

8. Analysen- und Charakterisierungsverfahren

8.1 Temperaturabhängige Widerstandsmessung

Obwohl im Rahmen dieser Arbeit optische Schichteigenschaften im Vordergrund stehen, wurden bei sämtlichen Schichten zur näheren Charakterisierung auch temperaturabhängige Widerstandsmessungen durchgeführt, um die Korrelation zwischen Transmissionsänderungen und Widerstandsänderungen am Phasenübergang, sowie Hysteresetemperatur zu untersuchen. Hierzu wurde ein neuer Messstand aufgebaut. Zur Widerstandsmessung wurde ein Keithley Digitalmultimeter DMM 2000 benutzt. Die Probenheizung wurde mit einem 500W IR Strahler realisiert, die Temperaturmessung übernahm ein Thermoelement. Die Steuerung des Temperaturgradienten durch einen PID im An/Aus Modus stellte sich als zu ungenau heraus. Aus diesem Grund wurde die gesamte Steuerung mit einem PC realisiert, der ebenfalls die Messwerte des PID-Reglers sowie des Multimeters verarbeitet.

Die benötigte Software wurde in Basic und C++ erstellt und ermöglicht die direkte Ansteuerung aller Geräte, graphische Darstellung der Messungen und Ausgabe der Daten im standard ASCII Format. Die 220V Heizungsspannung des IR-Strahlers wurde über ein 5V Relais zugeschaltet. Die 5V werden dabei dem PC-Netzteil entnommen und können über eine Transistorschaltung am Relais angelegt werden. Hierzu wird die Basis des Transistors über den Analogausgang einer ADDA-Wandlerkarte angesteuert. Die gesamte Messanordnung befindet sich zum Schutz vor Luftzug in einem geschlossenen Behältnis.

Mit dieser Konfiguration ist es gelungen, das Temperaturprogramm über die Software zu regeln und linearisieren, so dass gut reproduzierbare $R(T)$ -Spektren möglich sind. Die Widerstandsmessung erfolgt dabei mit einer Zweipunktmessung und nicht konstanten Elektrodenabständen, da die primär wichtigen Informationen die Widerstandsänderung am Phasenübergang, die Hysterese und die Übergangstemperatur sind, und diese unabhängig vom Absolutwert des Widerstandes sind. Problematisch bei der Absolutwertbestimmung des spezifischen Widerstands der Filme ist dabei weniger der apparativ bedingte Fehler der Elektroden ($1 \text{ cm} \pm 0.1 \text{ cm}$). Mögliche Inhomogenitäten, die bei Filmen endlicher Dicke prinzipiell in allen 3 Dimensionen möglich sind, bieten den Strömen, die während der Widerstandsmessung fließen, eine nahezu unendliche Vielfalt von Wegen von einer Elektrode zur anderen. Es handelt sich also prinzipiell um eine Messung in einem komplexen System von parallel und in Reihe geschalteten Widerständen.

8.2 Photometrische Messungen

Die UV/VIS/(NIR) Spektren wurden mit einem Zeiss DM4 Spektralphotometer in Heidelberg und von der Firma Perkin Elmer in Auftrag aufgezeichnet. Beim DM4 handelt es sich um ein Zweistrahlphotometer mit automatischem Wellenlängenvorschub und einem Wellenlängenbe-

reich von 200 bis 850 nm. Das Gerät wurde dem Arbeitskreis im Rahmen dieses Projekts als Industriespende überlassen, generalüberholt und geeicht. Zudem wurde eine Heizung realisiert. Hierbei wird ein 12V Netzteil über 5 in Reihe geschaltete 5 W Widerstände mit jeweils 2.7 Ohm kurzgeschlossen. Diese werden mit Klammern auf den Proben befestigt. Nach einer ersten Messung bei Raumtemperatur ist damit innerhalb von 2 Minuten die Übergangstemperatur deutlich überschritten, so dass eine zweite Messung ausgeführt werden kann. Um schnelle, gut auswertbare Ergebnisse erreichen zu können, wurde das Gerät modifiziert und über eine 14 bit ADDA-Wandlerkarte an einen PC angeschlossen.

Die Software zum Auslesen der Messpunkte wurde wiederum in Basic und C++ entwickelt. Leider wäre die Ansteuerung des DM4 über den PC nur mit erheblichen Umbaumaßnahmen am Gerät möglich, so dass PC und DM4 gleichzeitig von Hand gestartet werden müssen. Des weiteren erfolgt das Auslesen der Messwerte zeitgesteuert, d.h. es wird ein fester Wert für die Geschwindigkeit des Wellenlängenvorschubs am DM4 eingestellt. Der PC errechnet daher die jeweilige Wellenlänge aus der seit dem Start vergangenen Zeit. Um die Genauigkeit dieser Methode zu testen, wurden einige Eichmessungen unternommen. Die Wellenlängenabweichung betragen dabei im VIS/(NIR) maximal 3 nm. Die Abweichungen stiegen im UV-Bereich auf ca. 7 nm an. Da das verwendete Glas kein UV-Fenster besitzt ist diese Abweichung allerdings nicht relevant und eine Abweichung von ca. 3 nm im VIS/(NIR) ist im Rahmen dieses Projektes durchaus tolerierbar. Weitere Messungen der Proben im UV/VIS/NIR- bzw. IR-Bereich wurden bei den Firmen Perkin Elmer bzw. BMW München durchgeführt.

8.3 Photoelektronenspektroskopie – XPS

Die Grundgleichung die der XPS-Spektroskopie zugrunde liegt, ist eine Energieerhaltungsgleichung:

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \phi \quad \text{Gln. 63}$$

Die kinetische Energie eines emittierten Elektrons E_{kin} ergibt sich demnach aus der einestrahlten Energie $\hbar\omega$ abzüglich der geleisteten Austrittsarbeit ϕ und der Bindungsenergie E_B . Da in jedem Element die Elektronen in fest definierten Rumpfniveaus gebunden sind, kann man aus den genauen Energiewerten der Spektren Rückschlüsse sowohl auf das Element als auch auf seine chemischen Bindungsverhältnisse ziehen. Bei der chemischen Verschiebung wird die Tatsache ausgenutzt, dass Änderungen durch chemische Bindungen Auswirkungen auf die gesamte Struktur der Rumpfniveaus haben. Aus tabellarischen Werken erhält man den Zusammenhang der gemessenen Energien mit der vorliegenden chemischen Verschiebung. Quantenmechanisch betrachtet handelt es sich bei dem Vorgang um einen Übergang vom neutralen Zustand ψ_a mit der Energie E_a in einen ionischen Endzustand ψ_e mit der Energie E_e , und mit Hilfe Fermis goldener Regel lässt sich formulieren:

$$M_{ae} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_e | H | \Psi_a \rangle \right|^2 \delta(E_e - E_a - h\nu) \quad \text{Gln. 64}$$

H: Hamiltonoperator

h: Planksche Konstante

v: Frequenz

Eine der Stärken der XPS-Spektroskopie ist ihre Oberflächensensitivität. Dies liegt weniger an der Eindringtiefe der verwendeten Röntgenstrahlung, als vielmehr an der geringen freien Weglänge der emittierten Elektronen im Festkörper. Je tiefer die Elektronen im Festkörper erzeugt werden, desto stärker ist ihre Dämpfung. Dieser Sachverhalt lässt sich mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes beschreiben:

$$I_d = I_0 \cdot e^{-\frac{x}{\lambda \cdot \cos\alpha}} \quad \text{Gln. 65}$$

 I_0 : Intensität vor der Schwächung λ : mittlere freie Weglänge der e^- im untersuchten Material α : Winkel zwischen Kristallnormale und Analysator

Die XPS-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem MAX200 von Leybold-Heraeus durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit 1483.6 eV Al(K_α)-Strahlung. Die vermessenen Proben wurden jeweils vor der Untersuchung mit Hilfe einer an der Analysenkammer angeflanschten Ionenkanone mit Argon-Ionen vorgespüttet, um etwaige Verunreinigungen der Oberfläche zu beseitigen.

Die Auflösung aller Vanadiumoxide mit Hilfe von XPS gestaltet sich äußerst schwierig. Aufgrund der Vielfalt der existierenden Oxide sind die Energieverschiebungen der Peaks gegenüber den Energien der Reinelemente fast kontinuierlich und unterscheiden sich nur geringfügig. In Tabelle 4 sind einige Literaturwerte der Energien für die Oxide VO_2 , V_2O_3 und V_2O_5 aufgeführt.

| Autor | V($2p_{3/2}$) ³⁺ [eV] | V($2p_{3/2}$) ⁴⁺ [eV] | V($2p_{3/2}$) ⁵⁺ [eV] |
|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Christmann [35] | | 516,3 | |
| Chen [64] | | 516,2 | 516,95 |
| Cui [65] | | 515,5 | 516,7 |
| Blaauw [66] | | 515,7 | |
| Kurmaev [67] | | 515,95 | |
| Yin [68] | | | 517,11 |
| Ramana [69] | | | 516,4 |
| Demeter [70] | 515,85 | 516,0 | |
| Hopfengartner [71] | 515,3 | 515,6 | 516,5 |
| Briggs [72] | 515,6 | | |
| Savatzky [73] | | 515,5 | |

Tab. 4: Peaklagen für VO_2 , V_2O_3 und V_2O_5

8.4 Rutherford-Back-Scattering – RBS

Rutherford-Back-Scattering wurde in dieser Arbeit zur Untersuchung von Dotierprofilen verwendet. Bei der RBS-Messung trifft ein Ionenstrahl definierter Energie und Masse auf die Probe und wird von den Atomen des Festkörperverbandes elastisch zurückgestreut ($> 90^\circ$). Bei gegebenem Rückstreuwinkel, ist die Energie E_R der rückgestreuten Teilchen abhängig von der Masse des streuenden Teilchens im Festkörper und der Tiefe (Abb. 68), in der der Streuprozess stattgefunden hat.

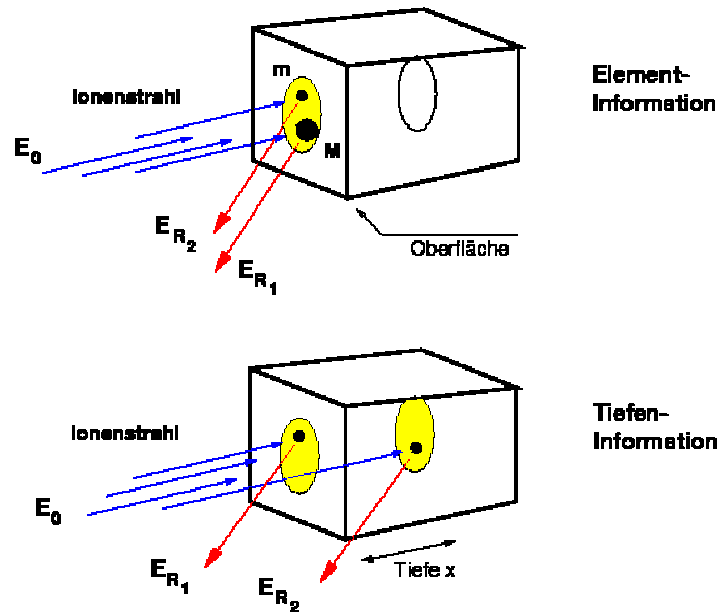


Abb. 68: Element- und Tiefeninformation bei RBS

E_0 : Einschussenergie; E_{R1} , E_{R2} : Energien der rückgestreuten Teilchen; m , M : Massen von Strahl- und Targetteilchen

Die Einschussenergie darf keine Kernreaktionen auslösen, damit der Streuprozess elastisch bleibt. Vernachlässigt werden in der Regel Wechselwirkungen der Kerne mit den Elektronen – die Kerne von Target und Ion werden also als völlig nackt betrachtet. Ebenfalls unberücksichtigt bleiben Mehrfachstreuungen.

Die Rückstreuwahrscheinlichkeit variiert für verschiedene Elemente und muss zur Konzentrationsbestimmung bekannt sein. Die Tiefeninformation in RBS-Spektren muss inelastische Prozesse wie z.B. die Anregung von Elektronen oder Plasmonanregungen, die das Ion beim Durchgang durch den Festkörper auslöst, berücksichtigen. Mathematische Grundlage ist der Wirkungsquerschnitt für Rutherfordstreuung:

$$\frac{d\theta}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 \epsilon_0^2}{4\pi \epsilon_0 4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^2 \theta} \frac{\left(\sqrt{1 - x^2 \sin^2 \theta} + \cos \theta \right)^2}{\sqrt{1 - x^2 \sin^2 \theta}} \quad \text{Gln. 66}$$

Vorteile der RBS-Analytik sind die weitgehende Zerstörungsfreiheit, eine gute Massenauflösung für leichte Elemente, eine gute Empfindlichkeit für schwere Elemente und die Möglichkeit Konzentrationen absolut bestimmen zu können. Demgegenüber stehen eine schlechte Massenauflösung für schwere Elemente und eine relativ schlechte Empfindlichkeit für leichte Elemente. Darüber hinaus gestattet die Methode keinen Nachweis von Wasserstoff und Helium.

Ein Ion der Masse M_1 , Kernladungszahl Z_1 und Energie E_0 werde an einem Atom (M_2, Z_2) elastisch um einen Winkel größer 90° rückgestreut (Abb. 69). Dieser Fall tritt nur ein, wenn $M_1 < M_2$.

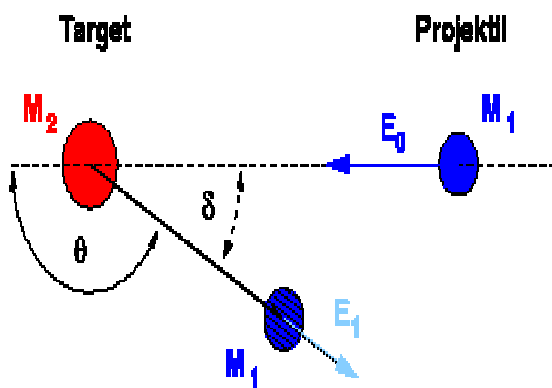


Abb. 69: Elastischer Stoß im Laborsystem; Rückstreuwinkel ist θ .

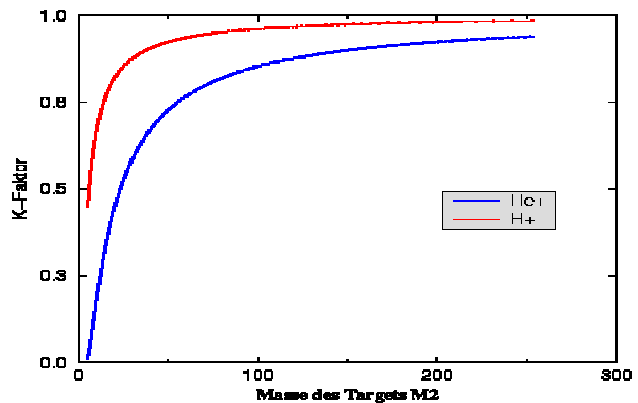


Abb. 70: Kinematischer Faktor als Funktion der Masse M_2 ; $\theta = 170^\circ$

Die Rückstreuenergie E_1 ergibt sich aus:

$$E_1 = K \cdot E_0 \quad \text{Gln. 67}$$

$$K = \left(\frac{\sqrt{1 - x^2 \cdot \sin^2 \theta} + x \cdot \cos \theta}{1 + x} \right)^2 \quad \text{Gln. 68}$$

$$x = \frac{M_1}{M_2} \quad \text{Gln. 69}$$

Der Faktor K heißt kinematischer Faktor. Sein Verlauf für Wasserstoff und Helium als Beschussion ist in Abb. 70 dargestellt. Enthält die Probe zwei Elemente A und B, so ergeben sich auch zwei Rückstreuenergien E_A und E_B . Aufgrund der endlichen Auflösung des Detektors können diese Massen nur getrennt dargestellt werden, wenn die Energiedifferenz $E_A - E_B$ betragsmäßig größer ist als die Energieauflösung E_D des Detektorsystems.

8.5 Glancing-Angle X-Ray Diffraction - GXR

Die Grundlage der Röntgendiffraktometrie XRD ist die Bragg'sche Gleichung:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \vartheta = n \cdot \lambda \quad \text{Gln. 70}$$

Wird ein Kristall mit Netzebenenabstand d_{hkl} mit Röntgenstrahlung der Wellenlänge λ bestrahlt, so kommt es beim Erreichen des sogenannten Glanzwinkels ϑ zur Verstärkung durch Interferenz (Abb. 71).

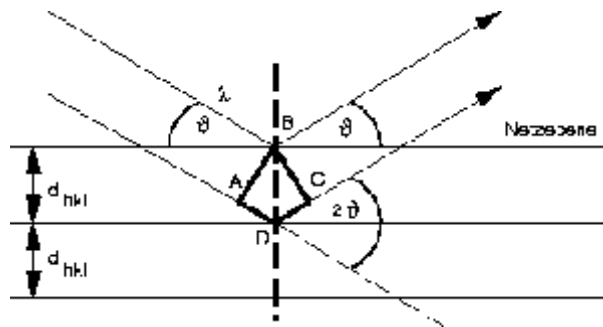


Abb. 71: Bragg Reflexion

Für die Gitterkonstanten a_0 , b_0 , c_0 gilt mit den Millerschen Indizes h , k , l :

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \sqrt{\left(\frac{h}{a_0}\right)^2 + \left(\frac{k}{b_0}\right)^2 + \left(\frac{l}{c_0}\right)^2} \quad \text{Gln. 71}$$

Für spezielle Systeme vereinfacht sich Gln. 71:

$$\text{kubisch} \quad \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Gln. 72}$$

$$\text{tetragonal} \quad \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a_0}{c_0}\right)^2 l^2}} \quad \text{Gln. 73}$$

Liegen mehrere kristalline Substanzen nebeneinander in der untersuchten Probe vor, so gibt es Interferenzen der einzelnen Komponenten. Prinzipiell treten die Einzelphasen exakt in ihren

Peaklagen auf und die Intensitäten sind proportional zum Mengenanteil. Bei dünnen Filmen können zu geringe Intensitäten Probleme verursachen. In diesem Fall nutzt man Röntgen-diffraktometrie unter streifendem Einfall. Man wählt dabei einen kleinen Einfallswinkel und sorgt auf diese Weise für eine größere Oberflächensensitivität und höhere Intensitäten.

8.6 Rasterelektronen (REM)- und Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Einige der synthetisierten Vanadiumoxidschichten wurden zur Untersuchung der Topographie mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und der Rasterkraftmikroskopie abgebildet. Die Messungen erfolgten an der GSI-Darmstadt. Aufgrund starker Aufladungseffekte der Proben bei den REM-Untersuchungen, wurden einige der Schichten vor der Untersuchung mit einer dünnen Goldschicht bedampft.

8.7 Profilometrie

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde das Profilometer DEKTAK 8000 an der GSI-Darmstadt verwendet. Bei diesem Gerät lässt sich der Weg des Messfühlers über eine integrierte Videokamera vor der Messung festlegen. Es ist auf diese Weise möglich Messartefakte, die z.B. durch Ablagerungen, Risse etc. entstehen können, auszuschließen. Die Bestimmung der Schichtdicke mit dem Profilometer erfordert das Vorhandensein einer Stufe. Aufgrund der verwendeten Probehaltergeometrien war diese Stufe, durch die Klemmen verursacht, stets vorhanden. Die Software des Gerätes erlaubt eine nachträgliche Korrektur etwaiger Substratverbiegungen.

8.8 Augerelektronenspektroskopie – AES

Die Augerelektronenspektroskopie wäre prinzipiell geeignet verschiedene Vanadiumoxide anhand von Lineshapes und Peakverschiebungen in den Spektren zu unterscheiden. In dieser Arbeit wurden allerdings bei allen mit AES untersuchten Filmen starke Aufladungseffekte registriert. Diese resultierten in so großen und nicht reproduzierbaren Peakverschiebungen, dass weitere Analysen mit AES nicht durchgeführt werden konnten.