach 1999]

geschrieben werden. Dabei ist $h_1^+(kr)$ die sphärische Hankelfunktion für $\ell = 1$:

$$h_1^\pm(kr) = [(kr)^{-1} + i(kr)^{-2}]e^{\pm ikr}$$

und $\cos \theta$ die oben hergeleitete Winkelabhängigkeit. Der Phasenfaktor $e^{i\delta_c(k)}$ wird durch das Potential des Absorbers verursacht. Nun wird die Welle an einem Nächsten Nachbarn am Ort \mathbf{r}_j gestreut. An diesem Ort hat die sphärische Welle Ψ_0 die Amplitude $\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|}}{k|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|}$, so dass für die gestreute Welle Ψ_{sc} gilt:

$$\Psi_{sc}(kr) = h_1^+(kr_j) \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|}}{k|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|} \cos \theta_j e^{i\delta_c(k)} f(\alpha) \quad (2.12)$$

Die Amplitude dieser Welle ist im Allgemeinen eine Funktion $f(\alpha)$ des Streuwinkels $\alpha = \angle(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}-\mathbf{r}_j)$. Zur weiteren Betrachtung wird die gestreute Welle Ψ_{sc} aus Gleichung (2.12) um den Absorber in Partialwellen $\Psi_{sc}^{(\ell,m)}$ zerlegt. Da die Interferenz mit Ψ_0 betrachtet werden soll, genügt es, sich auf die Partialwelle mit der gleichen Symmetrie ($\ell = 1, m = 0$) zu beschränken:

$$\Psi_{sc}^{(1,0)}(kr) = A(1,0) h_1^-(kr) \cos \theta e^{i\delta_c(k)} \quad (2.13)$$

Die Ausbreitungsrichtung dieser Partialwelle ist entgegengesetzt zu der von Ψ_0 , daher enthält sie $h_1^-(kr)$, allerdings erzeugt sie durch Streuung am Ausgangspunkt eine Welle gleicher Amplitude und Symmetrie, jedoch entgegengesetzter Ausbreitungsrichtung und mit einer weiteren Phasenverschiebung um $e^{i\delta_c(k)}$ (vgl. z.B. [Schiff 1968]). Damit lässt sich der Endzustand $\langle f|$ beschreiben:

$$\langle f| = h_1^+(kr) \cos \theta (1 + A(1,0)e^{i2\delta_c(k)}) \quad (2.14)$$

Die Amplitude $A(1,0)$ bestimmt Stern [Stern 1988] aus Überlegungen zum Grenzübergang $r \rightarrow 0$ zu

$$A(1,0) = 3i [[h_1^+(kr_j)]^2 \cos^2 \theta_j f(\pi)] . \quad (2.15)$$

Dieses Ergebnis wird nun in Gleichung (2.14) eingesetzt und das Übergangsmatrixelement $\langle f|z|i\rangle$ kann, wie von Sayers *et al.* [Sayers 1970] explizit durchgeführt, berechnet werden. Nach Summation über alle Nächsten Nachbarn j kann aus Gleichung (2.10) der Absorptionskoeffizient bestimmt werden. Kürzt man dabei den Anteil, der ohne die eben betrachtete Rückstreuung zustande kommt, mit μ_0 ab, erhält man

$$\mu = \mu_0 \left[1 - 3\text{Im} \sum_j \{ [h_1^+(kr_j)]^2 \cos^2 \theta_j f_j(\pi) e^{2i\delta_c(k)} \} \right]$$

und für die EXAFS

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = 3\text{Im} \sum_j \{ [h_1^+(kr_j)]^2 \cos^2 \theta_j f_j(\pi) e^{2i\delta_c(k) - i\pi} \} . \quad (2.16)$$

Üblicherweise geht man von $kr_j \gg 1$ aus, so dass man die Hankelfunktion $h_1^+(kr_j)$ durch $\frac{\exp(ikr_j)}{kr_j}$ nähern kann. Außerdem fasst man, wenn möglich, alle N_j Atome der gleichen Atomsorte und mit gleichem Abstand R_j zu einer sogenannten *Schale* zusammen und führt die Summation nur noch über alle Schalen j aus, anstatt über jedes einzelne Atom.³ So wird die EXAFS-Gleichung (2.16) zu

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j F_j(k)}{k R_j^2} \sin(2k R_j + \delta_j(k)) . \quad (2.17)$$

Dabei wurden Betrag und Phase der Rückstreuamplitude getrennt: $f_j(\pi) = k F_j(k) e^{i\beta}$. Die Streuamplitude $F_j(k)$ und der Phasenfaktor $\delta_j(k) = \delta_c(k) + \beta - \pi$ können numerisch berechnet werden. Das für diese Rechnungen benutzte Austausch–Korrelations–Potential muss dabei wegen der hohen Energie des Photoelektrons, anders als in Bandstrukturrechnungen üblich, eine energieabhängige Korrektur enthalten.

Die oszillatorische Struktur der EXAFS als Funktion des Wellenvektors k wird in dieser Gleichung bereits deutlich. Auch die Abhängigkeit der Frequenzen dieser Oszillationen vom Abstand der Rückstreuer und die Möglichkeit, diese durch eine Fouriertransformation in die Beiträge der einzelnen Schalen zu trennen, ist klar. Allerdings sind einige wichtige Phänomene noch nicht berücksichtigt, deren Beachtung für einen Vergleich mit experimentell gewonnenen Spektren unerlässlich ist. Die notwendigen Erweiterungen werden im Folgenden diskutiert.

Erweiterungen zur Herleitung

Lebensdauerereffekte Interferenzen können nur auftreten, solange die ursprüngliche und die gestreute Welle kohärent sind. Durch die endliche Lebensdauer des Zustands $|f\rangle$ wird die Kohärenz jedoch begrenzt. Dieser Lebensdauer, nach der die Kohärenz zwischen den Zuständen $|i\rangle$ und $|f\rangle$ verloren geht, entspricht eine maximale Strecke, die das Photoelektron zurücklegen kann und man korrigiert daher den Effekt phänomenologisch über die Einführung einer freien Weglänge $\lambda(k)$ (nicht zu verwechseln mit der Wellenlänge der Materiewelle) durch einen zusätzlichen Faktor

$$\exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda(k)}\right) .$$

³Die Vernachlässigung der Winkelabhängigkeit $\cos^2 \theta_j$ ist selbstverständlich nur möglich, wenn aufgrund des experimentellen Aufbaus eine Mittelung über alle Winkel stattfindet. Dies ist z.B. bei Pulverproben der Fall. Bei Messungen an Einkristallen oder Oberflächen muss der Winkel zwischen dem Polarisationsvektor des Röntgenlichts und dem Vektor \mathbf{R}_j oft beachtet werden. Der Effekt kann dazu ausgenutzt werden, Beiträge unterschiedlicher Streupfade zu trennen, die — z.B. aufgrund ähnlicher Abstände — sonst nur schwer separierbar wären.

Vielteilcheneffekte Abgesehen von der eben diskutierten Lebensdauer, die einen Beitrag durch Elektron–Elektron–Wechselwirkung berücksichtigt, wurden bei der Herleitung Vielteilcheneffekte bisher vernachlässigt. Beachtet man, dass die Wellenfunktionen der passiven Elektronen durch das erzeugte Rumpfloch beeinflusst werden, erhält man ein kleineres Übergangsmatrixelement als im Rahmen der Einteilchentheorie berechnet. Dieses Phänomen wird durch die Einführung eines Amplitudenfaktors S_0^2 korrigiert.

Unordnung und Thermische Vibration Obwohl der Absorptionsprozess räumlich stark lokalisiert und zeitlich nur kurz ausgedehnt ist, bildet das Absorptionssignal aufgrund der typischen Strahlgrößen und Messzeiten pro Datenpunkt doch eine Mittelung über viele, räumlich und zeitlich ausgedehnte, Prozesse. Daher kann sich der Abstand zwischen Absorber und Rückstreuer im Laufe der Zeit oder in Abhängigkeit vom Ort in der Probe ändern. Ursachen hierfür sind

- die thermische Bewegung der Atome,
- Schwingungsmoden aufgrund von Bindungen zwischen Atom-Paaren,
- Unordnung und
- unterschiedliche kristallographische Umgebungen der absorbierenden Atomsorte, falls diese auf unterschiedlichen Gitterplätzen vorkommt.

Der letztgenannte Fall spielt eine gewisse Sonderrolle. Findet die Absorption an kristallographisch unterschiedlichen Plätzen statt, berechnet man in der Regel die EXAFS für jeden dieser Plätze einzeln und führt anschließend ggf. eine Mittelung durch. In den anderen Fällen betrachtet man statt der Deltafunktion $\delta(R - R_j)$ eine verbreiterte Paarverteilungsfunktion $P_j(R_j)$ und kann für die EXAFS-Gleichung (bereits unter Berücksichtigung der obigen Korrekturen) schreiben:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_0^2 N_j F_j(k)}{k} \int \exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda(k)}\right) \sin(2kR_j + \delta_j(k)) \frac{P_j(R_j)}{R_j^2} dR_j$$

Führt man für diesen Ausdruck eine Reihenentwicklung — hier bis zur 3. Ordnung — durch, erhält man:

$$\chi(k) = \sum_j \operatorname{Im} \left\{ \frac{S_0^2 N_j F_j(k)}{k R_j^2} \exp \left[-\frac{2R_j}{\lambda(k)} - 2 \left(k - \frac{i}{\lambda(k)} \right)^2 \sigma_j^2 + i \left(2kR_j + \delta_j(k) - \left(k - \frac{i}{\lambda(k)} \right) \frac{4\sigma_j^2}{R_j} - \frac{4}{3} \left(k - \frac{i}{\lambda(k)} \right)^3 \sigma_j^{(3)} \right) \right] \right\} \quad (2.18)$$

Die Kumulanten⁴ $\sigma_j^2 = \left\langle \left(\tilde{R}_j - R_j \right)^2 \right\rangle$ und $\sigma_j^{(3)} = \left\langle \left(\tilde{R}_j - R_j \right)^3 \right\rangle$ beschreiben eine harmonische Dämpfung in der Art eines *Debye-Waller-Faktors*⁵ („DW-Faktors“) (σ^2) und die *Asymmetrie* des Potentials ($\sigma^{(3)}$).

Vernachlässigt man die Kumulanten höherer Ordnung erhält man aus Gleichung (2.18) die EXAFS-Gleichung in ihrer bekannten Darstellung:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S_0^2 N_j F_j(k)}{k R_j^2} \exp(-2k^2 \sigma_j^2) \exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda(k)}\right) \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \quad (2.19)$$

Es sind also, wie an dieser Gleichung gut nachzuvollziehen ist, im Wesentlichen drei Informationen, die man aus einer EXAFS-Messung gewinnen kann:

- die Anzahl Nächster Nachbarn, die sogenannte *Koordinationszahl*, N_j
- die Abstände R_j der Nächsten Nachbarn vom Absorber-Atom und
- die (statischen oder dynamischen) Abweichungen von diesen mittleren Abständen, die in den Kumulanten, insbesondere dem Debye-Waller-Faktor σ_j^2 , enthalten sind.

Die einzelnen Größen sind dabei nur schwach korreliert, da einige (insbesondere R_j) von der Phase, andere von der Amplitude der EXAFS maßgeblich bestimmt werden, und die k -Abhängigkeiten unterschiedlich sind.

2.3.3 Vielfachstreuung

Streupfade höherer Ordnung in der EXAFS-Gleichung

Im gesamten Verlauf der bisherigen Herleitung ist davon ausgegangen worden, dass nur Einfachstreuung für die EXAFS eine Rolle spielt, d.h. die Streuamplitude nach dem ersten Streuprozess ist so klein, dass der Beitrag von weiteren Streuprozessen vernachlässigt werden kann. Dies ist nicht immer der Fall, und Mehrfachstreuung (niedriger Ordnung) wie in Abbildung 2.4 dargestellt, muss auch für die Auswertung von EXAFS-Spektren oft berücksichtigt werden. Insbesondere bei Pfaden mit kollinearere Anordnung der Atome tritt eine linsen-ähnliche *Fokussierung* — auch Vorwärtsstreuung oder „Shadowing“ genannt — auf, die die Streuamplitude dieser Pfade verstärkt [Lee 1975]. Die Einbeziehung dieser Mehrfachstreuung kann unter Beibehaltung der Standardform (2.19) der EXAFS-Gleichung erfolgen, wie Rehr und Albers [Rehr 1990] gezeigt haben. Die Streubeiträge der

⁴Hier bezeichnet \tilde{R}_j den tatsächlichen Abstand und R_j den mittleren Abstand.

⁵Allerdings beschreibt der EXAFS-DW-Faktor Änderungen im Abstand zwischen zwei Atomen, während der kristallographische DW-Faktor die Auslenkung um einen Gitterplatz beschreibt. Gleichphasige Schwingungsmoden würden daher bei EXAFS-Messungen zu $\sigma^2 \equiv 0$ führen, obwohl die Atome sich gegenüber dem Laborsystem bewegen.

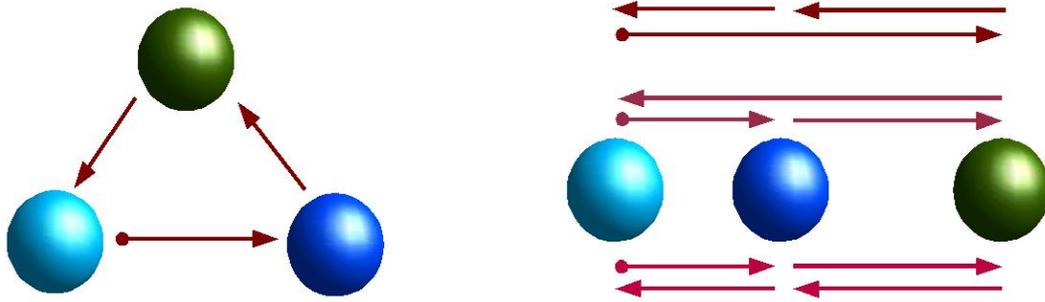


Abbildung 2.4: Vielfachstreupfade mit 3 bzw. 4 Abschnitten, sogenannten „legs“. Die rechts abgebildete Anordnung wird als „Vorwärtsstreuung“ bezeichnet. In dieser Geometrie gibt es, wie skizziert, Streupfade gleicher Länge mit 3 und 4 Abschnitten.

einzelnen Rückstreuer werden dabei nicht mehr durch Streuamplituden $F_j(k)$ beschrieben, sondern durch Matrizen, deren Dimension typischerweise in der Größenordnung von 6×6 liegt. In die EXAFS-Gleichung geht dann eine „effektive“ Streuamplitude $F_j^{\text{eff}}(k)$ des gesamten Pfades ein, die sich aus der Spur des Produkts aller beteiligten Streumatrizen ergibt (vgl. z.B. [Rehr 2000]).

„Full Multiple Scattering“

In manchen Fällen genügt der eben beschriebene Ansatz, um die Strukturen im Absorptionskoeffizienten auch im XANES-Bereich nahe der Absorptionskante zu beschreiben. In der Regel müssen aber Streupfade immer höherer Ordnung berücksichtigt werden, je weiter man sich der Kante nähert und je größer die Rückstreuamplituden daher werden. Ansätze mit Vielfachstreupfaden endlicher Ordnung konvergieren dann nicht mehr zufriedenstellend.

Beschreibt man die Goldene Regel 2.9 unter Zuhilfenahme von Green’schen Funktionen, so kann man die (unendliche) Summe der Vielfachstreubeiträge mittels Reihenentwicklung implizit durch eine Matrixinversion berechnen [Ankudinov 1998] und so Vielfachstreuung aller Ordnungen berücksichtigen. Dieses Verfahren wird als „*full multiple scattering*“ bezeichnet. Aufgrund der impliziten Summation über alle Streupfade ist eine Auswertung von Abständen und Koordinationszahlen, wie sie der EXAFS zugrunde liegt, mit dieser Methode nicht möglich. Vielmehr zielt die Beschreibung hier auf indirekte Eigenschaften der Struktur wie die Zustandsdichten ab.

2.3.4 Grenzen der Interpretation

Wie auch bei Bandstrukturrechnungen, spielt die Wahl der Potentiale eine nicht unerhebliche Rolle. Das „klassische“ Muffin-Tin-Potential kennt nur sphärisch-symmetrische Beiträge. Chemische Bindungen oder signifikante Abweichungen von einem konstanten Wert im Zwischenraum zwischen den Potentialtöpfen können nur näherungsweise mo-

delliert werden, z.B. indem man Leerkugeln einführt oder einen Überlapp der Muffin-Tin-Potentiale zulässt. Rechnungen unter Berücksichtigung des vollen Potentials sind im Prinzip möglich, erfordern aber einen um ein Vielfaches höheren Rechenaufwand.

Gegenüber Bandstrukturrechnungen haben Clusterverfahren allerdings den Vorteil, dass keine kristalline Symmetrie vorzuliegen braucht, da die Rechnungen im Realraum ausgeführt werden und nicht im reziproken Raum. Nicht nur die Berechnung aperiodischer Strukturen wird so möglich, sondern auch die einfache Berücksichtigung des Rumpflochs ohne den Umweg über die Berechnung großer Superzellen.

Allerdings ist nicht *a priori* klar, in welcher Weise das Rumpfloch berücksichtigt werden muss: Da nicht bekannt ist, wie stark es durch die Valenzelektronen abgeschirmt wird, kann nicht vorhergesagt werden, ob Rechnungen mit („*final state rule*“) oder ohne Rumpfloch („*initial state rule*“) die Experimente besser beschreiben. Eventuell müsste sogar eine teilweise Abschirmung benutzt werden.

Neben der Abschirmung des Rumpflochs gibt es einen weiteren Vielteilcheneffekt, der Röntgenabsorptionsspektren beeinflusst aber in den entsprechenden Rechnungen nicht berücksichtigt wird. Das elektromagnetische Feld des Röntgenlichts, mit dem die Absorptionmessungen durchgeführt werden, wechselwirkt mit allen Elektronen der Probe. Dies führt zu einer Änderung der Ladungsverteilung in den Elektronenwolken der einzelnen Atome. Nesvizhskii [Nesvizhskii 2001] hat mit Hilfe zeitabhängiger LDA gezeigt, dass diese Wechselwirkungen die Nahkantenstruktur, insbesondere die Intensität der „Weißen Linien“ stark beeinflussen.

Insgesamt kann man feststellen, dass die diskutierten Einschränkungen für die Beschreibung des EXAFS Bereichs nur eine geringe Rolle spielen. Die quantitative Beschreibung der gemessenen Spektren im Rahmen einer auf (Vielfach-)Streupfaden basierenden Theorie ist eine etablierte Standardmethode. Berechnungen von Nahkantenstrukturen sind weit weniger standardisiert und noch Gegenstand intensiver aktueller Forschung. Theoretische Berechnungen sind nur für manche Systeme zufriedenstellend und oft — gerade bei komplexen und oxidischen Systemen wie sie in dieser Arbeit betrachtet werden — ist nur eine qualitative Auswertung möglich.

3 Experimentelle Grundlagen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgenabsorptionsmessungen wurden mit Hilfe von Synchrotronstrahlung sowohl an Ein- wie auch an Polykristallen durchgeführt. Die hierbei zur Erzeugung der Strahlung verwendeten Instrumente und die zur Detektion der Absorption eingesetzten Messmethoden werden im Folgenden beschrieben. Im Anschluss wird auf die Probenpräparation und die Auswertung der gewonnenen Messdaten näher eingegangen.

3.1 Erzeugung monochromatischen Röntgenlichts

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, wird ein Röntgenabsorptionsspektrum aufgenommen, indem der Absorptionskoeffizient einer Probe in Abhängigkeit von der Energie der Photonen, mit denen man die Probe bestrahlt, bestimmt wird. Die Röntgenstrahlung wird in der Regel durch einen Synchrotronspeicherring erzeugt. Die Energieselektion der erzeugten Strahlung und die Fokussierung des Strahls auf die Probe erfolgt in einem Strahlrohr mit Hilfe eines Monochromators und verschiedener optischer Komponenten.

3.1.1 Synchrotronstrahlung

Röntgenabsorptionsexperimente stellen hohe Anforderungen an die verwendete Röntgenstrahlung. Die Lichtquelle soll monochromatisches Licht mit durchstimmbarer Frequenz liefern. Die Intensität am Probenort muss hoch sein um die Messzeiten für die Spektren zumutbar kurz zu halten. Vorteilhaft ist auch, wenn die Strahlung linear polarisiert ist, da dann Richtungsabhängigkeiten in Zustandsdichten und bei Streupfaden bestimmt und ausgenutzt werden können (vgl. Kapitel 2).

Zwar ist die Erzeugung durchstimmbaren Röntgenlichts mit konventionellen Röntgenröhren möglich [Koningsberger 1988a], aufgrund der geringen Strahldivergenz, der hohen Intensität, des breiten Spektralbereichs und der guten Polarisations-eigenschaften hat sich jedoch die Benutzung von Synchrotronstrahlungsquellen als Standardmethode durchgesetzt. Diese nutzen die Tatsache aus, dass beschleunigte Ladungsträger elektromagnetische Strahlung emittieren. In Synchrotron-Speicherringen, die zur Bereitstellung von UV- oder Röntgenstrahlung ausgelegt sind, werden als Ladungsträger Elektronen benutzt. Die Transversalbeschleunigung der Elektronen zur Strahlungserzeugung erfolgt durch magnetische Felder.

Die kinetischen Energien der Elektronen, die nötig sind um UV- oder Röntgenlicht zu erzeugen, reichen von mehreren hundert MeV bis zu einigen GeV. Um diese hohen

Energien zu erreichen, müssen die Elektronen in mehreren Stufen aufwendig beschleunigt werden. Daher sind Ablenkmagnete (*Dipol-Magnete*) so angebracht, dass sich eine geschlossene Elektronenbahn ergibt. So muss, nachdem ein Elektronenbündel in den Speicherring „injiziert“ worden ist, nur der im Vergleich zur Gesamtenergie geringe Energieverlust der Elektronen durch die emittierte Strahlung mittels Hochfrequenzquellen ersetzt werden.

Da sich die Elektronen in einem Bündel aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung gegenseitig abstoßen und durch Stöße mit Gasmolekülen von ihrer Bahn abgelenkt werden, sind magnetische Linsen (Quadrupol- und Sextupol-Magnete) notwendig, um die Verluste zu minimieren. Natürlich lässt sich der Verlust einzelner Elektronen nicht vollständig verhindern. Der sogenannte *Ringstrom* nimmt daher mit einer Halbwertszeit von etwa 5 bis 20 Stunden (abhängig vom Synchrotron) exponentiell ab.

Die hohe Energie der Elektronen führt zu relativistischen Effekten. Ihre Strahlung, die beim Durchlaufen eines Dipol-Magneten im klassischen Grenzfall mit einer Dipolverteilung emittiert würde, ist dadurch stark gebündelt und wird in Tangentialrichtung zur Flugbahn mit einem Öffnungswinkel in der Größenordnung von 1 mrad abgegeben [Gudat 1987]. Die Strahlung ist in der Ebene, die die Flugbahn des Elektrons enthält, vollständig linear polarisiert; oberhalb und unterhalb dieser Ebene liegt elliptische Polarisation vor.

Die spektralen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung werden wesentlich durch die geringe räumliche Ausdehnung der Elektronenbündel, die im Speicherring umlaufen, bestimmt. Sie führt dazu, dass ein stationärer Beobachter bei jedem Umlauf des Elektronenbündels nur einen kurzen „Lichtblitz“ sieht. Dieses Wellenpaket besteht, da es zeitlich scharf begrenzt ist, nicht nur aus Licht mit der Winkelfrequenz der Elektronen ω_0 , sondern besitzt auch ein ausgeprägtes Oberwellenspektrum mit Frequenzen bis zu einer kritischen Frequenz $\omega_{krit} \approx \omega_0 \gamma^3 \sim 10^9 \omega_0$, wobei $\gamma = v_{el}/c$ (vgl. z.B. [Heald 1988b]). Daher enthält das Spektrum der Synchrotronstrahlung Licht vom fernen Infrarot bis in den UV- oder harten Röntgenbereich mit relativ konstanter Intensität.

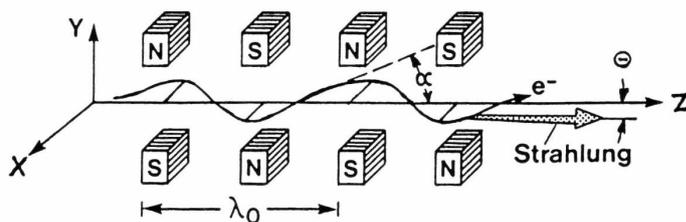


Abbildung 3.1: Prinzip der Strahlungsemission aus einem Insertion Device (aus [Gudat 1987]).

Außer Dipol-Magneten bieten auch die sogenannten „*Insertion Devices*“, periodische Magnetstrukturen die im Betrieb der Speicherringe immer mehr an Bedeutung gewinnen, die Möglichkeit Synchrotronstrahlung zu erzeugen. Während die Dipol-Magnete den Elektronenstrahl um die Kurve zwingen, werden Insertion Devices an linearen Abschnitten des Speicherrings angebracht. Dort bewirken sie, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, eine periodische Ablenkung des Elektronenstrahls, ohne den geschlossenen Umlauf

der Elektronen im restlichen Ring zu stören.

Insertion Devices haben mehrere Vorteile gegenüber Dipolmagneten. Zum einen sind kleinere Krümmungsradien des Elektronenstrahls möglich, wodurch die kritische Frequenz erhöht wird. Zum anderen kommt es durch die periodische Anordnung der Magnete zur Überlagerung von Licht aus mehreren Abstrahlungspunkten. So erreicht man — bei den sogenannten „Wiggeln“, bei denen diese Überlagerung inkohärent erfolgt — eine deutliche Erhöhung der Intensität gegenüber der Strahlung aus Dipol-Magneten. Bei den „Undulatoren“ erfolgt die Überlagerung kohärent, so dass quasimonochromatische Strahlung erzeugt werden kann.

3.1.2 Strahlrohre

Die von Dipol-Magneten oder Insertion Devices erzeugte Synchrotronstrahlung wird in Strahlrohren vom Speicherring zum Experimentierplatz geführt. Ein typisches Strahlrohr, wie es für Röntgenabsorptionsmessungen benutzt wird, ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt.

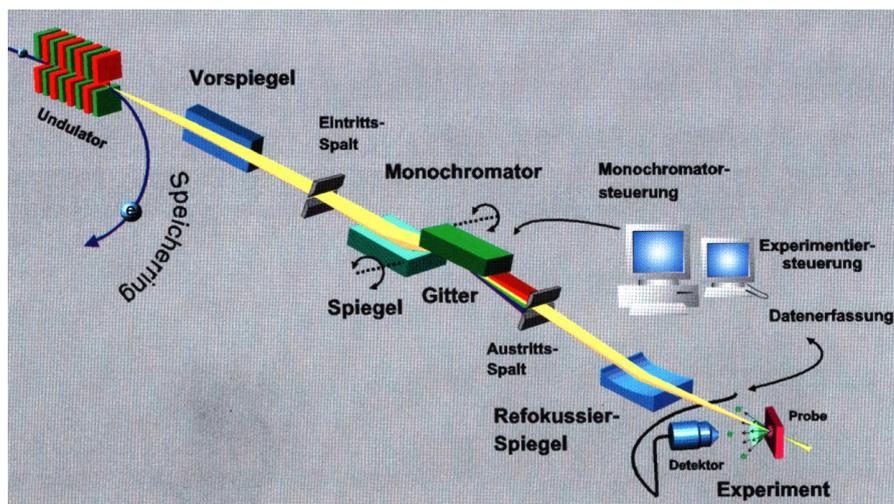


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Aufbaus eines typischen Absorptionsstrahlrohrs (aus [Bessy 1999]).

Neben den optischen Elementen, die den Strahl begrenzen und fokussieren, ist der Monochromator, der nur einen möglichst kleinen Wellenlängenbereich des gesamten Spektrums transmittieren soll, der wichtigste Bestandteil eines solchen Strahlrohrs. Für kleinere Photonenenergien werden Gittermonochromatoren mit optischen Gittern verschiedener Bauart verwendet. Im harten Röntgenbereich sind die Wellenlängen der Strahlung zu klein, um solche Gitter verwenden zu können. Daher wird in diesem Energiebereich (ab $\gtrsim 2$ keV) die Braggreflexion an Kristallen ausgenutzt.

Die Strahlrohre, die für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurden, werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Das Strahlrohr X23B an der NSLS

Für die hier vorgestellten EXAFS-Messungen an der Vanadium K-Kante von V_2O_3 - und $(Al,V)_2O_3$ -Einkristallen wurde mit dem Strahlrohr X23B ein Instrument gewählt, das im Prinzip für diese Messungen hervorragend geeignet ist, da es — im Gegensatz zur üblichen Bauweise solcher Strahlrohre — das Röntgenlicht sowohl in der Breite als auch in der Höhe auf die Probe fokussiert und somit trotz kleiner Probengröße hohe Zählraten garantiert.

Das Instrument ist an einem Dipol-Magneten am Röntgen-Ring der „*National Synchrotron Light Source*“ (NSLS) am Brookhaven National Laboratory im Staat New York aufgebaut. Dieser Speicherring wurde zum Zeitpunkt der Messungen mit 2.5 GeV Elektronen betrieben¹ und liefert daher harte Röntgenstrahlung.

Bei dem Strahlrohr handelt es sich um einen Doppelkristall-Monochromator² mit zwei Si(111) Oberflächen, der einen Energiebereich von 3 – 11 keV abdecken kann. Bei der üblichen Bauweise solcher Monochromatoren wird die Synchrotronstrahlung nur durch einen Vorspiegel vertikal kollimiert und die Divergenz der Quelle bleibt in horizontaler Richtung erhalten. Dies führt zu Strahlgrößen von etwa $10 \times 1 \text{ mm}^2$ am Probenort. Beim Strahlrohr X23B hingegen fokussiert ein hinter dem Monochromator angeordneter toroidaler Spiegel den Strahl in beiden Richtungen, so dass die Intensität auf eine Fläche von etwa $1 \times 3 \text{ mm}^2$ konzentriert wird.

Leider gab es in den mechanischen oder elektromechanischen Komponenten der Monochromatorsteuerung technische Probleme, die dazu führten, dass die Energieschritte falsch gesetzt wurden. Anfangs war dieser Effekt noch so klein, dass nennenswerte Auswirkungen auf die Datenauswertung auszuschließen sind. Der Fehler wurde durch Rekalibrierung der Energieachse im Anschluss an jede Messung begrenzt. Jedoch verschlechterte sich der Zustand des Monochromators im Lauf der Zeit zusehends und der Fehler betrug mehrere 10 eV pro Messung. Dies würde zu einer Verzerrung der EXAFS-Oszillationen führen und musste deshalb korrigiert werden. Zuletzt machte eine weitere Verschlechterung des Zustands einen Wechsel zu einem anderen Strahlrohr notwendig.

Das Strahlrohr ANKA-XAS

Daher wurden die Messungen an ZnV_2O_4 am ANKA-XAS Strahlrohr der „*Angstroemquelle Karlsruhe*“ (ANKA) durchgeführt, bei dem solche Fehler der Energiekalibrierung nicht beobachtet werden konnten. Der Speicherring von ANKA, der erst im Jahr 2003 den Betrieb aufgenommen hat, wird ebenfalls mit Elektronen einer Energie von 2.5 GeV

¹Inzwischen erfolgt der Betrieb mit Elektronen einer noch höheren Energie (2.8 GeV).

²Zur Energieselektion genügt ein einzelner Kristall. Jedoch bleibt das reflektierte Licht nicht ortsfest, wenn die Energie verstellt wird. Dies wird erst durch die Benutzung des zweiten Kristalls erreicht.

betrieben und ist daher wie die NSLS für Messungen im harten Röntgenbereich geeignet. Das ANKA–XAS Strahlrohr ist ein typisches Röntgenabsorptionsstrahlrohr mit einem Dipol–Magneten als Strahlungsquelle. Wie das Instrument X23B erfolgt die Energieselektion durch einen Doppelkristall–Monochromator. Der Wechsel zwischen zwei Paaren von Kristallen [Si(111) bzw. Si(311)] ermöglicht dem Strahlrohr einen Energiebereich von 2.4 bis 25 keV.

Die Feineinstellung des Winkels für den zweiten Kristall erfolgt bei beiden Strahlrohren durch Piezo–Elemente, die über eine Feedback–Schleife mit der Lichtintensität im Strahlrohr gesteuert werden. Dies ist notwendig, da die Kristalle ohne Rückkopplung nicht mit der notwendigen Präzision eingestellt werden können. Der Rückkopplungsmechanismus des Strahlrohrs X23B musste oft nachjustiert werden und der Strahl ging auch während der Messungen immer wieder verloren. Das beim ANKA–XAS Strahlrohr verwendete System war dagegen sehr stabil, so dass auch mehrere Scans in Folge ohne Eingriff in das Feedback–System durchgeführt werden konnten.

ANKA–XAS fokussiert das Röntgenlicht horizontal nicht, so dass sich ein Strahldurchmesser von etwa $10 \times 1 \text{ mm}^2$ ergibt. Benutzt man Pulverproben, kann die gesamte Intensität ausgenutzt werden. Bei der Messung von Einkristallen mit deutlich kleineren Abmessungen geht aber viel Intensität verloren. Da der Photonenfluss gerade im Bereich der untersuchten Vanadium K–Kante aufgrund der Betriebsparameter von ANKA sehr hoch ist, waren Messungen an solchen Einkristallen dennoch erfolgreich.

Das Strahlrohr U41–PGM bei BESSY II

Messungen von Vanadium L– und Sauerstoff K–Absorptionskanten, die im weichen Röntgenbereich bei etwa 500eV liegen, wurden am Synchrotron *BESSY II* in Berlin ausgeführt. Die Betriebsparameter dieses Synchrotronspeicherrings sind mit einer kinetischen Energie der Elektronen von 1.7 GeV auf Strahlung in diesem Energiebereich optimiert. Ein Großteil der Strahlrohre bei BESSY II wird an Insertion Devices betrieben, wobei sich jeweils zwei bzw. drei Monochromatoren einen Undulator teilen müssen und daher nicht gleichzeitig betrieben werden können. Das Strahlrohr U41–PGM benutzt als Strahlungsquelle einen Undulator („U41“) mit 81 Perioden und einer Gesamtlänge von 3.3 m, der einen Energiebereich von 170eV bis 1800eV abdecken kann.

Der Aufbau des Strahlrohrs entspricht dem in Abbildung 3.2 dargestellten. Lediglich die Reihenfolge von Gitter und Spiegel in dem Plangitter–Monochromator („PGM“) ist vertauscht. Dies führt dazu, dass die hohe Leuchtdichte der Quelle erhalten bleibt und ein hoher Photonenfluss im gesamten Spektralbereich zur Verfügung steht [Jung 2000]. Die Optimierung des Strahlrohrs auf hohen Fluss hat zur Folge, dass die Auflösung $\Delta E/E$ nicht extrem gut sein kann. Diese wurde mittels einer Photoemissionsmessung mit einer Photonenenergie von 630eV an einer Fermikante von Silber bestimmt (Abbildung 3.3). Zu beachten ist dabei, dass es sich bei dieser Auflösung von $E/\Delta E \approx 2700$ um die Auflösung des gesamten Messaufbaus, einschließlich der des Elektronenanalysators, handelt. Da der Monochromator U41–PGM in äußerer Beugungsordnung betrieben wird,

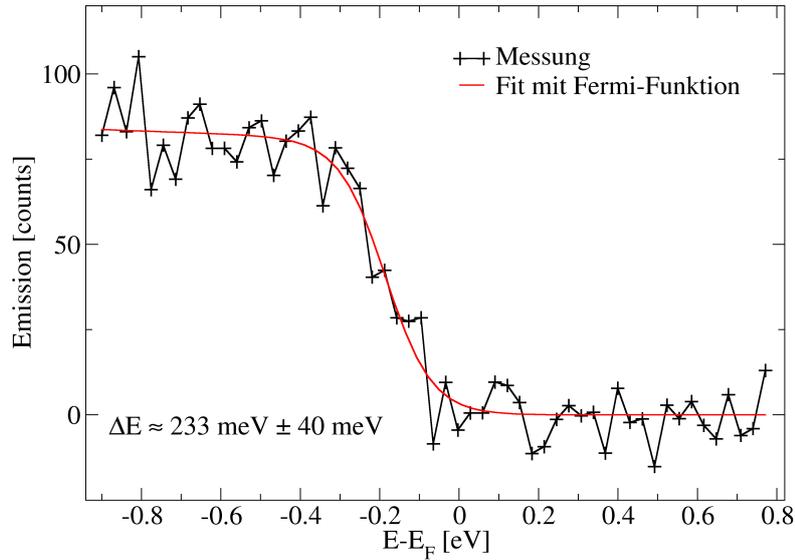


Abbildung 3.3: Fermikante von Silber, aufgenommen bei BESSY II am Strahlrohr U41-PGM bei einer Photonenenergie von $E_{\text{phot}} = 630 \text{ eV}$ und einer Temperatur von $T = 65 \text{ K}$. Die Höhe des Austrittsspalts betrug $20 \mu\text{m}$, die Fixfokus-Konstante³ $c_{ff} = 0.3$.

ist die Auflösung über den gesamten Energiebereich konstant.

Obwohl die Auflösung des U41-PGM etwas hinter derjenigen zurückbleibt, die von Urbach an anderen Strahlrohren bei BESSY gemessen wurde [Urbach 1999, Seite 26f], bietet dieses Instrument dennoch die besseren Bedingungen für Messungen wie die hier vorgestellten. Zum einen können wegen des wesentlich höheren Photonenflusses Spektren mit einem sehr guten Signal-Rausch-Verhältnis aufgenommen werden. Die Auflösung spielt dagegen nur eine untergeordnete Rolle, da die intrinsischen Linienbreiten der gemessenen Strukturen, wie häufig bei Oxiden, sehr groß sind ($> 0.5 \text{ eV}$). Zum anderen ist die Energiekalibrierung des U41-PGM äußerst stabil und, wie durch Photoelektronenspektroskopie bestätigt wurde, auch in absoluten Einheiten auf 0.1 eV genau, so dass eine Kalibrierung der Energieskalen für die einzelnen Spektren entfallen kann.

³Die Fixfokus-Konstante c_{ff} ist ein Parameter, der das Verhältnis von Einfallswinkel und Ausfallswinkel des Monochromatorgitters beschreibt (siehe [Jung 2000]). Mit c_{ff} kann beeinflusst werden, ob das Strahlrohr bei besserem Fluss oder bei besserer Auflösung betrieben werden soll.

3.2 Detektion der Röntgenabsorption

Um die Absorption der Röntgenstrahlung in der untersuchten Probe zu bestimmen, gibt es verschiedene Nachweisverfahren. Die Auswahl hängt im Wesentlichen vom verwendeten Energiebereich und von der Beschaffenheit der Probe ab.

Im harten Röntgenbereich wird meist direkt die Schwächung der Intensität des Röntgenlichts gemessen, das die Probe durchstrahlt. Dies setzt voraus, dass die Probe einen wesentlich von Null verschiedenen Teil der Strahlung passieren lässt. Ist es nicht möglich, die Probe dünn genug zu präparieren, oder ist eine hohe Oberflächenempfindlichkeit gewünscht, muss eine andere Detektionsmethode, etwa die Detektion von Fluoreszenzlicht, gewählt werden.

Die Messung der Ausbeute an Fluoreszenzquanten ist auch im weichen Röntgenbereich ein übliches Detektionsverfahren. Allerdings werden bei der Absorption an Atomen mit kleiner Kernladungszahl nur wenige Fluoreszenzquanten erzeugt [Stöhr 1992, Abbildung 5.2(a)], so dass in diesem Fall andere Messmethoden wie die Detektion der Auger-Elektronen oder die Messung des Probenstroms günstiger sind. Experimente mit weicher Röntgenstrahlung müssen komplett im Vakuum durchgeführt werden, um die Absorption des Röntgen- und Fluoreszenzlichts und ggf. der Auger-Elektronen auf dem Weg zur Probe und zum Detektor zu minimieren.

Bei den hier vorgestellten Messungen im weichen Röntgenbereich wurde der Absorptionskoeffizient über die Messung des Probenstroms bestimmt. Die EXAFS-Messungen im harten Röntgenbereich wurden zum Teil in Transmission und zum Teil in Fluoreszenz durchgeführt. Diese drei Detektionsmethoden werden im Anschluss näher erläutert.

3.2.1 Probenstrom

Bei einem Absorptionsprozess wird ein Photon vernichtet und dadurch ein (Rumpf-) Elektron von einem Atom entfernt. Dieses Rumpfloch wird durch ein Elektron einer schwächer gebundenen Schale wieder aufgefüllt. Beim Übergang zwischen den beiden Schalen gibt dieses Elektron Energie ab. Diese kann entweder als Fluoreszenzquant emittiert oder strahlungslos an ein weiteres Elektron abgegeben werden (*Auger-Prozess*, vgl. z.B. [Agarwal 1991, S. 164ff]). Das Auger-Elektron bewegt sich durch die Probe und löst dabei eine „Lawine“ von Sekundärelektronen aus. Der Teil dieser Elektronen, der die Probe verlässt, wird als „*total electron yield*“ (TEY) bezeichnet und führt zu einem messbaren Stromfluss.

Die Tiefe, aus der Elektronen aus der Probe entweichen können folgt nach Zangwill [Zangwill 1988] einer universellen Kurve und beträgt zwischen 100 Å und 5 Å. Sekundärelektronen müssen nur die Austrittsarbeit überwinden, um die Probe verlassen zu können. Solch langsame Elektronen haben eine große Austrittstiefe von typischerweise $\gtrsim 50$ Å. Einerseits ist diese Austrittstiefe deutlich größer als die der ungestreuten Auger- und Photoelektronen. Daher kann die Messung des Probenstroms als wenig oberflächensensitiv angesehen werden und ist repräsentativ für die Volumeneigenschaf-

ten der untersuchten Probe. Andererseits ist die Austrittstiefe der Sekundärelektronen wesentlich kleiner als die Eindringtiefe der Photonen, so dass man das Absorptionsgesetz linearisieren darf (vgl. [Urbach 1999]). Beschränkt man sich zusätzlich auf einen kleinen Energiebereich, ist auch die Anzahl der Sekundärelektronen, die bei einem Absorptionsprozess erzeugt werden, konstant und der Probenstrom I_{pr} wird proportional zum Absorptionskoeffizienten μ und zur einfallenden Intensität I_0 :

$$\mu \propto \frac{I_{pr}}{I_0} \quad (3.1)$$

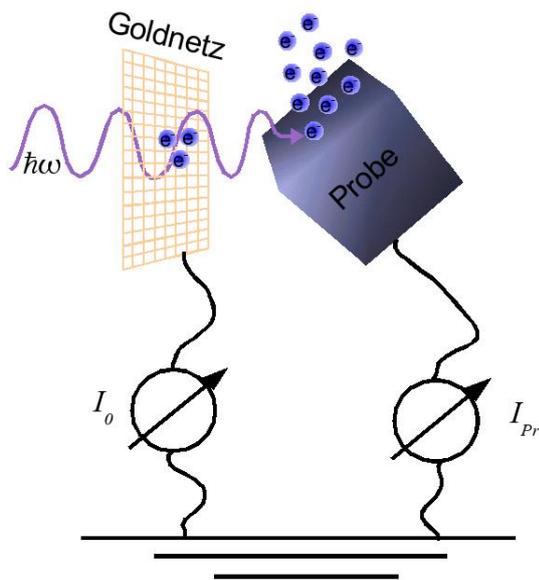


Abbildung 3.4: Messprinzip von Probenstrom-Messungen. Elektronenlawinen, die durch Absorption von Röntgenlicht an einem Goldnetz und an der Probe erzeugt werden, führen zu messbaren Strömen I_0 und I_{pr} .

Abbruch des Photonenflusses an der Absorptionskante von Sauerstoff verursacht (siehe [Müller 1997a]).

3.2.2 Transmission

Bei Messungen im harten Röntgenbereich kann der Strahl über kurze Strecken in Luft geführt werden ohne allzu stark absorbiert oder gestreut zu werden. Außerdem existieren im Gegensatz zum weichen Röntgenbereich Materialien, die einen so geringen Anteil der Strahlung absorbieren, dass sie als Fenster benutzt werden können. Dies erlaubt den

Einsatz von Ionisationskammern, mit denen bequem der Absorptionskoeffizient aus der Transmission der Strahlung durch die Probe bestimmt werden kann, wie in Abbildung 3.5 dargestellt.

Ionisationskammern sind meist mit Gas gefüllte oder von Gas durchflossene⁴ Zylinderkondensatoren. Wird der Röntgenstrahl hindurchgeleitet, kommt es zu Ionisation von Gasatomen in der Kammer. Durch Anlegen einer Hochspannung werden die erzeugten Photoelektronen zur Anode transportiert und führen zu einem Strom, der proportional zur Intensität des Röntgenlichts ist, das die Ionisationskammer durchläuft.

Das zur Füllung verwendete Gas wird je nach Einsatz des Detektors unterschiedlich ausgewählt. Die Ionisationskammer, die die Intensität des einfallenden Röntgenlichts misst, soll den Strahl möglichst wenig schwächen. Daher wird sie mit einem Gas gefüllt, das nur schwach absorbiert. Im hier verwendeten Energiebereich ist das z.B. Helium. Bei der Detektion der transmittierten Intensität soll ein möglichst großer Teil des von der Probe bereits stark geschwächten Strahls ausgenutzt werden. Die Absorption durch das Gas der Ionisationskammer soll groß sein. Bei den hier vorgestellten Messungen wurde Stickstoff benutzt.

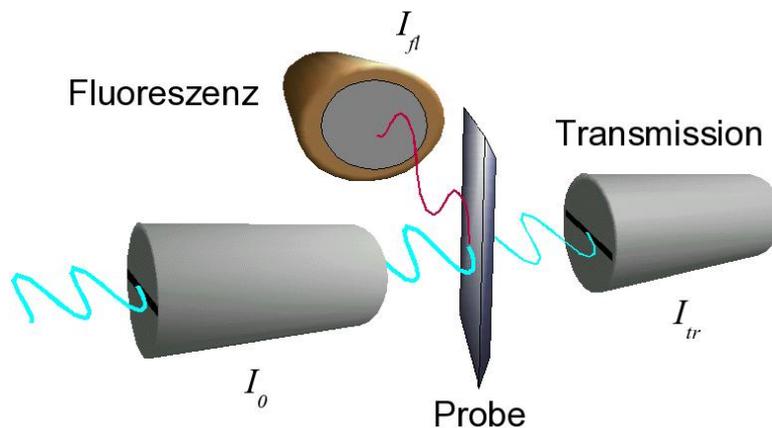


Abbildung 3.5: Messprinzip von Transmissions- und Fluoreszenzmessungen mittels Ionisationskammern.

Aus dem Absorptionsgesetz $I_{tr} = I_0 \exp(-\mu x)$ erhält man für den Fall konstanter Probendicke x den Absorptionskoeffizienten μ sofort aus den Zählraten der beiden Ionisationskammern, deren Signal proportional zur einfallenden bzw. transmittierten Intensität I_0 bzw. I_{tr} ist:

$$\mu \propto \ln \left(\frac{I_0}{I_{tr}} \right) \quad (3.2)$$

⁴Bei gasdurchflossenen Ionisationskammern, wie sie am Strahlrohr X23B benutzt werden, können Schwankungen im Signal auftreten, wenn der Gasfluss nicht vollkommen konstant ist. Daher ist es günstiger, die Kammer mit Gas zu füllen und dann zu verschließen.

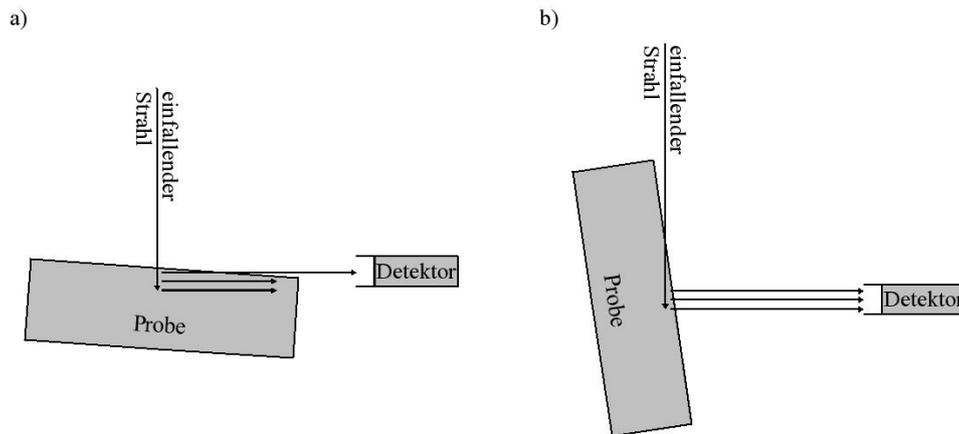


Abbildung 3.6: Ursache für den Selbstabsorptionseffekt bei Fluoreszenzmessungen. a) Bei streifendem Austritt des Fluoreszenzlichts ist die detektierte Ausbeute proportional zum Absorptionskoeffizienten. b) Bei senkrechtem Austritt erreichen alle Fluoreszenzquanten den Detektor (nach [Pfalzer 1999]).

Ist die Probe zu dick, wird fast kein Röntgenlicht mehr transmittiert und das Signal-Rausch-Verhältnis wird sehr ungünstig. Das Rauschen hat nach Heald [Heald 1988a] für $\Delta\mu x = 2.6$ aus statistischen Gründen den kleinsten Einfluss. ($\Delta\mu$ ist dabei die Änderung des Absorptionskoeffizienten an der Absorptionskante.) Allerdings muss man bei der Planung eines EXAFS-Experiments in Transmissionsgeometrie sogenannte „Dicken-Effekte“ berücksichtigen: Ist die Dicke der Probe ungleichmäßig oder hat sie im schlimmsten Fall sogar kleine Löcher,⁵ wird an diesen Stellen der Röntgenstrahl nicht geschwächt, so dass im transmittierten Signal ein probenunabhängiger Untergrund auftritt.⁶ Dieser zerstört die Linearität in Gleichung (3.2) und dämpft die Amplitude der detektierten EXAFS-Oszillationen. Heald [Heald 1988a] gibt an, dass solche Dicken-Effekte bei sorgfältiger Probenpräparation und einer Wahl von $\Delta\mu x < 1.5$ keine Rolle mehr spielen.

3.2.3 Fluoreszenz

Falls es nicht möglich ist, eine Probendicke zu erreichen, die dem obigen Kriterium genügt, kann man, wie in Abbildung 3.5 gezeigt, statt des transmittierten Röntgenlichts die Intensität der Fluoreszenzstrahlung I_{fl} messen. Auch die Fluoreszenzstrahlung kann mit einer Ionisationskammer detektiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die von Lytle *et al.* [Lytle 1984] vorgeschlagene Anordnung („Lytle-Detektor“), die am Strahl-

⁵Dies kann z.B. vorkommen, wenn Pulverproben gemessen werden und das Pulver ungleichmäßig verteilt ist.

⁶Eine weitere Quelle für ein solches Untergrundsignal ist Licht höherer Ordnungen, das den Monochromator passiert. Durch geeignete Betriebsparameter des Strahlrohrs (leichte Verstimmung der beiden Monochromator-Kristalle) ist es jedoch möglich, diese höheren Harmonischen weitgehend zu unterdrücken.

rohr X23B zur Verfügung stand, benutzt. Als Zählgas diente Argon, das wegen seines hohen Absorptionskoeffizienten im fraglichen Energiebereich für eine vollständige Absorption der Fluoreszenzstrahlung in der relativ kurzen Detektorkammer sorgte.

Der Zusammenhang zwischen dem Absorptionskoeffizienten und der detektierten Fluoreszenz ist empfindlich von der geometrischen Anordnung des Experiments abhängig. Wird die Messung (wie in Abbildung 3.6(a) skizziert) unter senkrechtem Einfall des anregenden Lichts und durch Messung der Fluoreszenzstrahlung, die die Probe streifend verlässt, durchgeführt, gelten die gleichen Voraussetzungen wie sie in Gleichung (3.1) für Probenstrom-Messungen gemacht wurden. Die wesentlich größere freie Weglänge der Fluoreszenzquanten im Vergleich zu den Photoelektronen spielt wegen des kleinen Austrittswinkels keine Rolle. Man erhält einen linearen Zusammenhang:

$$\mu \propto \frac{I_{fl}}{I_0} \quad (3.3)$$

Unter anderen Einfalls- und Austrittswinkeln ϕ und θ kann die Vereinfachung, dass die detektierte Fluoreszenzstrahlung nur aus einer kleinen Schicht der Probe stammt, nicht mehr gemacht werden und man erhält einen Zusammenhang, der die Winkel und die Detektorgeometrie explizit enthält, energieabhängig und nichtlinear ist (vgl. [Pfalzer 1999]):

$$I_{fl}(E) \propto I_0(E) \frac{\mu_K(E)}{\mu_{tot}(E) + \frac{\sin\phi}{\sin\theta} \mu_{tot}(E_{fl})} d\Omega \quad (3.4)$$

μ_{tot} bezeichnet dabei die gesamte Absorption der Probe, μ_K den Anteil durch die in der Messung untersuchte Kante. Ist die Detektorfläche groß (wie beim Lytle-Detektor) oder der Abstand zwischen Detektor und Probe klein, muss diese Gleichung noch über den Raumwinkel Ω integriert werden.

Gleichung (3.4) geht für den Grenzfall ($\phi \approx 90^\circ, \theta \gtrsim 0^\circ$) in Gleichung (3.3) über, da dann der zweite Term im Nenner sehr groß wird. Für andere Winkel kann $\mu_{tot}(E)$ nicht mehr vernachlässigt werden und $\mu_K(E)$, das auch in $\mu_{tot}(E)$ enthalten ist, tritt sowohl im Zähler als auch im Nenner auf. Das führt zu einer Dämpfung der Amplitude der EXAFS-Oszillationen, welche etwas irreführend als „Selbstabsorption“ bezeichnet wird. Anschaulich kann man sich vorstellen [vgl. Abbildung 3.6(b)], dass bei einer Anordnung mit streifendem Einfall und normaler Emission, also ($\phi \approx 0^\circ, \theta \lesssim 90^\circ$), wegen der großen freien Weglänge der Fluoreszenzstrahlung alle erzeugten Fluoreszenzquanten die Probe verlassen und zum Detektor gelangen können. Die Fluoreszenz-Ausbeute ist in diesem Fall praktisch unabhängig vom Absorptionskoeffizienten der Probe.

Die Vorgehensweise zur Korrektur des Selbstabsorptionseffekts, nach der bei den hier vorgestellten EXAFS-Messungen an $(Al,V)_2O_3$ verfahren wurde, ist in [Pfalzer 1999] und [Pfalzer 1998] detailliert beschrieben.

3.3 Sonstiges Messzubehör

Wie bereits oben erwähnt, müssen Absorptionsmessungen im weichen Röntgenbereich im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden. Für diese Messungen wurde die von Schramme [Schramme 2000] und Goering [Goering 1996] beschriebene UPS/XPS-Apparatur⁷ verwendet. Die Apparatur besteht aus einer Messkammer und einer Präparationskammer, die gemeinsam auf einer Hubvorrichtung montiert sind. So ist ein Betrieb der Kammer an Synchrotronstrahlrohren möglich. Die Messkammer enthält einen winkelintegrierenden Elektronenanalysator, sowie einen Helium-Verdampferkryostaten der Firma VaB, mit dem Temperaturen $\gtrsim 35$ K erreicht werden können und der die Möglichkeit bietet, die Proben elektrisch isoliert zu montieren. In der Präparationskammer können die Proben gesputtert und mit einer Elektronenstoßheizung bis zu Temperaturen von etwa 700 °C geheizt werden. Das Vakuum wird mit Ionengetterpumpen, Titan-Sublimatoren und Turbomolekularpumpen erzeugt. Der Druck in der Messkammer betrug während der Messungen etwa 2×10^{-9} mbar.

Für die EXAFS-Experimente wurden die Proben in die Probenkammern von sogenannten „closed-cycle“ Helium-Kryostaten eingebaut, die sowohl an der NSLS als auch am ANKA-XAS Strahlrohr zur Verfügung stehen. Die Proben befinden sich dabei entweder in einem Austauschgas, das zur thermischen Ankopplung der Probe an den gekühlten Teil des Kryostaten dient, oder sie werden direkt an einem Kaltfinger angebracht und befinden sich mit diesem im Isolationsvakuum der Probenkammer. Die kleinste erreichbare Temperatur betrug bei allen verwendeten Modellen etwa 15 K.

3.4 Probenpräparation

Im Laufe der Messungen zu dieser Arbeit stellte sich heraus, dass das Signal-Rausch-Verhältnis von EXAFS-Messungen in Fluoreszenz ungünstig war und Selbstabsorptionseffekte die Auswertung dieser Messungen erschwerten. Daher wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem Proben so präpariert werden können, dass sie für Messungen in Transmission geeignet sind.

Nach einem kurzen Abschnitt über die Zucht der verwendeten Einkristalle wird dieses Verfahren im Folgenden erstmals vorgestellt. Anschließend wird kurz die Präparation der Einkristalle für Messungen im weichen Röntgenbereich beschrieben.

3.4.1 Einkristallzucht

Die für die Absorptionsmessungen verwendeten Einkristalle wurden in unserer Arbeitsgruppe von M. Klemm gezüchtet. Als Ausgangsprodukt dienten Pulver von V_2O_3 und VO für die V_2O_3 -Einkristalle, V_2O_3 und Al_2O_3 für die $(Al,V)_2O_3$ -Einkristalle und ZnO

⁷UPS = Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy; XPS = X-ray Photoelectron Spectroscopy

und V_2O_3 für die ZnV_2O_4 -Einkristalle. Die Pulver wurden gemischt, zu Tabletten gepresst und gesintert. Die Phasenreinheit der so hergestellten polykristallinen Proben wurde mit Hilfe von Röntgendiffraktionsmessungen (*XRD*⁸) nachgewiesen. Aus diesen Proben wurden mittels chemischem Transport unter Verwendung von $TeCl_4$ als Transportmittel Einkristalle hergestellt. Dabei entstehen Kristalle mit spiegelnden Oberflächen, deren Orientierung durch Laue-Messungen bestimmt wurde.

3.4.2 Herstellung dünner, planparalleler Proben

Probendicke

Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen sollte, wie in Abschnitt 3.2 erläutert, bei EXAFS-Messungen in Transmission für den sogenannten „*Kantenhub*“ $\ln(I_{nach}/I_0) - \ln(I_{vor}/I_0) = \ln(I_{nach}/I_{vor})$ gelten: $\ln(I_{nach}/I_{vor}) = 1$. Die Indizes „vor“ und „nach“ bezeichnen dabei die jeweiligen Größen direkt vor bzw. direkt nach der Absorptionskante. Dann folgt nach dem Absorptionsgesetz auch für das Produkt aus der Probendicke x und der Änderung des Absorptionskoeffizienten an der untersuchten Absorptionskante $\Delta\mu = \mu_{nach} - \mu_{vor}$:

$$\ln\left(\frac{I_{nach}}{I_{vor}}\right) = \Delta\mu x \approx 1 \quad (3.5)$$

Mit Hilfe der Gleichung (3.5) kann bestimmt werden, welche Probendicke erzielt werden muss, wenn die Zusammensetzung und die Dichte ρ der Probe bekannt sind.

Die sogenannten *Massenabsorptionskoeffizienten* $\mu_m = \mu/\rho$ für die einzelnen Elemente sind tabelliert⁹ und für die in dieser Arbeit verwendeten Elemente in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Der gesamte Massenabsorptionskoeffizient einer Probe setzt sich aus den Massenabsorptionskoeffizienten $\mu_m^{(i)}$ der enthaltenen Elemente zusammen, gewichtet mit dem Massenanteil g_i des jeweiligen Elements:

$$\mu_m = \sum g_i \mu_m^{(i)} \quad (3.6)$$

Die Dichten von Einkristallen lassen sich, wenn sie nicht gemessen werden können, näherungsweise über die Kristallstruktur bestimmen. Programme wie „ATOMS“, die zur Berechnung von Atom-Clustern benutzt werden (siehe unten, Abschnitt 3.5), berechnen diese Information aus der Atommasse und der Anzahl der Atome pro Volumen.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Materialien sind die berechneten Probendicken oder „Einheitslängen“ in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

⁸XRD = „X-ray Diffraction“

⁹Diese Daten sind z.B. in den „X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables“ enthalten, die das National Institute of Standards and Technology (NIST) der USA im Internet unter der Adresse <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/Text/cover.html> veröffentlicht hat.

Tabelle 3.1: Massenabsorptionskoeffizienten von O, V und Zn in der Nähe der V K-Absorptionskante bei 5465 eV.

Element	$\mu_m(5000\text{eV})$ [$\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$]	$\mu_{vor}(\lesssim 5465\text{eV})$ [$\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$]	$\mu_{nach}(\gtrsim 5465\text{eV})$ [$\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$]
O	47.9		
V		72.8	587.0
Zn	211.8		

Tabelle 3.2: Optimale Probendicken („Einheitslängen“) von V_2O_3 und ZnV_2O_4 für EXAFS-Experimente in Transmission. Die Berechnung erfolgte mit den angegebenen Größen wie im Text beschrieben.

Material	Einheitslänge [μm]	ρ [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	$\Delta\mu_m$ [$\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$]	g_O	g_V	g_{Zn}
V_2O_3	5.9	4.87	349.5	0.3202	0.6798	—
ZnV_2O_4	8.5	5.17	226.5	0.2767	0.4405	0.2827

Läpp-Prozedur

Diese Dicken von wenigen Mikrometern sind für Pulverproben einfach zu erreichen: Entweder werden dünne Schichten des Pulvers auf dünnes Klebeband aufgebracht und gestapelt. Oder das Pulver wird mit einem Material gemischt, das im fraglichen Energiebereich nur schwach absorbiert (im harten Röntgenbereich wird z.B. meist Polyethylen benutzt) und dann zu Tabletten gepresst. Die „effektive“ Dicke der absorbierenden Schicht kann durch die Einwaage des Probenmaterials variiert werden. Da durch das Pressen der Tabletten in der Regel eine höhere Homogenität der Probe erzielt werden kann, als durch das Aufbringen auf Klebeband, ist diese Methode der Probenpräparation vorzuziehen.

Das Dünnen von Einkristallen, die wie die untersuchten Materialien keine Spaltflächen besitzen, erfordert einen höheren Aufwand als die Präparation von Pulverproben — insbesondere, da die Kristalle über den gesamten beleuchteten Bereich eine konstante Dicke aufweisen müssen. Diese Forderung nach planparallelen Oberflächen schränkt die Wahl der Methoden erheblich ein. Als geeignet hat sich das sogenannte „Läppen“ der Proben herausgestellt, eine Vorgehensweise, die für die untersuchten Materialien erstmals im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich durchgeführt wurde.

Bei der Läpp-Prozedur erfolgt der Materialabtrag durch in Flüssigkeit frei bewegliche Schleifpartikel, die mittels einer langsam rotierenden Scheibe über die Probe bewegt werden. In Kombination mit geringen Auflagegewichten der Probe erlaubt dies eine zwar langwierige aber schonende Reduzierung der Probendicke, die Abweichungen von

einer ebenen Oberfläche (z.B. Kratzer) größtenteils vermeidet.

Der Aufbau der verwendeten Läpp-Maschine „PM5“ der Firma Logitech gewährleistet, dass die beteiligten Komponenten auf wenige Mikrometer¹⁰ zueinander parallel sind. Der Probenhalter erlaubt, die Probe während des Bearbeitungsprozesses zu entfernen, ohne diese Genauigkeit zu verlieren. Dadurch wird es möglich, beide Seiten der Probe zu bearbeiten und planparallele Oberflächen zu erzielen. Außerdem lässt sich so die Probendicke im Laufe der Läpp-Prozedur genau kontrollieren.

Die Proben wurden bereits während des Läppens auf Deckgläschen aufgebracht um die Handhabung der gedünnten Kristalle zu ermöglichen und um Risse zu verhindern, die die Proben für Transmissionsmessungen unbrauchbar machen würden. Es ist jedoch zu beachten, dass das Glas einen Teil der Röntgenstrahlung absorbiert und daher möglichst dünn sein sollte ($\lesssim 50 \mu\text{m}$).

Das Läppen erfolgte in mehreren Stufen mit Schleifmittel unterschiedlicher Partikelgrößen. Abschließend wurde die Probenoberfläche poliert. Mit dieser in Anhang A genau beschriebenen Vorgehensweise ließen sich Rauigkeiten von weniger als $1 \mu\text{m}$ erzielen. Die erreichbare Probendicke wurde durch die Hafteigenschaften des Epoxidharz-Klebstoffs begrenzt, der zum Aufbringen der Probe verwendet wurde: Bei Dicken unter $10 \mu\text{m}$ löste sich die Probe meist vom Substrat und ging verloren. Die kleinste Probendicke, die erreicht werden konnte, betrug ca. $8 \mu\text{m}$ und lag damit gut im Bereich der gewünschten Probendicke. Die Läpp-Prozedur ermöglichte daher EXAFS-Messungen in Transmissions-Geometrie an V_2O_3 - und ZnV_2O_4 -Einkristallen.

3.4.3 Oberflächenpräparation von Einkristallen

Obwohl Probenstrommessungen volumensensitiv sind, trägt eine evtl. auf der Probenoberfläche vorhandene Adsorbatschicht zum Messsignal bei. Stöhr [Stöhr 1992] gibt an, dass für metallische Oberflächen das Signal einer Adsorbat-Monolage etwa 1 – 2% beträgt. Daher sollten die durch die Lagerung der Proben unter Umgebungsbedingungen unvermeidlichen Verschmutzungen der Probenoberfläche vor Absorptionsmessungen im weichen Röntgenbereich entfernt werden, um Einflüsse der Adsorbate auf die Messergebnisse auszuschließen.

Die Reinigung erfolgte durch Heizen der V_2O_3 - und $(\text{Al,V})_2\text{O}_3$ -Proben bis zu heller Rotglut (ca. $600 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$) in der Präparationskammer der UHV-Anlage (vgl. Abschnitt 3.3). Preisinger *et al.* [Preisinger 2004] haben gezeigt, dass bei dieser Behandlung der Oberflächen Rekonstruktionen auftreten. Im Gegensatz zu den relativ dicken Adsorbatschichten spielen diese Rekonstruktionen, die nur die äußersten Atomlagen betreffen, jedoch für Absorptionsmessungen keine Rolle.

¹⁰Bei guter Wartung beträgt die Abweichung etwa 8 Bogensekunden ($2 \mu\text{m}$ auf ca. 5 cm)

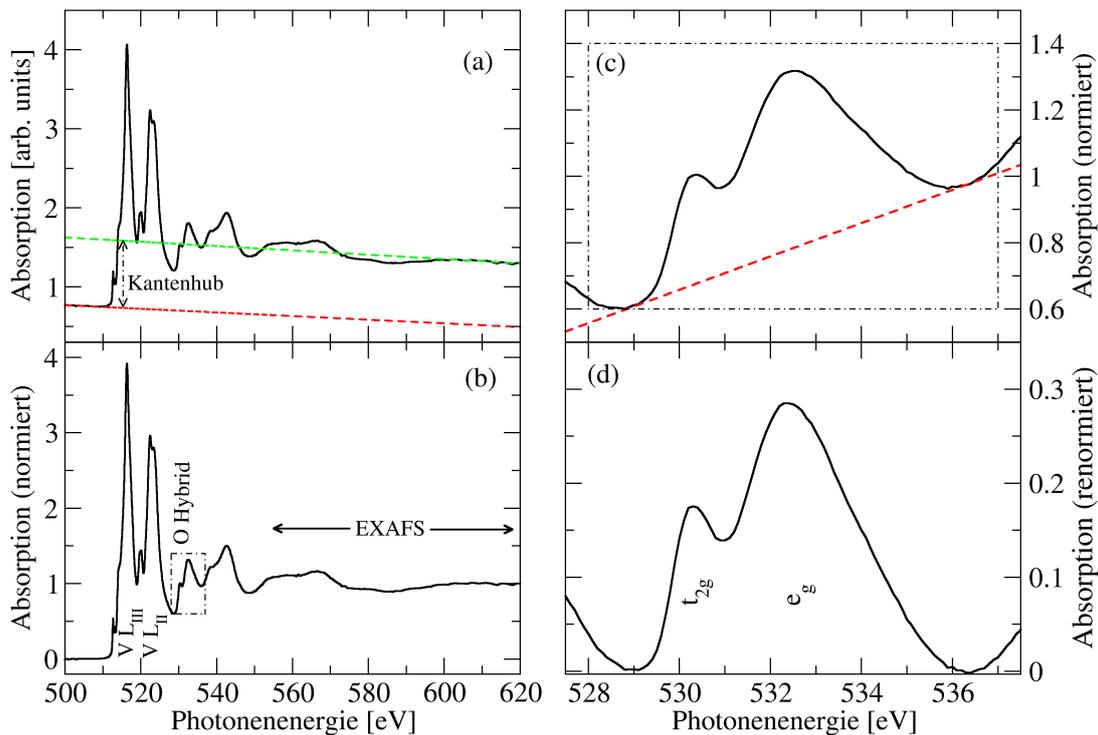


Abbildung 3.7: Typisches XANES-Spektrum von $(Al,V)_2O_3$ im weichen Röntgenbereich. Zur Normierung wird die Vorkante subtrahiert und der Nachkantenbereich „auf eins gesetzt“ [(a) → (b)]. Abgebildet sind die V $L_{II,III}$ -Kante und die O K -Kante. Der niederenergetische Anteil der Sauerstoffkante wird durch Hybridisierung mit Vanadium $3d$ -Zuständen verursacht (b). Diese Hybridkante wird zur Auswertung renormiert, indem ein linearer Untergrund subtrahiert und auf die Gesamtfläche normiert wird [(c) und (d)].

3.5 Datenauswertung

Aus den Strömen bzw. Intensitäten, die auf die in Abschnitt 3.2 beschriebene Weise gemessen wurden, wird gemäß Gleichung (3.1), (3.2) oder (3.4) der Absorptionskoeffizient berechnet. Anschließend wird der durch die gemessene Absorptionskante verursachte Anteil der Absorption separiert und normiert: Zuerst wird der Beitrag der schwächer gebundenen Schalen subtrahiert (vgl. auch Abbildung 2.1), indem man den Bereich vor der Kante (also bei niedrigeren Photonenergien) durch eine Gerade nähert, die dann vom gemessenen Spektrum subtrahiert wird.

Die Normierung erfolgt bei den XANES-Spektren durch die ebenfalls lineare Näherung des hochenergetischen Endes des Absorptionsspektrums. Die Steigung der so erhaltenen Geraden wird subtrahiert und der Schnittpunkt mit der Absorptionskante auf eins normiert, wie in Abbildung 3.7(a) und 3.7(b) dargestellt. In Abbildung 3.7(b) wird auch deutlich, dass eine getrennte Normierung der Vanadium L -Kanten und der Sauerstoff

K-Kante nicht möglich ist, da diese energetisch zu eng beieinander liegen. Insbesondere ist zu erwarten, dass die Sauerstoffkante durch EXAFS-Oszillationen der Vanadium L-Kante beeinflusst wird. Cluster-Rechnungen, die in Abschnitt 5.4.2 vorgestellt werden, zeigen, dass die Amplitude dieser Oszillationen im Vergleich zur Intensität der weißen Linien in Kantennähe klein ist. So werden die Amplituden der Sauerstoff K-Kante zwar um etwa 10% verfälscht, die Linienform bleibt aber im Wesentlichen erhalten. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wird für die Auswertung des in Abbildung 3.7 mit t_{2g} und e_g bezeichneten „Hybrid-Peaks“ der Sauerstoff K-Kante das Spektrum renormiert. Dazu wird, wie in Abbildung 3.7(c) dargestellt, eine Gerade abgezogen und das Spektrum dann auf die Gesamtfläche beider Hybrid-Peaks normiert.¹¹

Eine lineare Näherung des Verlaufs oberhalb der Absorptionskante, wie sie eben beschrieben wurde, ist bei EXAFS-Messungen wegen des großen Messbereichs von $\gtrsim 1.5$ keV nicht mehr möglich. In diesem Fall wird für die Näherung eine Spline-Funktion verwendet, die für Energien unterhalb der Absorptionskante mit den Messwerten selbst fortgesetzt wird. Die Spline-Funktion wird so optimiert, dass die Forderung $\chi(R \rightarrow 0) = 0$ erfüllt ist. Diese Bedingung resultiert aus der Tatsache, dass $\chi(R)$ die Nächsten-Nachbar-Abstände wiedergibt und daher für Abstände verschwinden sollte, die kleiner sind als die kleinsten NN-Abstände. Gerade für Systeme, in denen dieser kleinste NN-Abstand gering ist — wie bei den hier untersuchten Vanadiumoxiden — unterschätzt der Algorithmus meist das spektrale Gewicht bei kleinen Abständen. Der Untergrundabzug muss in solchen Fällen unter Verwendung der berechneten Streupfade noch verbessert werden, indem deren Verlauf für $R \rightarrow 0$ explizit berücksichtigt wird.

Nach der Normierung des Kantenhubs auf eins erhält man die EXAFS-Oszillationen gemäß Gleichung (2.16) einfach durch Subtraktion der Hintergrundfunktion von den Messdaten. Diese Vorgehensweise impliziert natürlich, dass die relativ „glatte“ Hintergrundfunktion den Anteil μ_0 der Absorption beschreibt, der ohne die Einbettung des Absorbers in ein Kristallgitter vorliegen würde.

Üblicherweise erfolgt die Darstellung der EXAFS nicht in Einheiten der Energie, sondern als Funktion des Wellenvektors $k = |\mathbf{k}|$ der Photoelektronen. Der Nullpunkt dieser Skala wird üblicherweise dort gewählt, wo die Absorptionskante die stärkste Steigung aufweist. Diese Wahl ist jedoch physikalisch nicht eindeutig, insbesondere wenn Vorkantenstrukturen vorhanden sind. Daher kann im Verlauf der Auswertung die Einführung einer sogenannten E_0 -Verschiebung notwendig werden, welche die k -Skala (man spricht meist vom „ k -*Rawm*“) korrigiert¹²:

¹¹Die Rechtfertigung für die Normierung auf die Gesamtfläche liefern erst die Cluster-Rechnungen aus Abschnitt 5.4.2, die eine Erhaltung des gesamten spektralen Gewichts der O Hybrid-Kante — praktisch unabhängig von der Polarisationsrichtung — vorhersagen. Prinzipiell ist eine polarisationsabhängige Änderung der Absorption durchaus vorstellbar.

¹²Die Faktoren 0.5 und 2 in Gleichung (3.7) sind Näherungen, die bei Verwendung der angegebenen Einheiten aus der Energie-Impuls-Beziehung für deBroglie-Wellen $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ folgen. Genauer beträgt der Wert des Vorfaktors $\sqrt{2m_e}/\hbar \approx 0.512316592 \left(\text{\AA} \cdot \sqrt{\text{eV}}\right)^{-1}$.

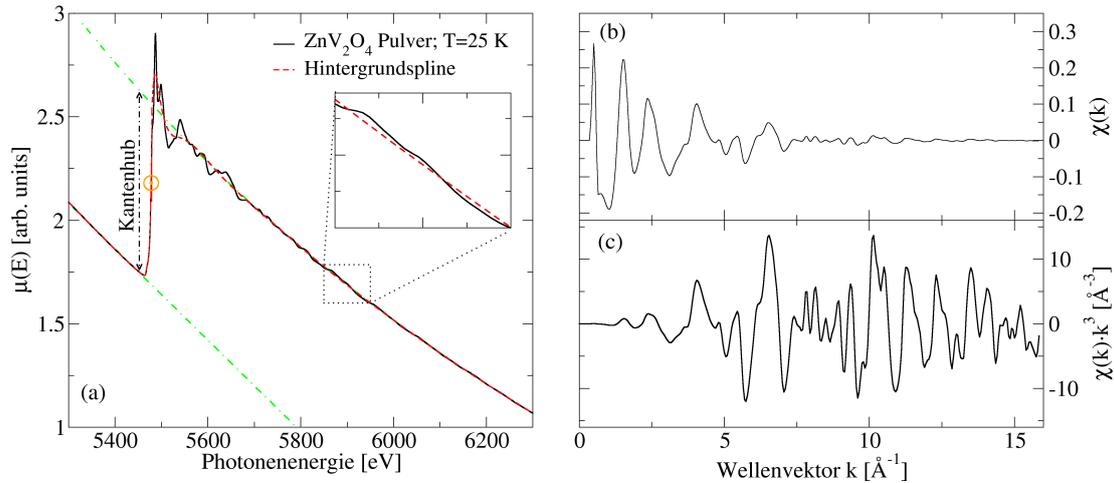


Abbildung 3.8: Typisches EXAFS-Spektrum von ZnV_2O_4 an der Vanadium K -Kante. Die Hintergrundfunktion (gestrichelt) wird von den Messdaten abgezogen (a). So erhält man die in (b) dargestellten EXAFS-Oszillationen, die nur einen geringen Bruchteil des gesamten Absorptionssignals ausmachen [vgl. Inset in (a)]. Der Nullpunkt der k -Skala wird auf die stärkste Steigung der Absorptionskante gelegt und ist in (a) mit einem Kreis markiert. Zur Auswertung wird das EXAFS Signal gewichtet, um über den gesamten betrachteten Bereich die Amplitude konstant zu halten: (c) zeigt dasselbe Spektrum wie (b), jedoch mit k^3 -Gewichtung.

$$\tilde{k} : k \mapsto \sqrt{k^2 - \Delta E_0 \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)} \approx 0.5 \sqrt{\left(\frac{2k}{\text{\AA}^{-1}} \right)^2 - \frac{\Delta E_0}{\text{eV}}} \text{\AA}^{-1} \quad (3.7)$$

Die Bestimmung und Subtraktion des Hintergrund-Splines sowie die Umrechnung der Skala wurde mit Hilfe des Computerprogramms „ATHENA“ [Ravel] durchgeführt und ist in Abbildung 3.8 exemplarisch dargestellt.

Zur quantitativen Auswertung wird das so erzeugte und in der Regel mit k^{kw} , $1 \leq kw \leq 3$, gewichtete $\chi(k)$ -Spektrum mit einer oder mehreren Modellrechnungen verglichen. Die Gewichtung mit einer Potenz von k erfolgt, um die Dämpfung des Spektrums auszugleichen. So wird eine über den gesamten betrachteten k -Bereich relativ konstante Amplitude erreicht. Die Dämpfung des gesamten Spektrums würde sonst — quasi als eine sehr langwellige Oszillation — hohe Amplituden der Fouriertransformation (FT) bei kleinen Abständen erzeugen, die die anderen Strukturen überlagern. Selbstverständlich muss die berechnete EXAFS mit demselben Faktor gewichtet werden.

Für die Modellrechnungen wird, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, die Amplitude und Phase der Streuung durch die Nächsten Nachbaratome des Streuzentrums im Limit der Einfachstreuung bzw. Mehrfachstreuung niedriger Ordnung berechnet. Ausgangspunkt ist ein Cluster von Atomen, das im hier vorliegenden Fall kristalliner Festkörper aus der Gitterstruktur berechnet werden kann. Dazu wurde das Programm „ATOMS“ [Ravel

2001] benutzt. Aus diesem Cluster berechnet das Computerprogramm „FEFF8“ [Ankudinov 1998, Ankudinov 2000, Ankudinov 2002] die Amplituden und Phasen von einigen hundert verschiedenen Streupfaden, aus denen der Beitrag der einzelnen Pfade zum EXAFS Spektrum rekonstruiert werden kann.

Erwartet man, dass das Strukturmodell, das zur Berechnung des Clusters verwendet wurde, exakt in der gemessenen Probe realisiert ist und auch Effekte wie Anisotropien in chemischen Bindungen, etc. keine Rolle spielen, kann man über alle diese Pfade summieren und sollte (evtl. nach Einführung eines globalen Dämpfungsterms / Debye–Waller–Faktors) das gemessene Spektrum erhalten. Diese Methode wird bei der Berechnung der XANES angewendet. Allerdings wird die Summation in diesem Fall meist implizit — dafür aber bis zu unendlicher Ordnung — durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.3). Bei der Auswertung von EXAFS–Spektren ist aber gerade interessant, welche Abweichungen von der Ausgangsstruktur vorliegen. Die Verwendung von Hunderten von Streupfaden mit einem Vielfachen an Parametern ist hierfür ungeeignet. Zwei Faktoren ermöglichen dennoch eine Auswertung:

1. Es genügt, sich auf wenige Streupfade zu beschränken, da die Rückstreuamplituden der einzelnen Pfade sehr unterschiedlich sind. Die Einfachstreupfade und einige Mehrfachstreupfade mit besonderen Geometrien (insbesondere bei kollinear-er Anordnung der Rückstreuer) bilden das Spektrum praktisch vollständig ab. Die große Anzahl der übrigen Pfade hat nur sehr kleine Streuamplituden und sorgt für lediglich minimale Abweichungen.
2. Jeder Streupfad entspricht einem definierten Abstand im Realraum (oder „ R -Raum“) bzw. einer bestimmten Frequenz im k -Raum. Durch Einschränkung der betrachteten Abstände auf wenige Schalen von Rückstreuern — das entspricht einer Fourier–Filterung des Spektrums — kann die Anzahl der notwendigen Streupfade weiter eingeschränkt werden.

Für jeden dieser Streupfade können nun die in Abschnitt 2.3 beschriebenen Parameter Amplitude S_0^2 , Abstand R , Debye–Wallerfaktor σ^2 , Anisotropie-Parameter $\sigma^{(3)}$, Energieursprung ΔE_0 , etc. verändert werden. Die so veränderten Streupfade werden summiert und (meist im R -Raum) mit dem gemessenen Spektrum verglichen. Durch einen Fit–Algorithmus wird mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate der Parametersatz optimiert. Für die Manipulation der Streupfade und die Kurvenanpassung wurden die Programme „FEFFIT“ und „IFEFFIT“ [Newville 2001] verwendet. Die beiden Programme unterscheiden sich hauptsächlich durch die Benutzeroberfläche. Die graphische Ausgabe des Programms IFEFFIT, das erst im Laufe der Erstellung dieser Arbeit veröffentlicht wurde, erleichtert die Arbeitsschritte erheblich.

Oft ist es sinnvoll und möglich, den Parameterraum zu begrenzen. Insbesondere Parameter wie die Korrektur von Vielteilcheneffekten durch den Parameter S_0^2 oder die Energieverschiebung ΔE_0 sollte für alle Pfade gleich sein¹³, möglicherweise sogar in

¹³Die Verwendung unterschiedlicher Energieverschiebungen für verschiedene Schalen von Rückstreuern

verschiedenen Spektren einer Probe. Zusätzlich können Änderungen in den Abständen verschiedener Streupfade aus geometrischen Gründen zusammenhängen, z.B. wenn dieselben Rückstreuer beteiligt sind.

kann allerdings notwendig werden, wenn z.B. der Ladungstransfer zwischen verschiedenen Atomsorten in der Probe nicht richtig berücksichtigt wird. Der Ladungstransfer führt dann zu einer Abhängigkeit der Streuphase von der Atomsorte, die durch jeweils unterschiedliche Parameter ΔE_0 korrigiert werden kann. Die Verwendung eines selbstkonsistenten Ansatzes bei der Berechnung der Streupotentiale, der auch den Ladungstransfer zwischen den Potentialen enthält, verhindert jedoch diesen Effekt. Ein solcher Ansatz steht in FEFF ab der Version 8.0 zur Verfügung und wurde für die in dieser Arbeit angestellten Rechnungen stets benutzt.

4 Eigenschaften von V_2O_3

4.1 Phasendiagramm

V_2O_3 hat ein reichhaltiges Phasendiagramm und zeigt eine Vielzahl physikalischer Phänomene, so dass man erst langsam das Zusammenspiel der einzelnen Beobachtungen zu verstehen beginnt, obwohl die Substanz bereits seit Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschung ist.

Die herausragendste Eigenschaft von V_2O_3 ist der Metall–Isolator–Übergang (MIÜ), der von Foëx [Foëx 1946] im Jahr 1946 erstmals beschrieben wurde. Zusätzlich ändern sich mit dem Druck, der Dotierung mit Fremdatomen oder mit der Temperatur die Gitterstruktur und der Magnetismus. Die Änderungen dieser Eigenschaften teilen das Phasendiagramm, das in Abbildung 4.1 dargestellt ist, in drei große Bereiche:

- die paramagnetisch metallische (PM) Phase, in der reines V_2O_3 bei Raumtemperatur vorliegt,
- die antiferromagnetisch isolierende (AFI) Phase und zuletzt
- die paramagnetisch isolierende (PI) Phase, die durch Dotierung von V_2O_3 mit Chrom oder Aluminium erreicht werden kann.

Die Übergangstemperatur für den MIÜ liegt in stöchiometrischem V_2O_3 bei etwa 170 K. Jedoch bewirkt schon eine geringe Dotierung mit Titan, das Vorliegen von Vanadium–Fehlstellen oder Sauerstoffüberschuss eine Verschiebung des Übergangs zu niedrigeren Temperaturen, bis er schließlich vollständig unterdrückt wird. Bei sehr tiefen Temperaturen bildet sich in so dotierten Proben, ausgehend von der metallischen Phase, eine Spindichtewelle (SDW) aus, die sich ihrerseits weiter untergliedert [Klimm

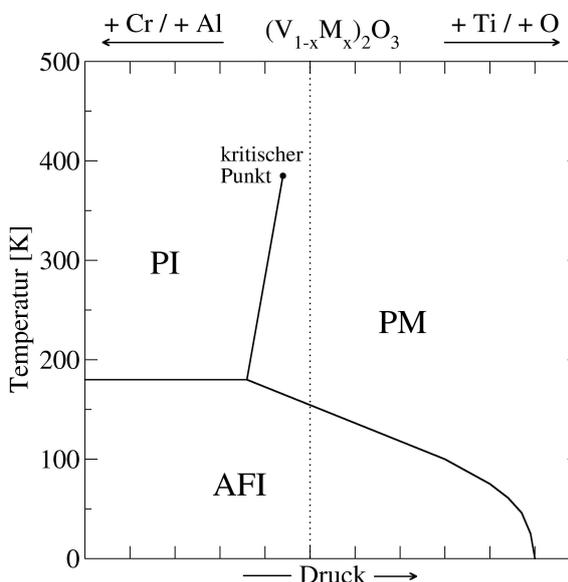


Abbildung 4.1: Generalisiertes Phasendiagramm von V_2O_3 (nach [McWhan 1973]). Die Lage von stöchiometrischem V_2O_3 bei Normaldruck ist mit einer gepunkteten senkrechten Linie markiert.

2001]. Dotierung mit Chrom oder Aluminium führt ab einer Konzentration von etwa 2% dazu, dass das metallische Verhalten vollständig unterdrückt wird. Der magnetische Übergang bleibt, zu etwas höheren Temperaturen verschoben, jedoch erhalten.

Da die SDW-Phase nur bei extrem tiefen Temperaturen auftritt, die für die Röntgenabsorptionsexperimente nicht zugänglich waren, wird diese Phase nicht weiter behandelt. Die Eigenschaften des Kristallgitters, der elektronischen Struktur und des Magnetismus der übrigen drei Phasen sollen nun genauer betrachtet werden.

4.2 Gitterstruktur

V_2O_3 kristallisiert in der Korundstruktur. Diese Struktur besitzt eine trigonale Symmetrie, jedoch wird sie meist in der konventionellen Einheitszelle mit hexagonalen Gittervektoren dargestellt (vgl. Anhang B, in dem die strukturellen Daten aller Phasen detailliert aufgeführt sind).

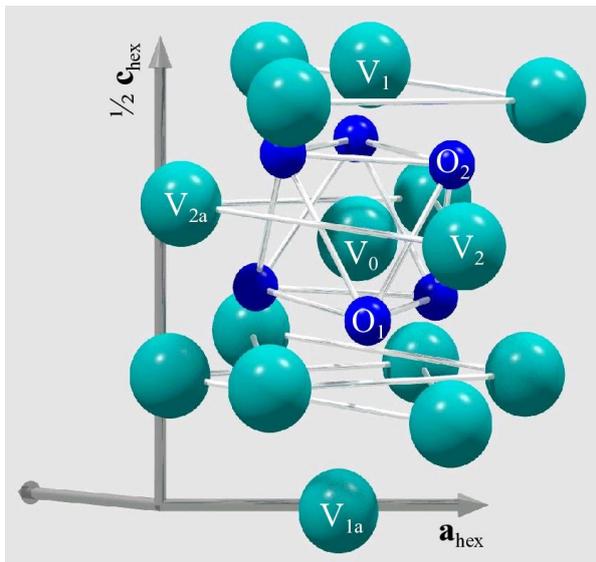


Abbildung 4.2: Lokale Struktur von V_2O_3 . Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur die halbe Länge der c_{hex} -Achse gezeichnet und alle Sauerstoffatome außer dem Koordinationsoktaeder des V_0 -Ions wurden weggelassen. In der trigonalen Symmetrie äquivalente V-Ionen mit gleicher z -Koordinate sind zu Dreiecken verbunden.

an den Speichen eines Regenschirms befestigt, der auf- oder zugeklappt wird. Verursacht wird die Zunahme der trigonalen Verzerrung des Koordinationsoktaeders dadurch, dass

Charakteristisch für die Struktur ist, dass entlang der hexagonalen c -Achse die Vanadiumionen Paare bilden, die durch eine Lücke voneinander getrennt sind (z.B. V_0 - V_1 in Abbildung 4.2). Senkrecht zu dieser Richtung, in der sogenannten *Basalebene*, die durch die hexagonalen a - und b -Achsen aufgespannt wird, hat jedes Vanadiumion drei nächste Nachbarn mit identischem Abstand. Die Sauerstoffionen bilden Oktaeder um die Vanadiumionen, wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Diese Oktaeder sind gegenüber der idealen Geometrie etwas verzerrt, da die von den mit O_1 bzw. O_2 bezeichneten Ionen aufgespannten Flächen nicht identisch sind.

Die Größe dieser Verzerrung nimmt beim Phasenübergang in die PI-Phase zu, ohne dass sich jedoch der Abstand der Sauerstoffionen zum zentralen V-Ion ändert. Man spricht daher auch von einer „schirmartigen“ Verzerrung: Die O-Ionen bewegen sich so, als wären sie

der V_0 – V_1 Abstand zunimmt. Dies erklärt laut Dernier [Dernier 1970a] auch, dass die \mathbf{c}_{hex} –Achse in der PI–Phase dramatisch verkürzt ist, während die \mathbf{a}_{hex} –Achse ihre Länge praktisch beibehält.

Den Übergang von der PM– in die AFI–Phase kann man durch zwei wesentliche Veränderungen darstellen. Zum einen verkippt die \mathbf{c}_{hex} –Achse um etwa 2° gegen die Normale der Basalebene und die V_0 – V_1 Paare rotieren zusätzlich in der monoklinen \mathbf{a} – \mathbf{c} –Ebene¹ um ca. 1.6° in derselben Richtung und mit gleichem Drehsinn. Dabei vergrößert sich der V_0 – V_1 Abstand wie beim Übergang von der PM– zur PI–Phase. Zum anderen wird die dreizählige Symmetrie in der Basalebene gebrochen, indem der \mathbf{b}_{hex} –Vektor sich verlängert, während der Betrag von \mathbf{a}_{hex} praktisch gleich bleibt. Dadurch wird der V_0 – V_{2a} Abstand deutlich vergrößert (um ca. 0.1 \AA), die beiden anderen V_0 – V_2 Abstände bleiben hingegen etwa gleich.

Sämtliche Informationen über die Struktur, die bisher dargestellt wurden, sind aus Röntgendiffraktionsmessungen bestimmt worden, die Aussagen über die langreichweitige Ordnung des Kristalls machen und keine Information über lokale Phänomene wie Unordnung oder Fluktuationen enthalten. Um die Nahordnung genauer zu untersuchen wurden von Frenkel *et al.* [Frenkel 1997] erste EXAFS–Messungen an V_2O_3 durchgeführt. Diese Messungen zeigten, dass in der nächsten Nachbarumgebung der Vanadiumionen auch in der paramagnetisch metallischen Phase die trigonale Symmetrie gebrochen ist. Aufgrund der Tatsache, dass diese Symmetriebrechung in der Röntgenstrukturanalyse nicht nachgewiesen werden kann, wurde die Größe der monoklin verzerrten Domänen zwischen 7 \AA und 40 \AA abgeschätzt.

Diese Ergebnisse waren eine der Hauptmotivationen für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen. Denn die lokale Struktur der PI–Phase war noch unbekannt und auch die Änderung der monoklinen Verzerrung mit der Temperatur in unmittelbarer Nähe des MIÜ war noch nicht untersucht worden.

4.3 Magnetismus

Unter den Vanadiumoxiden nimmt V_2O_3 eine gewisse Sonderstellung ein, da nur bei diesem der elektrische und magnetische Phasenübergang bei der gleichen Temperatur auftreten [Brückner 1983].

In der langreichweitig geordneten antiferromagnetisch isolierenden Phase sind die Spins angeordnet wie in Abbildung 4.3 gezeigt. In dieser ungewöhnlichen antiferromagnetischen Ordnung, die von Moon [Moon 1970] bestimmt wurde, ist in der Basalebene jedes V–Ion mit zwei nächsten Nachbarn antiferromagnetisch gekoppelt, mit dem dritten („ V_{2a} “) ist die Kopplung ferromagnetisch. Die trigonale Symmetrie in dieser Ebene ist dadurch gebrochen — analog zur Gittersymmetrie. So ist es auch der ferromagnetisch gebundene Nachbar V_{2a} , dessen Abstand sich beim Phasenübergang vergrößert. Auch

¹Die monokline und die hexagonale \mathbf{a} – \mathbf{c} –Ebene sind bis auf eine Drehung um 90° um die \mathbf{c}_{hex} –Achse identisch [vgl. Abb. B.2(a)].

die V_0 - V_1 Paare entlang der c_{hex} -Achse sind ferromagnetisch gekoppelt und vergrößern beim Phasenübergang ihren Abstand.

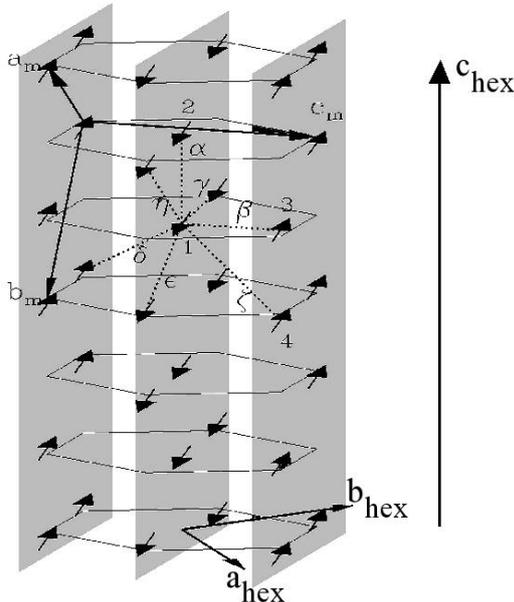


Abbildung 4.3: Spinstruktur der AFI-Phase von V_2O_3 (aus [Bao 1998]). Die eingezeichneten monoklinen Gittervektoren (a_m , b_m und c_m) gehören zur innenzentrierten monoklinen Einheitszelle (Raumgruppe $I2/a$).

Erwartungen. Für einen Mott-Isolator ginge man von einem Übergang 2. Ordnung aus, bei dem der Wellenvektor erhalten bleibt. Der PI-AFI-Übergang ist jedoch 1. Ordnung und die Richtung des magnetischen Moments ändert sich. Außerdem beobachten Bao *et al.* kein kritisches Verhalten der magnetischen Fluktuationen in der Nähe der Néel-Temperatur. Das Temperaturverhalten ähnelt stattdessen stark dem in der PM-Phase beobachteten. Daraus schließen die Autoren, dass nicht diese Fluktuationen zu der antiferromagnetischen Ordnung der Tieftemperaturphase führen, sondern der Spin-Hamiltonian auf andere Weise geändert werden müsse.

4.4 Elektronische Struktur

In jüngerer Zeit wurden mehrere Modelle publiziert, die orbitale Ordnung als Mechanismus vorschlagen, welcher zur Symmetriebrechung und zur antiferromagnetischen Ordnung führt [Ezhov 1999, Mila 2000, Shiina 2001].

Im Gegensatz zur AFI-Phase finden sich in beiden paramagnetischen Phasen keinerlei langreichweitige magnetische Korrelationen mehr. Unterschiede in den magnetischen Fluktuationen zwischen der PI- und der PM-Phase spiegeln laut Bao *et al.* [Bao 1997, Bao 1998] lediglich den Verlust „metallischer Kohärenz“ der Elektronen wider. Diese Unterschiede sind jedoch gering, so dass man davon ausgehen könnte, dass die elektrische Leitfähigkeit praktisch keinen Einfluss auf den Magnetismus hat.

Die Korrelationslänge der magnetischen Fluktuationen ist speziell in der PI-Phase mit $\leq 2 \text{ \AA}$ äußerst kurz und magnetische Wechselwirkungen sind daher strikt auf nächste Nachbarn beschränkt. Jedoch zeigen diese Korrelationen bereits, dass innerhalb der Basalebene eine antiferromagnetische Korrelation überwiegt, während die Vanadiumpaare entlang der c_{hex} -Achse eine ferromagnetische Kopplung bevorzugen [Bao 1998].

Der Übergang zwischen der PI- und der AFI-Phase entspricht in keiner Weise den

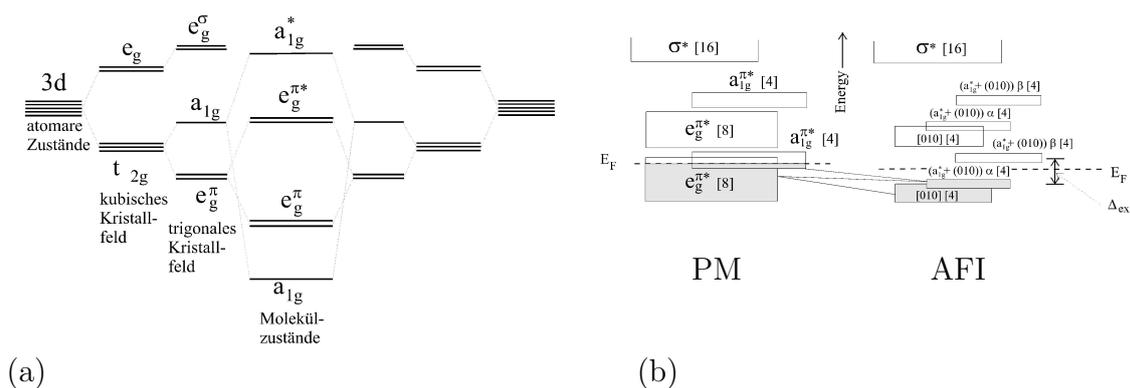


Abbildung 4.4: Modelle für die elektronische Struktur von V_2O_3 nach Castellani et al. (a) und nach Goodenough (b) (aus [Urbach 1999]). Siehe Text.

Ausgangspunkt aller dieser Modelle, wie auch der ersten Modellvorstellungen von Castellani *et al.* [Castellani 1978a, Castellani 1978b, Castellani 1978c] und Goodenough [Goodenough 1970, Goodenough 1971a, Goodenough 1971b], ist die Betrachtung der atomaren, elektronischen Zustände des V-Atoms, die durch die Einbindung in das Kristallgitter verändert werden. Die durch die Einbettung verursachten Effekte werden modelliert, indem man die Umgebung entsprechend ihrer Symmetrie durch ein sogenanntes „Kristallfeld“ beschreibt.² Dies ist schematisch in Abbildung 4.4(a) dargestellt.

In V_2O_3 sind die Vanadiumionen von einem O-Oktaeder umgeben. Ein idealer Oktaeder erzeugt ein kubisches Kristallfeld, das die d -Schale (5 entartete Zustände) in eine dreifach entartete t_{2g} - und eine zweifach entartete e_g -Schale aufspaltet. Der Sauerstoffoktaeder in V_2O_3 ist jedoch trigonal verzerrt, so dass zusätzlich zum kubischen Kristallfeld eine trigonale Komponente auftritt. Diese spaltet die t_{2g} -Zustände weiter auf. So entstehen ein eindimensionales a_{1g} -Orbital, das entlang der c_{hex} -Achse ausgerichtet ist und zwei zweidimensionale e_g^{π} -Orbitale, deren Elektronendichte-Keulen in der Basalebene liegen³. Ob das a_{1g} - oder die e_g -Orbitale energetisch tiefer liegen wird vom Vorzeichen des trigonalen Kristallfelds bestimmt, das nicht von vornherein klar ist. Die so im Kristallfeld aufgespaltenen Zustände werden durch die Wechselwirkung zwischen den V-Ionen weiter beeinflusst, so dass jeweils bindende und antibindende Orbitale entstehen.

Castellani *et al.* gehen davon aus, dass die Wechselwirkung der V_0 - V_1 Paare so stark ist, dass das a_{1g} -Orbital energetisch am tiefsten liegt und daher (mit einem Elektron pro V-Ion) vollständig besetzt ist, wie in Abbildung 4.4(a) dargestellt. Das zweite Elektron hat in diesem Modell einen zusätzlichen Freiheitsgrad, nämlich die Wahl zwischen den beiden entarteten e_g^{π} -Orbitalen. Die Besetzung dieser Orbitale kann unter bestimmten Voraussetzungen die Spin-Spin-Wechselwirkungen und damit die magnetische Struktur

²Zum Konzept des Kristallfelds: siehe z.B. ausführlich in [de Groot 1991]

³Die energetisch höherliegenden e_g -Orbitale, die durch das kubische Kristallfeld entstanden sind, werden in diesem Fall nach der Art ihrer Bindung und zur besseren Unterscheidung mit e_g^{σ} bezeichnet.

Tabelle 4.1: (a) Elektronenverteilung der 3d-Elektronen von V_2O_3 auf Ausgangszustände mit $e_g^\pi a_{1g}^-$ bzw. $e_g^\pi e_g^\pi$ -Charakter nach Park et al. [Park 2000]. Aus dieser folgt die in (b) angegebene Verteilung der zwei d-Elektronen pro V-Ion auf die e_g^π - und a_{1g} -Orbitale.

	$e_g^\pi e_g^\pi$:	$e_g^\pi a_{1g}$		e_g^π	:	a_{1g}
PM	1	:	1	PM	1.5	:	0.5
PI	3	:	2	PI	1.6	:	0.4
AFI	2	:	1	AFI	1.67	:	0.33

(a)

(b)

beeinflussen, was als „orbital ordering“ bezeichnet wird [Rice 1995].

Goodenough hingegen folgert aus der Größe des c/a -Verhältnisses, dass die e_g^π -Zustände durch die beiden d -Elektronen der V^{3+} -Ionen in V_2O_3 vollständig besetzt werden. Elektrische Leitfähigkeit entstünde durch einen Überlapp des a_{1g} -Orbitals mit den besetzten e_g^π -Zuständen und der Fermi-Energie [vgl. Abbildung 4.4(b)]. Die magnetische Ordnung und Symmetriebrechung in der AFI-Phase wird durch eine energetische Absenkung des a_{1g} -Orbitals erklärt. Eine ausführliche Diskussion beider Modelle findet sich z.B. bei Urbach [Urbach 1999].

Bao et al. [Bao 1997] benutzen das Modell von Castellani et al. um ihre Neutronenstreu-Daten zu erklären. Aus Castellanis Szenario folgt jedoch ein Spin $S = 1/2$ Zustand für V_2O_3 . Röntgenabsorptionsmessungen von Park et al. [Park 2000] zufolge liegt dagegen eindeutig ein High-Spin Zustand ($S = 1$) vor. Die letztgenannten Autoren haben auch die Besetzungszahlen der e_g^π - und a_{1g} -Orbitale bestimmt (vgl. Tabelle 4.1). Die gemessene Elektronenverteilung in der AFI-Phase stimmt eher mit dem Modell von Goodenough überein, die Änderung der Besetzung beim Übergang in die PM-Phase ist jedoch entgegengesetzt zu der von Goodenough vorhergesagten.

Aus diesen Widersprüchen folgt, dass in den Modellen von Goodenough bzw. Castellani et al. wichtige Aspekte der Physik von V_2O_3 nicht berücksichtigt und einige Grundannahmen nicht haltbar sind. So betonen Ezhov et al. [Ezhov 1999], dass die Kopplung aufgrund der Hund'schen Regeln nicht vernachlässigt werden darf, da sie auch im Festkörper kaum abgeschirmt ist. Sie führen LDA+U Rechnungen durch, die zeigen, dass die elektronische Struktur der AFI-Phase stark davon abhängt, welche Annahme für die magnetische Ordnung gemacht wird. Shiina et al. [Shiina 2001] berücksichtigen zusätzlich zur High-Spin Konfiguration und zur Kopplung über die Hund'schen Regeln die a_{1g} -Hüpfmatrixelemente zwischen V_0 - V_1 Paaren entlang der c_{hex} -Achse. Auf diese Weise gelingt den Autoren erstmals eine mit allen experimentellen Befunden übereinstimmende Beschreibung der antiferromagnetisch isolierenden Phase. Deren elektronische Struktur setzt sich aus einer Mischung aus e_g^π - und a_{1g} -Zuständen zusammen, die orbitale Freiheitsgrade besitzt, und sie erklärt die beobachtete monokline Verzerrung und antiferro-

magnetische Ordnung der Tieftemperaturphase.

Dennoch bleibt die elektronische Struktur von V_2O_3 weiter kontrovers diskutiert. So gelangt Tanaka [Tanaka 2002], ausgehend von einem ähnlichen Modell wie Shiina *et al.*, aber unter zusätzlicher Berücksichtigung der Spin–Bahn–Kopplung, zu dem Ergebnis, dass magnetische und orbitale Freiheitsgrade stark gekoppelt sind und daher keine orbitale Ordnung vorliegt. Stattdessen ergeben sich zwei lokale Minima der freien Energie als Funktion des V_0 – V_1 Abstands über eine starke Elektron–Gitter–Kopplung, womit Tanaka den MIÜ erklärt. Auch der PI-AFI Übergang wird in seiner Theorie reproduziert, und zwar als Ordnungs–Unordnungs–Übergang der Kipp–Richtungen von V_0 – V_1 Paaren.

5 Lokale strukturelle und elektronische Eigenschaften von V_2O_3

5.1 Probencharakterisierung

Die EXAFS- und XANES-Messungen an reinem und Al-dotiertem V_2O_3 , die im Folgenden vorgestellt werden, wurden an Einkristallen durchgeführt. Im Gegensatz zu polykristallinem Material ist es so möglich, die Winkelabhängigkeit der elektronischen Struktur zu bestimmen (XANES-Messungen), bzw. die lineare Polarisation des verwendeten Synchrotronlichts auszunutzen, um Nächste-Nachbar-Abstände entlang verschiedener Richtungen getrennt zu bestimmen (EXAFS-Messungen).

Die Herstellung der Einkristalle erfolgte wie in Abschnitt 3.4 beschrieben. Für eine bei Raumtemperatur isolierende Probe wurde bei der Kristallzucht eine Dotierung mit Aluminium — nicht mit Chrom — gewählt, da die K-Absorptionskanten von Vanadium und Chrom nahe benachbart sind und eine Durchführung von EXAFS-Messungen bei Cr-Dotierung daher nicht möglich gewesen wäre. Die Aluminiumeinwaage betrug 10 at.%. Der Aluminiumanteil des Einkristalls wurde mittels EDX zu 6% bestimmt. Während des Kristallwachstums war also die Transportrate von Aluminium geringer als die von Vanadium. Da die Gitterparameter mit der Al-Einwaage variieren (vgl. Anhang B), wurden sie mittels XRD bestimmt. Es ergab sich die erwartete Struktur trigonaler Symmetrie mit einem c/a -Verhältnis von 2.7703. Dieses ist deutlich kleiner als das von reinem V_2O_3 (2.828). Zusammen mit Widerstandsmessungen und der Al-Konzentration zeigt dies, dass das hergestellte $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ bei Raumtemperatur in der PI-Phase vorliegt.

In V_2O_3 ist die \mathbf{c}_{hex} -Achse gegenüber der hochsymmetrischen Basalebene ausgezeichnet und die anfangs genannten Winkelabhängigkeiten treten auf, wenn man die Geometrie zwischen einer parallelen Anordnung des Polarisationsvektors \mathbf{E} zu \mathbf{c}_{hex} und einer senkrechten Anordnung von \mathbf{E} und \mathbf{c}_{hex} ändert. Dann werden unterschiedliche Anteile μ_{\perp} bzw. μ_{\parallel} des anisotropen Absorptionskoeffizienten μ ausgewählt:

$$\mu = \mu_{\perp} \sin^2 \theta + \mu_{\parallel} \cos^2 \theta \quad (5.1)$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen dem Polarisationsvektor \mathbf{E} und der \mathbf{c}_{hex} -Achse. Bei solchen winkelabhängigen Messungen sollte der Einfluss anderer Effekte — wie z.B. unterschiedliche Einfallswinkel des Röntgenlichts auf die Probenoberfläche — ausgeschlossen werden. Deshalb ist es wünschenswert, eine Probenoberfläche zu untersuchen, bei der sowohl die $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ - als auch die $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$ -Anordnung durch Drehung der Probe

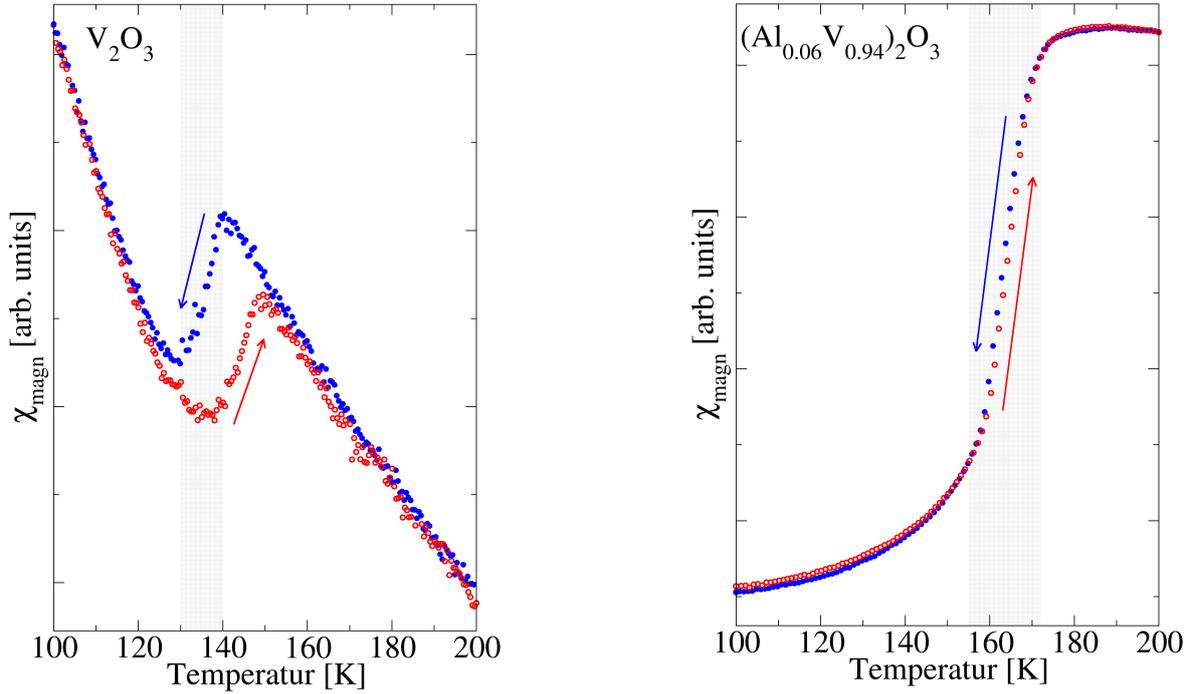


Abbildung 5.1: SQUID-Messungen der magnetischen Suszeptibilität von V_2O_3 (links) und $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ (rechts). Abkühl- bzw. Aufwärmkurven sind jeweils mit gefüllten blauen bzw. offenen roten Symbolen dargestellt. Absolute Einheiten können nicht angegeben werden, da die Probenmasse unbekannt war.

um die Strahlachse realisiert werden können. Um dies zu erreichen wurden alle verwendeten Proben mittels Laue-Messungen orientiert und eine spekulare Oberfläche für die Untersuchung ausgewählt, welche die \mathbf{c}_{hex} -Achse enthält. Die \mathbf{a}_{hex} -Achse war jeweils senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet. Laue-Messungen an dem $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ -Einkristall bei hohen und tiefen Temperaturen zeigten, dass die bei Raumtemperatur trigonale Symmetrie in der AFI-Phase ($T = 77$ K) gebrochen ist.

Die Sprungtemperatur der Proben wurde mit SQUID-Messungen¹ der magnetischen Suszeptibilität bestimmt, die in Abbildung 5.1 wiedergegeben sind². Die Übergangstemperaturen betragen 135 K (V_2O_3) und 165 K [$(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$], wobei reines V_2O_3 eine ausgeprägte Hysterese zeigt, die bei der Al-dotierten Probe nicht zu beobachten ist. Die Übergangstemperaturen sind deutlich niedriger als die in [Menth 1970] bzw. [McWhan 1973] publizierten. Das deutet darauf hin, dass ein Vanadiumdefizit vorliegt, das die Übergangstemperaturen entsprechend verschiebt.

¹SQUID = „Superconducting Quantum Interference Device“

²Die Messung an reinem V_2O_3 zeigt einen stark abfallenden linearen Untergrund, der wahrscheinlich durch die Einbettung der Probe in Epoxidharz verursacht wird.

5.2 Lokale Struktur von V_2O_3

5.2.1 Experimentelle Details

Um die lokale Struktur von V_2O_3 in unmittelbarer Nähe des MIÜ zu bestimmen wurden EXAFS-Messungen an der Vanadium K-Kante bei etwa 5465 eV durchgeführt. Für die Experimente wurde das Strahlrohr X23B an der NSLS benutzt, das in Abschnitt 3.1.2 beschrieben ist.

Wie dort bereits angedeutet, ist die Energiekalibrierung des Monochromators mangelhaft und die Energieskala musste zum Vergleich mit den Modellrechnungen korrigiert werden. Zu diesem Zweck wurden Referenzspektren am ANKA-XAS Strahlrohr gemessen, dessen Energieskala außerordentlich stabil ist. Sämtliche Spektren wurden so verschoben, dass die Absorptionskante mit derjenigen dieser Referenzspektren übereinstimmte. Zusätzlich war es notwendig, die Energie- bzw. Impulsskala zu entzerren, die — vermutlich durch Fehler der Schrittmotoren, die den Monochromator bewegen — bei den am Strahlrohr X23B aufgenommenen Spektren gestaucht war. Dazu wurden die k -Werte der Spektren mit einem Faktor von 1.015 multipliziert. Dies führte, wie aus Abbildung 5.2 ersichtlich ist, zu einer guten Übereinstimmung der Perioden der EXAFS-Oszillationen zwischen den an beiden Strahlrohren aufgenommenen Spektren. Ohne diese Korrektur war keine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Messung und Modell zu erreichen, nach der Entzerrung der k -Skala lies sich diese problemlos herstellen. Verbleibende, kleine Fehler der Skala wurden in den Fits selbst korrigiert, indem eine für alle Streupfade äquivalente Änderung der Periodenlänge zugelassen wurde. Diese korreliert nur schwach mit den Fitparametern und beeinflusst diese, abgesehen von kleinen Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen, nicht.

Es wurde eine Probe verwendet, die mit dem oben beschriebenen mechanischen Verfahren (vgl. Abschnitt 3.4.2) gedünnt wurde. Die Spektren konnten daher in Transmission aufgenommen werden, wie in Abschnitt 3.2.2 diskutiert. Aus dem Kantenhub der Spektren von $\ln(I_{nach}/I_{vor}) = 2$ ergibt sich eine Probendicke von ca. 12 μm . Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Heliumkryostaten kontrolliert (vgl. Abschnitt 3.3). Die während der Messungen am Kühlfinger des Kryostaten bestimmte Temperatur variierte um deutlich weniger als 0.5 K. Während der Messungen in der $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$ wurde während des Abkühlens *in situ* der Widerstand der Probe gemessen. Im kalten Zustand lösten sich jedoch die Kontakte, so dass für die Geometrie mit $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ keine Widerstandsmessung zur Verfügung steht.

Der MIÜ in V_2O_3 ist nicht volumenerhaltend und daher gelegentlich mit der Zerstörung der makroskopischen Einkristalle durch Sprünge und regelrechtes „Zerbröseln“ verbunden. Die in den EXAFS-Messungen untersuchte, gedünnte Probe zeigt hierfür keine Anzeichen: Zum einen sind keine makroskopischen Risse sichtbar, zum anderen sind die EXAFS-Spektren, die aufgenommen wurden, bevor die Probe unter die Übergangstemperatur abgekühlt wurde, mit denen identisch, die nach dem Aufwärmen gemessen wurden.

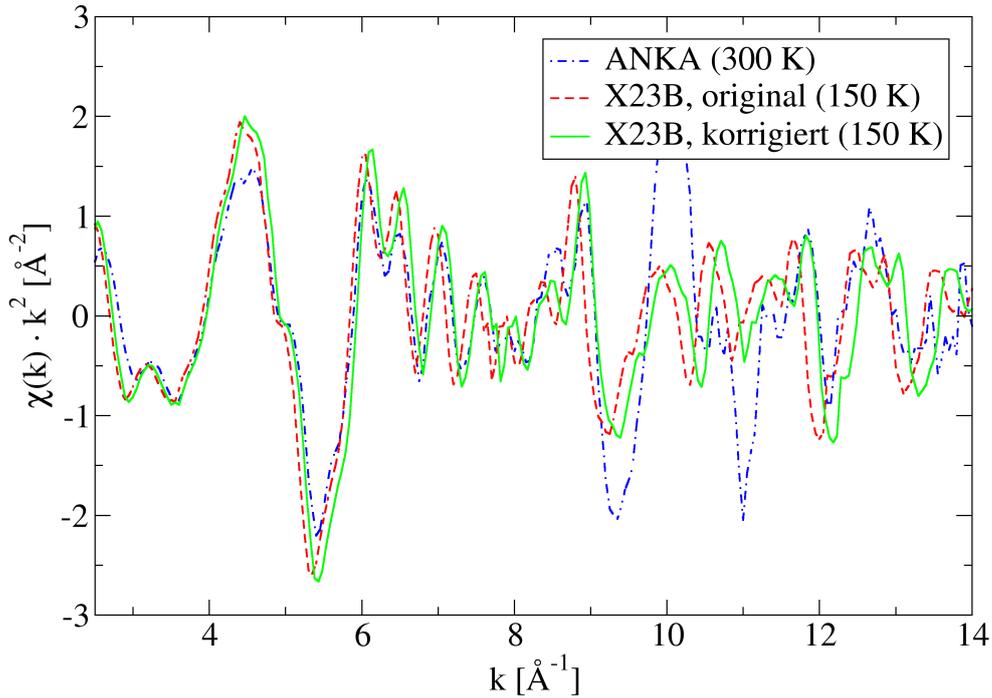


Abbildung 5.2: Korrektur der k -Skala für die am Strahlrohr X23B (NSLS) gemessenen V - K EXAFS-Spektren von V_2O_3 . Die Impuls- bzw. Energieskala der Originalspektren ist wegen einer fehlerhaften Monochromatorsteuerung gestaucht (rote gestrichelte Linie). Nach Korrektur der Impulsskala ($k \mapsto 1.015 \cdot k$, grüne durchgezogene Linie) stimmen die Perioden der EXAFS-Oszillationen gut mit dem bei ANKA mit einer stabilen Energiekalibrierung gemessenen Spektrum (blaue strichpunktierte Linie) überein.

5.2.2 Fitmodell

Aus den Gitterparametern und Atompositionen der trigonalen Struktur, die in Anhang B aufgeführt sind, wurde das Atomcluster erzeugt, aus dem mit dem Programm FEFF8.2 wie in Abschnitt 3.5 beschrieben die Parameter für die Streupfade berechnet wurden. Die Rechnungen erfolgten analog zu den Messungen für parallel und senkrecht zur \mathbf{c}_{hex} -Achse polarisiertes Licht. Bei den Rechnungen mit $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$ ist zu beachten, dass aufgrund der dreizähligen Symmetrie der Basalebene keine Abhängigkeit vom Winkel zwischen der \mathbf{a}_{hex} -Achse und dem Polarisationsvektor erwartet wird [Brouder 1990]. Dies muss in den Rechnungen berücksichtigt werden. Beim MIÜ gibt es aufgrund dieser dreizähligen Symmetrie drei äquivalente Richtungen, in welche die monokline Verzerrung erfolgen kann. Bei einem makroskopischen Kristall wie dem verwendeten ist zu erwarten, dass mehrere Domänen mit statistisch verteilten Kipprichtungen auftreten. Daher muss die Mittelung über die Richtungen senkrecht zur \mathbf{c}_{hex} -Achse auch für die monokline AFI-Phase aufrecht erhalten werden.

Tabelle 5.1: Definition der Nächsten-Nachbar V–V Abstände für die EXAFS-Fits in V_2O_3 . Die freien Parameter sind $dv1$ für die Änderung ΔR des Abstands des V_0 – V_1 Paares in den Messungen mit $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ bzw. $dv2$ für die Änderung ΔR des Abstands V_0 – V_{2a} in den Messungen mit $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$. Die Abstandsänderungen für die übrigen V–Nachbarn werden durch diese Parameter definiert. Für $dv1 = 0 \text{ \AA}$ bzw. $dv2 = 0 \text{ \AA}$ ergeben sich die Abstände des trigonalen Modells R_{trigonal} . Die in XRD beobachtete monokline Verzerrung entspricht $dv1 = 0.04 \text{ \AA}$ bzw. $dv2 = 0.11 \text{ \AA}$ und liefert damit die Abstände R_{monoklin} .

	ΔR		R_{trigonal}	R_{monoklin}
	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$		
V_0 – V_1	$dv1$	—	2.70	2.74
V_0 – V_{2a}	—	$dv2$	2.88	2.99
V_0 – V_{2b}	—	0	2.88	2.88
V_0 – V_{2c}	—	$-2/11 \cdot dv2$	2.88	2.86
V_0 – V_{3a}	$-3/4 \cdot dv1$	$-3/11 \cdot dv2$	3.47	3.44
V_0 – V_{3b}	$-1/4 \cdot dv1$	$-1/11 \cdot dv2$	3.47	3.46
V_0 – V_{4a}	$-6/4 \cdot dv1$	$-6/11 \cdot dv2$	3.69	3.63
V_0 – V_{4b}	$4/4 \cdot dv1$	$4/11 \cdot dv2$	3.69	3.73
V_0 – V_{4c}	$5/4 \cdot dv1$	$5/11 \cdot dv2$	3.69	3.74
V_0 – V_{1a}	$-7/4 \cdot dv1$	—	4.30	4.23

In den Fits wurden, ausgehend von dem absorbierenden Vanadium-Ion V_0 , alle Nächsten Vanadium-Nachbarn bis zu einem Abstand von 4.30 \AA berücksichtigt. Das entspricht allen in Abbildung 4.2 dargestellten V–Atomen. Weiterhin wurde die Rückstreuung von den sechs Sauerstoffionen O_1 und O_2 des Koordinationsoktaeders von V_0 berücksichtigt. Zusätzlich wurden auch die übernächsten Sauerstoffnachbarn entlang der \mathbf{c}_{hex} -Achse (für die $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ -Geometrie) bzw. senkrecht zur \mathbf{c}_{hex} -Achse (für die $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$ -Geometrie) berücksichtigt. Diese tragen so viel zur Amplitude der Oszillationen bei, dass sie benötigt werden, um eine gute Übereinstimmung zwischen Daten und Modell zu erreichen. Sie beeinflussen jedoch in keiner Weise die Fitparameter der übrigen Pfade. Mehrfachstreuungspfade wurden nicht benutzt.

Für die Fits mit den Daten wurde eine monokline Verzerrung des berechneten trigonalen Modells ermöglicht. Dazu wurde für die Messungen mit $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ der Abstand $R(V_0$ – $V_1)$ frei variiert, für die Messungen mit $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$ der Abstand $R(V_0$ – $V_{2a})$. Die übrigen V_0 – V_{2-} , sowie die V_0 – V_{3-} und die V_0 – V_{4-} Abstände wurden so definiert, dass sie — abhängig von diesen freien Parametern — stetig zwischen den Abständen im trigonalen Modell und im monoklinen Modell variieren. Die Abhängigkeiten, die sich so ergeben, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Abstände der V_2 , V_3 und V_4

Tabelle 5.2: Definition der Nächsten-Nachbar V–O Abstände für die EXAFS-Fits in V_2O_3 . Die monokline Aufspaltung erfolgt durch den Parameter $dv1$ bzw. $dv2$ (vgl. Tabelle 5.1). Zusätzlich ist noch eine Änderung des Abstands für die ganze O_1 - bzw. O_2 -Schale erlaubt. Dieser wird mit $\Delta R(O_1)$ bzw. $\Delta R(O_2)$ bezeichnet. Die rechten beiden Spalten enthalten die Abstände, die sich aus dem trigonalen Modell ($R_{trigonal}$) und dem monoklinen Modell ($R_{monoklin}$) ergeben.

	ΔR		$R_{trigonal}$	$R_{monoklin}$
	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{hex}$	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{hex}$		
V_0-O_{1a}	$-1/4 \cdot dv1 + \Delta R(O_1)$	$-1/11 \cdot dv2 + \Delta R(O_1)$	1.97	1.96
V_0-O_{1b}	$-1/4 \cdot dv1 + \Delta R(O_1)$	$-1/11 \cdot dv2 + \Delta R(O_1)$	1.97	1.96
V_0-O_{1c}	$2/4 \cdot dv1 + \Delta R(O_1)$	$2/11 \cdot dv2 + \Delta R(O_1)$	1.97	1.99
V_0-O_{2a}	$-2/4 \cdot dv1 + \Delta R(O_2)$	$-2/11 \cdot dv2 + \Delta R(O_2)$	2.05	2.03
V_0-O_{2b}	$1/4 \cdot dv1 + \Delta R(O_2)$	$1/11 \cdot dv2 + \Delta R(O_2)$	2.05	2.06
V_0-O_{2c}	$6/4 \cdot dv1 + \Delta R(O_2)$	$6/11 \cdot dv2 + \Delta R(O_2)$	2.05	2.11

Schalen spalten bei der monoklinen Verzerrung auf. Daher werden die entsprechenden Rückstreuer zusätzlich mit den Indizes „a“, „b“ und ggf. „c“ versehen.

Entsprechend wurden auch die Abstände zu den Sauerstoff-Rückstreuern aufgespalten. Zusätzlich zu der monoklinen Aufspaltung wurde hier jedoch erlaubt, dass sich der Abstand der gesamten O_1 - bzw. O_2 -Schale ändern kann (vgl. Tabelle 5.2). Ob die monokline Aufspaltung der O-Schalen vollständig korrekt beschrieben wird kann nicht exakt bestimmt werden, da die sechs $O_{1,2}$ -Rückstreuer relativ kleine und sehr ähnliche Abstände haben, was die Auflösung zu stark begrenzt.

Die Debye-Waller-Faktoren wurden für jede O_i - und V_j -Schale frei variiert. Zusätzlich wurde für das V_0-V_1 Paar eine von Null verschiedene dritte Kumulante erlaubt und die dritte Kumulante des V_0-V_{1a} Paares entsprechend auf den betragsgleichen Wert mit umgekehrtem Vorzeichen gesetzt. Auch für die V_0-V_2 Abstände wurde eine Asymmetrie erlaubt. Lässt man die Asymmetrieparameter $\sigma^{(3)}$ für die Rückstreuer V_{2a} , V_{2b} und V_{2c} einzeln frei variieren, nehmen sie innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert an. Für die hier vorgestellten Fits wurde daher $\sigma^{(3)}(V_{2a}) = \sigma^{(3)}(V_{2b}) = \sigma^{(3)}(V_{2c})$ gesetzt.

Die Werte für Amplitude S_0^2 und Energie-Ursprung ΔE_0 wurden zunächst für jedes Spektrum einzeln bestimmt. Dann wurden die Mittelwerte gebildet und die Fits wurden für alle Spektren gleicher Orientierung mit denselben Werten ($S_0^2 = 1.127$ und $\Delta E_0 = -4.065$ eV für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{hex}$ und $S_0^2 = 1.12$ und $\Delta E_0 = -2.20$ eV für $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{hex}$) durchgeführt.

5.2.3 Auswertung

Die Fits mit dem oben beschriebenen Modell wurden im Realraum in einem Bereich von $1.2 \text{ \AA} < R < 4.1 \text{ \AA}$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$) bzw. $1.2 \text{ \AA} < R < 3.65 \text{ \AA}$ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$) durchgeführt.³ Für die Fouriertransformation wurde ein k -Bereich von $2 \text{ \AA}^{-1} < k < 13 \text{ \AA}^{-1}$ benutzt. Bei kleineren k -Werten ist keine Übereinstimmung der Daten mit einer Einfachstreuungstheorie zu erwarten (vgl. Kapitel 2). Bei $k > 13 \text{ \AA}^{-1}$ ist die Amplitude der EXAFS-Oszillationen bereits so klein, dass das Spektrum durch Rauschen dominiert wird⁴. Um die Amplitude der EXAFS über den gesamten benutzten k -Bereich etwa konstant zu halten, wurden die Oszillationen mit $k^{2.5}$ gewichtet. Alle Fits haben einen r -Faktor⁵ von ≤ 0.02 , so dass davon ausgegangen werden kann, dass das verwendete Modell die Daten adäquat beschreibt.

In Abbildung 5.3 sind exemplarisch die Spektren je zweier Temperaturen für beide Mess-Geometrien ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ und $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$) gezeigt. Diese Spektren zeigen die Amplitude $|\chi(R)|$ der Fouriertransformierten der gewichteten EXAFS-Oszillationen $k^{2.5}\chi(k)$. Die Phasenverschiebung durch das Absorberatom wurde für diese Darstellung im Realraum korrigiert. Dies bewirkt, dass die Peakpositionen etwa bei den Abständen erscheinen, die den Nächsten-Nachbar-Abständen entsprechen und kommt in etwa einer Verschiebung des Spektrums um 0.3 \AA bis 0.5 \AA in Richtung größerer Abstände gleich. Es ist jedoch zu beachten, dass die (in der Regel allerdings wesentlich kleinere) Phasenverschiebung durch die Rückstreuer außer Acht bleibt und daher das Spektrum auch nach der Phasenkorrektur nicht exakt einer radialen Verteilungsfunktion entspricht.

Die einzelnen Strukturen der in Abbildung 5.3 gezeigten Spektren lassen sich wie folgt zuordnen:

- Der Peak bei $R \approx 2 \text{ \AA}$ wird praktisch ausschließlich durch den O-Koordinationsoktaeder verursacht. Er enthält also die drei $V_0\text{-O}_1$ - und die drei $V_0\text{-O}_2$ -Streupfade.
- Der Peak bei $R \approx 2.7 \text{ \AA} - 2.8 \text{ \AA}$ wird in den beiden Geometrien durch unterschiedliche Streupfade erzeugt: In der $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ -Orientierung durch die Streuung am Nächsten V-Nachbarn V_1 entlang der \mathbf{c}_{hex} -Achse, in der $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$ -Orientierung durch die drei Nächsten V-Nachbarn V_2 in der Basalebene. Diese Trennung der V_1 - und V_2 -Rückstreuer ist nur im Einkristall möglich. Bei Messungen an Pulverproben würden beide gleichzeitig auftreten und eine Separation dieser wichtigen Streubeiträge erschweren oder sogar verhindern.

³Bei der Geometrie mit $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$ trägt der Rückstreuer V_{1a} nicht bei. Daher ist es sinnvoll, den Fitbereich anzupassen, so dass er mit dem dann am weitesten entfernten Rückstreuer V_4 endet.

⁴Sowohl V als auch O sind relativ leichte Elemente, deren Rückstreuung schnell mit k abfällt (vgl. [Urbach 1999, S. 17]). Zur k -Abhängigkeit der Rückstreu-Amplitude verschiedener Elemente siehe z.B. [Teo 1979].

⁵Der sogenannte „ r -Faktor“ ist ein Maß für die Güte eines Fits und sollte einen Wert von $\lesssim 0.03$ haben.

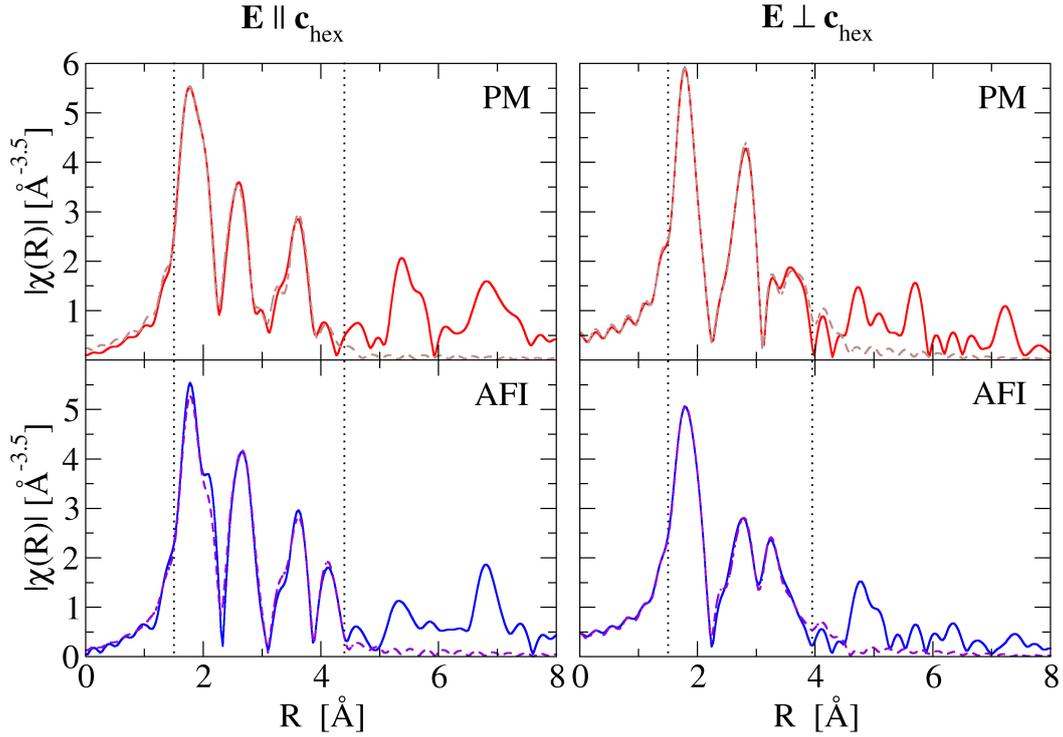


Abbildung 5.3: Amplituden der Fouriertransformierten der EXAFS-Spektren von V_2O_3 . Die Phasenverschiebung durch das Absorberatom ist korrigiert (siehe Text). Die obere Reihe (rote Linien) zeigt Spektren in der PM-Phase bei $T = 150\text{ K}$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$) bzw. $T = 155\text{ K}$ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$), die untere Reihe (blaue Linien) die bei $T = 30\text{ K}$ aufgenommenen Spektren. Die Fouriertransformierten der aus dem Fitmodell resultierenden EXAFS sind jeweils mit unterbrochenen Linien gezeichnet. Die gepunkteten senkrechten Linien markieren den Fitbereich.⁶

- Der Bereich oberhalb von $R \approx 3\text{ \AA}$ enthält alle restlichen, im Fit berücksichtigten Streupfade. Eine Aufteilung auf die einzelnen Substrukturen ist in dieser Region nicht mehr möglich. Hier ist auch zu beachten, dass die einzelnen Streupfade nicht notwendigerweise konstruktiv interferieren, sondern durch die Kombination mehrerer Pfade auch eine Reduktion der Streuamplitude möglich ist.
- Zu den Strukturen oberhalb des verwendeten Fitbereichs tragen jeweils eine sehr große Anzahl an Streupfaden signifikant bei. Daher ist eine Auswertung im Hinblick auf die Parameter einzelner Pfade hier nicht mehr möglich.

Die Fitparameter für die Rückstreuer V_1 und V_{2a} sind in den Abbildungen 5.4 und 5.5

⁶In der Abbildung sind die phasenkorrigierten Spektren gezeigt, die Fits wurden jedoch ohne Phasenkorrektur durchgeführt. Deshalb sind für die Abbildung auch die Fitgrenzen entsprechend der Phasenkorrektur um 0.3 \AA zu größeren Abständen verschoben worden, so dass sie mit den richtigen Abständen in den Spektren übereinstimmen.

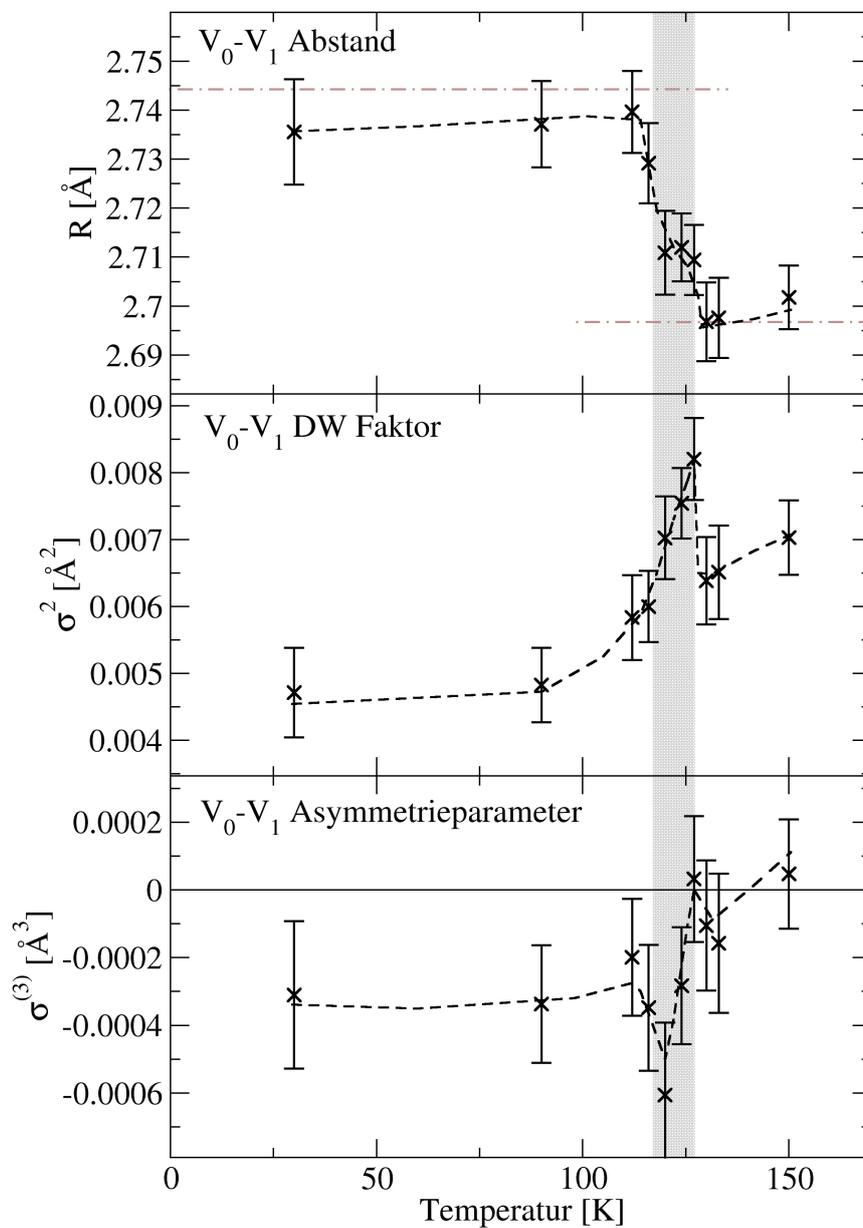


Abbildung 5.4: Abstand, Debye-Waller-Faktor und Asymmetrieparameter für den Streupfad V_0 - V_1 in V_2O_3 . Die strichpunktigten Linien markieren die aus der Röntgendiffraktion erwarteten Abstände. Der Bereich des MIÜ ist schraffiert. Siehe Text.

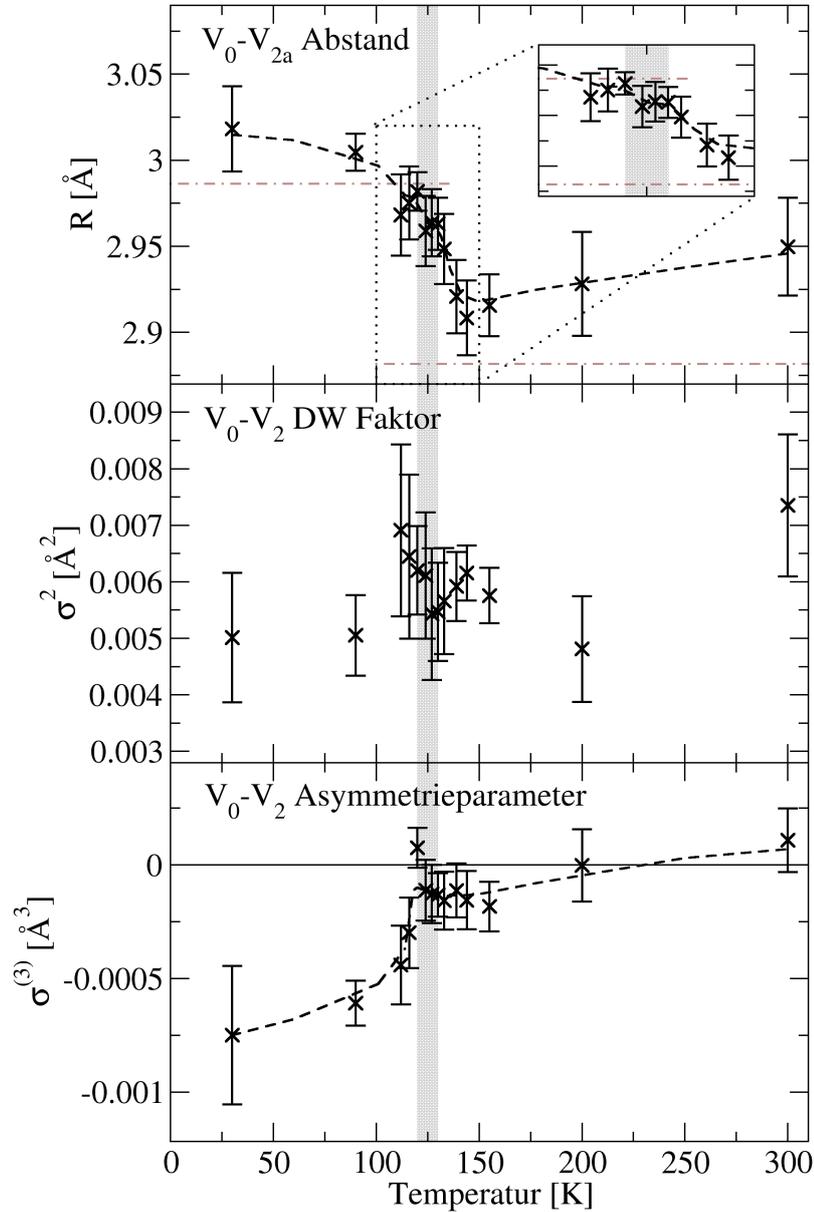


Abbildung 5.5: Abstand, Debye-Waller-Faktor und Asymmetrieparameter für den Streupfad V_0 - V_{2a} in V_2O_3 . Die strichpunktiierten Linien markieren die aus der Röntgendiffraktion erwarteten Abstände. Der Bereich des MIÜ ist schraffiert. Siehe Text.

für alle gemessenen Temperaturen zusammengefasst. Der schraffierte Bereich entspricht dem 10 K breiten magnetischen Übergang aus Abbildung 5.1. Die Übergangstemperatur ist gegenüber dieser SQUID-Messung verschoben, da die Temperatur während der EXAFS-Messungen nicht direkt am Probenort bestimmt werden konnte, sondern nur am Kaltfinger des Kryostaten. Die beobachtete Abweichung um etwa 10 K zu tieferen Temperaturen liegt daher im Rahmen der Erwartungen. Für die $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$ -Geometrie wurde die obere Grenze der Übergangstemperatur aus der *in situ* Widerstandsmessung zu 130 K bestimmt. Für die $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ -Geometrie ist der Bereich des MIÜ eindeutig mit der Abstandsänderung korreliert (Beginn bei 127 K). Die kleine Abweichung zwischen den beiden Messreihen wird vermutlich durch eine etwas schlechtere thermische Ankopplung nach dem Drehen der Probe verursacht.

Den Messungen mit dem entlang der \mathbf{c}_{hex} -Achse ausgerichteten Polarisationsvektor \mathbf{E} entnimmt man, dass sich der Abstand von V_0 zu V_1 zwischen den beiden Werten ändert, die aus Röntgendiffraktionsmessungen erwartet werden. Die Änderung des Abstands erfolgt in demselben Temperaturintervall wie der magnetische Übergang. Der Debye-Waller-Faktor ist am Übergang in einem kleinen Temperaturbereich stark erhöht, während er in größerer Entfernung von diesem eine monotone Temperaturabhängigkeit zeigt, die auch zwischen den Phasen stetig fortgesetzt werden könnte. Der Asymmetrieparameter zeigt ebenfalls einen Anstieg mit der Temperatur. Am MIÜ beobachtet man eine starke Fluktuation.

Im Gegensatz zum V_0 - V_1 Abstand ändert sich der Abstand zwischen V_0 und V_{2a} über einen breiteren Temperaturbereich als den des MIÜ. Die Aufspaltung der V_0 - V_2 Abstände in der AFI-Phase ist etwa 10% größer als aus XRD-Messungen erwartet würde und verschwindet in der PM-Phase nicht. Die Größe der Aufspaltung nimmt in dieser Phase jedoch auf 30 – 50% des Wertes in der AFI-Phase ab. Zudem scheint der Abstand auch innerhalb der Phasen leicht temperaturabhängig zu sein. Eine mit dem MIÜ korrelierte, signifikante Änderung des Debye-Waller-Faktors wird für die V_2 Rückstreuer nicht beobachtet. Auch eine deutliche Temperaturabhängigkeit fehlt. Die Fluktuationen des Anisotropie-Parameters sind geringer als die von $\sigma^{(3)}(V_1)$. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich die DW-Faktoren oder Anisotropieparameter der einzelnen V_2 Rückstreuer entgegen der Annahme im Fitmodell unterscheiden. Da sich die drei Streupfade jedoch praktisch am selben Abstand befinden, ist eine getrennte Bestimmung für die einzelnen Pfade nicht möglich.

In Abbildung 5.6 sind die Fitparameter des O-Koordinationsoktaeders von V_0 dargestellt. Die angegebenen Abstandsänderungen sind jeweils die der ganzen O_1 - bzw. O_2 -Schale — zusätzlich zu den Aufspaltungen der Abstände, die durch die Parameter $dv1$ bzw. $dv2$ vorgegeben sind. Diese Änderungen sind von Null verschieden. Das heißt, dass die für die Clusterrechnung benutzten Atompositionen nicht ganz richtig sind. Da die SQUID-Messungen nahelegen, dass die untersuchte Probe ein Vanadiumdefizit aufweist, ist dies nicht allzu überraschend. Die Änderungen der Abstände in der $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ -Geometrie unterscheiden sich von denen der Messungen mit $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$. Da jeweils die Projektionen der Abstände auf den Polarisationsvektor gemessen werden bedeutet das,

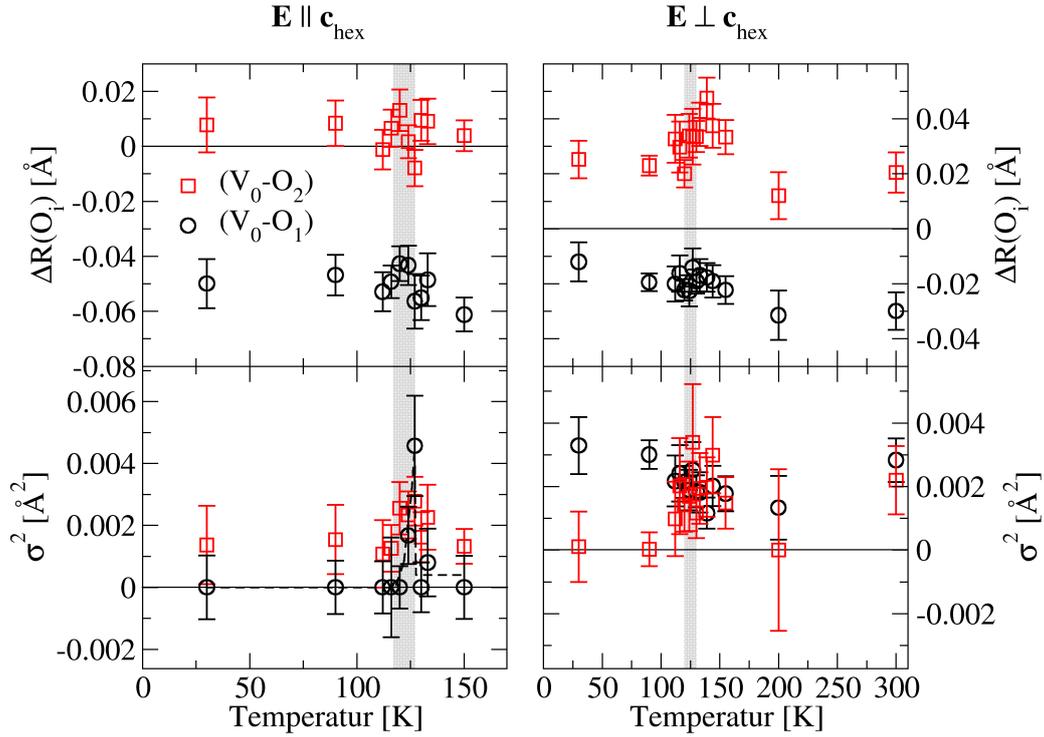


Abbildung 5.6: Abstandsänderungen $\Delta R(O_i)$ (oben) der V_0 - O_1 - (schwarze Kreise) und V_0 - O_2 -Streupfade (rote Quadrate) zusätzlich zur monoklinen Aufspaltung und Debye-Waller Faktoren (unten) für beide Messgeometrien ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ und $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$) in V_2O_3 . Der Bereich des MIÜ ist schraffiert. Siehe Text.

dass die Abstandsänderung der Sauerstoffionen nicht nur entlang der Verbindungsgeraden zum V_0 -Absorber erfolgt, sondern auch senkrecht dazu. In der Basalebene vergrößert sich in der Nähe des MIÜ der Abstand von V_0 zu den O_2 -Ionen, welche die gemeinsame Fläche der Koordinationsoktaeder von V_0 und V_1 bilden. Die Debye-Waller-Faktoren der Sauerstoff-Streupfade korrelieren im Vergleich zu den übrigen Fitparametern relativ stark mit der Gesamtamplitude (S_0^2) und der Hintergrundfunktion. Die Absolutwerte können daher etwas verfälscht sein. Die Abstände sind davon nicht betroffen, da diese im Wesentlichen nicht von der Amplitude sondern von der Phase der EXAFS bestimmt werden. Das Temperaturverhalten des Debye-Waller-Faktors der V_0 - O_1 Streupfade entlang der \mathbf{c}_{hex} -Achse ist jedoch signifikant. Es zeigt eine ausgeprägte Spitze bei der Übergangstemperatur und ähnelt sehr stark der Temperaturabhängigkeit des V_0 - V_1 DW-Faktors.

Die Abstände zwischen V_0 und seinen übernächsten Vanadium-Nachbarn V_3 und V_4 sowie zu V_{1a} sind im Fitmodell vollständig durch die monokline Verzerrung festgelegt, die lediglich durch einen Parameter, $dv1$ bzw. $dv2$, beschrieben wird. Die Debye-Waller-Faktoren können jedoch frei variieren. Insbesondere im Bereich des MIÜ sind

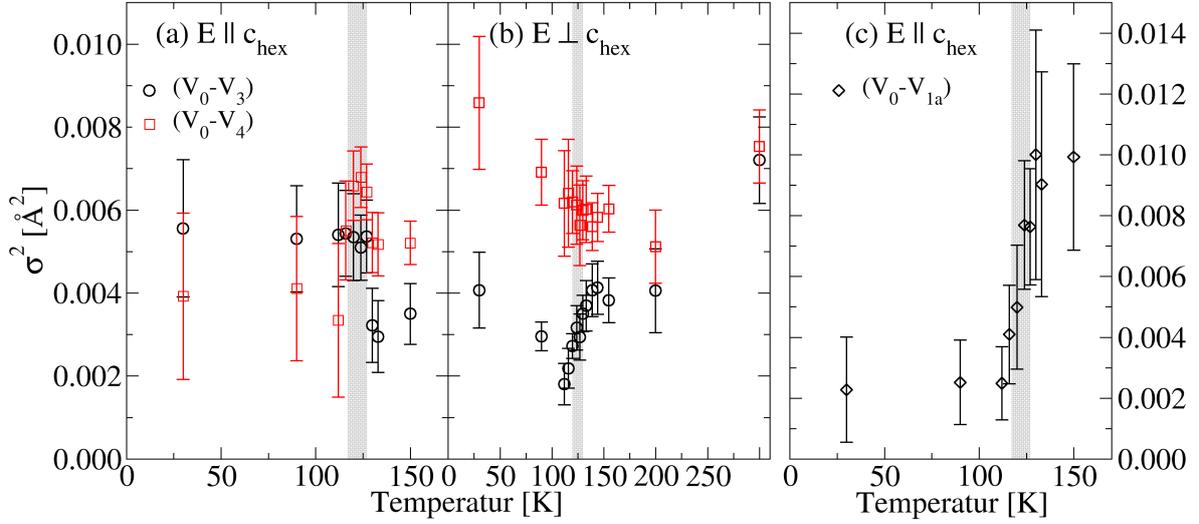


Abbildung 5.7: Debye–Waller–Faktoren für die Streupfade V_0 – V_3 (schwarze Kreise) und V_0 – V_4 (rote Quadrate) in V_2O_3 aus den Messungen mit $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ (a) und $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$ (b). Der Streupfad V_0 – V_{1a} liefert nur für $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ einen Streubeitrag; der zugehörige DW–Faktor ist in (c) dargestellt. Der Bereich des MIÜ ist jeweils schraffiert. Siehe Text.

Änderungen zu beobachten: Parallel zu \mathbf{c}_{hex} ist der DW–Faktor der V_0 – V_3 –Streupfade in der AFI–Phase deutlich größer als in der PM–Phase, während derjenige der V_0 – V_4 –Streupfade zwar im Bereich des Übergang erhöht ist, sonst aber in beiden Phasen praktisch gleich ist. In der Basalebene sinkt sowohl der DW–Faktor der V_0 – V_4 – als auch der der V_0 – V_3 –Streupfade in der AFI–Phase mit steigender Temperatur. Während bei ersteren dieser Trend über den Phasenübergang hinweg anhält, steigt $\sigma^2(V_0-V_3)$ beim Übergang in die PM–Phase signifikant an. Der Temperaturbereich, über den dieser Anstieg erfolgt, entspricht dem, über den sich der V_0 – V_{2a} Abstand ändert. Bei Raumtemperatur sind die DW–Faktoren aller übernächsten V–NN–Streupfade deutlich höher als bei tieferen Temperaturen in der PM–Phase. Der Bereich im Realraum, in dem die V_3 – und V_4 –Rückstreuer angesiedelt sind, enthält außer den 9 Einfachstreupfaden dieser Ionen auch die Streupfade zu den übernächsten O–Nachbarn. Aufgrund dieser zahlreichen verschiedenen Streubeiträge kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass die eben diskutierten DW–Faktoren ausschließlich das Verhalten der Übernächsten V–Nachbarn widerspiegeln. Dennoch beschreiben diese Fitparameter eine signifikante Änderung der Gitterdynamik im Bereich des Phasenübergangs.

Der Debye–Waller–Faktor des V_0 – V_{1a} Streupfads spielt eine gewisse Sonderrolle. Da in der $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ –Geometrie dieser Streupfad allein einen Großteil des Signals bei etwa 4.0 \AA erzeugt, erscheint eine eindeutige Zuordnung hier gerechtfertigt. Man beobachtet, dass $\sigma^2(V_0-V_{1a})$ beim Übergang von der PM– in die AFI–Phase stark abnimmt. Die Änderung erfolgt ebenso scharf wie die Änderung des V_0 – V_1 Abstands.

5.2.4 Interpretation

Ein wichtiges Ergebnis der Untersuchungen ist, dass sich die Änderungen der Abstände zu den Nächsten Vanadium-Nachbarn in der Basalebene von dem Verhalten unterscheiden, das man aus der globalen Gittersymmetrie erwarten würde. So zeigen die EXAFS-Messungen, dass die trigonale Symmetrie auf einer lokalen Skala auch in der PM-Phase gebrochen bleibt, wenn auch die Aufspaltung der NN-Abstände deutlich zurückgeht. Die entsprechenden Änderungen erstrecken sich über einen Temperaturbereich, der deutlich breiter ist, als der Metall-Isolator-Übergang und beginnen bereits in der metallischen Phase, bevor sich die elektronischen und magnetischen Eigenschaften ändern.

Im Gegensatz dazu spielen sich die Veränderungen entlang der c_{hex} -Achse in einem scharf begrenzten Temperaturbereich ab, der durch die Breite des MIÜ vorgegeben ist. Analog dazu nehmen die V-V Abstände entlang dieser Richtung auch die aus XRD-Messungen erwarteten Längen ein.

Bemerkenswert ist auch, dass die Temperaturverläufe der Debye-Waller-Faktoren der $V_0\text{-}O_1$ - und $V_0\text{-}V_1$ -Streupfade in Messungen entlang der c_{hex} -Achse beim MIÜ eine ausgeprägte Spitze zeigen und sehr ähnlich sind. Das zeigt, dass während des Übergangs gerade bei dem V-V Paar entlang der c_{hex} -Achse große Fluktuationen auftreten, solange die Gleichgewichtslagen der beiden Phasen „koexistieren“. Auch die Instabilität der dritten Kumulante des $V_0\text{-}V_1$ -Streupfads am MIÜ unterstützt diese Interpretation.

Das Temperaturverhalten des Debye-Waller-Faktors $\sigma^2(V_0\text{-}V_{1a})$ zeigt, dass die Kopplung dieser Übernächsten V-Nachbarn entlang der c_{hex} -Achse in der AFI-Phase relativ stark ist, während in der PM-Phase die starke Dämpfung auf einen Verlust des kooperativen Verhaltens schließen lässt. Die übrigen DW-Faktoren der übernächsten Nachbarn lassen solch eindeutige Schlüsse nicht zu. Jedoch ist offensichtlich, dass auch sie keinen thermisch bedingten Anstieg mit der Temperatur zeigen, sondern offenbar vor allem durch Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Ionen beeinflusst werden. Der negative Wert der Asymmetrieparameter der V_1 - und V_2 -Rückstreuer in der AFI-Phase ist konsistent mit der Erwartung, dass das Potential in dieser Phase wegen der größeren Abstände flacher verläuft.

5.3 Lokale Struktur von $(Al,V)_2O_3$

5.3.1 Experimentelle Details

Wie die EXAFS-Messungen an reinem V_2O_3 wurden auch die an $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ am Strahlrohr X23B der NSLS (vgl. Abschnitt 3.1.2) durchgeführt. Die Messungen erfolgten zu einem Zeitpunkt, zu dem die oben beschriebenen Abweichungen der Energieskala des Strahlrohrs noch klein waren, so dass eine diesbezügliche Korrektur nicht notwendig war.

Es wurde die EXAFS der V K-Absorptionskante in Geometrien mit $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ und $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$ untersucht. Die Messungen erfolgten in Fluoreszenz mit einem Lytle-Detektor [Lytle 1984], der aufgrund der großen Detektorfläche einen nicht zu vernachlässigenden Raumwinkel einnimmt. Wie in Abschnitt 3.2.3 erläutert, tritt bei diesem Versuchsaufbau eine Dämpfung der Amplitude der EXAFS auf, die für die Auswertung korrigiert wurde. Die Vorgehensweise zur Korrektur ist in [Pfalzer 1999] und [Pfalzer 1998] detailliert beschrieben. Die Spektren werden dabei mit einem leicht von der Photonenenergie abhängigen Korrekturfaktor multipliziert, der (mit der bei diesem Experiment vorliegenden Geometrie) Werte zwischen 1.55 und 1.35 annimmt.

Die Temperatur wurde auch hier mit einem Heliumkryostaten kontrolliert. Im Gegensatz zum MIÜ in reinem V_2O_3 erwartet man beim PI-AFI-Übergang keine nennenswerte Änderung des Volumens der Einheitszelle, so dass eine Zerstörung des Kristalls beim Durchlaufen des Übergangs unwahrscheinlich ist. Dennoch wurden auch bei diesen Messungen Spektren vor und nach dem Abkühlen aufgenommen, die — wie erwartet — identisch waren.

5.3.2 Fitmodell

Zur Erstellung eines Fitmodells wurden Atomcluster in der trigonalen und in der monoklinen Gittersymmetrie erzeugt. Zur Berechnung des trigonalen Clusters konnten die aus XRD-Messungen bestimmten Gitterparameter der verwendeten $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ -Probe verwendet werden. Atompositionen sind für $(Al,V)_2O_3$ noch nicht bestimmt worden. Daher wurden diejenigen benutzt, die von Dernier für $(Cr_{0.038}V_{0.962})_2O_3$ in der PI-Phase veröffentlicht worden sind [Dernier 1970a]. Dies erscheint gerechtfertigt, da Cr- und Al-Dotierung die Eigenschaften von V_2O_3 auf die gleiche Weise beeinflussen und auch die Gitterparameter sich sehr ähnlich verhalten. Auch die Höhe der Dotierung ist vergleichbar.

Da die monoklinen Gittervektoren der benutzten Probe nicht bekannt sind, wurden sie aus den gemessenen hexagonalen Gittervektoren berechnet. Dazu wurde angenommen, dass die \mathbf{c}_{hex} -Achse um den gleichen Winkel (1.995°) kippt wie in reinem V_2O_3 . Aus Gleichung (B.5) erhält man mit dieser Annahme pseudohexagonale Gittervektoren der monoklinen Phase, die dann mittels Gleichung (B.3) in die monoklinen Gittervektoren umgewandelt wurden. Da keine Atompositionen für die AFI-Phase von dotiertem V_2O_3 publiziert sind, wurden diejenigen von reinem V_2O_3 benutzt (siehe Anhang B). Die

Tabelle 5.3: Abstände von V_0 zu den in Abbildung 4.2 gezeigten Nächsten Nachbarn in $(Al,V)_2O_3$, die sich aus dem im Text beschriebenen trigonalen und monoklinen Strukturmodell ergeben. Die Werte für $(Cr,V)_2O_3$ wurden von Dernier gemessen [Dernier 1970a]. Die Abstände der AFI-Phase von reinem V_2O_3 ergeben sich aus den Gittervektoren und Atompositionen in [Dernier 1970b].

Ion	$(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$		$(Cr_{0.038}V_{0.962})_2O_3$	V_2O_3
	trigonal	monoklin	PI	AFI
O_{1a}		1.95		1.96
O_{1b}	1.97	1.96	1.98	1.96
O_{1b}		1.98		1.99
O_{2a}		2.02		2.03
O_{2a}	2.06	2.05	2.06	2.06
O_{2c}		2.10		2.11
V_1	2.72	2.72	2.75	2.74
V_{2a}		3.00		2.99
V_{2b}	2.91	2.87	2.92	2.88
V_{2c}		2.86		2.86
V_{3a}		3.43		3.44
V_{3b}	3.44	3.45	3.45	3.46
V_{4a}		3.62		3.63
V_{4b}	3.69	3.71	3.70	3.73
V_{4c}		3.72		3.74
V_{1a}	4.18	4.19	4.21	4.23

Nächsten-Nachbar-Abstände, die sich daraus für die beiden Symmetrien ergeben, sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Aus den so erzeugten Clustern wurden für beide Messgeometrien mit dem FEFF8 Programm die Streupfade berechnet. Gegenüber der Vorgängerversion FEFF6 [Zabinsky 1995] erlaubte die Verwendung der neueren Programmversion, die Streupotentiale mit einem selbstkonsistenten Ansatz zu berechnen. Mit diesem wird der Ladungstransfer zwischen den V- und O-Ionen bestimmt, der die Streupotentiale offensichtlich wesentlich beeinflusst: Ohne die Berücksichtigung des Ladungstransfers kann die EXAFS von $(Al,V)_2O_3$ nur unter Verwendung verschiedener Verschiebungen des Energieursprungs ΔE_0^i ($i = 1, \dots, 4$) für die verschiedenen Atomsorten und NN-Schalen beschrieben wer-

den [Pfalzer 1998], die solche Unterschiede der Streupfade ausgleichen können. Bei Rechnungen mit dem selbstkonsistenten Ansatz, wie sie hier durchgeführt wurden, genügt ein einziger Parameter ΔE_0 , der lediglich die Lage der Fermi-Energie verschiebt. Bei der Berechnung des Clusters und der Rückstreuung wurde nicht berücksichtigt, dass Dotier-Atome vorhanden sind. Denn die Verteilung der Dopanden ist unbekannt und ihre Konzentration verlangte (bei Annahme einer statistischen Verteilung) die Besetzung einzelner Gitterplätze mit „Bruchteilen“ von Atomen. Dotieratome können daher nicht einfach in das berechnete Cluster integriert werden. Prinzipiell ist eine Berechnung aller möglichen Konfigurationen der Verteilung der Dopanden auf die Gitterplätze möglich [Ravel 1999]. Die kleine Al-Konzentration von 6% wird jedoch nur einen geringen Anteil der Rückstreuung ausmachen, würde aber zu einer Unzahl an Konfigurationen führen, so dass diese Vorgehensweise hier nicht weiter verfolgt wurde.

Wie man an Tabelle 5.3 sieht, ist ein analoges Vorgehen wie bei den Fits in reinem V_2O_3 , insbesondere die Beschreibung der monoklinen Verzerrung durch die Änderung des V_0-V_1 Abstands, nicht mehr möglich. Dieser Paarabstand ist auch in der höhersymmetrischen Raumgruppe schon vergrößert und ändert sich zwischen der PI- und der AFI-Phase im Rahmen der Messgenauigkeit nicht. Daher wurde in diesem Fall versucht, sowohl das trigonale wie auch das monokline Modell unter Benutzung der gleichen Fitparameter mit den Daten in Übereinstimmung zu bringen. Eine Änderung der Größe der monoklinen Aufspaltung der einzelnen Abstände wurde dabei nicht erlaubt. Zugelassen wurde allerdings eine Änderung des mittleren Abstands von V_0 zum O-Koordinationsoktaeder und zu den einzelnen Vanadium-Schalen. Zusätzlich wurden zur Modellierung der $(Al,V)_2O_3$ -EXAFS die übernächsten Sauerstoff-Nachbarn (wie auch in reinem V_2O_3), sowie einige Mehrfachstreupfade berücksichtigt.

Als weitere Fitparameter wurden die Debye-Waller-Faktoren der V_i -Schalen und des $O_{1,2}$ -Koordinationsoktaeders⁷ variiert. Um die Korrelation zwischen diesen DW-Faktoren und der Amplitude S_0^2 der Oszillationen „aufzubrechen“, wurden die Spektren aller Temperaturen simultan mit demselben S_0^2 gefittet. Wie bei reinem V_2O_3 wurden auch bei $(Al,V)_2O_3$ von Null verschiedene dritte Kumulanten für V_1 und V_2 und eine Verschiebung des Energienullpunkts ΔE_0 erlaubt.

5.3.3 Auswertung

In Abbildung 5.8 sind die an $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ gemessenen EXAFS-Oszillationen im k -Raum bei zwei der gemessenen Temperaturen im Vergleich zu denen von reinem V_2O_3 dargestellt. Während die EXAFS der PM-Phase in reinem V_2O_3 sich deutlich von den in der AFI-Phase gemessenen Oszillationen unterscheidet, sind die Hoch- und Tieftemperaturspektren im Al-dotierten V_2O_3 bis auf Rauschen praktisch identisch.

⁷Eine getrennte Variation der DW-Faktoren von O_1 und O_2 lieferte aufgrund einer starken Korrelation zwischen beiden Variablen große Fehlerbalken und Werte, die innerhalb dieser Fehler nicht signifikant unterschiedlich waren.

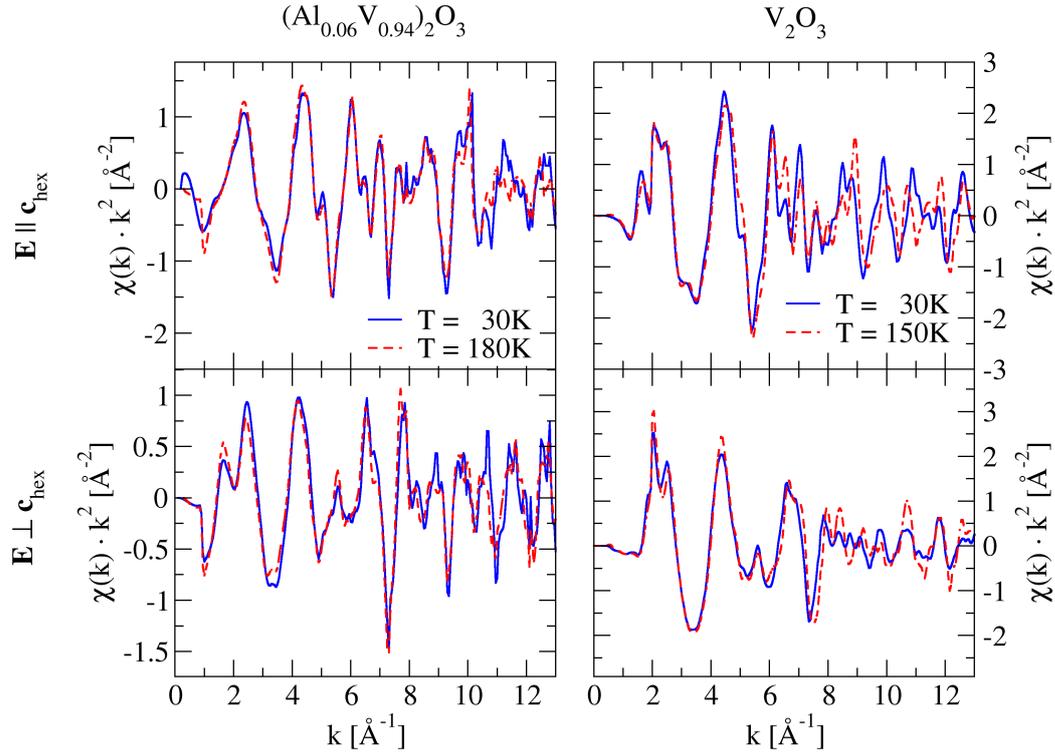


Abbildung 5.8: EXAFS-Spektren von $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ (links) und von V_2O_3 (rechts) in der AFM-Phase (durchgezogene, blaue Linien) und in der PM- bzw. PI-Phase (gestrichelte, rote Linien) in beiden Messgeometrien ($E \parallel c_{hex}$ und $E \perp c_{hex}$).

Für Fits mit den Modellrechnungen wurden die Oszillationen in einem k -Bereich von $3 \text{ \AA}^{-1} < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$ bei einer Gewichtung mit k^3 benutzt. Die Obergrenze des k -Bereichs für die Raumtemperatur-Messung musste auf $k = 11.5 \text{ \AA}^{-1}$ reduziert werden, da bei dieser hohen Temperatur die Oszillationen aufgrund der thermischen Bewegung der Atome noch stärker gedämpft waren als in den übrigen Messungen bei tieferen Temperaturen. Die Einschränkung der k -Werte um ca. 20% im Vergleich zu reinem V_2O_3 war nötig, da die in Fluoreszenz gemessenen $(Al,V)_2O_3$ -Daten deutlich stärker verrauscht sind, als die in Transmission aufgenommenen V_2O_3 -Spektren. Die Verbesserung der Datenqualität — und damit auch des Informationsgehalts der Fits — motivierte die Entwicklung der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Lapp-Prozedur zur Herstellung von dünnen Proben für Transmissionsmessungen, die dann an reinem V_2O_3 und an ZnV_2O_4 erfolgreich durchgeführt wurden.

Die Fouriertransformierten der EXAFS-Oszillationen sind in Abbildung 5.9 zusammen mit den Spektren gezeigt, die aus dem monoklinen und dem trigonalen Strukturmodell

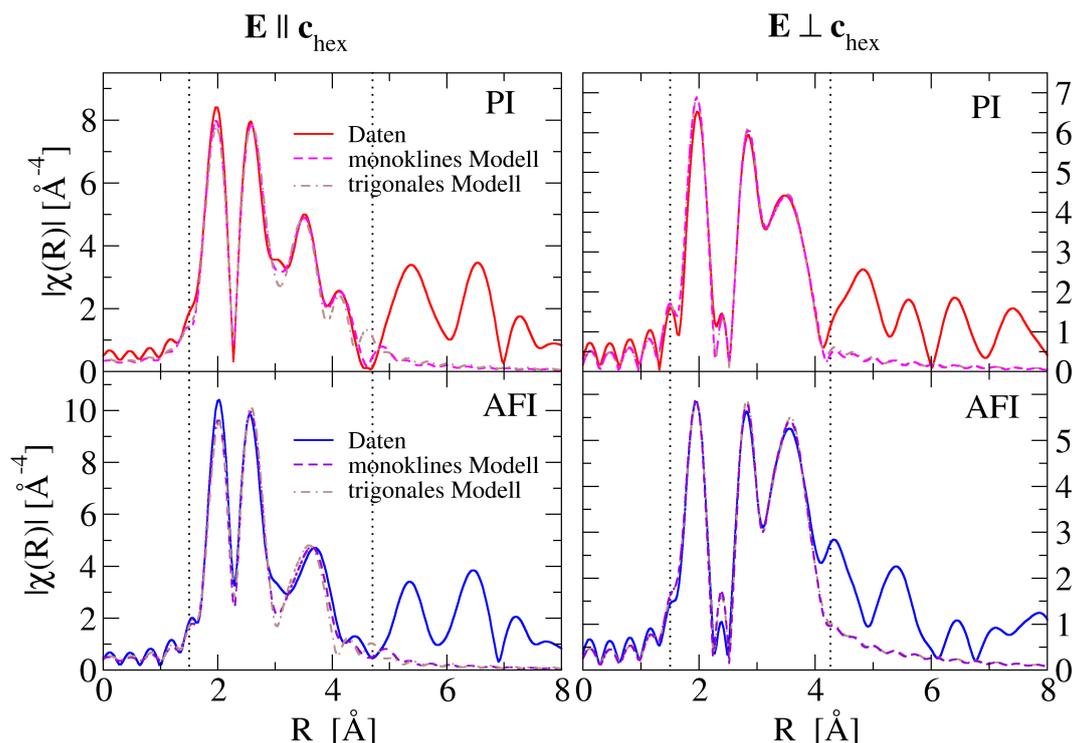


Abbildung 5.9: Amplituden der Fouriertransformierten der EXAFS-Spektren von $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$. Die Phasenverschiebung durch das Absorberatom ist korrigiert. Die obere Reihe (rote Linien) zeigt Spektren in der PI-Phase bei $T = 180$ K, die untere Reihe (blaue Linien) die bei $T = 30$ K aufgenommenen Spektren. Die Fouriertransformierten der aus dem monoklinen Fitmodell resultierenden EXAFS sind jeweils mit unterbrochenen Linien gezeichnet, die Fits mit der trigonalen Struktur mit strichpunktierten Linien. Die gepunkteten senkrechten Linien markieren den Fitbereich.⁶

abgeleitet wurden.⁸ Die Fits wurden im Realraum in einem Bereich von $1.2 \text{ \AA} < R < 4.4 \text{ \AA}$ (in der $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ -Geometrie) bzw. $1.2 \text{ \AA} < R < 4.0 \text{ \AA}$ (in der $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$ -Geometrie) ausgeführt. Auf den ersten Blick erkennt man, dass das monokline Modell die Daten in der $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ -Orientierung deutlich besser reproduziert als das trigonale Modell. Dies spiegelt sich auch in den r -Faktoren (0.012 für die monokline Symmetrie, 0.024 für die trigonale) und den Abweichungen zwischen Modell und Daten („reduced chi-square“⁹, 9.1

⁸Die Ausführungen aus Abschnitt 5.2.3 zur Zuordnung der einzelnen Strukturen und zur Korrektur der Streuphasen in der graphischen Darstellung gelten hier analog.

⁹Diese Größe gibt die Abweichungen bezogen auf die Freiheitsgrade an und erlaubt so, verschiedene Fits zu vergleichen, selbst wenn die Anzahl der Variablen sich unterscheidet. Der Absolutwert dieser Größe ist bei EXAFS-Messungen nicht aussagekräftig, da die Messungenauigkeit meist nicht exakt bestimmt werden kann und das Fitmodell i.d.R. nicht als fehlerlos angesehen werden darf. Während man mit den „reduced chi-square“ Werten also Fits vergleichen kann, wird die Entscheidung, ob ein Fitmodell „gut“ oder „schlecht“ ist, mit Hilfe des r -Faktors getroffen.

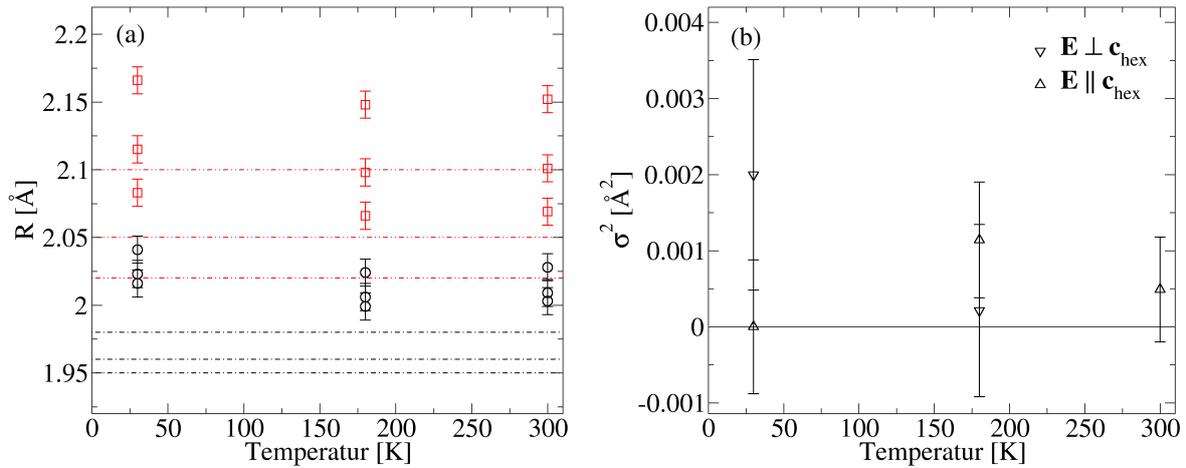


Abbildung 5.10: Abstände (a) und Debye–Waller–Faktoren (b) für die Streupfade V_0-O_1 (schwarze Kreise) und V_0-O_2 (rote Quadrate) in $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ aus den Messungen mit $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{hex}$. Die strichpunktieren schwarzen bzw. doppelt punktierten roten Linien bezeichnen die aus den XRD–Messungen erwarteten Abstände zu O_1 bzw. O_2 . Siehe Text.

gegenüber 17.9). In der Messgeometrie mit $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{hex}$ sind keine Unterschiede zwischen den Fitmodellen auszumachen. Zu jeder der Strukturen tragen hier viele Pfade bei. Auch bei den V_0-V_2 Abständen ist aufgrund des begrenzten k -Bereichs die Aufspaltung der Abstände (monoklines Modell) nicht von einer Erhöhung des DW–Faktors (trigonales Modell) zu unterscheiden, die beide die Struktur verbreitern.

Die Entscheidung ob ein Modell mit monokliner oder trigonaler Symmetrie die Daten besser beschreibt, kann hier also nicht wie im Fall von reinem V_2O_3 über das Verhalten der V_0-V_1 - und V_0-V_2 -Abstände getroffen werden, die sich kaum ändern. Der Bereich der übernächsten Nachbarn V_3 , V_4 und V_{1a} ist jedoch nur mit der monoklinen Aufspaltung der Abstände gut zu beschreiben. Somit ist gezeigt, dass die Symmetrie für die lokale Umgebung eines V–Ions in $(Al,V)_2O_3$ bei allen Temperaturen monoklin ist. Für die AFI–Phase wird dieser Symmetriebruch auch in Röntgendiffraktions– bzw. Laue–Messungen gefunden. Die PI–Phase ist jedoch für diese langreichweitige Sonde trigonal.

Die Beträge der NN–Abstände, die Debye–Waller–Faktoren und die dritten Kumulanten, die sich aus den Fits ergeben sind in den Abbildungen 5.10, 5.11 und 5.12 dargestellt. Die Werte wurden soweit wie möglich den Messungen in der $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{hex}$ -Geometrie entnommen, da die entsprechenden Werte für die $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{hex}$ -Geometrie aus den oben geschilderten Gründen meist mit deutlich größeren Fehlern behaftet sind innerhalb derer sie mit den dargestellten Werten übereinstimmen.

Die Nächsten–Nachbar–Abstände, die sich aus den Fits ergeben, sind etwas größer als die aus den Röntgendiffraktionsmessungen berechneten. Sie gleichen den für die AFI–Phase von reinem V_2O_3 erwarteten Abständen, sind jedoch einheitlich um etwa 0.04 Å größer als diese. Beim Übergang von der PI– in die AFI–Phase ändern sich die Abstände

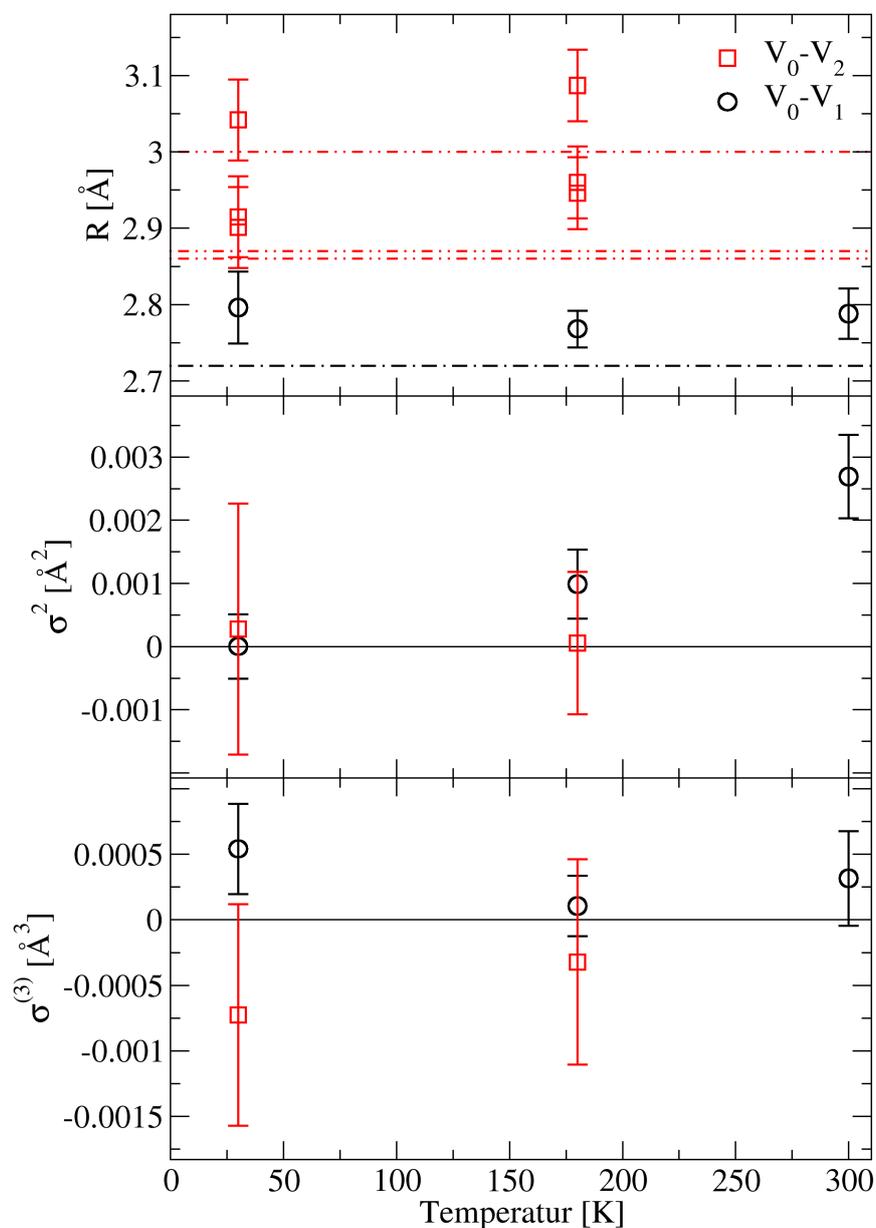


Abbildung 5.11: Abstände R , Debye–Waller–Faktoren σ^2 und Asymmetrieparameter $\sigma^{(3)}$ für die Streupfade V_0 – V_1 (schwarze Kreise) und V_0 – V_2 (rote Quadrate) in $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ aus den Messungen mit $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ (V_1 – NN) bzw. $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$ (V_2 – NN). Die strichpunktieren schwarzen bzw. doppelt punktieren roten Linien bezeichnen die aus den XRD–Messungen erwarteten Abstände zu V_1 bzw. V_2 . Siehe Text.

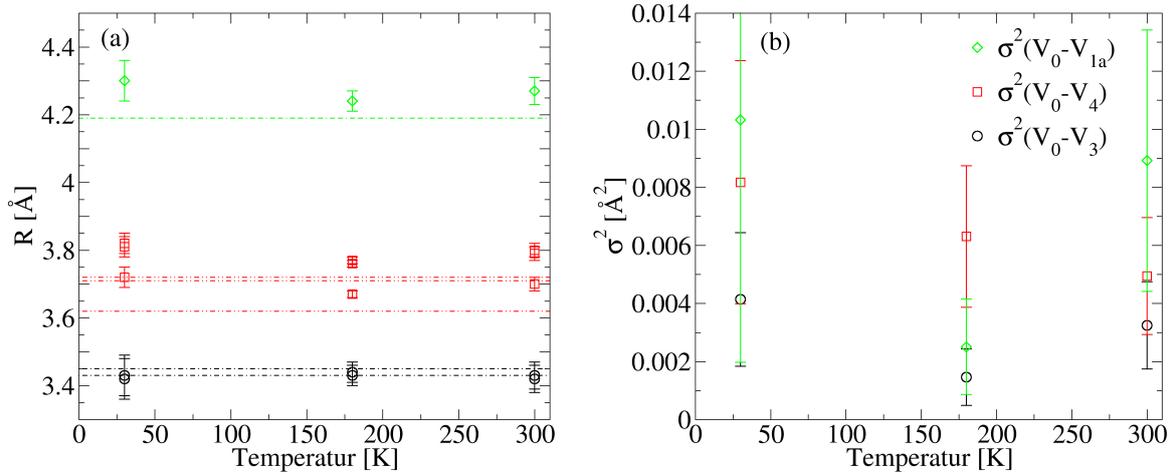


Abbildung 5.12: Abstände (a) und Debye–Waller–Faktoren (b) für die Streupfade V_0-V_3 (schwarze Kreise), V_0-V_4 (rote Quadrate) und V_0-V_{1a} (grüne Rauten) in $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ aus den Messungen mit $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{hex}$. Die strichpunktieren schwarzen, doppelt punktierten roten und doppelt gestrichelten grünen Linien bezeichnen die aus den XRD–Messungen erwarteten Abstände zu V_3 , V_4 und V_{1a} . Siehe Text.

praktisch nicht. Auch die Debye–Waller–Faktoren zeigen keine signifikanten Änderungen. Lediglich $\sigma^2(V_0-V_1)$ steigt mit der Temperatur monoton an.

Bemerkenswert sind dagegen die Asymmetrieparameter. Während die dritte Kumulante des Streupfads V_0-V_2 ähnliche Werte annimmt wie in reinem V_2O_3 , wechselt $\sigma^{(3)}(V_0-V_1)$ das Vorzeichen und wird positiv. Dieses Verhalten tritt bei beiden Fitmodellen (monoklin und trigonal) auf und ist stabil gegen Änderungen der Fitparameter, so dass ein physikalisch nicht relevanter Artefakt aufgrund der Modellierung praktisch ausgeschlossen werden kann.

5.3.4 Interpretation

Bereits ohne Vergleich mit einem Modell erkennt man, dass die EXAFS–Spektren von $(Al,V)_2O_3$ über den magnetischen Phasenübergang hinweg praktisch identisch sind. Das bedeutet, dass die lokale Struktur der beiden isolierenden Phasen (PI und AFI) von V_2O_3 sehr ähnlich sein muss.

Darüber hinaus kann mit Hilfe der Fits geschlossen werden, dass auch die lokale Struktur der PI–Phase mit einer monoklinen Symmetrie beschrieben werden muss. Ein Modell mit trigonaler Symmetrie kann die Daten nicht befriedigend reproduzieren. Schließlich sind die Nächsten–Nachbar–Abstände, die sich für die PI– und die AFI–Phase von $(Al,V)_2O_3$ aus den Fits ergeben, praktisch identisch und entsprechen etwa denen der Tieftemperaturphase von reinem V_2O_3 .

Damit ist gezeigt, dass die lokale Struktur aller isolierender Phasen von V_2O_3 auf die

gleiche Weise verzerrt ist: Die trigonale Symmetrie in der Basalebene ist gebrochen, der Abstand zum Nächsten Vanadium-Nachbarn entlang der \mathbf{c}_{hex} -Achse ist gegenüber dem in der metallischen Phase verlängert und auch die Abstände zu den weiter entfernten V-Nachbarn spalten in der gleichen Weise auf.

In der PI-Phase widerspricht dieser Befund, der vor kurzem durch Ergebnisse aus resonanter Röntgenstreuung bestätigt wurde [Bombardi 2004], den Ergebnissen aus XRD-Messungen, die eine höhersymmetrische, trigonale Gittersymmetrie beobachten. Bei der mit EXAFS-Messungen nachgewiesenen Verzerrung kann es sich also nicht um einen langreichweitigen Symmetriebruch im Kristallgitter handeln. Stattdessen müssen entweder Domänen mit Größen unterhalb von etwa 40 Å vorliegen, bei denen die Richtungen der Verzerrung statistisch verteilt sind, oder es liegt ein dynamischer Effekt vor. Die Richtung der Verzerrung würde in diesem Fall auf einer Zeitskala, die größer ist als die des Absorptionsereignisses (ca. 10^{-15} s) fluktuieren. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Szenarios kann mittels EXAFS-Messungen nicht getroffen werden.

Vergleicht man die Asymmetrieparameter des V_0 - V_1 Streupfads in V_2O_3 und $(Al,V)_2O_3$, ergibt sich ein Hinweis darauf, dass die Dotierung einen Einfluss auf die Bindung der Nächsten Nachbarn entlang der \mathbf{c}_{hex} -Achse haben könnte. In $(Al,V)_2O_3$ gibt es eine „harte“ Obergrenze für den Abstand zwischen V_0 und V_1 ($\sigma^{(3)} > 0$), während in der AFI-Phase von reinem V_2O_3 die Außengrenze des Potentials eher flach verläuft ($\sigma^{(3)} < 0$). Die unterschiedliche Form der Potentiale könnte also — da die Atomabstände praktisch gleich sind — durch die Anwesenheit von Fremdatomen verursacht werden. Zum zweifelsfreien Nachweis dieses Effekts müsste allerdings eine Dotierungsreihe mit unterschiedlicher Konzentration an Dopanden untersucht werden.

5.4 Lokale elektronische Struktur von V_2O_3 und $(Al,V)_2O_3$

5.4.1 Experimentelle Details

Zur Bestimmung der elektronischen Struktur von $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ wurde die Sauerstoff K-Absorptionskante derselben Probe an derselben Oberfläche, an der auch die EXAFS-Messungen durchgeführt wurden, am Strahlrohr U41-PGM bei BESSY II (vgl. Abschnitt 3.1.2) gemessen. Die Messungen erfolgten unter UHV in der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Apparatur in der PI-Phase bei Raumtemperatur und in der AFI-Phase ($T = 110$ K). Die Probenoberfläche wurde im UHV durch Heizen bis zu Rotglut gereinigt, um Adsorbate zu beseitigen. Zur Detektion des Absorptionssignals wurde der Probenstrom und das Signal eines Goldgitters — wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben — aufgezeichnet und die daraus erhaltenen Spektren wurden mit der in Kapitel 3.5 erläuterten Vorgehensweise normiert. Zur Bestimmung von Winkelabhängigkeiten wurde die Probe um die Strahlachse gedreht, so dass der Einfallswinkel des Röntgenlichts auf die Probe immer gleich blieb, der Winkel ϑ zwischen dem Polarisationsvektor \mathbf{E} und der \mathbf{c}_{hex} -Achse jedoch die Werte $\vartheta = 0^\circ$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$), $\vartheta = 30^\circ$, $\vartheta = 60^\circ$ und $\vartheta = 90^\circ$ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$) einnahm.

Die Bindungsenergie der O K-Kante liegt für ungebundenen Sauerstoff bei 543.1 eV. In V_2O_3 hybridisieren die O-Ionen mit den V-Ionen, so dass hier auch schwächer gebundene Zustände auftreten, in die angeregt werden kann. So entstehen die in Abbildung 3.7 bereits gezeigten „O-Hybrid“-Peaks bei 530–535 eV. Diese Struktur schließt direkt an die Vanadium L_{II} -Kante (Vanadium $2p_{1/2} \rightarrow 3d$ Übergänge) an, die ihrerseits direkt auf die V L_{III} -Kante ($2p_{3/2} \rightarrow 3d$ Übergänge) folgt. Eine getrennte Messung der einzelnen Kanten ist daher nicht möglich.

5.4.2 Modellrechnungen

LDA-Bandstrukturechnungen

Um einen theoretischen Zugang für die Beschreibung der XANES-Spektren zu erhalten, wurden von V. Eyert LDA-Bandstrukturechnungen (vgl. Abschnitt 2.2) durchgeführt und daraus die in Abbildung 5.13 gezeigten partiellen Sauerstoff-Zustandsdichten ($pDOS =$ „partial Density of States“) bestimmt [Pfalzer 2002]. Das Koordinatensystem wird in V_2O_3 dabei so gewählt, dass die z -Achse parallel zur \mathbf{c}_{hex} -Achse ist. Absorptionsmessungen in der $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{\text{hex}}$ -Geometrie bestimmen also die O $2p_z$ -DOS, während Messungen mit $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{\text{hex}}$ nur $2p_x$ - und $2p_y$ -Anteile der Sauerstoff-Zustandsdichte sehen.

Die LDA-Rechnungen sagen voraus, dass die O $2p$ -Zustandsdichte — unabhängig vom c/a -Verhältnis und der Gittersymmetrie — isotrop ist [Abbildung 5.13 (a)–(c)]: Die O $2p_z$ - und $2p_{x,y}$ -DOS haben etwa das gleiche spektrale Gewicht. Erst die Einführung (magnetischer) Korrelationen [Abbildung 5.13 (d)] hebt diese Entartung auf und führt zu einer Abnahme des O $2p_{x,y}$ -Gewichts relativ zur O $2p_z$ -Zustandsdichte. Jedoch öffnet

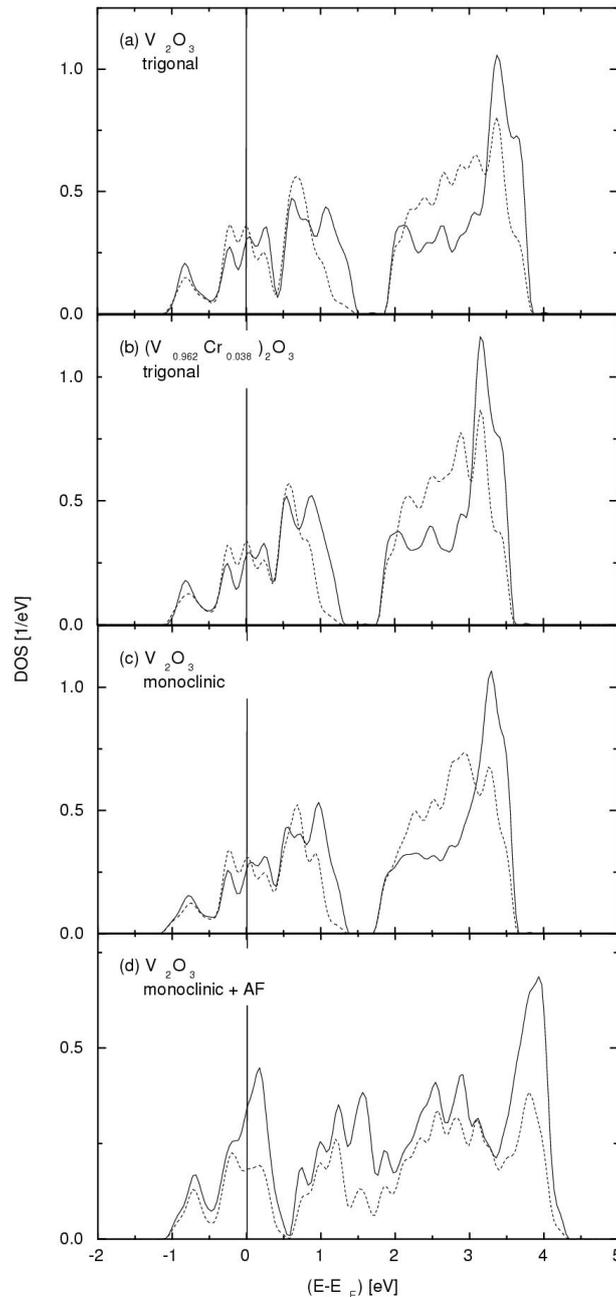


Abbildung 5.13: Partielle O $2p$ Zustandsdichten aus LDA-Bandstrukturrechnungen für die trigonale Struktur von reinem V_2O_3 (a) und von $(Cr,V)_2O_3$ (b), sowie für die monokline Struktur von V_2O_3 unter der Annahme paramagnetischen Verhaltens (c) bzw. des experimentell gefundenen antiferromagnetischen Verhaltens (d). Die Spin-up- und Spin-down-Zustände wurden in (d) zum Vergleich mit der Absorptionsmessung, die nicht zwischen beiden unterscheiden kann, addiert. Durchgezogene (unterbrochene) Linien bezeichnen O $2p_z$ -Zustände (O $2p_x$ - bzw. $2p_y$ -Zustände). [Pfalzer 2002, Fig. 5]

sich auch in diesem Szenario keine Bandlücke.

Vielfachstreuung

Als Alternative wurde die Sauerstoff K–Absorptionskante im Rahmen einer Vielfachstreu–Theorie mit dem „full multiple scattering“–Ansatz der (impliziten) Berücksichtigung von Vielfachstreuung bis zu unendlicher Ordnung (vgl. Abschnitt 2.3.3) berechnet. Da die V L–Kanten nur einen kleinen Abstand zur O K–Kante haben, wurden auch diese berechnet. Die Rechnungen wurden mit dem Programm FEFF8.2 für Cluster durchgeführt, die aus den Gitterparametern und Atompositionen der PM– und der AFI–Phase von reinem V_2O_3 gewonnen wurden, sowie für die trigonale Struktur von $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$, für die das Cluster berechnet wurde wie in Abschnitt 5.3.2 erläutert. Die Cluster enthielten etwa 80 Atome, was einem Radius von ca. 5.6 Å entspricht. Um Winkelabhängigkeiten analog zu den XANES–Messungen untersuchen zu können, wurden auch die Rechnungen für mehrere Winkel $0^\circ \leq \vartheta \leq 90^\circ$ zwischen dem Polarisationsvektor \mathbf{E} und der \mathbf{c}_{hex} –Achse durchgeführt.

Das Ergebnis der Rechnungen für die AFI–Phase bei $\vartheta = 0^\circ$ ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Die AFI–Phase wurde gewählt, da aus den EXAFS–Messungen geschlossen werden konnte, dass die lokale Struktur des untersuchten $(Al,V)_2O_3$ –Einkristalls monoklin ist und die Atomabstände denen der Tieftemperaturphase von reinem V_2O_3 gleichen. Um dem Umstand Rechnung zu tragen, dass sich das gemessene Absorptionssignal oberhalb der O K–Kante aus den Beiträgen aller drei Absorptionskanten zusammensetzt, wurden in der Abbildung die berechneten Spektren mit einem Faktor von 1/3 gewichtet. Man erkennt auf den ersten Blick, dass die V L–Kanten nur schlecht reproduziert werden. Insbesondere die Intensität der „weißen Linien“ wird stark überschätzt¹⁰ und die Vorkantenstrukturen bei etwa 512 eV bzw. 520 eV fehlen. Die Lage der Fermienergie für die L_{II} –Kante wird zudem um etwa 1–2 eV falsch berechnet. Eine bessere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da Vielteilcheneffekte — insbesondere die Abschirmung des Wellenfelds — für die Nahkantenstrukturen in den leichten Übergangsmetallen eine große Rolle spielen [Ankudinov 2003]. Diese werden von FEFF zur Zeit (noch) nicht berücksichtigt und eine Auswertung der V L–Kanten erscheint nicht vielversprechend.

Abbildung 5.14 zeigt jedoch auch, dass die Amplitude der EXAFS–Oszillationen der V L–Kanten im Bereich der Sauerstoff Absorptionskante klein ist und nur Abweichungen in der Größenordnung von etwa 10% verursachen kann, während die berechnete Sauerstoff–Absorptionskante (zumindest qualitativ) sämtliche experimentell beobachteten Strukturen reproduziert. Diese Kante wird daher im Folgenden genauer untersucht.

Der Inset in Abbildung 5.14 zeigt dazu den Bereich der O K–Kante vergrößert für die beiden Extremalwerte des Winkels zwischen \mathbf{E} und \mathbf{c}_{hex} . Die gemessenen Spektren wurden in diesem Graphen neu normiert, indem das Minimum zwischen der V L_{II} – und

¹⁰Im Bereich der V L–Kanten ist die vorgenommene Gewichtung der Spektren natürlich noch nicht gerechtfertigt. Trotz dieser Reduktion ist die berechnete Intensität der Nahkantenstrukturen immer noch deutlich zu hoch.

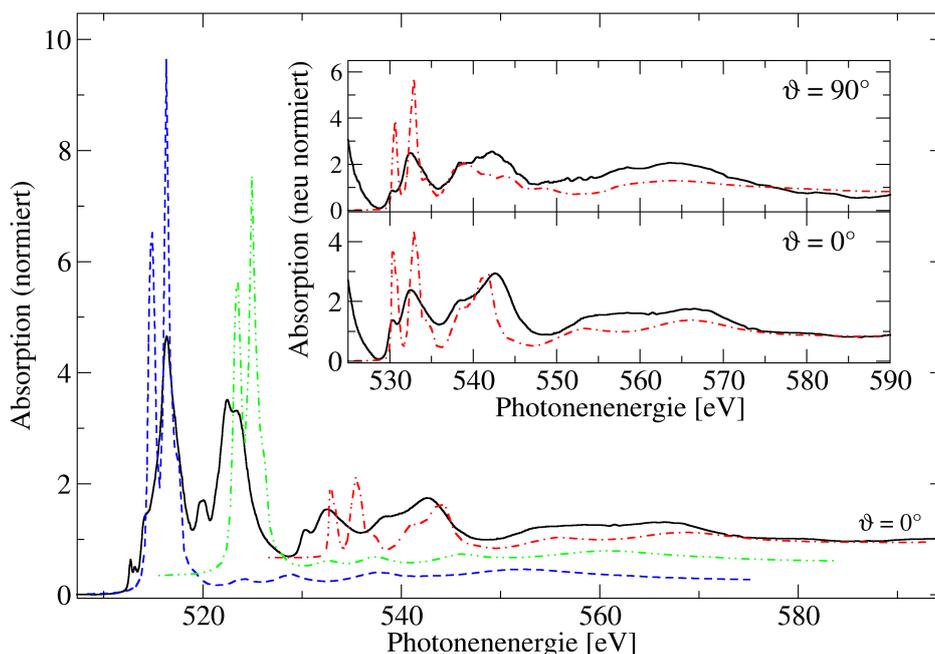


Abbildung 5.14: Modellrechnungen mit der „Full Multiple Scattering“ Vielfachstreu-Methode für die $V L_{III}$ -, $V L_{II}$ - und $O K$ -Kante von V_2O_3 in der AFI-Phase in der $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{hex}$ -Geometrie (gestrichelte Linien). Die Spektren sind mit einem Faktor $1/3$ multipliziert und in y -Richtung gegeneinander verschoben. Zum Vergleich ist das entsprechende Absorptionsspektrum von $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ bei Raumtemperatur gezeigt (durchgezogene Linie). Der Inset zeigt den Bereich der $O K$ -Absorptionskante für Geometrien mit $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}_{hex}$ ($\vartheta = 0^\circ$) und $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}_{hex}$ ($\vartheta = 90^\circ$). Die experimentellen Spektren wurden auf diese Kante neu normiert. Die berechneten Spektren sind daher im Inset nicht mit einem Faktor $1/3$ gewichtet, jedoch um 2.5 eV zu kleineren Energien verschoben. Siehe Text.

der $O K$ -Kante auf Null gesetzt¹¹ und die Absorption weit entfernt von der Kante auf den Wert 1 gesetzt wurde. Eine Gewichtung der berechneten $O K$ -Absorptionsspektren wurde dementsprechend in dieser Darstellung nicht vorgenommen. Da die Lage der Kante um $+2.5 \text{ eV}$ falsch vorhergesagt wird, wurden die berechneten Spektren im Inset um diesen Betrag zu kleineren Energien verschoben, so dass die Lage der Hybrid-Peaks mit der Messung übereinstimmt.

Man erkennt, dass die berechnete Intensität die gemessene Sauerstoff-Absorption recht gut reproduziert. Die Höhe der Strukturen direkt an der Absorptionskante wird nur

¹¹Dieses Vorgehen gewährleistet keine Vergleichbarkeit mehrerer Spektren, da die Höhe des Minimums von einer Winkelabhängigkeit der $V L_{II}$ -Kante beeinflusst werden kann. Das Verfahren wird bei der Auswertung der O -Hybrid-Peaks daher nicht eingesetzt, sondern die in Abschnitt 3.5 beschriebene Renormierung wird benutzt. Es ist jedoch bei der ungünstigen Lage der Absorptionskanten zueinander die bestmögliche Vorgehensweise, um die berechneten und gemessenen Spektren über einen großen Energiebereich zu vergleichen.

leicht überschätzt. Die berechneten O-Hybrid-Peaks bei etwa 530–535 eV sind sichtbar schärfer als die gemessenen. Dies kann mit der Verbreiterung der gemessenen Strukturen durch thermische Bewegung und Lebensdauer-effekte begründet werden, die in der Rechnung nicht berücksichtigt wurden. Die Auswertung relativer Peakhöhen oder -flächen sollte dadurch aber nicht beeinträchtigt werden. Die weiter von der Absorptionskante entfernten Strukturen werden qualitativ richtig beschrieben — insbesondere, was relative Veränderungen der Intensitäten zwischen den Messgeometrien betrifft. Die Lage und die Breite der Strukturen, sowie die absoluten Intensitätsverhältnisse weichen aber teilweise deutlich von den Messungen ab. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Vielfachstreu-Rechnungen erstmals eine theoretische Beschreibung der O K-Absorptionskante im System V_2O_3 gelungen ist, die sämtliche beobachteten Strukturen über einen großen Energiebereich zumindest qualitativ richtig beschreibt.

Um den Einfluss der Gitterstruktur auf die beobachtete Winkelabhängigkeit zu untersuchen, wurden die Rechnungen für die Gittersymmetrien der PM-, der PI- und der AFI-Phase durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Oberhalb einer Photonenenergie von $\hbar\omega \approx 540$ eV sind keine nennenswerten Unterschiede zwischen der für die verschiedenen Gitterstrukturen berechneten Absorption auszumachen. Die Winkelabhängigkeit der O-Hybrid-Strukturen ändert sich jedoch deutlich in Abhängigkeit vom c/a -Verhältnis der trigonalen Struktur und als Folge der monoklinen Verzerrung.

Die Änderungen des spektralen Gewichts mit dem Winkel ist in der monoklinen Symmetrie deutlich größer als in den beiden trigonalen Phasen. Um die Änderungen zu quantifizieren, wurde das Integral über den t_{2g} - und den e_g -Peak gebildet,¹² wie in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Flächen wurden dabei auf die Gesamtfläche beider Peaks normiert. *A priori* ist nicht klar, dass dieses Verfahren zur Normierung gerechtfertigt ist. Eine polarisationsabhängige Variation des spektralen Gewichts wäre durchaus vorstellbar. Jedoch zeigt ein Vergleich der berechneten Gesamtflächen, dass diese unabhängig vom Winkel und der Gitterstruktur, die der Rechnung zugrunde liegt, praktisch konstant bleiben. Die Änderungen sind kleiner als 5% und damit sicher gegen die Fehler in den experimentellen Spektren durch Unsicherheiten beim Untergrundabzug und durch Rauschen vernachlässigbar.

In der Struktur der PM-Phase von V_2O_3 findet innerhalb der jeweiligen Peaks ein Transfer von spektralem Gewicht statt, der wegen der experimentellen Verbreiterung aber nicht aufgelöst werden könnte. Abgesehen davon ändert sich der Absorptionskoeffizient nur schwach mit dem Winkel ϑ . Mit Vergrößerung dieses Winkels nimmt das spektrale Gewicht des t_{2g} -Peaks leicht zu, das des e_g -Peaks nimmt dementsprechend leicht ab. In den beiden isolierenden Phasen ist die Richtung dieser Änderung genau

¹²Obwohl im Rahmen einer Vielfachstreu-Theorie eine Zuordnung der einzelnen Peaks im Sauerstoff Hybrid-Bereich zu Molekülorbitalen nicht möglich ist, wird der Einfachheit halber auch hier der linke Peak mit „ t_{2g} “, der rechte mit „ e_g “ bezeichnet.

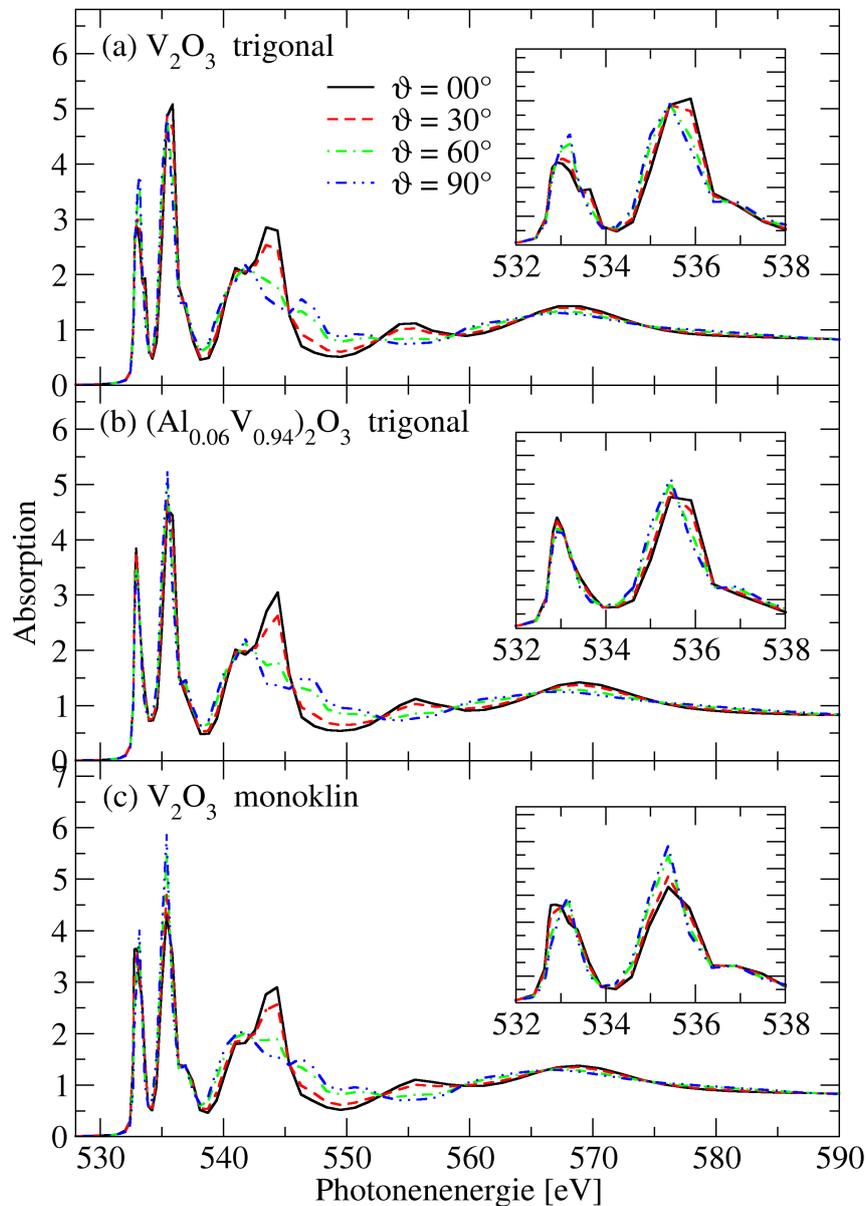


Abbildung 5.15: Modellrechnungen mit der „Full Multiple Scattering“ Vielfachstreu-Methode für die O K-Kante von V_2O_3 und $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ in der trigonalen Gitterstruktur der PM- bzw. PI-Phase [(a) und (b)] und für V_2O_3 in der monoklinen Gittersymmetrie der AFI-Phase (c) in Abhängigkeit vom Winkel ϑ zwischen dem Polarisationsvektor \mathbf{E} und der c_{hex} -Achse. Die Insets zeigen jeweils die O-Hybrid-Struktur im Detail.

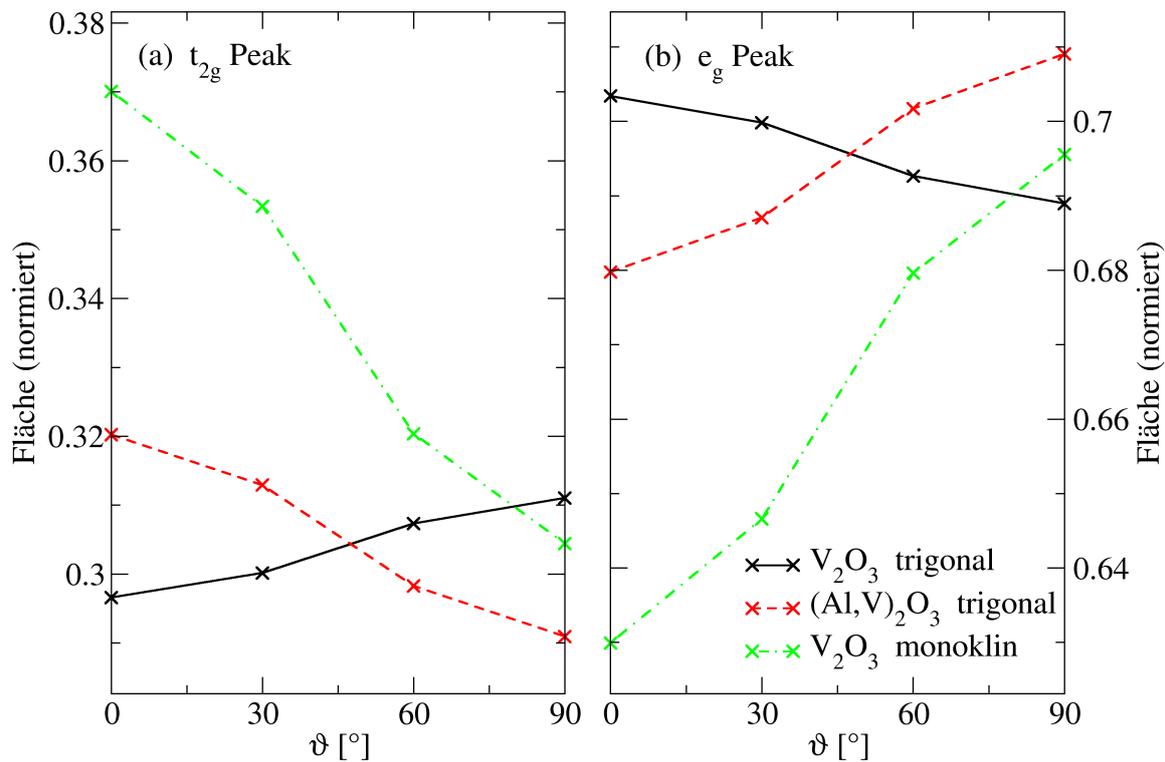


Abbildung 5.16: Flächen der „ t_{2g} “-Peaks (a) und „ e_g “-Peaks (b) der Sauerstoff-Hybrid-Struktur für die in Abbildung 5.15 gezeigten Cluster-Rechnungen. Die Flächen sind auf die Summe des spektralen Gewichts beider Peaks normiert.

umgekehrt. Die Größe der Anisotropie verdoppelt sich in der Rechnung mit der Struktur der AFI-Phase etwa. Die Änderung der Anisotropie bewirkt in der monoklinen Struktur für Absorption entlang der c_{hex} -Achse eine deutliche Verschiebung von spektralem Gewicht vom e_g - in den t_{2g} -Peak.

5.4.3 Auswertung

Die Sauerstoff Hybrid-Strukturen der an $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ gemessenen Spektren sind in Abbildung 5.17 gezeigt. Die Spektren wurden auf die Gesamtfläche beider Peaks normiert, wie in Abschnitt 3.5 erläutert. Zum Vergleich zeigen die Abbildung 5.17(c) und (d) reines V_2O_3 in der PM- bzw. PI-Phase. Diese Spektren wurden von J.-P. Urbach [Urbach 1999] gemessen und für die Darstellung analog zur Vorgehensweise bei $(Al,V)_2O_3$ neu ausgewertet. Die enorme Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch den hohen Photonenfluss am Strahlrohr U41-PGM ist an den $(Al,V)_2O_3$ -Spektren sehr deutlich zu erkennen.

Es ist offensichtlich, dass die Absorption im O Hybrid-Bereich von $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$

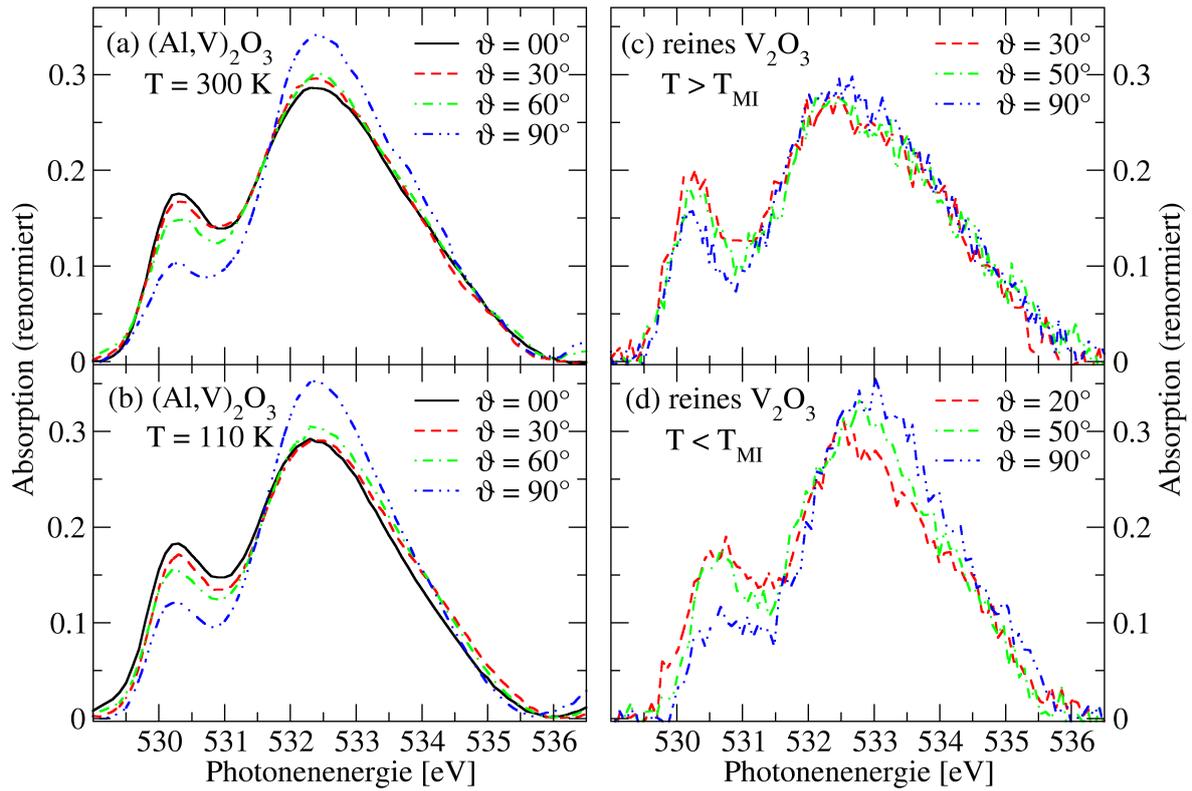


Abbildung 5.17: Hybrid-Bereich der Sauerstoff K -Absorptionskante von $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ als Funktion des Winkels ϑ zwischen dem Polarisationsvektor \mathbf{E} und der c_{hex} -Achse in der PI-Phase (a) und in der AFI-Phase (b). Die große, in beiden Phasen identische Anisotropie wird in der metallischen Phase von reinem V_2O_3 nicht beobachtet (c). Die AFI-Phase von reinem V_2O_3 (d) gleicht der von $(Al,V)_2O_3$. [(c) und (d) nach [Urbach 1999, Abb. 7.5]; die Daten wurden renormiert wie die Spektren von $(Al,V)_2O_3$.]

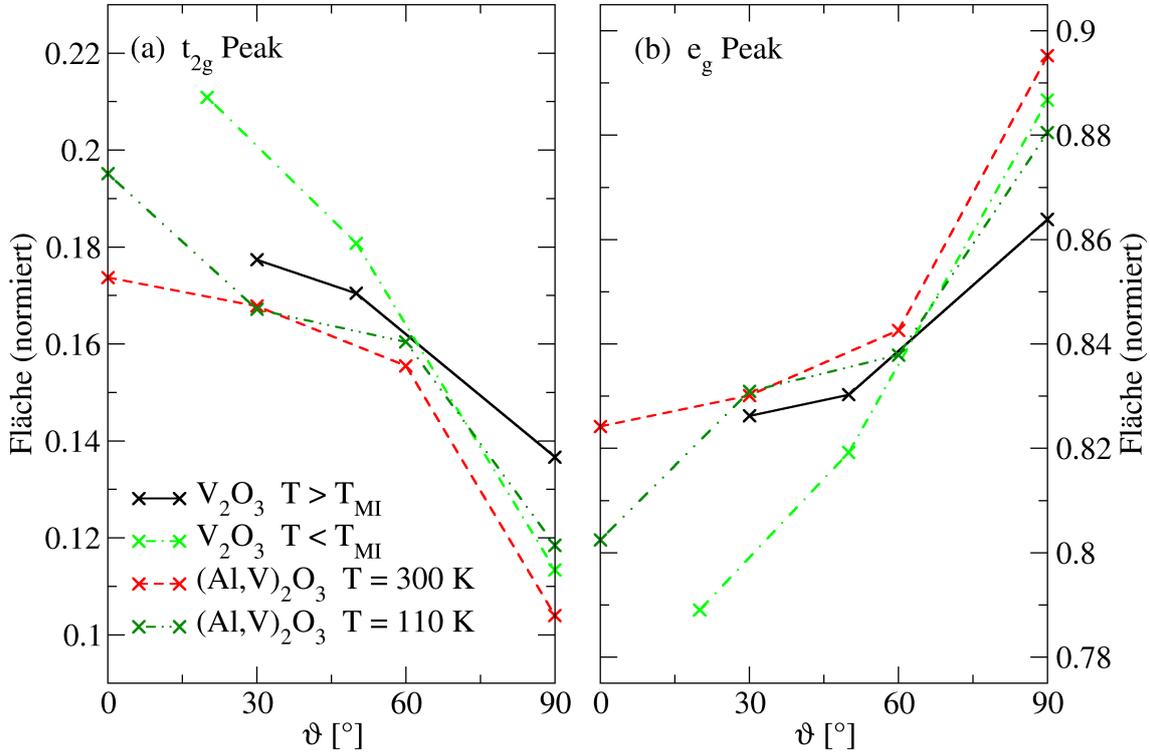


Abbildung 5.18: Flächen der t_{2g} -Peaks (a) und e_g -Peaks (b) der Sauerstoff-Hybrid-Struktur für die in Abbildung 5.17 gezeigten Messungen an $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ in der PI-Phase bei $T = 300$ K und in der AFI-Phase bei $T = 110$ K und an reinem V_2O_3 in der PM-Phase ($T > T_{MI}$) und der AFI-Phase ($T < T_{MI}$).

unabhängig von der Temperatur ist. Die Winkelabhängigkeiten in der PI- und der AFI-Phase sind identisch: Man beobachtet in beiden Phasen eine starke Anisotropie der Spektren. In der PM-Phase hingegen ist die Winkelabhängigkeit deutlich reduziert, während die AFI-Phase von reinem V_2O_3 den beiden isolierenden Phasen von $(Al,V)_2O_3$ gleicht.

Analog zur Vorgehensweise bei den Cluster-Rechnungen wurden die Flächen des t_{2g} - und des e_g -Peaks bestimmt. Diese in Abbildung 5.18 aufgetragenen Flächen bestätigen, dass die spektralen Gewichte der beiden isolierenden Phasen in der $(Al,V)_2O_3$ -Probe praktisch identisch sind. Die beobachteten Abweichungen sind klein und werden vermutlich durch den problematischen Abzug des Untergrunds und durch Ungenauigkeiten bei der Einstellung des Winkels ϑ verursacht. Die Winkelabhängigkeit der Peak-Flächen in der AFI-Phase von reinem V_2O_3 ist sogar etwas größer als die in Al-dotiertem V_2O_3 . Jedoch wurde die Spektren von $(Al,V)_2O_3$ alle mit dem gleichen Einfallswinkel des Röntgenlichts gemessen, während bei den Messungen an reinem V_2O_3 dieser Winkel variiert. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Abweichungen in der Winkelabhängigkeit der AFI-Phase zwischen beiden Proben experimentelle Ursachen haben.

Eindeutig ist jedoch auch bei Betrachtung der Peakflächen, dass das spektrale Gewicht in der PM-Phase weniger stark winkelabhängig ist als in den isolierenden Phasen.

Ein Vergleich der Abbildungen 5.16 und 5.18 zeigt eine qualitative Übereinstimmung der Winkelabhängigkeit der Messungen in den isolierenden Phasen mit den Rechnungen für die monokline Gitterstruktur. Es tritt eine große Winkelabhängigkeit des t_{2g} -Peaks auf, der mit zunehmendem Winkel zwischen dem Polarisationsvektor und der \mathbf{c}_{hex} -Achse deutlich an Intensität verliert. Die Messung in der PM-Phase wird durch die Rechnung mit der trigonalen Gitterstruktur von V_2O_3 dagegen nicht adäquat beschrieben. Diese Rechnung sagt eine Umkehrung des Vorzeichens der Winkelabhängigkeit voraus, die in der Messung nicht beobachtet wird.

Eine quantitative Übereinstimmung zwischen den spektralen Gewichten aus den Rechnungen und denen der gemessenen Spektren ist auch für die isolierenden Phasen nicht gegeben. Die Intensität des t_{2g} -Peaks ist in den berechneten Spektren deutlich höher als in den Messungen. Zudem variiert in den Rechnungen die Fläche dieses Peaks bei Änderung des Winkels ϑ um weniger als 20%, während in den experimentellen Spektren Änderungen der Intensität um 50% auftreten.

5.4.4 Interpretation

Die XANES-Messungen an der Sauerstoff K-Kante von V_2O_3 und $(Al,V)_2O_3$ zeigen, dass alle isolierenden Phasen sehr ähnliche elektronische Eigenschaften besitzen.

Die O Hybrid-Struktur spiegelt die Hybridisierung zwischen V $3d$ und O $2p$ Zuständen wider. Ergebnissen von Bandstrukturrechnungen zufolge hybridisieren O p_z -Orbitale hauptsächlich mit V a_{1g} -Zuständen, die V e_g^π -Zustände dagegen vor allem mit O $2p_{x,y}$ -Orbitalen in der Basalebene. Aus polarisationsabhängigen Messungen der Sauerstoff K-Kante kann also auch auf die Besetzung der a_{1g} - und e_g^π -Orbitale zurückgeschlossen werden, da je nach Messgeometrie ein O $1s$ -Elektron in ein $2p_z$ - ($\vartheta = 0^\circ$) bzw. $2p_{x,y}$ -Orbital ($\vartheta = 90^\circ$) angeregt wird.

Die Zustandsdichte-„Keulen“ des a_{1g} -Orbitals zeigen hauptsächlich entlang der \mathbf{c}_{hex} -Achse, die der e_g^π -Orbitale liegen alle in der Basalebene. Daher bedeutet eine fehlende Winkelabhängigkeit des t_{2g} -Hybrid-Peaks, dass sowohl a_{1g} - als auch e_g^π -Zustände unbesetzt sind, mit denen die Sauerstoff p -Orbitale hybridisieren können. Sind die unbesetzten Zustände dagegen „ a_{1g} -artig“, erwartet man ein hohes spektrales Gewicht des t_{2g} -Peaks bei Messungen entlang der \mathbf{c}_{hex} -Achse und eine deutliche Abnahme senkrecht dazu. Dies ist genau die Winkelabhängigkeit, die in den isolierenden Phasen von V_2O_3 beobachtet werden kann. Die Reduktion der Anisotropie in der PM-Phase weist demnach auf eine Zunahme der Besetzung des a_{1g} -Orbitals hin.

Vergleiche der Messungen mit partiellen Sauerstoff-Zustandsdichten aus LDA-Bandstrukturrechnungen liefern nur für die metallische Phase ein befriedigendes Ergebnis. Die berechneten Zustandsdichten sind jedoch auch in den übrigen berechneten Phasen isotrop und erst die Berücksichtigung von Korrelationseffekten liefert eine Anisotropie, die die Experimente besser beschreibt. Berechnet man die Absorption mit dem Ansatz

der Vielfachstreuung unter Berücksichtigung des bei der Absorption erzeugten Rumpflochs, stimmen die berechneten Spektren der monoklinen Phase qualitativ gut mit den gemessenen Spektren aller isolierenden Phasen überein. Die PM-Phase wird dagegen von solchen Cluster-Rechnungen mit einer trigonalen Struktur nicht reproduziert. Allerdings haben die oben vorgestellten EXAFS-Messungen (Abschnitt 5.2) gezeigt, dass auch diese Phase monoklin verzerrt ist. Die Reduktion der monoklinen Verzerrung auf etwa 30–50% des Werts der AFI-Phase liegt in derselben Größenordnung wie die Reduktion der Anisotropie des t_{2g} -Peaks in den XANES-Messungen.

Eine quantitative Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Modell und der gemessenen Absorption wird in keinem der beiden Fälle erzielt. Die Lage der Absorptionskante wird im Modell der Vielfachstreuung nicht ganz richtig berechnet und das spektrale Gewicht des „ t_{2g} “-Peaks in der Sauerstoff Hybrid-Kante wird zu groß vorhergesagt. Beide Effekte lassen sich durch „on-site“ Coulomb-Wechselwirkung erklären, wie sie im Hubbard-Modell berücksichtigt wird. Dies unterstreicht, dass in V_2O_3 Korrelationseffekte eine große Rolle spielen, die jedoch in keiner der beiden hier diskutierten Theorien, die auf dem Einteilchenbild basieren, berücksichtigt werden.

5.5 Folgerungen

Die EXAFS-Messungen an V_2O_3 und $(Al,V)_2O_3$ zeigen, dass die lokale Struktur der beiden isolierenden Phasen gleich und unabhängig vom magnetischen Verhalten ist. Sie unterscheidet sich jedoch deutlich von der der metallischen Phase. Die isolierenden Phasen besitzen Nächste-Nachbar-Abstände, die einer stark monoklin verzerrten Gitterstruktur entsprechen. Diese Verzerrung ist in der metallischen Phase stark reduziert, verschwindet jedoch nicht vollständig. Die magnetisch langreichweitig geordnete Tieftemperaturphase ist damit die einzige, bei der die lokale Struktur, wie sie aus der EXAFS resultiert, mit der langreichweitigen Gitterstruktur aus Röntgendiffraktionsmessungen übereinstimmt.

In den beiden paramagnetischen Phasen ist die langreichweitige Ordnung jeweils höher symmetrisch als die lokale Struktur. Das bedeutet, dass in diesen Phasen eine „dynamische“ monokline Verzerrung vorliegt, bei der die Richtungen der monoklinen Verzerrung zeitlich fluktuieren. Auch eine Zusammensetzung des Kristalls aus monoklinen Domänen mit statistisch auf die drei äquivalenten Kipp-Richtungen verteilten Verzerrungen ist denkbar. Die EXAFS-Messungen machen eine „Momentaufnahme“ über den kurzen Zeitraum des Absorptionsprozesses bzw. detektieren die verzerrten Umgebungen der einzelnen Ionen. Die XRD misst dagegen auf einer viel längeren Zeitskala und mittelt über große Bereiche im Ortsraum. Daher sieht diese Messmethode die im Durchschnitt trigonale Struktur.

Die Messungen zeigen damit, dass die langreichweitige Gittersymmetrie nicht wesentlich für die Unterdrückung des metallischen Verhaltens ist. Vielmehr ist die lokale Änderung der Struktur entscheidend für die Ausbildung der isolierenden Phasen. Insbesondere der Paarabstand der V-Ionen $R(V_0-V_1)$ entlang der c_{hex} -Achse scheint mit dem isolierenden Verhalten verknüpft zu sein. Beim MIÜ vergrößert er sich sprunghaft und bleibt dann in allen isolierenden Phasen praktisch gleich. Dieser Zusammenhang ist nicht unwahrscheinlich, da sich mit dem V_0-V_1 Abstand, die Verzerrung der Sauerstoff-Koordinationsoktaeder um die V-Ionen ändert. Diese Verzerrung wiederum bestimmt die trigonale Komponente des Kristallfelds und beeinflusst daher die Molekülorbitale stark. Diese Ergebnisse machen jedoch keine Aussage darüber, ob die Änderung des

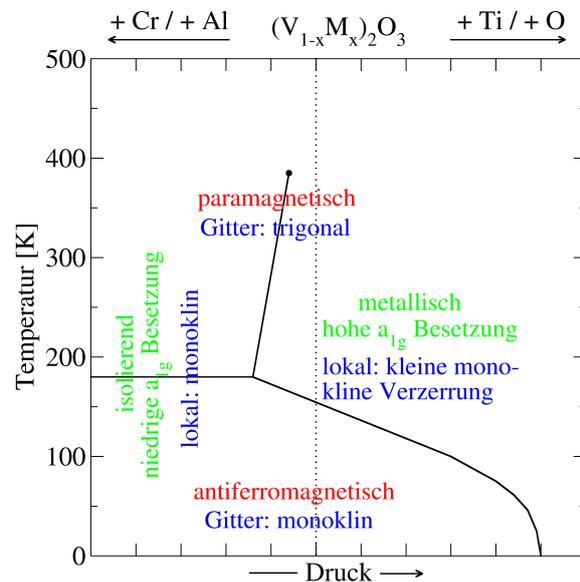


Abbildung 5.19: Phasendiagramm von V_2O_3 mit den elektronischen, strukturellen und magnetischen Eigenschaften von V_2O_3 .

V–Paarabstands Ursache oder Folge der Änderungen der elektronischen Struktur ist. Betrachtet man das Verhalten der Abstände der nächsten Vanadium–Nachbarn in der Basalebene (V_0 – V_2), findet man, dass die Aufspaltung hier eher „kontinuierlich“ erfolgt und über einen Temperaturbereich stattfindet, der deutlich breiter ist, als der Metall–Isolator–Übergang. Die Größe der Aufspaltung beginnt dabei bereits etwas oberhalb des Übergangs, sich in Richtung des Wertes der AFI–Phase zu vergrößern. Die lokale Struktur ändert sich also früher als die elektronischen und magnetischen Eigenschaften. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass strukturelle Änderungen den Metall–Isolator–Übergang antreiben. Die Messungen deuten zudem darauf hin, dass sich zunächst Wechselwirkungen in der Basalebene ändern, bis schließlich eine Zunahme der trigonalen Verzerrung der Koordinationsoktaeder am Phasenübergang energetisch vorteilhafter wird und sich der V_0 – V_1 Abstand sprunghaft vergrößert.

Auch die XANES–Messungen an der Sauerstoff K–Absorptionskante legen nahe, dass die Änderungen der lokalen physikalischen Struktur eng mit dem Metall–Isolator–Übergang und dementsprechend mit der elektronischen Struktur verknüpft sind, während die langreichweitige Gittersymmetrie und der magnetische Zustand keine entscheidende Rolle spielen. Aus den Messungen kann geschlossen werden, dass sich die V–O Hybridisierung am MIÜ deutlich ändert. Dagegen zeigen die verschiedenen isolierenden Phasen auch hier keine signifikanten Unterschiede. Die durchgeführten Vielfachstreu–Rechnungen belegen zudem, dass die in den isolierenden Phasen beobachtete starke Anisotropie der O $1s$ –Absorption eine Folge der (lokal oder global) monoklinen Gitterstruktur ist. Wie schon die lokale physikalische Struktur unterscheiden sich auch die elektronischen Eigenschaften der metallischen Phase deutlich von denen der isolierenden Phasen: Die unbesetzte O $2p$ –Zustandsdichte ist in der PM–Phase weit weniger winkelabhängig. Interpretiert man diese Ergebnisse im Rahmen von Molekülorbitalen, bedeutet dies, dass die unbesetzte Zustandsdichte der isolierenden Phasen mehr a_{1g} –Charakter hat als in der PM–Phase. Diese Interpretation ist auch konsistent mit der Änderung der $e_g^{\pi}:a_{1g}$ –Besetzungszahlen, die Park *et al.* bestimmt haben (vgl. Tabelle 4.1) und die einer Abnahme der Besetzung des a_{1g} –Orbitals in den isolierenden Phasen gleichkommen.

Es muss jedoch angemerkt werden, dass die beobachtete Änderung spektralen Gewichts im „ e_g “–Peak der Sauerstoff Hybrid–Struktur nicht mit der Interpretation aus Bandstrukturrechnungen konsistent ist, dass dieser Peak ausschließlich von Beiträgen der e_g^{σ} –Orbitale verursacht wird. In diesem Fall dürfte keine Winkelabhängigkeit auftreten. Ohnehin scheint die Beschreibung der elektronischen Struktur in einem Einteilchenbild nicht möglich: Sowohl die Berechnung der LDA–Bandstruktur als auch die Modellierung der Absorption mit Vielfachstreuung im „full multiple scattering“–Ansatz erlauben keine vollständig befriedigende Beschreibung der Messergebnisse. Die Übereinstimmung der Bandstrukturrechnungen mit dem Experiment wird jedoch durch die Berücksichtigung von Korrelationseffekten verbessert. Auch die Abweichungen der mit Vielfachstreuung berechneten Spektren von den Messdaten können durch elektronische Korrelationen erklärt werden.

Kooperative Effekte müssen also in Betracht gezogen werden, wenn die Eigenschaften von V_2O_3 erklärt werden sollen. So wurden LDA+DMFT-Rechnungen durchgeführt [Held 2001], die aufgrund der Berücksichtigung elektronischer Korrelationen zu einer relativen Verschiebung der a_{1g} - und e_g^π -Orbitale führen. Jedoch genügt diese nicht, die beobachtete Anisotropie in der O $1s$ -Absorption zu erklären. Darüber hinaus vernachlässigen die derzeit veröffentlichten LDA+DMFT-Rechnungen die e_g^σ -Orbitale noch vollständig und es ist unklar, wie sich die Einbeziehung dieser Zustände auf die Rechnungen auswirkt.

Shiina *et al.* [Shiina 2001] benutzen ein Modell, in dem die elektronische Struktur orbitale Freiheitsgrade besitzt und gelangen so zu einer orbitalen Ordnung, die die monokline Gitterstruktur der AFI-Phase stabilisiert. Folgt man diesem Modell, kann man annehmen, dass analog dazu orbitale Fluktuationen in der PI-Phase eine entsprechende dynamische monokline Verzerrung verursachen. In den durchgeführten Absorptionsmessungen würden aufgrund der kurzen Zeitskala, über die sie mitteln, beide isolierenden Phasen identisch erscheinen. Hinweise auf solche orbitalen Fluktuationen wurden von Bao *et al.* [Bao 1998] gefunden. Bao *et al.* stellen auch fest, dass sich die Fluktuationen in den paramagnetischen Phasen gleichen [Bao 1997]. Die gefundenen Strukturen sind nur aufgrund der An- bzw. Abwesenheit einer Fermifläche unterschiedlich verbreitert [Bao 1998]. Solche Unterschiede zwischen der PI- und der PM-Phase sind auch in der lokalen Struktur zu beobachten: In der metallischen Phase ist die monokline Verzerrung, möglicherweise durch eine bessere Abschirmung, deutlich reduziert. In dieses Bild passt auch, dass die elektronische Struktur der PM-Phase nicht in der erwarteten trigonalen Gittersymmetrie beschrieben werden kann, sondern die spektralen Gewichte an der Sauerstoff K-Kante eher mit dem monoklinen Modell — auch hier allerdings mit deutlich reduzierter Größe — übereinstimmen. Es muss allerdings angemerkt werden, dass die Messergebnisse auch mit einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang statisch verzerrter Domänen zwischen der PI- und der AFI-Phase konsistent sind, wie er von Tanaka [Tanaka 2002] vorgeschlagen wurde.

6 Eigenschaften von ZnV_2O_4

ZnV_2O_4 kristallisiert in der Spinellstruktur und gehört damit zu den geometrisch frustrierten Systemen, die in jüngerer Zeit aufgrund ihrer ungewöhnlichen elektronischen und magnetischen Eigenschaften wieder große Beachtung erfahren haben. Zu dieser Gruppe gehören neben ZnV_2O_4 auch Fe_3O_4 , das bei etwa 120 K den berühmten Verwey-Übergang zeigt [Verwey 1941], LiTi_2O_4 , das bei 13 K supraleitend wird [Johnston 1976], und LiV_2O_4 , das als erstes Übergangsmetalloxid Schwere-Fermionen-Verhalten zeigt [Kondo 1997]. Im letztgenannten System kann Li durch Zn ersetzt werden, so dass man $(\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{V}_2\text{O}_4$ -Mischkristalle erhält, in denen ein Metall-Isolator-Übergang als Funktion der Zink-Konzentration x — etwa bei $x = 0.35$ — auftritt [Kawakami 1986]. Auch das magnetische und strukturelle Verhalten ändert sich zwischen der Li-reichen und der Zn-reichen Seite des Misch-Systems.

Ueda *et al.* [Ueda 1997] haben dieses Verhalten an polykristallinen Proben untersucht und finden in reinem ZnV_2O_4 einen symmetriebrechenden strukturellen Phasenübergang und einen antiferromagnetischen Grundzustand, die beide ab einer Li-Dotierung von ca. 10% verschwinden. In ZnV_2O_4 -Einkristallen treten dagegen weder ein struktureller Phasenübergang noch antiferromagnetische Ordnung auf [Ebbinghaus 2004]. Dies legt den Schluss nahe, dass die Eigenschaften von ZnV_2O_4 stark von der genauen Beschaffenheit (Stöchiometrie, Verspannungen, Korngröße, etc.) der Proben abhängig sind, so wie dies z.B. für ZnFe_2O_4 nachgewiesen wurde [Šepelák 1997]. Die im Folgenden dargestellten Eigenschaften geben den aktuellen Stand der Forschung wieder. Ob es sich dabei um die „intrinsischen“ Eigenschaften von ZnV_2O_4 handelt muss noch als offen angesehen werden, da über den Einfluss der Probenpräparation auf die physikalischen Eigenschaften der Substanz noch zu wenig bekannt ist.

6.1 Gitterstruktur

ZnV_2O_4 liegt bei Raumtemperatur in der kubischen Spinellstruktur vor und kann in die Gruppe der B-Typ Spinelle AB_2O_4 eingeordnet werden, in denen das magnetische Ion auf dem oktaedrisch koordinierten B-Platz angeordnet ist. In jeder (konventionellen) Einheitszelle dieser kubischen fcc-Raumgruppe sind acht Formeleinheiten von ZnV_2O_4 enthalten, also 8 Zn-, 16 V- und 32 O-Ionen.

Die Gitterparameter und die Atompositionen der Struktur wurden bereits von mehreren Autoren bestimmt (vgl. Tabelle 6.1). Zuletzt wurden von Ebbinghaus *et al.* [Ebbinghaus 2004] XRD-Messungen an einem Einkristall durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 6.2 zusammengefasst sind. Da Einkristalle die genaueste Strukturbestimmung

Tabelle 6.1: Übersicht über die bisher publizierten Strukturdaten der kubischen Spinellstruktur von ZnV_2O_4 . Angegeben sind jeweils (soweit veröffentlicht) der Gitterparameter a und der freie Parameter $x(\text{O})$ des Sauerstoffions. Die O-Koordinaten unterscheiden sich zwischen den Publikationen teilweise um einen Betrag von etwa 0.125, da für die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ zwei verschiedene Lagen des Ursprungs möglich sind ($\bar{4}3M$ bzw. $\bar{3}M$). In der Tabelle sind alle Werte von $x(\text{O})$ auf die in Tabelle 6.2 benutzte Darstellung umgerechnet.

	[Rüdorff 1947]	[Reuter 1969]	[Nizioł 1973]	[Kawakami 1986]
a	8.39	8.409	—	8.41
$x(\text{O})$	0.264(4)	0.260	0.2599(3)	—
	[Mamiya 1995]	[Ueda 1997]	[Reehuis 2003]	[Ebbinghaus 2004]
a	8.435	8.407	8.4028(4)	8.4111(16)
$x(\text{O})$	—	—	0.2604(2)	0.23937(12)

Tabelle 6.2: Gitterparameter und Atompositionen der kubischen Spinellstruktur von ZnV_2O_4 -Einkristallen (aus [Ebbinghaus 2004]).

Raumgruppe	227, $Fd\bar{3}m$				
Ursprung	„choice 2“ (Ursprung bei $\bar{3}M$)				
Gitterparameter	$a = 8.4111(16) \text{ \AA}$				
Atompositionen	Zn	$8a$	$x = 3/8$	$y = 3/8$	$z = 3/8$
	V	$16d$	$x = 1/4$	$y = 1/4$	$z = 0$
	O	$32e$	$x = 0.23937(12)$	$y = 0.23937(12)$	$z = 0.23937(12)$

zulassen und der von Ebbinghaus *et al.* vermessene Kristall — ebenso wie die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben — in unserer Arbeitsgruppe hergestellt wurde, werden für die weitere Auswertung diese Werte benutzt. Es fällt jedoch auf, dass die Position des Sauerstoffions in dieser Strukturbestimmung sich deutlich von den Werten unterscheidet, die frühere Veröffentlichungen angeben. Insbesondere hat die Abweichung der Sauerstoff-Koordinate $x(\text{O})$ von ihrer idealen Position ($x(\text{O}) = 0.25$) ein anderes Vorzeichen.

Eine Einheitszelle dieser recht komplexen Struktur ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Vanadium-Ionen bilden ein Netzwerk von Tetraedern, die über die Ecken verknüpft sind, so dass die V-Ionen in Ketten entlang der kristallographischen $[110]$ -Richtung und der äquivalenten Richtungen angeordnet sind. Die Kettenrichtungen fallen also mit den Tetraederkanten zusammen. Zu beachten ist, dass die Ketten in $[110]$ -Richtung zu denen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung entlang der dritten Raumrichtung (z.B. $[001]$) versetzt sind. So ergeben sich „Lücken“ im Netzwerk der V-Tetraeder in den Bereichen der Einheitszelle, an de-

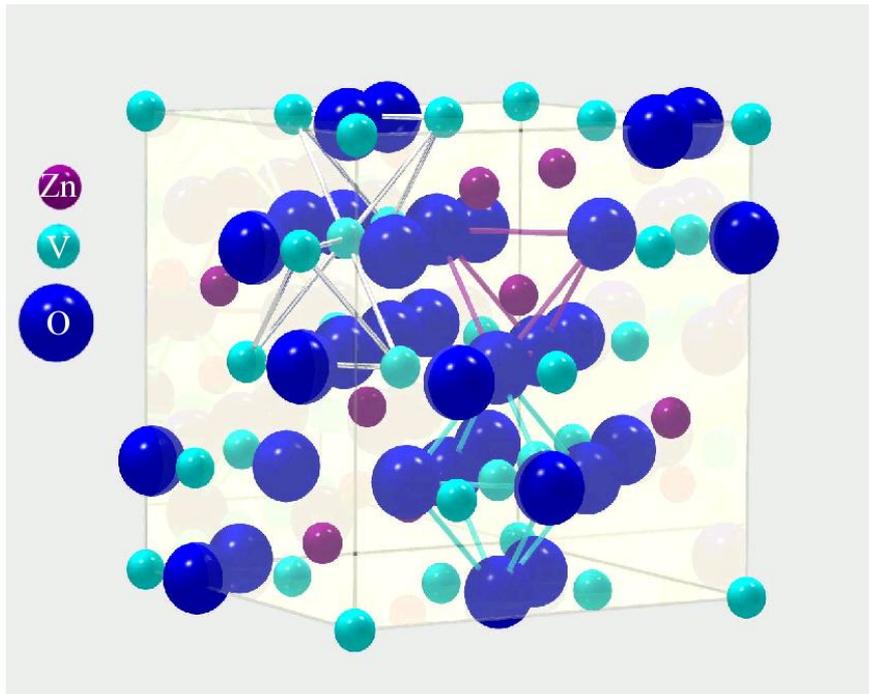


Abbildung 6.1: Konventionelle Einheitszelle der kubischen Spinell-Struktur von ZnV_2O_4 . Links oben sind zwei der Vanadium-Tetraeder eingezeichnet. In der rechten Bildhälfte sind die Sauerstoff-Koordinationsoktaeder bzw. -tetraeder eines V- bzw. Zn-Ions markiert.

nen Zn-Ionen sitzen. Jedes der V-Ionen ist von einem Sauerstoff-Koordinationsoktaeder umgeben, während die Zn-Ionen tetraedrisch koordiniert sind. Die Koordinationsoktaeder der Vanadium-Ionen sind über die Kanten miteinander verknüpft und so angeordnet, dass alle Flächennormalen auf die Oktaederflächen annähernd parallel zu den vier Raumdiagonalen der Einheitszelle sind.

In ZnV_2O_4 -Polykristallen erhalten Ueda *et al.* bei einer Temperatur von $T = 51$ K einen strukturellen Phasenübergang, der die Symmetrie des Systems bricht. Dieser Übergang wurde auch von Reehuis *et al.* [Reehuis 2003] beobachtet, die die Raumgruppe der tetragonalen Tieftemperaturphase und die Atompositionen mittels Neutronenstreuung bestimmt haben. Diese Strukturdaten sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Polykristalle, die in unserer Arbeitsgruppe hergestellt wurden, zeigen (bis zu Temperaturen von $T = 15$ K) einen solchen strukturellen Phasenübergang nicht [Ebbinghaus]. Gleiches gilt für Einkristalle, die aus diesen Pulverproben gezüchtet wurden, und die für die in Tabelle 6.2 dargestellten Strukturbestimmungen benutzt wurden. Pulvert man jedoch solche Einkristalle, ändert sich die magnetische Suszeptibilität drastisch (s. u.). Dies könnte unter Umständen auch auf eine Änderung der Kristallstruktur bei tiefen Temperaturen hindeuten. Röntgendiffraktionsmessungen, die diesen Sachverhalt aufklären könnten, sind jedoch bisher nicht durchgeführt worden.

Tabelle 6.3: Gitterparameter und Atompositionen der tetragonalen Struktur von ZnV_2O_4 (aus [Reehuis 2003]).

Raumgruppe	141, $I4_1/amd$				
Gitterparameter	$a = 5.9526(4) \text{ \AA}$				
	$c = 8.3744(6) \text{ \AA}$				
Atompositionen	Zn	$4a$	$x = 0$	$y = 3/4$	$z = 1/8$
	V	$8d$	$x = 0$	$y = 0$	$z = 1/2$
	O	$16h$	$x = 0$	$y = 0.0200(5)$	$z = 0.2611(5)$

6.2 Elektronische Struktur und Magnetismus

ZnV_2O_4 ist ein Mott–Hubbard Isolator mit einer $3d^2$ Konfiguration der V–Ionen. Fujimori *et al.* [Fujimori 1988] schließen aus XPS–Messungen, dass der Grundzustand der d^2 Konfiguration ein High–Spin ($S = 1$) Zustand ist. Außerdem deuten laut diesen Autoren Verschiebungen von Zustandsdichte nahe der Fermi–Energie darauf hin, dass die langreichweitige Coulomb–Wechselwirkung (die im Mott–Hubbard Modell nicht betrachtet wird) in ZnV_2O_4 nicht vernachlässigt werden darf.

Da die V–Ionen in Tetraedern angeordnet sind, ist die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen ihnen frustriert und eine Spinordnung kann sich nicht ausbilden. ZnV_2O_4 ist daher (bei Raumtemperatur) ein Paramagnet — dessen magnetischen Eigenschaften jedoch ungewöhnlich sind: Zwar ist der gesamte Temperaturbereich $100 \text{ K} < T < 1100 \text{ K}$ durch ein Curie–Weiss–Verhalten charakterisiert, das Verhalten muss aber oberhalb und unterhalb von $T = 500 \text{ K}$ durch unterschiedliche Konstanten beschrieben werden [Muhtar 1988]. Aufgrund der geometrischen Frustration frieren die (ungeordneten) magnetischen Momente — zumindest im Einkristall — bei tiefen Temperaturen ein, ohne langreichweitig zu ordnen, und es kommt zur Ausbildung eines Spinglas–Zustands bei $T = 11 \text{ K}$ [Ebbinghaus 2004]. Typisch für diesen Zustand ist bei der Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität das Auftreten einer scharfen Spitze und eines charakteristischen Unterschieds des Tieftemperaturverhaltens, je nachdem, ob beim Abkühlen ein äußeres Feld angelegt wird oder nicht [vgl. Abbildung 6.2(a)].

Wird der Einkristall gepulvert, ändert sich der Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität drastisch [vgl. Abbildung 6.2(b)] und ähnelt dem Verlauf bei Proben, die einen strukturellen Phasenübergang zeigen. Mit einem solchen Phasenübergang wird die geometrische Frustration des Vanadium–Netzwerks aufgehoben und Ueda *et al.* beobachten in Pulverproben von ZnV_2O_4 bei $T = 40 \text{ K}$ einen Übergang zu einem antiferromagnetisch geordneten Zustand. Die magnetische Ordnungstemperatur liegt damit um 10 K unterhalb der Temperatur des strukturellen Phasenübergangs.

Die antiferromagnetisch geordnete Struktur wurde erstmals von Nizioł [Nizioł 1973]

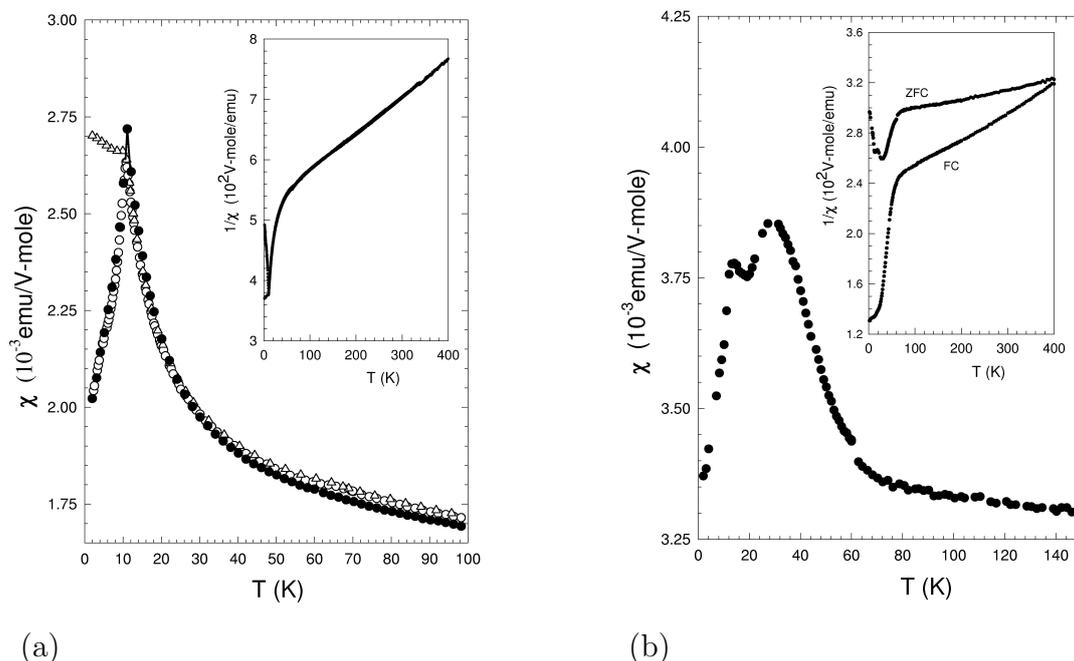


Abbildung 6.2: Magnetische Suszeptibilität eines ZnV_2O_4 -Einkristalls (a) [Ebbinghaus 2004, Abb. 2] und eines gepulverten ZnV_2O_4 -Einkristalls (b) [Ebbinghaus 2004, Abb. 3]. Kreise bzw. Dreiecke bezeichnen die „Zero Field Cooled“ (ZFC) bzw. „Field Cooled“ (FC) Messungen.

mittels Neutronenstreuung bei $T = 4.2$ K beschrieben. Er gibt an, dass die Spins in eindimensionalen, antiferromagnetischen Ketten entlang der $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ Richtungen angeordnet sind. Diese Ketten sind entlang der c -Achse als leichter magnetischer Achse gestapelt. Nizioł merkt in seiner Veröffentlichung jedoch an, dass die verwendete Probe nicht stöchiometrisch war.

In den letzten Jahren sind einige theoretische Modelle publiziert worden, die versuchen, die elektronischen und magnetischen Eigenschaften — insbesondere auch die Phasenübergänge in Pulverproben — zu beschreiben. Yamashita und Ueda [Yamashita 2000] erhalten einen spontanen Symmetriebruch des Kristallgitters, wenn die Spin-Frustration durch eine magnetoelastische Wechselwirkung aufgehoben wird. Tsunetsugu und Motome [Tsunetsugu 2003] gehen davon aus, dass ZnV_2O_4 einen orbitalen Freiheitsgrad besitzt, da die drei t_{2g} -Orbitale praktisch entartet und nicht voll besetzt sind. Der strukturelle Phasenübergang führt in diesem Modell zu orbitaler Ordnung, welche die Wechselwirkung zwischen den Spins räumlich moduliert und so die Frustration aufhebt. Allerdings ist die gefundene orbitale Ordnung nicht mit der experimentell gefundenen Gitterstruktur der tetragonalen Phase kompatibel [Tchernyshyov 2004]. Lee *et al.* [Lee 2004] geben eine orbitale Ordnung für die tetragonale Phase an, die mit den

Neutronenstreu-Messungen der Autoren kompatibel ist. Bei dieser Ordnung führt die kettenartige Anordnung der Besetzung der Orbitale zu den beobachteten Spin-Ketten, die nur schwach wechselwirken. Selbst in der kubischen Phase bestehen laut den Autoren diese Orbital- und Spinketten fort, die hier wegen der zufälligen Besetzung der Orbitale aber dreidimensional „verworren“ sind. Motome und Tsunetsugu [Motome 2004] schließlich erhalten aus einem Modell, das die Kopplung von Spin, Orbitalen und Gitter einbezieht, eine Trennung des strukturellen Phasenübergangs (1. Ordnung) von der antiferromagnetischen Spin-Ordnung (Übergang 2. Ordnung), die sich erst bei tieferen Temperaturen ausbildet, und können so die in [Ueda 1997] beschriebene, ungewöhnliche Trennung von strukturellem und magnetischem Phasenübergang beschreiben. Theoretische Modelle, die sich mit der Ausbildung eines spinglas-artigen Zustands in ZnV_2O_4 beschäftigen, sind mir nicht bekannt.

7 Lokale Struktur von ZnV_2O_4

7.1 Probencharakterisierung

Die Herstellung der ein- und polykristallinen ZnV_2O_4 -Proben, an denen EXAFS-Messungen durchgeführt wurden, erfolgte wie in Abschnitt 3.4 beschrieben. Die Einkristalle waren dünne Plättchen einer Größe von etwa $2 \times 3 \times 0.2 \text{ mm}^3$. Die große Oberfläche war jeweils parallel zur (111)-Ebene der Spinell-Struktur.

Zur Aufklärung etwaiger Domänenbildung wurden einige dieser Kristalle von M. Preisinger mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM = „Atomic Force Microscopy“) untersucht. Die Oberfläche der Proben war mit Fremdmaterial bedeckt, so dass die Kristalle zur Reinigung kurz in Caro'sche Säure gelegt werden mussten, um die AFM-Messungen zu ermöglichen. Typische Ergebnisse sind in Abbildung 7.1 dargestellt.

Die Kristalle bilden deutliche Domänenstrukturen aus. Bei einem der untersuchten Kristalle sind dies streifenartige Strukturen, die großteils parallel verlaufen, z.T. aber auch spiralförmig um einen Defekt angeordnet sind [Abb. 7.1 (a) und (b)]. Der Abstand zwischen den Streifen variiert über die Fläche des Kristalls. Die Streifenbreite beträgt etwa $1 \mu\text{m}$, was etwa den Korngrößen von Pulverproben entspricht. Zudem zeigen die Streifen deutliche Substrukturen mit wesentlich kleineren Domänengrößen, wie sie in Abbildung 7.1(c) dargestellt sind. Ein weiterer untersuchter Kristall zeigt keine streifenartigen Domänen. Stattdessen sind dort dreiecksförmige Strukturen vergleichbarer Größenordnungen zu beobachten [vgl. Abb. 7.1(d)].

7.2 EXAFS-Messungen

7.2.1 Experimentelle Details

Die Dicke der Einkristalle wurde mit der in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Lapp-Prozedur auf etwa $8 \mu\text{m}$ reduziert, um die EXAFS-Messungen in Transmissions-Geometrie durchführen zu können und so ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Die EXAFS-Spektren der gedünnten Einkristalle wiesen einen Kantenhub von 0.8 auf, was fast dem angestrebten Wert von 1.0 entspricht. Andere Einkristalle wurden in einem Mörser zerstoßen, so dass ein Pulver mit Korngrößen im Bereich von $1 \mu\text{m}$ entstand. Dieses wurde zur Durchführung der EXAFS-Messungen mit Polyethylen-Pulver vermischt und zu einer Tablette gepresst. Da nicht genügend Kristalle zum Pulvern zur Verfügung standen, war die effektive Dicke der ZnV_2O_4 -Schicht geringer als eine „Einheitslänge“, und der Kantenhub betrug nur 0.5. Die Qualität der Messungen wurde

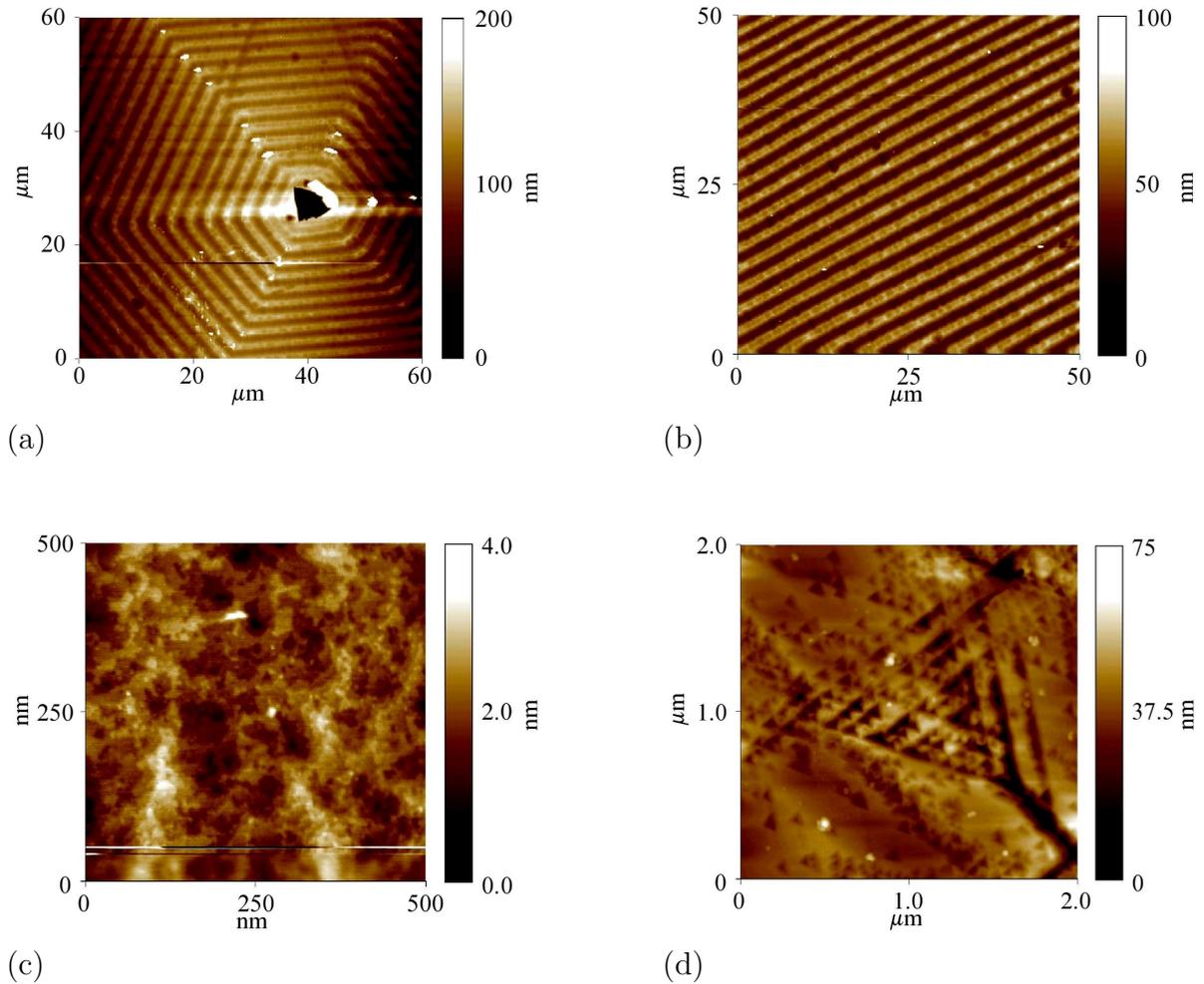


Abbildung 7.1: AFM-Bilder von ZnV_2O_4 -Einkristallen. (a) und (b) zeigen die streifenartige Oberflächenstruktur einer Probe (1647K E1) an verschiedenen Stellen. In (c) sind die Substrukturen eines solchen Streifens höher aufgelöst. Ein anderer Kristall (1648K E1) zeigt keine streifenartigen Strukturen, sondern dreieckige Domänen (d). Es handelt sich jeweils um topographische Darstellungen, bei denen die Höhe $z(x, y)$ der Spitze über der Probe farbcodiert wiedergegeben ist.

Tabelle 7.1: Nächste-Nachbar-Abstände von ZnV_2O_4 in der kubischen Spinellstruktur mit dem Gitterparameter und den Atompositionen aus [Ebbinghaus 2004] (R_{cub}) und in der tetragonal verzerrten Struktur nach [Reehuis 2003] (R_{tetra}).

	R_{cub}	R_{tetra}
V–O	2.017	2.004
		2.024
V–V	2.974	2.969
		2.976
V–Zn	3.487	3.475
		3.488

dadurch nicht beeinträchtigt.

Ergänzend wurden an den einkristallinen und den gepulverten Proben, die für die EXAFS-Messungen verwendet wurden, SQUID-Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt. Diese reproduzierten etwa die Ergebnisse aus Abbildung 6.2: Der Einkristall zeigte eine scharfe Spitze bei $T = 11$ K, während der gepulverte Einkristall eine deutlich verbreiterte Struktur aufwies.

Die Durchführung der EXAFS-Messungen an der Vanadium K-Kante bei etwa 5465 eV erfolgte am Strahlrohr ANKA-XAS in Karlsruhe (vgl. Abschnitt 3.1.2). Die Proben temperatur wurde mit einem Helium-Kryostaten zwischen 15 K und 300 K variiert. Während der einzelnen Messungen änderte sich die Temperatur nur unwesentlich. Eine Abkühlung der Probe unter die Spinglastemperatur von 11 K war mit dem zur Verfügung stehenden Kryostaten leider nicht möglich.

7.2.2 Fitmodell und Auswertung

Aus der kubischen Spinell-Struktur bzw. der tetragonal verzerrten Struktur von ZnV_2O_4 ergeben sich die in Tabelle 7.1 wiedergegebenen Nächste-Nachbar-Abstände. Man erkennt, dass die ersten Schalen von Rückstreuern, ausgehend von einem zentralen Vanadium-Ion als Absorber, relativ weit von einander entfernt sind und daher in den EXAFS-Spektren gut separiert sein werden. Dies ist wichtig, da eine Auswahl einzelner Streupfade aufgrund von Polarisierungseffekten (wie im Fall von V_2O_3) aufgrund der hochsymmetrischen, kubischen Struktur von ZnV_2O_4 nicht möglich ist. Die Änderungen der Abstände durch die tetragonale Verzerrung sind durchweg kleiner als 0.2 Å und liegen damit im typischen Fehlerbereich einer EXAFS-Messung. Daher ist nicht zu erwarten, dass der strukturelle Phasenübergang von der kubischen zur tetragonalen Gitterstruktur mit Hilfe dieser Untersuchungsmethode detektiert werden kann.

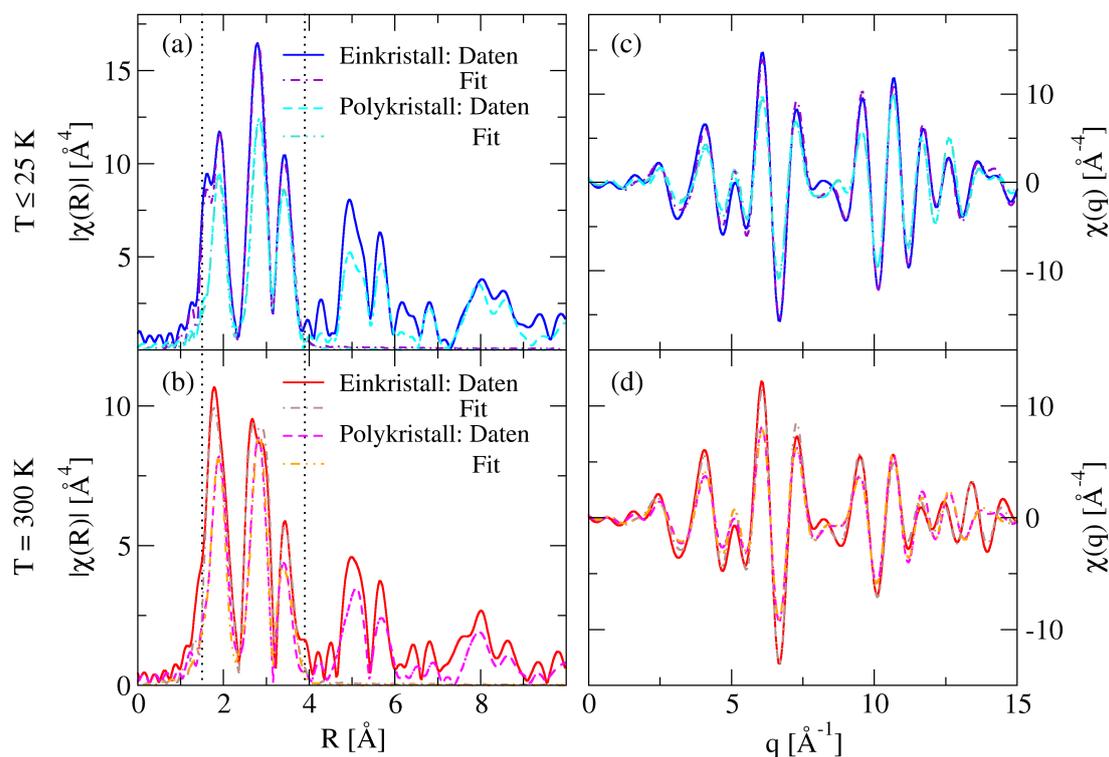


Abbildung 7.2: (a) und (c) zeigen EXAFS-Spektren von eines ZnV_2O_4 -Einkristalls bei $T = 15 \text{ K}$ (durchgezogene Linie) und eines gepulverten Einkristalls bei $T = 25 \text{ K}$ (gestrichelt). (b) und (d) die entsprechenden Spektren bei Raumtemperatur. In (a) und (b) sind die phasenkorrigierten Amplituden der Fouriertransformierten aufgetragen, (c) und (d) zeigen die Rücktransformation des Fitbereichs in den k -Raum (der dann mit „ q “ bezeichnet wird). Die strichpunktierten Linien geben die mit dem Modell 2: „asymmetrische Potentiale“ berechneten Fits des Einkristalls wieder, die doppelt strichpunktierten Linien die Fits des gepulverten Einkristalls. Der Fitbereich ist mit senkrechten, punktierten Linien markiert.

Betrachtet man die in Abbildung 7.2 (a) und (b) dargestellten Amplituden der Fouriertransformierten der EXAFS-Oszillationen vom Einkristall (durchgezogene Linien) und vom gepulverten Einkristall (gestrichelte Linien), sieht man dennoch deutliche Unterschiede zwischen beiden Proben. Insbesondere sind im Einkristall die ersten beiden Strukturen, die den Nächsten Sauerstoff- bzw. Vanadium-Nachbarn des V-Absorbers zugeordnet werden können, deutlich verbreitert oder es sind sogar zwei Peaks explizit zu erkennen. Die dritte Struktur, die von den V-Zn Einfachstreupfaden verursacht wird, zeigt keine solche Verbreiterung.

Die bekannte tetragonale Verzerrung scheidet als Ursache für die Unterschiede zwischen Einkristall und gepulvertem Einkristall aus, da die in den EXAFS-Messungen beobachtete Aufspaltung viel zu groß ist, um durch die kleinen Abstandsänderungen beim Übergang in die tetragonale Struktur erklärt zu werden. Außerdem ist der Unterschied in

den EXAFS-Messungen nahezu temperaturunabhängig, während die tetragonale Phase nur bei tiefen Temperaturen existiert. Um sicherzustellen, dass die beobachteten Unterschiede auch kein Artefakt der Auswerte-Prozedur sind, wurden insbesondere Einflüsse der Normierung und des Hintergrundabzugs genau untersucht und scheiden als Ursache aus. Auch ein Einfluss von etwaigen Nichtlinearitäten der Ionisationskammern bei den niedrigen Zählraten der Einkristall-Messung ist unwahrscheinlich, da die Unterschiede zwischen Einkristall und gepulvertem Einkristall nur an einigen Stellen im k -Raum groß sind, während die Spektren an anderen Stellen fast übereinstimmen [vgl. Abb. 7.2 (c) und (d)]. Nichtlinearitäten im Detektor würden dagegen eine Abweichung verursachen, die über den gesamten Messbereich ähnliche Änderungen hervorruft. Die V–O und V–V Abstände, die in den Einkristall-EXAFS aufgespalten erscheinen, sind so klein, dass die Peaks im Realraum ausschließlich durch die Einfachstreuung an den entsprechenden Nächsten O- bzw. V-Nachbarn verursacht werden können. Es ist daher auch ausgeschlossen, dass Beiträge von Vielfachstreupfaden zu dem beobachteten Effekt führen.

Berechnet man aus einem Cluster, dem die kubische Struktur zugrunde liegt, die Streupfade mit FEFF 8.2 (vgl. Abschnitt 3.5), wird die Verbreiterung oder Aufspaltung erwartungsgemäß nicht reproduziert. Es ist daher notwendig, die in diesem Modell entarteten Streupfade der jeweils sechs Nächsten O- bzw. V-Nachbarn *nachträglich* aufzuspalten und mit unterschiedlichen Parametern an die gemessenen Spektren anzupassen. Daher wurden die V–O Streupfade in zwei Subgruppen (V–O)⁽¹⁾ und (V–O)⁽²⁾ und die V–V Streupfade in zwei Subgruppen (V–V)⁽¹⁾ und (V–V)⁽²⁾ untergliedert. Prinzipiell sind zwei Möglichkeiten denkbar, aufgrund derer sich die Subgruppen voneinander unterscheiden können. Zum einen können sich die Abstände in unterschiedlicher Weise ändern, also $\Delta R((V-O)^{(1)}) \neq \Delta R((V-O)^{(2)})$ und $\Delta R((V-V)^{(1)}) \neq \Delta R((V-V)^{(2)})$. Zum anderen könnten — bei identischen Abständen — Unterschiede in der Form des Potentials die Subgruppen unterscheiden. Dies entspräche unterschiedlichen dritten Kumulanten $\sigma^{(3)}$, die die Asymmetrie des Potentials beschreiben: $\sigma^{(3)}((V-O)^{(1)}) \neq \sigma^{(3)}((V-O)^{(2)})$ und $\sigma^{(3)}((V-V)^{(1)}) \neq \sigma^{(3)}((V-V)^{(2)})$. Unterscheiden sich im ersten Fall, der im Weiteren mit »Modell 1: „V-Dimerisierung“« bezeichnet wird (bzw. im zweiten Fall, dem »Modell 2: „asymmetrische Potentiale“«), die Vorzeichen der relativen Änderung des freien Parameters ΔR (bzw. $\sigma^{(3)}$) zwischen den Subgruppen, führt dies zu einer Verbreiterung und schließlich zu einer Aufspaltung der entsprechenden Peaks in den FT-Amplituden der EXAFS, wie sie im Einkristall beobachtet wird.

Die Unterteilung der Nächsten O- bzw. V-Nachbarn in lediglich je zwei Subgruppen ist in gewisser Weise willkürlich. Jedoch beobachtet man in den EXAFS in Abbildung 7.2 (a) und (b) eine zum Teil deutlich Aufspaltung der V–O- und V–V-Peaks in zwei Substrukturen, die diese Aufteilung der Streupfade nahelegt. Eine weitere Unterteilung wäre zudem kaum möglich, da dann die Anzahl der freien Parameter in den Fits die Anzahl der unabhängigen Datenpunkte übersteigen würde. *A priori* ist nicht klar, wie die Ionen auf die einzelnen Subgruppen verteilt werden müssen. Die Besetzung „*frac*“ ($0 \leq frac \leq 1$) der O⁽¹⁾- bzw. V⁽¹⁾-Subgruppen wird daher im Fit bestimmt. Die Besetzung der Subgruppen mit dem Index 2 ergibt sich dann automatisch aus der Gesamtzahl der

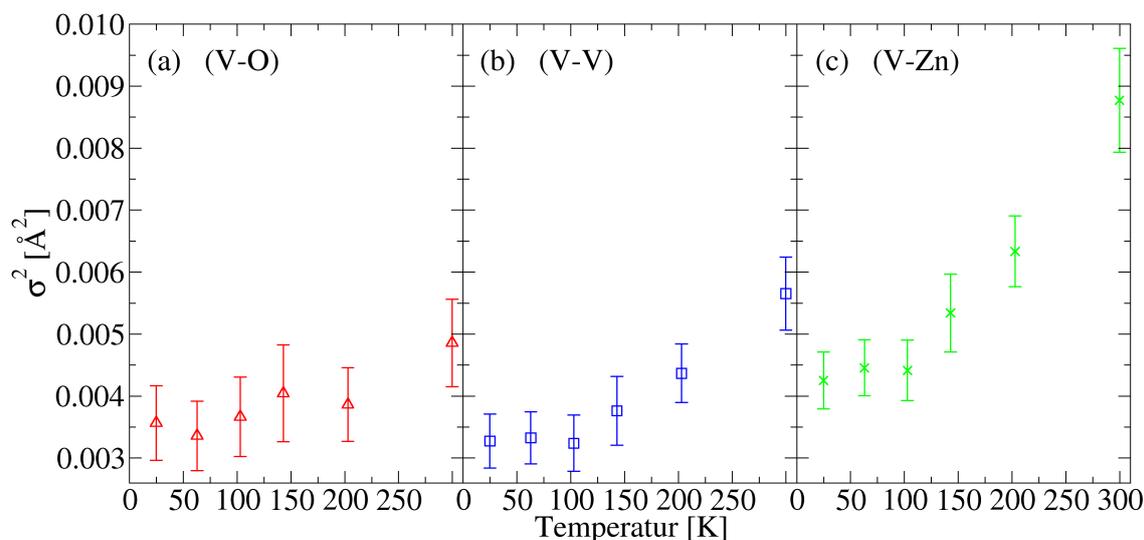


Abbildung 7.3: DW-Faktoren aus den Fits am gepulverten ZnV_2O_4 -Einkristall für die Nächsten O-Nachbarn (a), V-Nachbarn (b) und Zn-Nachbarn (c) eines Vanadium-Absorbers.

Nächsten Nachbarn.

Polykristalline Proben

Es wurde die EXAFS eines gepulverten Einkristalls und zweier weiterer polykristalliner Proben gemessen. Bei letzteren handelte es sich zum einen um das Ausgangsmaterial, aus dem die Einkristalle hergestellt wurden und das, ebenso wie diese, keinen strukturellen Phasenübergang zeigt. Zum anderen wurde eine Pulverprobe untersucht, an der mit Neutronendiffraktionsmessungen ein struktureller Phasenübergang und ein antiferromagnetischer Grundzustand gefunden worden waren [Reehuis 2003]. Die EXAFS dieser drei Proben unterscheidet sich nicht. Daher werden nur die Fits für den gepulverten Einkristall vorgestellt. Die Fitergebnisse für die übrigen Pulverproben sind im Rahmen der Messunsicherheiten mit diesen Ergebnissen identisch.

Die Modelle wurden im Realraum im Bereich von $1.2 \text{ \AA} < R < 3.6 \text{ \AA}$ an die Messdaten angepasst. In diesem Bereich sind die Nächsten Sauerstoff-, Vanadium- und Zink-Nachbarn eines zentralen V-Absorbers enthalten. Deren Einfachstreupfade wurden für die Auswertung benutzt. Für die Fouriertransformation wurden die Daten in einem k -Fenster von 2.6 \AA^{-1} bis 13.9 \AA^{-1} bei einer Gewichtung mit k^3 verwendet. Neben der Amplitude S_0^2 und einer Verschiebung des Energieursprungs ΔE_0 wurde die Variation des Debye-Waller-Faktors σ^2 und des Asymmetrieparameters $\sigma^{(3)}$ jeder der NN-Schalen (O, V und Zn) erlaubt. Eine Variation der NN-Abstände und die Aufspaltung der O- und V-Streupfade in Subgruppen war nicht notwendig.¹ Trotz dieses stark beschränkten Pa-

¹Erlaubt man dennoch eine Variation dieser Parameter, weichen die Abstände praktisch nicht von den

rametersatzes waren alle r -Faktoren kleiner als 0.02. Die exzellente Qualität der Fits ist auch aus Abbildung 7.2 ersichtlich.

In Abbildung 7.3 sind die temperaturabhängigen Debye-Waller-Faktoren der drei NN-Schalen dargestellt. Alle zeigen lediglich eine einfache Temperaturabhängigkeit. Zudem nimmt σ^2 erwartungsgemäß mit dem Abstand vom Absorber zu. Die dritten Kumulanten waren nicht signifikant von Null verschieden. Der Fit zeigt damit, dass die lokale Struktur des gepulverten Einkristalls im Rahmen der Messunsicherheit nicht von der langreichweitigen Gittersymmetrie abweicht.

Einkristall

Sowohl für das Modell 1: „V-Dimerisierung“, als auch für das Modell 2: „asymmetrische Potentiale“ wurden die Fits an die Messdaten im Realraum im Bereich $1.2 \text{ \AA} < R < 3.6 \text{ \AA}$ durchgeführt. Für die Fouriertransformation wurden die Daten in einem k -Fenster von 2.6 \AA bis 13.9 \AA bei einer Gewichtung mit k^3 verwendet. Dies sind die gleichen FT-Parameter, die auch für die polykristallinen Proben verwendet wurden. Sämtliche freien Parameter, die in beiden Modelle verwendet wurden sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die beiden Ansätze unterscheiden sich dadurch, dass im Modell 1: „V-Dimerisierung“ die Nächsten-Nachbar-Abstände variiert wurden, jedoch keine Asymmetrie des Potentials zugelassen war. Stattdessen wurden im Modell 2: „asymmetrische Potentiale“ die Abstände zwischen den Ionen auf den Wert fixiert, der aus den XRD-Messungen resultiert. Die Anisotropieparameter der beiden O- bzw. V-Subgruppen wurden hingegen in diesem Modell variiert. Die Messdaten können in beiden Modellen gleich gut beschrieben werden. Die r -Faktoren aller Fits waren besser als 0.02.

Modell 1: „V-Dimerisierung“ Abbildung 7.4 zeigt die Ergebnisse der Fits im Modell 1: „V-Dimerisierung“. Die V-O und V-V Streupfade sind in je zwei Subgruppen aufgespalten, deren Besetzung jeweils etwa 50% beträgt. Die sechs Nächsten O-Nachbarn und die sechs Nächsten V-Nachbarn teilen sich in diesem Modell so auf, dass sich der Abstand zu drei V- und O-Ionen verringert, während er für die restlichen drei O-Ionen fast gleich bleibt und sich für die restlichen drei V-Ionen vergrößert. Der Betrag der Abstandsänderungen der V-V Abstände ist für beide V-Subgruppen etwa gleich. Der Abstand zwischen dem V-Absorber und den Nächsten Zn-Nachbarn ändert sich im Rahmen der Fehlergrenzen nicht. Die Debye-Waller-Faktoren für die V-O und V-V Streupfade sind sehr klein und praktisch temperaturunabhängig, während der DW-Faktor der V-Zn Streupfade ähnliche Werte annimmt wie im gepulverten Kristall.

Modell 2: „asymmetrische Potentiale“ Analog zeigt Abbildung 7.5 die Ergebnisse der Fits im Modell 2 „asymmetrische Potentiale“. Auch hier sind die V-O und V-V

Ausgangswerten ab und die Größe einer etwaigen Aufspaltung bleibt vollkommen unbestimmt.

Tabelle 7.2: Freie Parameter für die NN-Streupfade der beiden im Text beschriebenen Fitmodelle (Modell 1: „V-Dimerisierung“ und Modell 2: „asymmetrische Potentiale“) für die EXAFS Messungen an ZnV_2O_4 -Einkristallen.

	Modell 1	Modell 2
	$S_0^2, \Delta E_0$	$S_0^2, \Delta E_0$
(V-O) ⁽¹⁾	$\text{frac}(\text{O}_1)$ $\Delta R(\text{O}_1)$ $\sigma^2(\text{O}_1)$ —	$\text{frac}(\text{O}_1)$ — $\sigma^2(\text{O}_1)$ $\sigma^{(3)}(\text{O}_1)$
(V-O) ⁽²⁾	$\text{frac}(\text{O}_2) := 1 - \text{frac}(\text{O}_1)$ $\Delta R(\text{O}_2)$ $\sigma^2(\text{O}_2) := \sigma^2(\text{O}_1)$ —	$\text{frac}(\text{O}_2) := 1 - \text{frac}(\text{O}_1)$ — $\sigma^2(\text{O}_2) := \sigma^2(\text{O}_1)$ $\sigma^{(3)}(\text{O}_2)$
(V-V) ⁽¹⁾	$\text{frac}(\text{V}_1)$ $\Delta R(\text{V}_1)$ $\sigma^2(\text{V}_1)$ —	$\text{frac}(\text{V}_1)$ — $\sigma^2(\text{V}_1)$ $\sigma^{(3)}(\text{V}_1)$
(V-V) ⁽²⁾	$\text{frac}(\text{V}_2) := 1 - \text{frac}(\text{V}_1)$ $\Delta R(\text{V}_2)$ $\sigma^2(\text{V}_2) := \sigma^2(\text{V}_1)$ —	$\text{frac}(\text{V}_2) := 1 - \text{frac}(\text{V}_1)$ — $\sigma^2(\text{V}_2) := \sigma^2(\text{V}_1)$ $\sigma^{(3)}(\text{V}_2)$
(V-Zn)	$\Delta R(\text{Zn})$ $\sigma^2(\text{Zn})$ —	— $\sigma^2(\text{Zn})$ $\sigma^{(3)}(\text{Zn})$

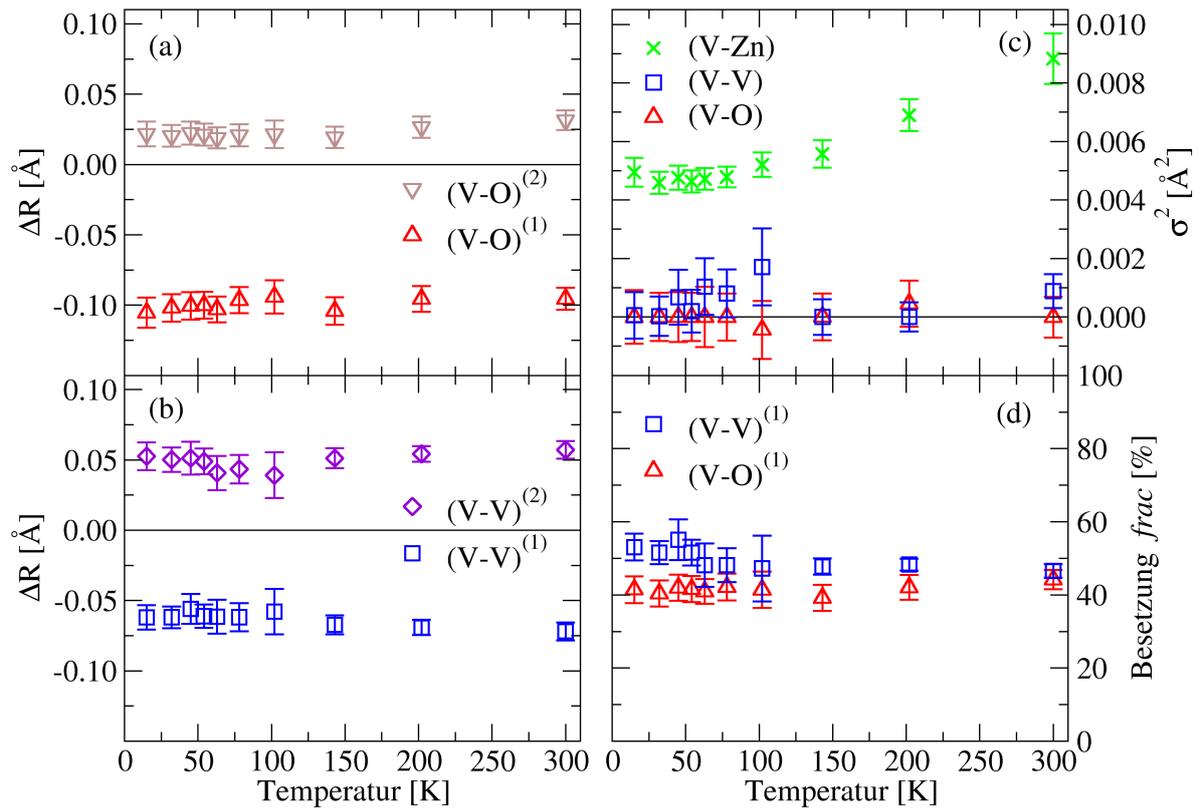


Abbildung 7.4: Ergebnisse der Fits im Modell 1: „V-Dimerisierung“ an die EXAFS-Messungen am ZnV₂O₄-Einkristall. Die V-O und V-V Streupfade sind in je zwei Subgruppen aufgespalten, deren Abstandsänderungen ein umgekehrtes Vorzeichen haben [(a) und (b)]. Die Besetzung der Subgruppen mit dem Index 1 ist in (d) dargestellt. (c) zeigt die Debye-Waller-Faktoren.

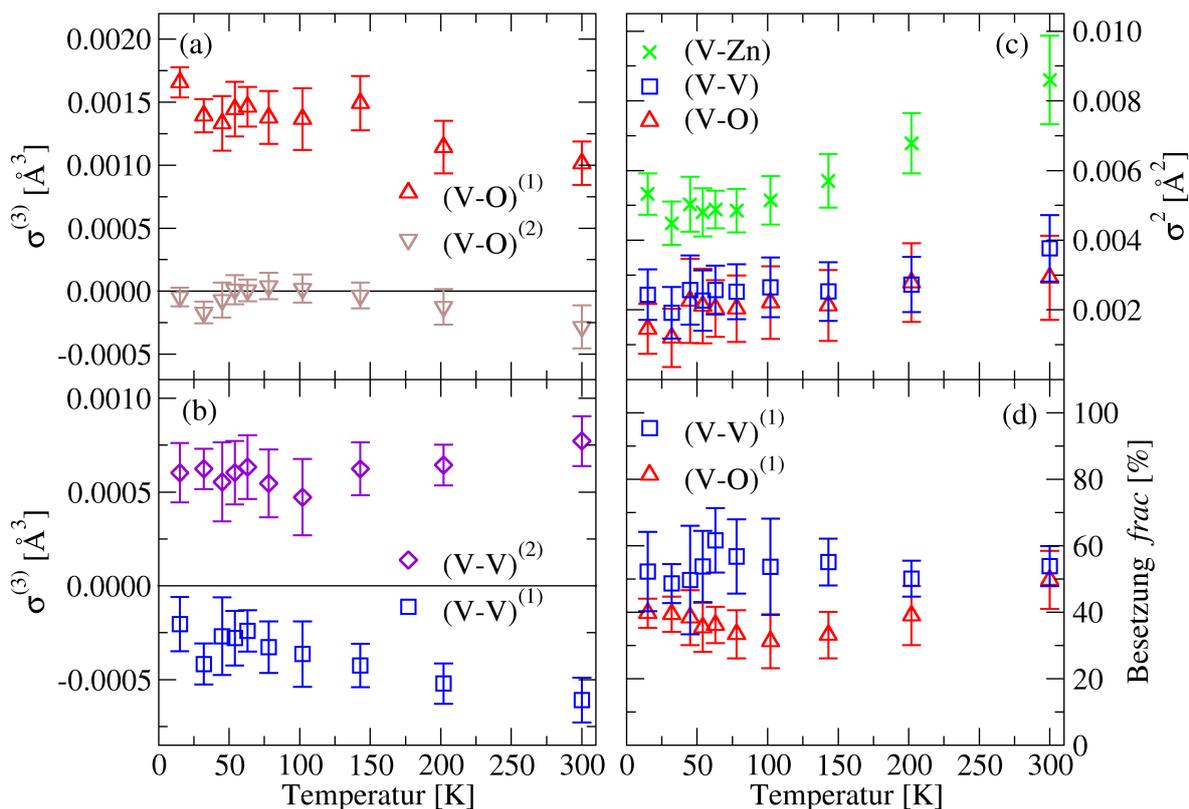


Abbildung 7.5: Ergebnisse der Fits im Modell 2: „asymmetrische Potentiale“ an die EXAFS-Messungen am ZnV_2O_4 -Einkristall. Die V-O und V-V Streupfade sind in je zwei Subgruppen aufgespalten, deren dritte Kumulanten (Asymmetrieparameter) ein umgekehrtes Vorzeichen haben [(a) und (b)]. Die Besetzung der Subgruppen mit dem Index 1 ist in (d) dargestellt. (c) zeigt die Debye-Waller-Faktoren.

Streupfade in je zwei Subgruppen aufgespalten. 30–50% der V–O Streupfade unterscheiden sich durch eine große Asymmetrie des Potentials, ausgedrückt durch eine sehr große dritte Kumulante $\sigma^{(3)}((V-O)^{(1)})$, von den übrigen V–O Streupfaden, die im Wesentlichen wie im Polykristall durch ein symmetrisches Potential beschrieben werden können. Die V–V Streupfade unterteilen sich in zwei praktisch gleich große Subgruppen, deren Asymmetrieparameter verschiedene Vorzeichen und etwa den gleichen Betrag haben. Die V–Zn Streupfade können ohne Asymmetrie gefittet werden. In den dritten Kumulanten und in der Besetzung ergeben sich leichte Temperaturabhängigkeiten, die vermutlich jedoch nicht signifikant sind. Die Debye–Waller–Faktoren aller NN-Streupfade entsprechen in diesem Fitmodell etwa denen, die für die Pulverproben bestimmt wurden.

7.3 Interpretation

7.3.1 Modell 1: „V–Dimerisierung“

Die im Fitmodell 1 gefundene Aufspaltung der V–V Abstände, bei der sich die eine Hälfte der Abstände vergrößert, die andere um den gleichen Betrag verkleinert, entspricht einer Dimerisierung der V–Ionen. Gleichzeitig verkleinert sich der Abstand eines V–Ions zu einer Hälfte der Sauerstoff–Ionen seines Koordinationsoktaeders. Der Abstand zu den übrigen O–Ionen bleibt nahezu konstant. Dies deutet darauf hin, dass die Verschiebung der V–Ionen bei der Dimerisierung in Richtung einer der Oktaederflächen, also entlang einer Raumdiagonalen der Einheitszelle, erfolgen muss, wobei sich auch der Koordinationsoktaeder verzerrt. Eine solche Dimerisierung ist in Abbildung 7.6 dargestellt und wird in Spinellen oft beobachtet [Mähl 1982, Gastaldi 1980]. Aufgrund der EXAFS kann nicht entschieden werden, ob es sich dabei um eine statische Ordnung oder eine dynamische Fluktuation handelt.

Die Domänenstruktur der Einkristalle, die in AFM–Untersuchungen gefunden wurde, legt nahe, dass die Kristalle unter mechanischer Spannung stehen. Diese könnte die trigonale Verzerrung der Koordinationsoktaeder verstärken und so eine Vorzugsrichtung definieren, entlang derer die V–Ionen sich dann verschieben. Die gefundenen Domänen besitzen ihrerseits wieder Substrukturen, so dass vermutet werden kann, dass die Größe der einzelnen geordneten Bereiche klein genug ist, um keine langreichweitige Ordnung in XRD–Messungen sichtbar werden zu lassen. Beim Pulvern eines solcherart verspannten Einkristalls entstehen Körner, deren Abmessungen im Bereich der Streifenbreite der Domänen liegen. Das bedeutet, dass durch das Pulvern die mechanischen Spannungen abgebaut würden und infolgedessen auch keine Dimerisierung der V–Ionen mehr stattfindet, wie dies auch die EXAFS–Messungen ergeben.

Allerdings sollte eine solche Dimerisierung — unabhängig davon, ob es sich um statische Verzerrungen in kleinen Domänen oder um einen dynamischen Effekt handelt — dazu führen, dass in hochauflösenden Röntgendiffraktionsmessungen am Einkristall deutlich vergrößerte und asymmetrische Trägheitsellipsoide beobachtet werden. Dies ist

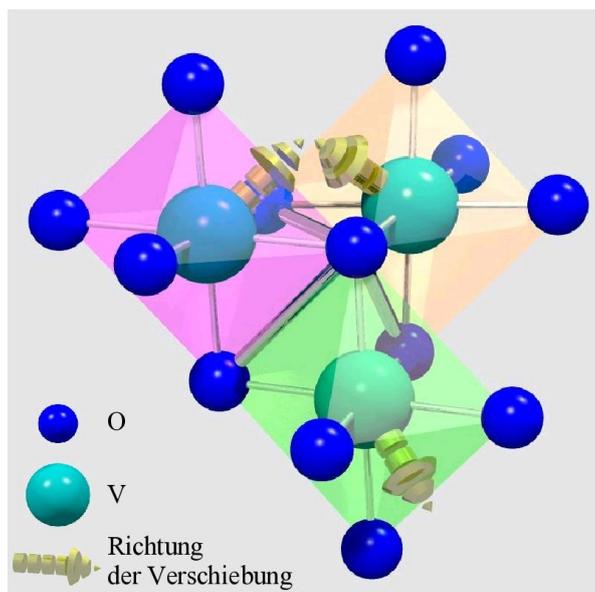


Abbildung 7.6: Modell der Vanadium-Dimerisierung entlang der $[111]$ -Richtung. Gezeigt sind drei V-Ionen in ihren jeweiligen Koordinationsoktaedern und die Bewegungsrichtungen, die zu einer Dimerisierung führen. Die gemeinsamen Kanten der Oktaeder sind durch dicke Verbindungen markiert.

jedoch weder bei dem von Ebbinghaus *et al.* untersuchten Kristallit der Fall [Ebbinghaus 2004, Abb. 1], noch wenn ein Kristall benutzt wird, der die Korngröße eines Kristallits in pulverförmigen Proben deutlich übersteigt und sichtbare Domänen aufweist [Ebbinghaus].

7.3.2 Modell 2: „asymmetrische Potentiale“

Wird die im Einkristall beobachtete Aufspaltung in den EXAFS-Spektren nicht von der oben beschriebenen V-Dimerisierung verursacht, können die EXAFS-Ergebnisse auf eine Asymmetrie in der Ladungsdichteverteilung in ZnV_2O_4 hindeuten: Abbildung 7.7 zeigt die Nächsten Nachbarn eines O-Ions mit einem Abstand von $R \leq 3.23 \text{ \AA}$. Man erkennt deutlich, dass die V- und Zn-Kationen und die O-Anionen sehr anisotrop um das zentrale Sauerstoffion verteilt sind. Da in ZnV_2O_4 die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung nicht vernachlässigt werden darf [Fujimori 1988], könnte dies zu einer Deformierung der Elektronendichte um ein O-Ion führen: Sechs Nächste O-Nachbarn sind in einem Ring angeordnet. Die Coulomb-Abstoßung reduziert in dieser Ringebene die Zustandsdichte. Die V- und Zn-Kationen hingegen üben eine Anziehung senkrecht zu dieser Ebene aus. Daraus ergibt sich in einfacher Näherung eine keulenartige Verformung der als ursprünglich kugelförmig angenommenen Elektronendichte. Dies ist in Abbildung 7.7 (stark übertrieben) dargestellt.

Die EXAFS-Messungen wurden am Einkristall in einer Geometrie parallel zur (111)-Ebene durchgeführt. Eine Ansicht der Nächsten-Nachbar-Umgebung eines V-Ions in dieser Geometrie zeigt Abbildung 7.8. Die anisotrope Ladungsdichte der O-Ionen, wie sie eben diskutiert wurde, ist in dieser Abbildung eingezeichnet. Die Projektionen dieser Zustandsdichten in die (111)-Ebene sind sehr unterschiedlich, da die Zustandsdichte-Keulen einiger O-Ionen etwa parallel zur (111)-Ebene angeordnet sind, andere dagegen etwa senkrecht dazu stehen. Die EXAFS-Experimente in der verwendeten Messgeometrie bestimmen genau die Streuung an diesen projizierten Zustandsdichten, oder genauer: an den Potentialen, welche diese Zustandsdichten hervorrufen. Mit der Zustandsdichte muss auch das Potential der O-Ionen von einer Kugelsymmetrie abweichen, ein solcher Effekt kann in den Modellrechnungen mit FEFF aber nicht berücksichtigt werden. Daher ergeben sich erst im Fit unterschiedliche Asymmetrieparameter für verschiedenen O-Ionen, die der unterschiedlichen Ausrichtung der Zustandsdichte-Keulen entsprechen. Bei der Messung von Pulverproben sind die Kristallite statistisch ausgerichtet. Eine Projektion der Zustandsdichten ausschließlich auf die (111)-Ebene der Kristallstruktur findet hier also nicht statt. Daher kann der eben beschriebene Effekt, unabhängig von der Form der Zustandsdichte, in Pulverproben nicht beobachtet werden.

Ein ähnlicher Symmetriebruch wie durch die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung könnte auch durch orbitale Ordnung hervorgerufen werden. Folgt man dem Modell von Lee *et al.* [Lee 2004], liegt in der kubischen Struktur zwar keine langreichweitige Ordnung der Orbitale vor. Auf einer lokalen (Zeit- oder Orts-) Skala ist jedoch die orbitale Besetzung benachbarter Vanadiumionen verschieden, so dass die Ionen unterschiedlich stark miteinander wechselwirken und sich auch in diesem Fall die Streupotentiale verschiedener Nächster Nachbarn voneinander unterscheiden könnten.

Es ist jedoch anzumerken, dass EXAFS-Messungen nicht die Methode der Wahl sind, um Ladungsverteilungen zu bestimmen. Daher sollte unbedingt die orts aufgelöste Elektronendichte an einem ZnV_2O_4 -Einkristall mittels Röntgenstreuung gemessen werden, um die hier angestellten Überlegungen zu überprüfen.

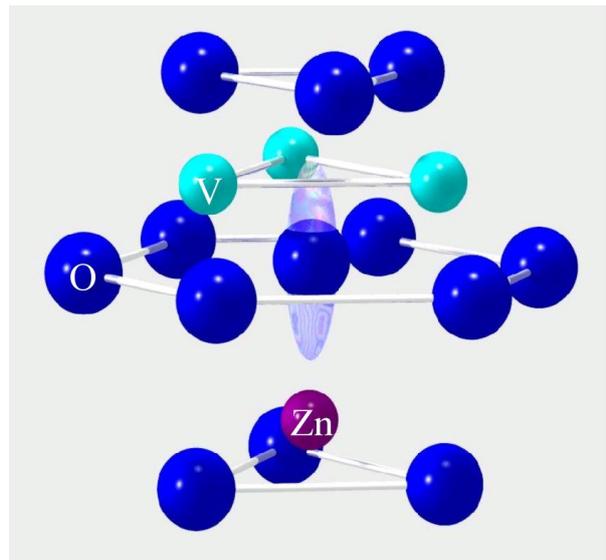


Abbildung 7.7: Nächste-Nachbar-Umgebung eines O-Ions in ZnV_2O_4 . Kationen und Anionen sind nicht isotrop verteilt. Langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung könnte zu einer Verzerrung der Elektronendichte des O-Ions führen, die (vereinfacht und stark übertrieben) als transparentes Ellipsoid eingezeichnet ist.

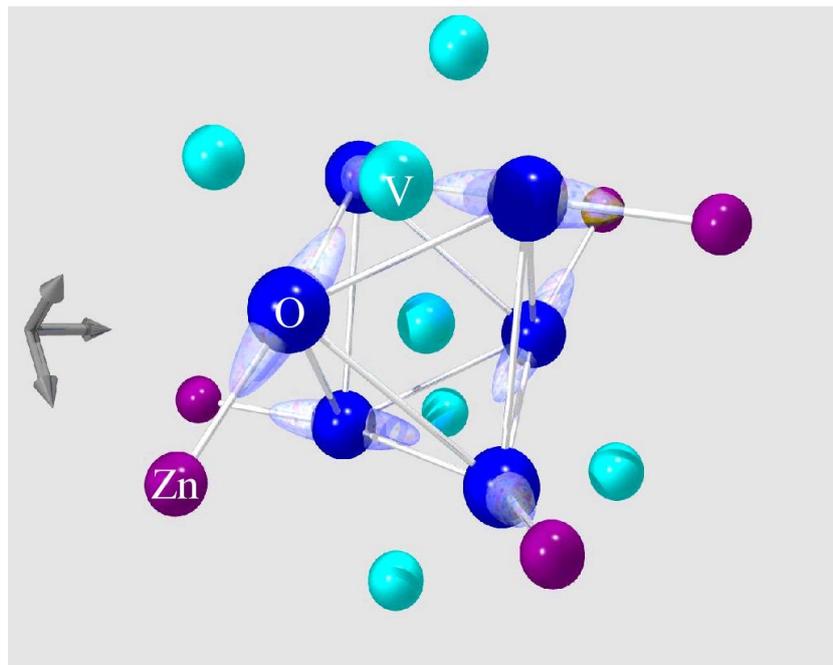


Abbildung 7.8: Nächste-Nachbar-Umgebung eines V-Ions in ZnV_2O_4 . Die Darstellung zeigt eine Ansicht entlang der $[111]$ -Richtung, die (111) -Fläche liegt also in der Papierebene. Die transparenten Ellipsoide stellen vereinfacht die angenommene Anisotropie der O-Zustandsdichte dar (vgl. Abbildung 7.7). Die Pfeile am linken Bildrand markieren die Richtungen der Gittervektoren.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mit der Methode der Röntgenabsorptionsspektroskopie die Vanadiumoxide V_2O_3 und ZnV_2O_4 untersucht, die als elektronisch hochkorrelierte Elektronensysteme von grundlegendem Interesse für die Festkörperphysik sind. Messungen der Feinstruktur von Vanadium und Sauerstoff K-Absorptionskanten und der Vergleich dieser Daten mit berechneten Spektren erlaubten wichtige Rückschlüsse auf die lokalen Eigenschaften dieser beiden Materialien, die z.T. deutlich von den langreichweitigen, bisher bekannten Eigenschaften abweichen und das charakteristische Verhalten wahrscheinlich entscheidend beeinflussen. Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

8.1 Ergebnisse der Messungen an V_2O_3 und $(Al,V)_2O_3$

In dieser Arbeit wurde mittels EXAFS-Messungen an der Vanadium K-Absorptionskante (5465 eV) erstmals die lokale Struktur von V_2O_3 in allen drei Phasen (paramagnetisch metallisch, paramagnetisch isolierend und antiferromagnetisch isolierend) charakterisiert. Temperaturabhängige Messungen erlaubten die Beobachtung der strukturellen Nahordnung in unmittelbarer Nähe des Phasenübergangs.

Die Messungen zeigen, dass Unterschiede zwischen der langreichweitigen Gittersymmetrie und der lokalen Struktur bestehen. In allen untersuchten Phasen ist die Symmetrie der lokalen Umgebung gebrochen. Insbesondere weisen auch die beiden paramagnetischen Phasen, die nach Röntgendiffraktionsmessungen eine trigonale Symmetrie besitzen sollten, beide eine monokline Verzerrung auf, wobei die Größe dieser Verzerrung in der metallischen Phase jedoch deutlich reduziert ist. Die lokale Struktur der beiden isolierenden Phasen ist nach den EXAFS-Messungen praktisch identisch und entspricht der monoklinen Gittersymmetrie der antiferromagnetisch isolierenden Tieftemperaturphase. Die langreichweitige Gittersymmetrie der paramagnetisch isolierenden Phase ist jedoch trigonal. Das bedeutet, dass in der paramagnetisch isolierenden Phase entweder kleine monokline Domänen vorliegen, deren Richtungen statistisch verteilt sind, oder dass die Richtungen der monoklinen Verzerrung zeitlich fluktuieren, also ein dynamischer Effekt vorliegt. Aufgrund der kurzen Zeitskala des Absorptionsprozesses kann die EXAFS-Methode jedoch nicht unterscheiden, ob es sich um eine dynamische oder eine statische Verzerrung handelt. Theoretische Berechnungen von Shiina *et al.* [Shiina 2001] und Ergebnisse aus Neutronenstreu-Messungen von Bao *et al.* [Bao 1997] können jedoch dahingehend interpretiert werden, dass orbitale Fluktuationen in der paramagnetisch isolierenden Phase auch zu einer dynamischen monoklinen Verzerrung führen.

Die temperaturabhängigen EXAFS-Messungen in unmittelbarer Nähe des Metall-Isolator-Übergangs zeigen, dass die Änderung des Abstands zwischen den beiden Nächsten Vanadium-Nachbarn entlang der hexagonalen c -Achse direkt am Übergang sprunghaft stattfindet, in der dazu senkrechten Basalebene jedoch über einen größeren Temperaturbereich verschmiert ist und bereits bei Temperaturen oberhalb des Übergangs beginnt. Der Vanadium-Abstand entlang der hexagonalen c -Achse bestimmt die Größe der trigonalen Abweichung von der kubischen Symmetrie des Kristallfelds und damit die Vanadium-Sauerstoff Hybridisierung. Die Ausbildung des isolierenden Verhaltens scheint eine direkte Folge der Vergrößerung dieser trigonalen Kristallfeld-Komponente zu sein. Die Ergebnisse der Messungen in der Basalebene deuten allerdings darauf hin, dass die eben beschriebenen Änderungen nicht die treibende Kraft für den Metall-Isolator-Übergang sind, sondern aus Änderungen der Wechselwirkungen in der Basalebene resultieren. Da sich die strukturellen Eigenschaften in der Basalebene früher ändern als die elektronischen und magnetischen Eigenschaften, kann davon ausgegangen werden, dass der Übergang strukturell getrieben wird.

Die elektronische Struktur der metallischen und der beiden isolierenden Phasen von V_2O_3 wurden durch XANES-Messungen der Sauerstoff K-Absorptionskante (etwa 529–536 eV) genauer untersucht. Es ergibt sich, dass die Vanadium-Sauerstoff Hybridisierung der beiden isolierenden Phasen im Rahmen der Messgenauigkeit identisch ist, sich jedoch deutlich von derjenigen der metallischen Phase unterscheidet. Parallel wurde die Absorptionskante mit einem Cluster-Modell in der Näherung der Vielfachstreuung unendlicher Ordnung berechnet. Mit diesen Messungen konnte erstmals gezeigt werden, dass die beobachteten Unterschiede zwischen den isolierenden Phasen und der metallischen Phase bereits aufgrund der strukturellen Unterschiede der Phasen entstehen und in einem Einteilchenmodell ohne die Einbeziehung elektronischer Korrelationen qualitativ beschrieben werden können. Eine quantitative Beschreibung der Eigenschaften von V_2O_3 erlauben die Rechnungen jedoch nicht. Die zwischen dem Cluster-Modell und den experimentellen Spektren gefundenen Abweichungen können aber mit Korrelationseffekten erklärt werden. Das zeigt, dass die Berücksichtigung elektronischer Korrelationen für die Beschreibung der Eigenschaften von V_2O_3 unabdingbar ist.

Die lokale Ähnlichkeit der beiden isolierenden Phasen kann am Besten dadurch erklärt werden, dass es einen gemeinsamen Mechanismus gibt, der — ausgehend von der metallischen Phase — zur Ausbildung des isolierenden Verhaltens in der paramagnetisch isolierenden und der antiferromagnetisch isolierenden Phase führt. Die charakteristischen Änderungen der trigonalen Verzerrung des Kristallfelds und der Vanadium-Sauerstoff Hybridisierung lassen vermuten, dass diese Änderungen eine große Rolle beim Metall-Isolator-Übergang spielen.

8.2 Ergebnisse der Messungen an ZnV_2O_4

Von Ebbinghaus *et al.* [Ebbinghaus 2004] ist die Suszeptibilität von ZnV_2O_4 -Einkristallen und -Pulverproben gemessen worden. Die Autoren finden gravierende Unterschiede zwischen diesen Messungen. Während der Einkristall bei tiefen Temperaturen eine spinglasartige Phase ausbildet, ist diese im gepulverten Einkristall unterdrückt. Dort findet man eine Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität, die eher derjenigen gleicht, die von anderen Autoren [Ueda 1997] an Pulverproben gefunden wurde, die einen strukturellen Phasenübergang zeigen und in der Folge einen antiferromagnetischen Grundzustand besitzen.

EXAFS-Messungen von einkristallinen und polykristallinen Proben an der Vanadium K-Absorptionskante wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, um zu untersuchen, ob die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften sich in Unterschieden der lokalen Struktur widerspiegeln. In der Tat beobachtet man nur in Pulverproben für die lokale Umgebung der Vanadium-Ionen die erwartete kubische Symmetrie. Im Einkristall hingegen ist eine solche Beschreibung nicht möglich. Vielmehr ist es notwendig, eine Aufspaltung der Nächsten Sauerstoff- und Vanadium-Nachbarn in je zwei Subgruppen vorzunehmen. Die resultierende Struktur kann in zwei verschiedenen Modellen beschrieben werden. Einerseits könnte eine Dimerisierung der oktaedrisch koordinierten Vanadium-Ionen vorliegen, wie sie in Spinellen oft beobachtet wird. Verspannungen im Einkristall würden diese Verzerrung stabilisieren, während das Pulvern der Kristalle die Verspannungen löst und die kubische Struktur wieder hergestellt wird. Andererseits könnte langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung zu einer Elektronendichte-Verteilung führen, die stark von einer kugelsymmetrischen Form abweicht, oder Variationen der orbitalen Besetzung könnten zu unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Nächsten Nachbarn (und damit zu verschiedenen Streupotentialen) führen. Die Messgeometrie der Einkristall-Messungen würde in diesem Fall die Detektion der Asymmetrie erlauben, während die statistische Ausrichtung der Kristallite im Pulver eine solche Aussage nicht zulässt.

Eine Entscheidung, welches dieser Modelle zur Beschreibung herangezogen werden sollte, ist im Rahmen der EXAFS-Untersuchungen selbst nicht zu treffen. Röntgendiffraktionsmessungen am Einkristall liefern keine Hinweise auf eine Vanadium-Dimerisierung. Daher sollten Ladungsdichte-Bestimmungen am ZnV_2O_4 -Einkristall durchgeführt werden, um das vorgeschlagene Modell zu überprüfen.

A Probenpräparation mit der Läppmaschine

In diesem Anhang wird die genaue Prozedur beschrieben, mit der V_2O_3 - und ZnV_2O_4 -Einkristalle für EXAFS-Messungen an der Vanadium K-Kante in Transmissionsgeometrie präpariert wurden.

1. Planität der Gusseisenläppscheibe kontrollieren und ggf. korrigieren. Eine konkave Scheibe führt zu vermehrter Bildung von Kratzern auf der Probe. Konvexität bis etwa $2 \mu\text{m}$ ist tolerierbar. Ggf. dann den Läppkopf neu planläppen.
2. Glassubstrate¹ beidseitig planläppen.

Läppmittel	Auflagegewicht ²	Geschwindigkeit	Dauer / Abtrag
SiC, $9 \mu\text{m}$	1700 g	20 UPM	ca. 10 min pro Seite

3. Deckglas ($18 \times 18 \times 0.14 \text{ mm}^3$) mit Quarzwachs auf Glassubstrat aufbringen und läppen, bis es gleichmäßig matt ist.

Läppmittel	Auflagegewicht ²	Geschwindigkeit	Dauer / Abtrag
SiC, $9 \mu\text{m}$	700 g	20 UPM	ca. 5 min

4. Deckglas vom Substrat entfernen und Quarzwachs-Reste mit Aceton im Ultraschallbad entfernen
5. Geläppte Seite des Deckglases mit „Pattex BlitzGlas“ auf Glassubstrat aufkleben. Ca. 1 min trocknen lassen, dann den überschüssigen Kleber entfernen. „Pattex BlitzGlas“ ist acetonlöslich und bis ca. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ hitzebeständig. Aufgrund dieser Eigenschaften ist es möglich, den Epoxidharz-Kleber, mit dem die Probe auf dem Deckglas fixiert wird, durch Heizen zu härten und am Ende des Prozesses das Deckglas inklusive der Probe vom Glassubstrat zu lösen.

¹Es eignen sich nur runde Glassubstrate mit einem Durchmesser von $\varnothing = 83 \text{ mm}$ und einer Dicke von ca. 6 mm , die den gesamten Auflagebereich des Läppkopfs ausfüllen und seine Bodenplatte etwas von der Läppscheibe entfernen. Bei der Verwendung von Objektträgern bildet die Läpp-Suspension an den Kanten Klumpen, die Kratzer auf der Probe verursachen können, und Poliermittel kann die Ansaugöffnungen verstopfen.

²Das Auflagegewicht weicht zwischen zwei getesteten Waagen um etwa 200 g ab. Angegeben sind die mit der am Lehrstuhl für Experimentalphysik II ständig zur Verfügung stehenden Waage. Die mit der zweiten Waage gemessenen Auflagegewichte sind ca. $100 - 150 \text{ g}$ geringer.

6. Zweite Seite des Deckglässchens läppen bis es gleichmäßig matt ist. Dabei die Dicke verringern, um die Absorption durch das Glas zu minimieren. Bei Dicken unter $50 - 80 \mu\text{m}$ wird das Glas allerdings sehr brüchig und die Probe ist nur noch schwer zu handhaben.

Läppmittel	Auflagegewicht ²	Geschwindigkeit	Dauer / Abtrag
SiC, $9 \mu\text{m}$	700 g	5 UPM	ca. 10 min

7. Planität der Gusseisenläppscheibe nochmals prüfen.
8. Probe evtl. mit der Drahtsäge in mehrere Scheiben zersägen. Dadurch wird die Anzahl der zur Verfügung stehenden Proben erhöht; außerdem ist die Bearbeitung plättchenförmiger Proben unproblematischer als die unregelmäßig geformter Körper, wenn Planparallelität erzielt werden soll.
9. Probe mit Quarzwachs möglichst plan auf ein Glassubstrat kleben, dann in drei Stufen läppen und polieren. Dabei möglichst wenig Material abtragen, damit die Probe einfach handhabbar bleibt. Jedoch unbedingt so lange läppen, bis die Oberfläche vollständig angeläppt ist und keine Kratzer o.ä. aufweist. Zum Polieren ist das Substrat unbedingt mit Vakuumfett zum Läppkopf abzudichten, da sonst das Poliermittel Syton angesaugt wird und die Ansaugöffnungen des Läppkopfs verstopft.

Läppmittel	Material	Gewicht ²	Geschw.	Dauer / Abtrag
SiC, $9 \mu\text{m}$ (Mischungsverh. $\text{H}_2\text{O}:\text{SiC} = 9:1$)	V_2O_3	170 g	4 UPM	ca. $10 - 20 \mu\text{m}$ pro Umdrehung des Läppkopfs
	ZnV_2O_4	400 g	6 – 8 UPM	
SiC, $3 \mu\text{m}$ (Mischungsverh. $\text{H}_2\text{O}:\text{SiC} = 7:1$)	V_2O_3	170 g	4 UPM	ca. $5 - 10 \mu\text{m}$ pro Minute
	ZnV_2O_4	400 g	6 – 8 UPM	
Syton	V_2O_3	400 g	10 UPM	ca. 45 min
	ZnV_2O_4	500 g	15 – 20 UPM	

10. Probe anschließend wieder vom Substrat lösen und Reste von Quarzwachs mit Aceton im Ultraschallbad entfernen
11. Probe mit der polierten Seite auf das Deckgläschen aufkleben. Dazu wird der Epoxidharz-Kleber „Araldit 2020“ verwendet, der in einer Menge von $\gtrsim 2 \text{ g}$ gemischt werden muss, um eine gute Durchmischung von Harz und Härter zu erreichen. Der Kleber sollte über einen Zeitraum von einigen Minuten mit langsamen Bewegungen verrührt werden, um Blasenbildung zu vermeiden. Die vom Kleber bedeckte Fläche sollte mindestens so groß sein wie das Deckgläschen, um

für das anschließende Läppen eine große Auflagefläche zu erzeugen. Um ein planes Aufliegen der Probe zu gewährleisten, sollte sie mit einem kleinen Gewicht (z.B. ein Teflonklotz von ≈ 15 g, $\varnothing = 3$ cm) beschwert werden. Eine PE-Folie (z.B. ein Stück eines Gefrierbeutels) zwischen Gewicht und Probe erleichtert das Ablösen erheblich und verhindert die Verschmutzung des Gewichts.

Der Epoxidharz-Klebstoff wird dann bei $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ etwa 7 h unter Verwendung einer Heizplatte gehärtet.

12. Probe auch auf der zweiten Seite in drei Stufen läppen und polieren:

Läppmittel	Material	Gewicht ²	Geschw.	Dauer / Abtrag
SiC, 9 μm (Mischungsverh. $\text{H}_2\text{O}:\text{SiC} = 9:1$)	V_2O_3 ZnV_2O_4	280 g 500 g	5-6 UPM 8 UPM	ca. 5 – 10 $\frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$ Enddicke der Probe: ca. 30 μm
SiC, 3 μm (Mischungsverh. $\text{H}_2\text{O}:\text{SiC} = 7:1$)	V_2O_3 ZnV_2O_4	280 g 500 g	5 – 6 UPM 8 UPM	ca. 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ Enddicke ³ : ca. 10 – 15 μm
Syton	V_2O_3 ZnV_2O_4	900 g 1000 – 1500 g	10 UPM 20 – 25 UPM	ca. 1 h > 1 h

13. Mit einem Skalpell Epoxidharz-Klebstoff von den Rändern des Deckgläschens entfernen (so dass Aceton unter dieses gelangen kann), dann das Substrat etwa 30 min. mit Aceton im Ultraschallbad behandeln, um das Deckgläschen mit der Probe vom Glassubstrat zu lösen.

Weitere Hinweise:

- Proben, die nicht erwärmt werden dürfen, können nicht mit Quarzwachs aufgebracht werden. Für solche Proben kann stattdessen „UHU hart“ benutzt werden.
- Auch bei Proben mit Dicken $< 100\ \mu\text{m}$ empfiehlt es sich, das Quarzwachs durch „UHU hart“ zu ersetzen, da Quarzwachs in solch dünnen Schichten nur noch schlecht auf dem Substrat haftet.
- Ist eine Erwärmung der Probe nicht möglich, kann das Härten des Epoxidharz-Klebstoffs auch bei Raumtemperatur erfolgen (Dauer: > 24 h). Dies führt allerdings zu einer Verringerung der Endfestigkeit des Klebstoffs und wirkt sich daher unvorteilhaft auf die anschließende Läpp-Prozedur aus.

³Bei dieser Dicke fängt die Probe an, vom Rand her abzubröckeln. Sobald man das bemerkt, muss der Läppvorgang beendet werden: Fehlen größere Stücke der Probe, löst sich die gesamte Probe während des Poliervorgangs.

B Strukturdaten zu V_2O_3

Trigonale Struktur von reinem V_2O_3

Bei Raumtemperatur ($T = 295$ K) liegt reines V_2O_3 in der Korundstruktur (Raumgruppe 167 bzw. $R\bar{3}c$) mit trigonaler Symmetrie vor (vgl. Abbildung B.1). In der hexagonalen Darstellung ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) haben die Gittervektoren der konventionellen Einheitszelle nach Vincent *et al.* [Vincent 1980] die Längen

$$\begin{aligned} a_{hex} = b_{hex} &= 4.9515(3) \text{ \AA} \\ c_{hex} &= 14.003(1) \text{ \AA} \end{aligned}$$

und die Atompositionen sind

$$\begin{array}{llll} V & 12c & x = 0 & y = 0 & z = 0.34629 \\ O & 18e & x = 0.31180 & y = 0 & z = 1/4 \end{array}$$

Monokline Struktur von reinem V_2O_3

In der AFI Phase besitzt V_2O_3 nur noch eine monokline Symmetrie (Raumgruppe 15), die allerdings mit verschiedenen Einheitszellen, $I2/a$ und $C2/c$, beschrieben werden kann (vgl. Abbildung B.2(b)). McWhan und Remeika [McWhan 1970] benutzen das innenzentrierte Gitter $I2/a$ und geben für $T = 77$ K folgende Gitterparameter an:

$$\begin{aligned} a_{I2/a} &= 7.255(3) \text{ \AA} \\ b_{I2/a} &= 5.002(2) \text{ \AA} \\ c_{I2/a} &= 5.548(2) \text{ \AA} \\ \beta_{I2/a} &= 96.75(2)^\circ \end{aligned}$$

Dernier und Marezio [Dernier 1970b] geben für diese Struktur die Atompositionen bei $T = 148 \pm 5$ K an:¹

$$\begin{array}{lllll} V & 8f & x = 0.3438(2) & y = 0.0008(10) & z = 0.2991(2) \\ O(1) & 8f & x = 0.407(1) & y = 0.845(2) & z = 0.652(2) \\ O(2) & 4e & x = 1/4 & y = 0.309(4) & z = 1/2 \end{array}$$

Zum Vergleich mit der trigonalen Phase bietet sich jedoch eher die Beschreibung in der flächenzentrierten Raumgruppe $C2/c$ an, da die von den \mathbf{a}_{hex} - und \mathbf{b}_{hex} -Vektoren und

¹Die von Dernier und Marezio angegebene Position für O(2) ist äquivalent zu $(1/4, 0.191, 0)$.

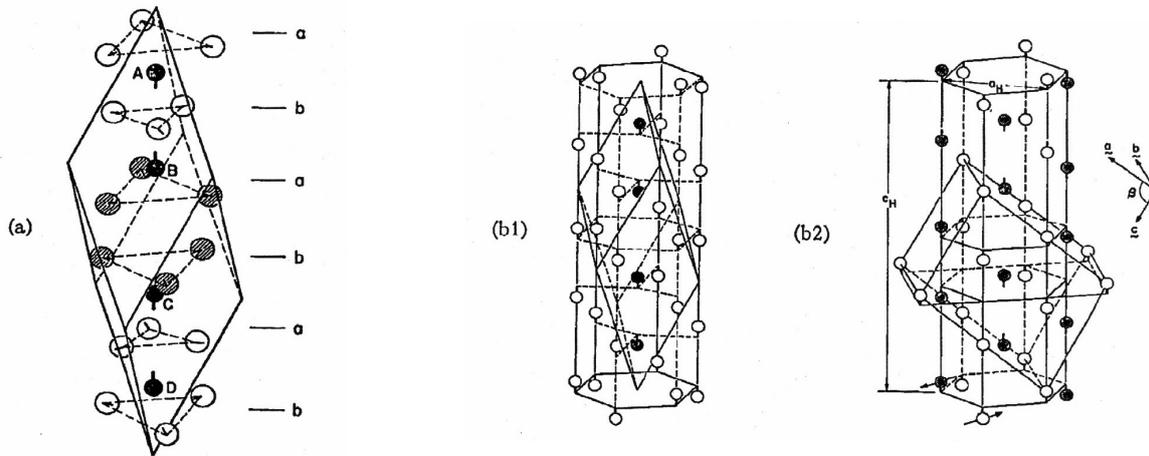


Abbildung B.1: Einheitszellen von V_2O_3 (aus [Goodenough 1971a]). (a) zeigt die primitive, trigonale Einheitszelle. V-Ionen sind schwarz gezeichnet und mit den Buchstaben A–D markiert. In (b1) ist der Zusammenhang zwischen dieser und der konventionellen, hexagonalen Einheitszelle dargestellt, in (b2) die Lage der monoklinen Einheitszelle mit der $I2/a$ -Symmetrie im Vergleich zur hexagonalen Zelle. Die Sauerstoff-Ionen sind in den letzten beiden Bildern weggelassen.

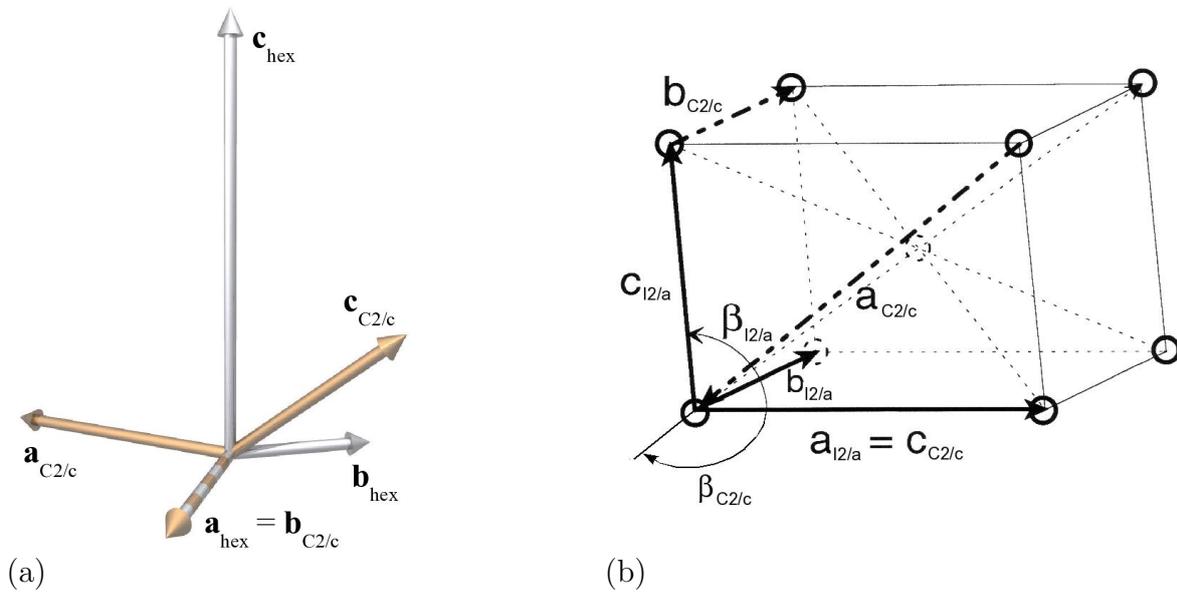


Abbildung B.2: Zusammenhang zwischen den Gittervektoren der verschiedenen Einheitszellen von V_2O_3 . (a) zeigt die hexagonalen Gittervektoren der trigonalen Struktur im Vergleich zu denjenigen der flächenzentrierten monoklinen Struktur mit der Symmetrie $C2/c$. Die Vektoren $a_{C2/c}$, c_{hex} und $c_{C2/c}$ liegen in einer Ebene. (b) zeigt den Zusammenhang zwischen den Gittervektoren der zwei monoklinen Symmetriegruppen, $I2/a$ und $C2/c$, in denen V_2O_3 beschrieben worden ist (nach [Urbach 1995, Abb. 3.1]).

den $\mathbf{a}_{C2/c}$ - und $\mathbf{b}_{C2/c}$ -Vektoren aufgespannten Flächen identisch sind, wie in Abbildung B.2(a) dargestellt. Für diese Darstellung berechnen Calvert und Villars [Calvert 1991, S. 4784] aus den Daten von Dernier und Marezio die Gittervektoren und Atompositionen²:

$a_{C2/c}$	=	8.600(4) Å						
$b_{C2/c}$	=	5.002(2) Å	V	8f	$x = 0.7009(2)$	$y = 0.0008$	$z = 0.0447$	
$c_{C2/c}$	=	7.255(3) Å	O(1)	8f	$x = 0.348$	$y = 0.845$	$z = 0.755$	
$\beta_{C2/c}$	=	140.17(10)°	O(2)	4e	$x = 0$	$y = 0.191$	$z = 1/4$	

Trigonale Struktur von Cr- bzw. Al-dotiertem V_2O_3

Aufgrund des großen Parameterraums von Dopanden und möglichen Konzentrationen ist die Datenlage für die dotierten Phasen von V_2O_3 weniger übersichtlich sowie unvollständig. Da Dotierungen mit Titan, Vanadium-Fehlstellen oder Sauerstoffüberschuss nicht Gegenstand dieser Arbeit waren, wird auf eine Darstellung hier verzichtet. Eine Übersicht hierzu findet sich z.B. in [Klimm 1997].

Einen ausführlichen Überblick über die Arbeiten zu Chrom- und Aluminium-dotiertem V_2O_3 bietet der Artikel von Joshi *et al.* [Joshi 1977]. Dieser Arbeit ist Abbildung B.3 entnommen, die die Abhängigkeit der hexagonalen Gitterparameter in der PM- bzw. PI-Phase von der Cr- bzw. Al-Konzentration darstellt.

Das in dieser Arbeit verwendete Al-dotierte V_2O_3 wurde mit einer Aluminium-Einwaage von 10 at.% hergestellt. Energiedispersive Röntgengenstreuung ergab einen Al-Gehalt des Einkristalls von 6 at.%. Die mittels Röntgendiffraktion bestimmten Gitterparameter

$$a_{hex} = 4.985(5) \text{ Å}$$

$$c_{hex} = 13.81(1) \text{ Å}$$

sind kleiner als die von Joshi *et al.* für $(Al_{0.06}V_{0.94})_2O_3$ gefundenen.

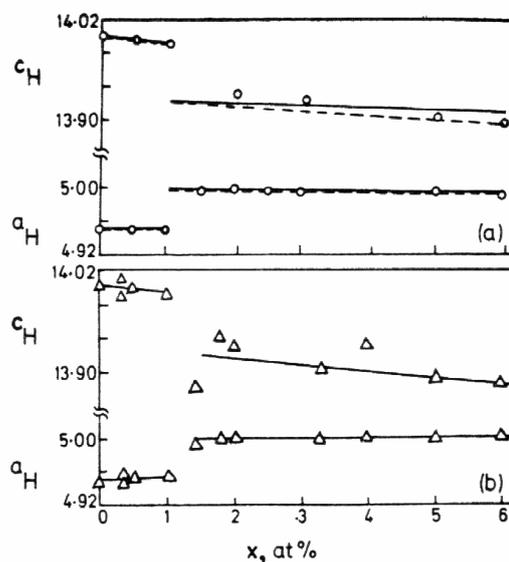


Abbildung B.3: Gitterparameter c_{hex} (c_H) und a_{hex} (a_H) von $(Cr_x V_{1-x})_2 O_3$ (a) und $(Al_x V_{1-x})_2 O_3$ (b) (aus [Joshi 1977]).

²Bei der von Calvert und Villars angegebenen x -Koordinate des Vanadiumions von $x = 0.7709$ handelt es sich um einen Druckfehler (vgl. [Urbach 1995]).

Möglicherweise liegt ein systematischer Fehler bei der Bestimmung der Achsenlängen vor. Skaliert man die Daten so, dass die Längen der \mathbf{a}_{hex} -Achsen der Messung von Joshi *et al.* mit dem von uns bestimmten Wert übereinstimmen³, liegen die von unserer Arbeitsgruppe hergestellten Einkristalle im Diagramm von Joshi bei einer Aluminiumkonzentration von 10.8%. Zusätzliche Fehlerquellen sind, dass in [Joshi 1977] nur die Einwaagen angegeben sind, die Dotierung der Endprodukte jedoch wie in unserem Fall davon abweichen könnte. Außerdem streuen die Daten, wie in Abbildung B.3 ersichtlich, gerade für die \mathbf{c}_{hex} -Achse relativ stark, so dass auch eine steilere Regressionsgerade möglich wäre. An unserem Kristall fällt auf, dass die Übergangstemperatur für den PI-AFI-Übergang bei 165 K liegt. Dies ist deutlich niedriger als der von McWhan *et al.* [McWhan 1973] publizierte Wert von 180 K für chromdotiertes V_2O_3 und könnte daher auf Vanadiumfehlstellen hindeuten, die zu einer Verkürzung der \mathbf{c}_{hex} -Achse führen würden.

Die Atompositionen von dotiertem V_2O_3 sind lediglich für eine Probe veröffentlicht worden: Für die trigonale Phase von $(Cr_{0.038}V_{0.962})_2O_3$ gibt Dernier [Dernier 1970a] folgende Werte an:

$$\begin{array}{llllll} a_{\text{hex}} & = & 4.9985(5) \text{ \AA} & \text{V} & 12c & x = 0 & y = 0 & z = 0.34870(2) \\ c_{\text{hex}} & = & 13.912(1) \text{ \AA} & \text{O} & 18e & x = 0.30745(22) & y = 0 & z = 1/4 \end{array}$$

Monokline Struktur von Cr- bzw. Al-dotiertem V_2O_3

Eine systematische strukturelle Untersuchung der antiferromagnetischen Tieftemperaturphase chrom- oder aluminiumdotierter Proben existiert meines Wissens bisher nicht. Lediglich für $(Cr_{0.038}V_{0.962})_2O_3$ [McWhan 1970] und $(Al_{0.01}V_{0.99})_2O_3$ [McWhan 1971] wurden monokline Gittervektoren in der Raumgruppe $I2/a$ publiziert:

$$\begin{array}{ll} (Cr_{0.038}V_{0.962})_2O_3 & (Al_{0.01}V_{0.99})_2O_3 \\ a_{I2/a} & = 7.277(7) \text{ \AA} & a_{I2/a} & = 7.272(2) \text{ \AA} \\ b_{I2/a} & = 4.997(5) \text{ \AA} & b_{I2/a} & = 5.002(2) \text{ \AA} \\ c_{I2/a} & = 5.540(5) \text{ \AA} & c_{I2/a} & = 5.538(2) \text{ \AA} \\ \beta_{I2/a} & = 96.74(5)^\circ & \beta_{I2/a} & = 96.73(2)^\circ \end{array}$$

Veröffentlichungen, die Atompositionen der monoklinen Phase von dotiertem V_2O_3 angeben, sind mir nicht bekannt.

Umrechnung der Gitterparameter

Die Gittervektoren der einzelnen Raumgruppen lassen sich ineinander umrechnen.

³Die Länge der \mathbf{a}_{hex} -Achse ist praktisch unabhängig von der Dotierung (vgl. Abbildung B.3).

Dafür gelten folgende Identitäten⁴:

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{I2/a} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{C2/c} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{C2/c} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{I2/a} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{C2/c} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{\text{hex}} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 2/3 \\ -2 & 0 & 4/3 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{\text{hex}} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{C2/c} \begin{pmatrix} 0 & -1/2 & 2 \\ 1 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

Benutzt man Gleichung (B.4), sieht man, dass in der monoklinen Struktur die pseudohexagonale \mathbf{c} -Achse senkrecht zu \mathbf{a}_{hex} und in den Halbraum mit dem überstumpfen Winkel zwischen \mathbf{a}_{hex} und \mathbf{b}_{hex} verkippt. Die Neigung beträgt $\kappa = 1.995^\circ$.

Umgekehrt kann man aus den Längen der hexagonalen Gittervektoren (a_{hex} und c_{hex}) und der Verkipfung κ die monoklinen Gittervektoren berechnen, wenn — wie bei dem verwendeten $(\text{Al}_{0.06}\text{V}_{0.94})_2\text{O}_3$ — die monoklinen Gittervektoren nicht bekannt sind:

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})_{\text{hex}}^{\text{pseudo}} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a_{\text{hex}} & \sin(\kappa) \cdot c_{\text{hex}} \\ a_{\text{hex}} & -\frac{1}{2} \cdot a_{\text{hex}} & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\kappa) \cdot c_{\text{hex}} \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

Daraus folgt für die monoklinen Gittervektoren von $(\text{Al}_{0.06}\text{V}_{0.94})_2\text{O}_3$:

$$\begin{aligned} a_{C2/c} &= 8.634 \text{ \AA} \\ b_{C2/c} &= 4.985 \text{ \AA} \\ c_{C2/c} &= 7.244 \text{ \AA} \\ \beta_{C2/c} &= 140.576^\circ \end{aligned}$$

⁴Die Vektoren sind jeweils als Spaltenvektoren zu verstehen, z.B. $\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$

Literaturverzeichnis

- [Agarwal 1991] AGARWAL, B.K.: *Springer Series in Optical Sciences*. Bd. 15: *X-Ray Spectroscopy*. 2. Auflage. Springer-Verlag, 1991
- [Ankudinov 1998] ANKUDINOV, A.L. ; RAVEL, B. ; REHR, J.J. ; CONRADSON, S.D.: Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), S. 7565–7576
- [Ankudinov 2000] ANKUDINOV, A.L. ; REHR, J.J.: Theory of solid state contributions to the x-ray elastic scattering amplitude. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), S. 2437–2445
- [Ankudinov 2002] ANKUDINOV, A.L. ; BOULDIN, C. ; REHR, J.J. ; SIMS, J. ; HUNG, H.: Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms. In: *Phys. Rev. B* 65 (2002), S. 104107
- [Ankudinov 2003] ANKUDINOV, A.L. ; NESVIZHSHKII, A.I. ; REHR, J.J.: Dynamic screening effects in x-ray absorption spectra. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 115120
- [Bao 1997] BAO, Wei ; BROHOLM, C. ; AEPPLI, G. ; DAI, P. ; HONIG, J.M. ; METCALF, P.: Dramatic Switching of Magnetic Exchange in a Classic Transition Metal Oxide: Evidence for Orbital Ordering. In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), S. 507–510
- [Bao 1998] BAO, Wei ; BROHOLM, C. ; AEPPLI, G. ; CARTER, S.A. ; DAI, P. ; ROSENBAUM, T.F. ; HONIG, J.M. ; METCALF, P. ; TREVINO, S.F.: Magnetic correlations and quantum criticality in the insulating antiferromagnetic, insulating spin liquid, renormalized Fermi liquid, and metallic antiferromagnetic phases of the Mott system V_2O_3 . In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), S. 12727–12748
- [Bessy 1999] *BESSY Broschüre*. Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH. 1999
- [Bianconi 1980] BIANCONI, A.: Surface X-ray Absorption-spectroscopy - Surface EXAFS and Surface XANES. In: *Appl. Surf. Sci.* 6 (1980), S. 392–418

- [Bombardi 2004] BOMBARDI, A. ; DE BERGEVIN, F. ; DI MATTEO, S. ; PAOLASINI, L. ; METCALF, P.A. ; HONIG, J.M.: Precursor symmetry breaking in Cr doped V_2O_3 . In: *Physica B* 345 (2004), S. 40–44
- [Brouder 1990] BROUDER, C.: Angular dependence of x-ray absorption spectra. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990), S. 701–738
- [Brückner 1983] BRÜCKNER, W. ; OPPERMANN, K. ; REICHELT, W. ; TERUKOW, J.I. ; TSCHUDNOWSKI, F.A. ; WOLF, E.: *Vanadiumoxide — Darstellung, Eigenschaften, Anwendung*. Akademie Verlag, 1983
- [Calvert 1991] CALVERT, L.D. ; VILLARS, P.: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Bd. 4. ASM international, 1991
- [Castellani 1978a] CASTELLANI, C. ; NATOLI, C.R. ; RANNINGER, J.: Magnetic structure of V_2O_3 in the insulating phase. In: *Phys. Rev. B* 18 (1978), Nr. 9, S. 4945–4966
- [Castellani 1978b] CASTELLANI, C. ; NATOLI, C.R. ; RANNINGER, J.: Insulating phase of V_2O_3 : An attempt at a realistic calculation. In: *Phys. Rev. B* 18 (1978), Nr. 9, S. 4967–5000
- [Castellani 1978c] CASTELLANI, C. ; NATOLI, C.R. ; RANNINGER, J.: Metal-insulator transition in pure and Cr-doped V_2O_3 . In: *Phys. Rev. B* 18 (1978), Nr. 9, S. 5001–5013
- [de Groot 1991] DE GROOT, F.: *X-ray absorption of transition metal oxides*, Universiteit Nijmegen, Proefschrift, 1991
- [Dernier 1970a] DERNIER, P.D.: The Crystal Structure of V_2O_3 and $(V_{0.962}Cr_{0.038})_2O_3$ near the Metal-Insulator Transition. In: *J. Phys. Chem. Solids* 31 (1970), S. 2569–2575
- [Dernier 1970b] DERNIER, P.D. ; MAREZIO, M.: Crystal Structure of the Low-Temperature Antiferromagnetic Phase of V_2O_3 . In: *Phys. Rev. B* 2 (1970), S. 3771–3776
- [Ebbinghaus] EBBINGHAUS, S. *private Mitteilung*
- [Ebbinghaus 2004] EBBINGHAUS, S.G. ; HANNS, J. ; KLEMM, M. ; HORN, S.: Crystal structure and magnetic properties of ZnV_2O_4 . In: *J. Alloys Comp.* 370 (2004), S. 75–79

- [Ezhov 1999] EZHOV, S.Yu. ; ANISIMOV, V.I. ; KHOMSKII, D.I. ; SAWATZKY, G.A.: Orbital Occupation, Local Spin, and Exchange Interactions in V_2O_3 . In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), S. 4136–4139
- [Foëx 1946] FOËX, M.: Étude dilatométrique et électrique de l'anomalie, présentée à basse température, par le sesquioxide de vanadium. In: *C. R. Acad. Sci.* 223 (1946), S. 1126–1128
- [Frenkel 1997] FRENKEL, A.I. ; STERN, E.A. ; CHUDNOVSKY, F.A.: Local Structure Changes in V_2O_3 Below and Above the Metal-Insulator Transition. In: *Solid State Commun.* 102 (1997), S. 637–641
- [Fujimori 1988] FUJIMORI, A. ; KAWAKAMI, K. ; TSUDA, N.: Electron correlation in low-carrier-density metals: Photoemission study of the hole-doped Mott insulator $Li_xZn_{1-x}V_2O_4$. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), S. 7889–7892
- [Gastaldi 1980] GASTALDI, L. ; SCARAMUZZA, L.: Single-crystal Structure-analysis of the Spinel Copper Pentaindium Octasulfide. In: *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980), S. 2751–2753
- [Goering 1996] GOERING, E.: *Photoemissionsuntersuchungen an definierten Einkristalloberflächen von V_2O_3 und VO_2* , Universität Augsburg, Dissertation, 1996
- [Goodenough 1970] GOODENOUGH, J.B.: Role of the Crystal c/a Ratio in Ti_2O_3 and V_2O_3 . In: *Proc. Tenth Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors* U.S. Atomic Energy Commission. Oak Ridge, 1970, S. 304–311
- [Goodenough 1971a] GOODENOUGH, J.B.: Anomalous Properties of the Vanadium Oxides. In: *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1 (1971), S. 101–138
- [Goodenough 1971b] GOODENOUGH, J.B.: Metallic oxides. In: *Progr. Solid State Chem.* 5 (1971), S. 145–399
- [Gudat 1987] GUDAT, W.: Erzeugung und Eigenschaften von Synchrotronstrahlung. In: *18. IFF-Ferienkurs: Synchrotronstrahlung in der Festkörperphysik*. Kernforschungsanlage Jülich GmbH, 1987
- [Heald 1988a] HEALD, S.M.: Design of an EXAFS experiment. In: [Koningsberger 1988b],
- [Heald 1988b] HEALD, S.M.: EXAFS with Synchrotron Radiation. In: [Koningsberger 1988b],

- [Held 2001] HELD, K. ; KELLER, G. ; EYERT, V. ; VOLLHARDT, D. ; ANISIMOV, V.I.: Mott-Hubbard Metal-Insulator Transition in Paramagnetic V_2O_3 : An LDA + DMFT(QMC) Study. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 5345–5348
- [Johnston 1976] JOHNSTON, D.C.: Superconducting and normal state properties of $Li_{1+\chi}Ti_{2-\chi}O_4$ spinel compounds. 1. preparation, crystallography, superconducting properties, electrical-resistivity, dielectric behavior, and magnetic-susceptibility. In: *J. Low Temp. Phys.* 25 (1976), S. 145–175
- [Joos 1989] JOOS, G.: *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. AULA-Verlag, 1989
- [Joshi 1977] JOSHI, G.M. ; KEER, H.V. ; KUWAMOTO, H. ; HONIG, J.M.: Structure & Properties of Cr- & Al-doped V_2O_3 — A Comparison. In: *Indian J. Pure Appl. Phys.* 15 (1977), S. 471–476
- [Jung 2000] JUNG, Ch. ; EGGENSTEIN, F. ; HARTLAUB, S. ; HOLLDACK, K. ; FOLLATH, R. ; MAST, M. ; SCHMIDT, J-S. ; SENF, F. ; WEISS, M.R. ; ZESCHKE, Th.: U41-PGM: Commissioning results. In: *BESSY Annual Report 2000*. Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH, 2000, S. 339–341
- [Kawakami 1986] KAWAKAMI, K. ; SAKAI, Y. ; TSUDA, N.: Metal-Insulator Transition in $Li_xZn_{1-x}V_2O_4$. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 55 (1986), S. 3174–3180
- [Klimm 1997] KLIMM, S.: *Magnetotransportmessungen zur Untersuchung der elektronischen Struktur von V_2O_3 und MoO_2* , Universität Augsburg, Dissertation, 1997
- [Klimm 2001] KLIMM, S. ; HERZ, M. ; HORNY, R. ; OBERMEIER, G. ; KLEMM, M. ; HORN, S.: Second spin-density wave phase in metallic $V_{2-y}O_3$ close to the metal-insulator transition. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), S. 184435
- [Kondo 1997] KONDO, S. ; JOHNSTON, D.C. ; SWENSON, C.A. ; BORSA, F. ; MAHAJAN, A.V. ; MILLER, L.L. ; GU, T. ; GOLDMAN, A.I. ; MAPLE, M.B. ; GAJEWSKI, D.A. ; FREEMAN, E.J. ; DILLEY, N.R. ; DICKEY, R.P. ; MERRIN, J. ; KOJIMA, K. ; LUKE, G.M. ; UEMURA, Y.J. ; CHMAISSEM, O. ; JORGENSEN, J.D.: LiV_2O_4 : A Heavy Fermion Transition Metal Oxide. In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), S. 3729–3732

- [Koningsberger 1988a] KONINGSBERGER, D.C.: Laboratory EXAFS Facilities. In: [Koningsberger 1988b],
- [Koningsberger 1988b] KONINGSBERGER, D.C. (Hrsg.) ; PRINS, R. (Hrsg.): *Chemical analysis*. Bd. 92: *X-Ray Absorption*. John Wiley & Sons, 1988
- [Kronig 1932] KRONIG, R. de L.: Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren III. In: *Z. Phys.* 75 (1932), S. 468–475
- [Lee 1975] LEE, P.A. ; PENDRY, J.B.: Theory of the extended x-ray absorption fine structure. In: *Phys. Rev. B* 11 (1975), S. 2795–2811
- [Lee 2004] LEE, S.-H. ; LOUCA, D. ; UEDA, H. ; PARK, S. ; SATO, T.J. ; ISOBE, M. ; UEDA, Y. ; ROSENKRANZ, S. ; ZSCHACK, P. ; ÍÑIGUEZ, J. ; QIU, Y. ; OSBORN, R.: Orbital and Spin Chains in ZnV_2O_4 . In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 156407
- [Lytle 1984] LYTLE, F.W. ; GREGOR, R.B. ; SANDSTROM, D.R. ; MARQUES, E.C. ; WONG, J. ; SPIRO, C.L. ; HUFFMAN, G.P. ; HUGGINS, F.E.: Measurement of soft X-ray absorption spectra with a fluorescent ion chamber detector. In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 226 (1984), S. 542–548
- [Mähl 1982] MÄHL, D. ; PICKARDT, J. ; REUTER, B.: Züchtung und Untersuchung von Einkristallen einiger ternärer und quaternärer Kupferthiospinelle. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 491 (1982), S. 203–207
- [Mamiya 1995] MAMIYA, H. ; ONODA, M.: Electronic States of Vanadium Spinels MgV_2O_4 and ZnV_2O_4 . In: *Solid State Commun.* 95 (1995), S. 217–221
- [McWhan 1970] MCWHAN, D.B. ; REMEIKA, J.P.: Metal-Insulator Transition in $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$. In: *Phys. Rev. B* 2 (1970), S. 3734–3750
- [McWhan 1971] MCWHAN, D.B. ; MENTH, A. ; REMEIKA, J.P.: Metal-Insulator Transitions in Transition Metal Oxides. In: *J. Phys. (Paris)* 32 (1971), S. C1–1079 – C1–1085
- [McWhan 1973] MCWHAN, D.B. ; MENTH, A. ; REMEIKA, J.P. ; BRINKMAN, W.F. ; RICE, T.M.: Metal-Insulator Transitions in Pure and Doped V_2O_3 . In: *Phys. Rev. B* 7 (1973), S. 1920–1931
- [Menth 1970] MENTH, A. ; REMEIKA, J.P.: Magnetic Properties of $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$. In: *Phys. Rev. B* 2 (1970), S. 3756–3762

- [Mila 2000] MILA, F. ; SHIINA, R. ; ZHANG, F.C. ; JOSHI, A. ; MA, M. ; ANISIMOV, V. ; RICE, T.M.: Orbitally Degenerate Spin-1 Model for Insulating V_2O_3 . In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), S. 1714–1717
- [Moon 1970] MOON, R.M.: Antiferromagnetism in V_2O_3 . In: *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970), S. 527–529
- [Motome 2004] MOTOME, Y. ; TSUNETSUGU, H. *Orbital and magnetic transitions in geometrically-frustrated vanadium spinels – Monte Carlo study of an effective spin-orbital-lattice coupled model –*. condmat/0406039. 2004
- [Muhtar 1988] MUHTAR ; TAKAGI, F. ; KAWAKAMI, K. ; ; TSUDA, N.: Magnetic Susceptibility of Metal-Insulator System $Li_xZn_{1-x}V_2O_4$. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 57 (1988), S. 3119–3127
- [Müller 1997a] MÜLLER, O.: *Metall-Isolator-Übergang von VO_2* , Universität Augsburg, Dissertation, 1997
- [Müller 1997b] MÜLLER, O. ; URBACH, J.P. ; GOERING, E. ; WEBER, T. ; BARTH, R. ; SCHULER, H. ; KLEMM, M. ; HORN, S.: Spectroscopy of metallic and insulating V_2O_3 . In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), S. 15056–15061
- [Nesvizhskii 2001] NESVIZHSHKII, A.I.: *Theory and Interpretation of L-shell X-ray Absorption Spectra*, University of Washington, Dissertation, 2001
- [Newville 2001] NEWVILLE, M.: IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting. In: *J. Synchrotron Rad.* 8 (2001), S. 322–324
- [Nizioł 1973] NIZIOŁ, S.: Investigation of Magnetic Properties of ZnV_2O_4 Spinel. In: *Phys. Status Solidi A* 18 (1973), S. K11–K13
- [Nolting 1997] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 5 Quantenmechanik; Teil 2: Methoden und Anwendungen*. vieweg, 1997
- [Park 2000] PARK, J.H. ; TJENG, L.H. ; TANAKA, A. ; ALLEN, J.W. ; CHEN, C.T. ; P.METCALF ; HONIG, J.M. ; DE GROOT, F.M.F. ; SAWATZKY, G.A.: Spin and orbital occupation and phase transitions in V_2O_3 . In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. 11506–11509
- [Pfalzer 1998] PFALZER, P.: *Extended X-Ray Absorption Fine Structure Untersuchungen an aluminiumdotiertem V_2O_3 in der paramagnetisch isolierenden Phase*, Universität Augsburg, Zulassungsarbeit, Februar 1998

- [Pfalzer 1999] PFALZER, P. ; URBACH, J.-P. ; KLEMM, M. ; HORN, S. ; DENBOER, M. L. ; FRENKEL, A.I. ; KIRKLAND, J.P.: Elimination of self-absorption in fluorescence hard-x-ray absorption spectra. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), S. 9335–9339
- [Pfalzer 2002] PFALZER, P. ; WILL, J. ; NATEPROV, JR., A. ; KLEMM, M. ; EYERT, V. ; HORN, S. ; FRENKEL, A.I. ; CALVIN, S. ; DENBOER, M.L.: Local symmetry breaking in paramagnetic insulating $(Al,V)_2O_3$. In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), S. 085119
- [Preisinger 2004] PREISINGER, M. ; WILL, J. ; KLEMM, M. ; KLIMM, S. ; HORN, S.: Atomic scale imaging and spectroscopy of the V_2O_3 (0001)-surface: bulk versus surface effects. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 075423
- [Ravel] RAVEL, B. ; NEWVILLE, M.: Athena and Artemis: Interactive graphical data analysis using Ifeffit. In: *Proceedings of the XAFS XII conference*. Physica Scripta. – erscheint 2005 – Weitere Informationen zum Programm unter <http://feff.phys.washington.edu/~ravel/software/exafs/aboutathena.html>
- [Ravel 1999] RAVEL, B. ; COCKAYNE, E. ; NEWVILLE, M. ; RABE, K. M.: Combined EXAFS and first-principles theory study of $Pb_{1-x}Ge_xTe$. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), S. 14632–14642
- [Ravel 2001] RAVEL, B.: ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopist. In: *J. Synchrotron Rad.* 8 (2001), S. 314–316
- [Reehuis 2003] REEHUIS, M. ; KRIMMEL, A. ; BÜTTGEN, N. ; LOIDL, A. ; PROKOFIEV, A.: Crystallographic and magnetic structure of ZnV_2O_4 . In: *Eur. Phys. J. B* 35 (2003), S. 311–316
- [Rehr 1990] REHR, J.J. ; ALBERS, R.C.: Scattering formalism of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray absorption fine structure. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), S. 8139–8149
- [Rehr 2000] REHR, J.J. ; ALBERS, R.C.: Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. In: *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000), S. 621–654
- [Reuter 1969] REUTER, B. ; RIEDEL, E. ; HUG, P. ; ARNDT, D. ; GEISLER, U. ; BEHNKE, J.: Die Struktur der Magnesium- und Zink-Vanadiumspinelle. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 369 (1969), S. 306–312

- [Rice 1995] RICE, T.M.: Orbital-Spin Coupling in V_2O_3 and Related Oxides. In: FUJIMORI, A. (Hrsg.) ; TOKURA, Y. (Hrsg.): *Spectroscopy of Mott Insulators and Correlated Metals*. Springer-Verlag, 1995 (Springer Series in Solid-State Sciences), S. 221–229
- [Rüdorff 1947] RÜDORFF, W. ; REUTER, B.: Die Struktur der Magnesium- und Zink-Vanadiumspinelle. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 253 (1947), S. 194–208
- [Sayers 1970] SAYERS, D.E. ; LYTLE, F.W. ; STERN, E.A.: Point Scattering Theory of X-ray K-Absorption Fine Structure. In: HENKE, B.L. (Hrsg.) ; NEWKIRK, J.L. (Hrsg.) ; MALLET, G.R. (Hrsg.): *Advances in X-ray Analysis* Bd. 13. Plenum Press, 1970, S. 248–271
- [Schiff 1968] Kap. 5 In: SCHIFF, L.I.: *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, 1968
- [Schramme 2000] SCHRAMME, M.: *Untersuchungen zur Spektralfunktion von VO_2 und V_2O_3 mittels linear dichroischer Photoemission*, Universität Augsburg, Dissertation, 2000
- [Šepelák 1997] ŠEPELÁK, V. ; TKÁČOVÁ, K. ; BOLDYREV, V.V. ; WISSMANN, S. ; BECKER, K.D.: Mechanically induced cation redistribution in $ZnFe_2O_4$ and its thermal stability. In: *Physica B* 234-236 (1997), S. 617–619
- [Shiina 2001] SHIINA, R. ; MILA, F. ; ZHANG, F.C. ; RICE, T.M.: Atomic spin, molecular orbitals, and anomalous antiferromagnetism in insulating V_2O_3 . In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 144422
- [Stern 1988] STERN, E.A.: Theory of EXAFS. In: [Koningsberger 1988b],
- [Stöhr 1992] STÖHR, J.: *Springer Series in Surface Science*. Bd. 25: *NEXAFS Spectroscopy*. Springer-Verlag, 1992
- [Tanaka 2002] TANAKA, A.: Electronic Structure and Phase Transitions in V_2O_3 : Importance of 3d Spin-Orbit Interaction and Lattice Distortion. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 71 (2002), S. 1091–1107
- [Tchernyshyov 2004] TCHERNYSHYOV, O.: Structural, Orbital and Magnetic Order in Vanadium Spinels. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 157206
- [Teo 1979] TEO, B.-K. ; LEE, P.A.: Ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. In: *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979), S. 2815 – 2832

- [Tsunetsugu 2003] TSUNETSUGU, H. ; MOTOME, Y.: Magnetic and orbital degrees of freedom in vanadium spinels. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), S. 060405
- [Ueda 1997] UEDA, Y. ; FUJIWARA, N. ; YASUOKA, H.: Magnetic and Structural Transitions in $(\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x})\text{V}_2\text{O}_4$ with the Spinel Structure. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 66 (1997), S. 778–783
- [Urbach 1995] URBACH, J.-P.: *Hartree-Fock-Rechnungen und Röntgenabsorptionsmessungen zur elektronischen Struktur von V_2O_3* , Universität Augsburg, Diplomarbeit, Juni 1995
- [Urbach 1999] URBACH, J.-P.: *Röntgenabsorptionsspektroskopie an NaV_2O_5 und V_2O_3* , Universität Augsburg, Dissertation, Dezember 1999
- [Verwey 1941] VERWEY, E.J.W. ; HAAYMAN, P.W.: Electronic Conductivity and Transition Point of Magnetite (“ Fe_3O_4 ”). In: *Physica* 8 (1941), S. 979–987
- [Vincent 1980] VINCENT, M.G. ; YVON, K. ; ASHKENAZI, J.: Electron-Density Studies of Meta-Metal Bonds. II. The Deformation Density of V_2O_3 at 295K. In: *Acta Crystallogr. Sect. A* 36A (1980), S. 808–813
- [Yamashita 2000] YAMASHITA, Y. ; UEDA, K.: Spin-Driven Jahn-Teller Distortion in a Pyrochlore System. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), S. 4960–4963
- [Zabinsky 1995] ZABINSKY, S.I. ; REHR, J.J. ; ANKUDINOV, A. ; ALBERS, R.C. ; ELLER, M.J.: Multiple Scattering Calculations of X-ray Absorption Spectra. In: *Phys. Rev. B* 52 (1995), S. 2995–3009
- [Zangwill 1988] ZANGWILL, A.: *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, 1988

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. Siegfried Horn, der mir die Arbeit an diesem spannenden Themenkomplex ermöglichte. Seine stete Unterstützung, auch in schwierigen Phasen, und die vielen Diskussionen über die Physik der untersuchten Systeme haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Priv. Doz. Dr. Alexander Krimmel danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens und die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 484.

Während der Strahlzeiten am NSLS haben mich Prof. Ph.D. Marten L. denBoer und seine Arbeitsgruppe bei meinen Messungen großartig unterstützt. Dafür, vor allem aber für seine Freundschaft und Gastfreundschaft, möchte ich ihm herzlich danken.

Ein herzlicher Dank geht auch an meine Kollegin Dipl.-Phys. Judith Moosburger-Will für die tolle Zusammenarbeit, die aufopferungsvolle Hilfe bei vielen Strahlzeiten und für zahlreiche Diskussionen, aus denen ich eine Menge gelernt habe.

Auch bei allen anderen, die mich auf den verschiedenen Strahlzeiten begleitet haben, bedanke ich mich sehr. Ohne ihre Unterstützung in langen Tagen und Nächten wäre die Durchführung der Messungen nicht in der Zeit möglich gewesen, die für die Experimente an den Synchrotronstrahlungsquellen zur Verfügung stand.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern am Lehrstuhl für Experimentalphysik II. Insbesondere danke ich

- Dr. Matthias Klemm für die Herstellung der Einkristalle und Pulverproben,
- Susanne Denzer für ihren Einsatz bei der Beschaffung und Inbetriebnahme der Läppmaschine,
- Dipl.-Phys. Marcus Preisinger für die AFM-Messungen an ZnV_2O_4 -Einkristallen,
- den technischen Mitarbeiterinnen für die Unterstützung bei der Wartung der UHV-Anlage und bei der Probencharakterisierung und
- Jutta Hampel danke ich dafür, dass sich Angelegenheiten der Verwaltung quasi „von allein“ erledigt haben.

Weiter danke ich Dr. Stefan Ebbinghaus für die zusätzlichen XRD-Messungen an einkristallinem und pulverförmigem ZnV_2O_4 und Priv. Doz. Dr. Volker Eyert für die Bandstrukturechnungen an V_2O_3 .

Sehr wichtig für das Gelingen der Experimente war auch die Unterstützung durch die Betreuer der Strahlrohre. Daher bedanke ich mich herzlich bei Dr. Stefan Mangold und Dr. Jörg Göttlicher (ANKA-XAS), Johnny Kirkland (X23B, NSLS) und Dr. Christian Jung (U41-PGM, BESSY) für ihre Hilfsbereitschaft während der Strahlzeiten.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an meine Eltern, ohne deren uneigennützig Unterstützung Studium und Promotion nicht so reibungslos verlaufen wären, und meiner Freundin Steffi für den „seelischen Beistand“, gerade in der Endphase der Arbeit, und für's Korrekturlesen.

Lebenslauf

persönliche Daten

Name	Peter Pfalzer
Geburtsdatum	02.04.1974
Geburtsort	Landsberg a. L.
Familienstand	ledig

Schulbildung

1980 – 1984	Grundschule Kaufering
1984 – 1993	Dominikus-Zimmermann Gymnasium, Landsberg a. L.
09.07.1993	Allgemeine Hochschulreife

Studium

WS 1993/94 – SS 1995	Grundstudium
WS 1995/96 – WS 1998/99	Hauptstudium
April 1996 – Dez. 1998	Stipendiat des Cusanuswerks
März 1997 – Sept. 1997	Forschungsaufenthalt am Brookhaven National Laboratory, New York, USA
März 1997 – Februar 1998	Zulassungsarbeit am Lehrstuhl für Experimentalphysik II, Universität Augsburg; Thema: „Extended X-ray Absorption Fine Structure Untersuchungen an aluminiumdotiertem V_2O_3 in der paramagnetisch isolierenden Phase“
11.01.1999	Erste Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien in Bayern
seit 01.04.1999	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Experimentalphysik II, Universität Augsburg