

9.5 Probenrotation während der Synthese

Nachdem das Parameterfeld der VO_2 -Synthese weitgehend eingegrenzt und ein optimal aufeinander abgestimmter Parametersatz gefunden war, sollte ein größeres Prototypenglas als Muster angefertigt werden. Hierzu wurde zunächst das bewährte Prinzip der Halter vom Typ II übernommen. Allerdings musste auf die Kupferquerverstrebnungen (vgl. Abb. 65) verzichtet werden, um eine vollständige Beschichtung der Glasscheibe zu erreichen. Die Gläser wurden stattdessen nur zweiseitig mit Kupferbügeln auf die Unterkonstruktion gepresst. Aufgrund der Größe der Scheibe von 145 x 195 mm, der Abhängigkeit des Schaltvermögens von der Ionenstromdichte (vgl. Kapitel 9.4.7) und wegen des gaußförmigen Strahlprofils der Quelle mit seinen lateralen Fluktuationen, war keine völlige Homogenität der Filme zu erwarten. Man sollte annehmen, dass die Schichteigenschaften senkrecht zum Schlitz der Quelle entsprechend der Variation der Ionenstromdichte über die Glasfläche leicht variieren. Es wurde aber zumindest davon ausgegangen, dass bei anschließender Zerstörung des Glassubstrats und Untersuchung der zentralen Teile, dieselben thermochromen Eigenschaften auftreten würden, wie bei unter analogen Bedingungen mit Haltern vom Typ II abgeschiedenen Filmen. Dieses Verhalten blieb in der Regel jedoch aus. Zur Erforschung der Ursachen dieses Phänomens wurden zunächst sämtliche geometrischen Anordnungen nochmals kontrolliert, und die Temperaturen an mehreren Punkten der Scheibenoberfläche auf eventuell größere Schwankungen hin gemessen. Alle diese Untersuchungen lieferten jedoch keinen Hinweis zur Aufklärung. Der einzige Parameter, der während der Synthese in situ auf der größeren Glasfläche bezüglich seiner Homogenität und zeitlichen Konstanz nicht zugänglich war, war die Ionenstromdichte. Obwohl die aufgenommenen Strahlprofile prinzipiell keine Anzeichen von zeitlichen Schwankungen zeigten, wurde zur Homogenisierung des Gesamtprozesses ein dynamisches Probenhaltersystem entwickelt (vgl. Kapitel 7.4.2).

Hiermit konnten erstaunliche Phänomene beobachtet werden. Abb. 122 zeigt eine unter Rotation abgeschiedene Schicht. Bei direkter, senkrechter Betrachtung von oben erscheint die Schicht homogen. Betrachtet man sie seitlich, so sind Interferenzmuster erkennbar. Diese waren allerdings sehr schwer fotografisch festzuhalten, was die Unschärfe der Aufnahme erklärt. In Abb. 122 ist die sternförmige Halterung, auf der die Scheibe während der Synthese befestigt ist, mit eingezeichnet.

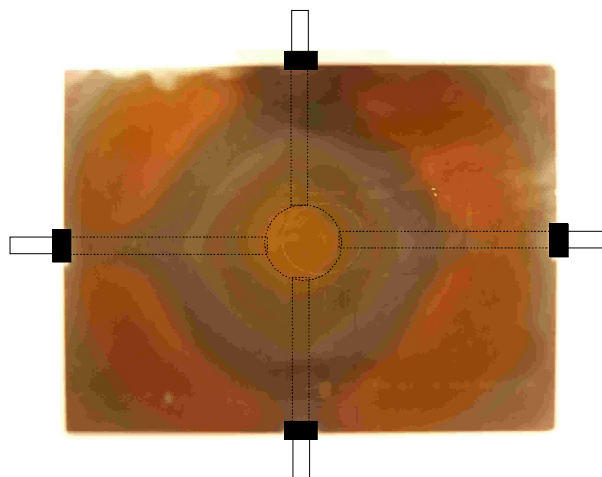


Abb. 122: Fotografie einer unter Rotation beschichteten Scheibe mit schematisch auf die Abbildung projiziertem Halter

Man erkennt konzentrische Kreise, die jeweils in Richtung der vier Streben der Halterung verzerrt sind. Die Temperaturmessung erfolgte bei den unter Drehung synthetisierten Proben aus apparativen Gründen statisch auf einer Scheibe, die in gleicher Höhe und in unmittelbarer Nähe der rotierenden Scheibe befestigt war. Die Temperatur wurde dort auf 350°C konstant gehalten. Wie in Kapitel 9.4 erläutert wurde, kam es bei der statischen Abscheidung in einem Temperaturbereich zwischen 280 und 300°C zur Abscheidung homogener Filme, während die Filme bei höheren Temperaturen unter seitlicher Betrachtung einen Blauschimmer aufwiesen, der allerdings ebenfalls homogen war. Schreibt man im dynamischen Fall die Inhomogenität, die zu diesen Interferenzen führt, lediglich einem Temperaturgradienten auf der rotierenden Scheibe zu, so wäre trotz dieses kosmetischen Fehlers ein gutes Schaltvermögen der Schichten zu erwarten. Dieses konnte allerdings nicht festgestellt werden.

Zur weiteren Aufklärung dieser Befunde folgten statische Versuche, jedoch im drehbaren Halter. Hierzu wurden wiederum die in den statischen Versuchen verwendeten Objektträger als Substrate verwendet und mit den Klemmen, die auf den vier Streben frei verschiebbar sind, auf dem Halter befestigt. Zur Erfassung von Temperaturgradienten wurden jeweils zwei Thermoelemente auf den Proben befestigt. Zudem wurden Versuche durchgeführt, in denen eine Temperaturhomogenisierung dadurch erreicht wurde, dass 1mm starke, einseitig mit Sprühgraphit geschwärzte, Kupferbleche im direkten Wärmekontakt hinter den Substraten im Strahlungsfeld der Infrarotstrahler befestigt wurden. Keine der auf diese Weise hergestellten Schichten zeigte thermochrome Eigenschaften.

Der einzig bleibende Unterschied, der in dieser Konfiguration zur Anordnung mit Probenhaltern vom Typ II noch denkbar ist, ist die Kontaktierung der eigentlichen Schicht am Halter. Aufgrund der Fixierung der 3 Objektträger mit Hilfe einer passgenauen Kupfermaske (Vgl. Abb. 124) ist ein guter und großflächiger Wärmekontakt zwischen der aufwachsenden Schicht und dem Probenhalter gegeben. Beim drehbaren Halter hingegen besteht eher ein punktueller Wärmekontakt. Da die Befestigungsklemmen aus Edelstahl gefertigt sind, ist aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit dieses Stahls der Wärmeabfluss ebenfalls erheblich gehemmt. Abb. 123 verdeutlicht diesen Sachverhalt.

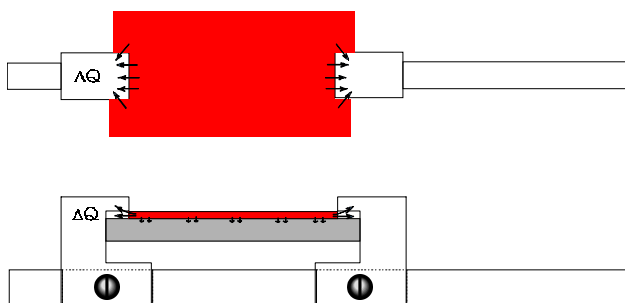


Abb. 123: Betrachtung zur Wärmeleitung beim dynamischen Probenhalter

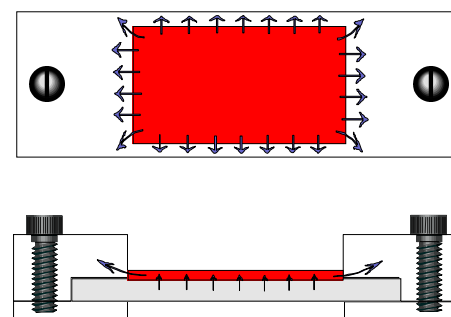


Abb. 124: Betrachtung zur Wärmeleitung beim Probenhalter vom Typ II

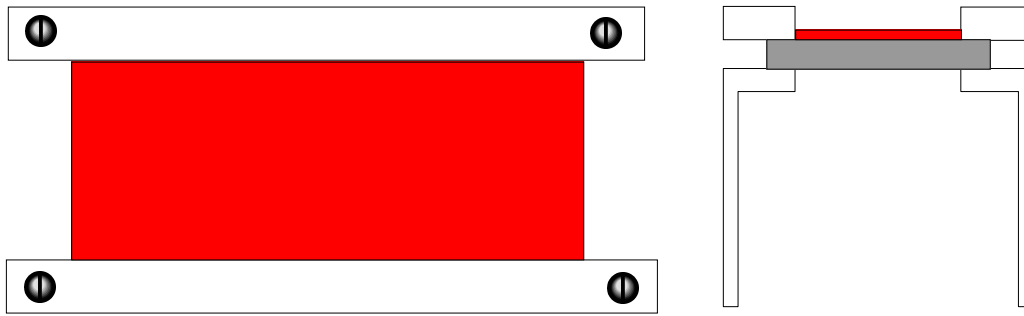


Abb. 125: Schematischer Aufbau der Probenhalter vom Typ I und III

Bei genauerer Betrachtung der Haltersysteme I und III (vgl. Abb. 125) zeigt sich, dass auch hier eine ähnliche Problematik existiert. Diese ist in den Verschraubungen der Klemmbügel begründet. Während mit den Haltern der ersten Generation nur Objektträger als Substrate verwendet wurden, und die Bügel dementsprechend kurz dimensioniert wurden, hatten die Bügel der Halter vom Typ III eine Länge von 23 cm. Wärmekontaktprobleme können auftreten, wenn der Bügel verschraubt wird. Diese können im Extremfall den Wärmekontakt auf nur zwei Punkte pro Bügel reduzieren (vgl. Abb. 126). In Wirklichkeit ist allerdings eher davon auszugehen, dass der Kupferbügel über seine Länge nicht völlig gerade sondern leicht gewellt ist, so dass es mehrere Auflagepunkte auf dem Glassubstrat gibt. Trotzdem ist der Wärmeabfluss durch diese Anordnung stark herab gesetzt. Mit den Haltern vom Typ I konnten allerdings im Gegensatz zu Haltern vom Typ III thermochrome Filme abgeschieden werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Länge der Stahlbügel bei Haltern vom Typ I wesentlich kürzer ist und das dünnere Stahlblech sich beim Einbau der Gläser so von Hand verbiegen ließ, dass ein besserer Wärmekontakt entstand. Durch wiederholtes Verbiegen und Anpassen nimmt allerdings im Laufe der Zeit auch die Welligkeit dieser Bügel zu, wodurch auch hier der Wärmekontakt sinkt. Dieser Effekt wurde in der ersten Phase dieser Arbeit auch beobachtet. Während zu Beginn mit drei nebeneinander geklemmten Objektträgern kein Unterschied der 3 Filmbereiche zu erkennen waren, zeigten sich im Laufe der Zeit auf einzelnen Trägern Inhomogenitäten. Da allerdings in dieser frühen Phase der Arbeit noch sehr viele Parameter und Abhängigkeiten nicht untersucht waren, wurden Gründe hierfür zunächst nicht in der Wärmeleitfähigkeit und im Wärmefluss vermutet, sondern eher in den dadurch entstehenden Temperaturunterschieden auf den einzelnen Objektträgern.

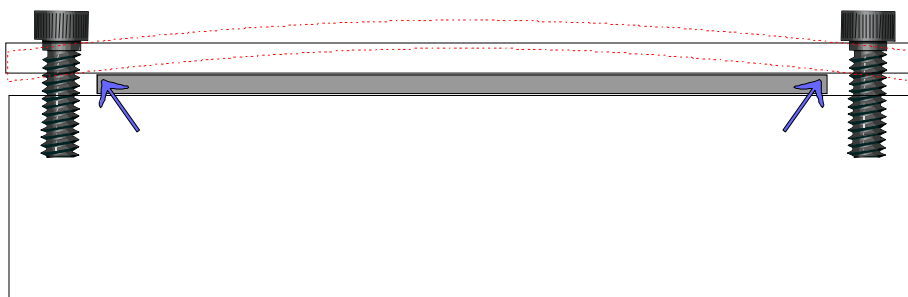


Abb. 126: Reduzierter Wärmekontakt bei Haltern vom Typ III

Da neuere Temperaturuntersuchungen an den rotierenden Haltern an mehreren Stellen auf den Probenoberflächen keine signifikanten Temperaturgradienten erkennen lassen und die Synthesetemperatur an allen Stellen stets größer als 280 °C ist, scheint die mittlere Temperatur zwar einen, aber nicht den entscheidenden Einfluss auf das Wachstum (oder die in-situ Ausheilung) thermochromer VO₂-Filme zu haben, sondern die Konstanz der Temperatur. Bei guter Wärmekontaktierung der Schichten mit den Kupferhaltern vom Typ II fließt die vom IR-Heizelement zugeführte Wärme schneller ab als bei allen anderen Haltersystemen. Erreicht das Substrat die voreingestellte Solltemperatur, so schaltet die PID-Regelung den Heizstrom ab. Besteht, wie im Falle der Halter vom Typ II ein guter Wärmekontakt zwischen Schicht und Halter, so kühlt sich die Probe schneller auf die untere Schaltschwelle der Regelung ab, und der Heizstrom wird erneut zugeschaltet. Das Heizelement selbst kühlt in dieser Zeit wesentlich weniger ab. Als Folge, erreicht der IR-Strahler sehr schnell nach dem erneuten zuschalten wieder seine maximale Temperatur, erhitzt die Schicht und schaltet beim Erreichen der oberen Schaltschwelle der Regelung wieder ab. Auf diese Weise kommt es während der Synthese zu vielen Schaltzyklen der Regelung bei diesem Haltersystem und einer erheblich gesteigerten Temperaturkonstanz in der Schicht. Bei den Haltern mit schlechterer Wärmekontaktierung hingegen dauert es nach Erreichen der Solltemperatur und Abschalten des Heizstroms wesentlich länger, bis die Schicht den unteren Schwellenwert der Regelung erreicht und der PID-Regelung die Heizung erneut zuschaltet. In dieser Zeit ist das Heizelement wesentlich stärker abgekühlt und benötigt entsprechend länger um wieder seine maximale Temperatur zu erreichen. In der Zeit, die das abgekühlte IR-Element benötigt um wieder auf Temperatur zu kommen, kühlt sich die Probe zunächst noch weiter ab. Für die intelligente Regelung sinkt damit trotz eingeschaltetem Heizstrom zunächst die Temperatur. Diese interpretiert dies als stünde der Halter mit einem großen kalten Reservoir in Verbindung und legt auf dieser Grundlage die Regeldynamik fest. Aufgrund dessen schaltet der PID-Regler in den Heizperioden erst später ab als bei Proben mit gutem Wärmekontakt und es kommt auch hier zu einem relativ ausgeprägten Überschwingen über die Solltemperatur. Damit sind die mittleren Temperaturen auf der Schicht zwar mit allen Haltersystemen identisch, die Schichten auf Haltern mit schlechtem Wärmekontakt sind aber periodisch weitaus höheren Abweichungen vom Sollwert ausgesetzt.

Um gut schaltende, homogene VO₂-Schichten zu erhalten ist es demnach äußerst wichtig eine möglichst homogene und vor allem zeitlich konstante Synthesetemperatur zu gewährleisten.