

9.6 Veränderung der Schichteigenschaften

Im Rahmen der in Kapitel 9.4 diskutierten Ergebnisse wurde deutlich, dass Syntheseparameter wie z.B. die Ionenenergie oder die Aufdampftrate einen Einfluss auf die Schichteigenschaften haben. Neben diesen intrinsischen Parametern, also Parametern die während der Synthese auf einen definierten Wert eingestellt werden müssen, besteht weiterhin die Möglichkeit zusätzliche Parameter einzuführen. Dies kann z.B. durch simultanen Beschuss der Proben mit zwei Ionenquellen oder Beschuss mit einem Ionengemisch realisiert werden. Eine weitere Möglichkeit die Schalttemperatur zu beeinflussen besteht darin, die Filme gezielt zu dotieren [30]. Die Ergebnisse, die mit den einzelnen Verfahren erzielt wurden, werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

9.6.1 Beschichtung mit zwei Ionenquellen

Simultan zu der Bestrahlung mit der ECWR-Quelle unter optimierten Bedingungen wurden zwei Proben mit 8 keV Stickstoff- bzw. Argonionen aus der MUCIS-Quelle beschossen. Während die mit zusätzlichem Argon beschossene Probe keine Thermochromie zeigte, konnte bei der stickstoffimplantierten Schicht eine Herabsetzung der Phasenübergangstemperatur erreicht werden (Abb. 127).

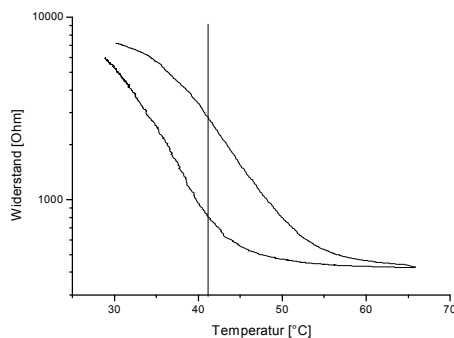


Abb. 127: $R(T)$ -Messung einer Probe, die mit 1 keV O_2 und 8 keV N_2 aus zwei Quellen hergestellt wurde

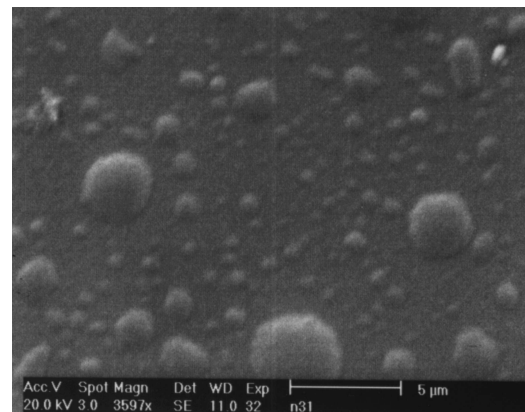


Abb. 128: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Schicht N31

Das Schaltvermögen der Schicht ist allerdings im Vergleich zu den einfach bestrahlten Proben vermindert. Die Oberflächen der mit 8 keV Stickstoff- bzw. Argonionen bestrahlten Proben zeigen starke Blasenbildung (Abb. 128). Die Proben sind auch optisch nicht homogen. Diese Inhomogenitäten sind auf die unzureichende Ausrichtung der beiden Ionenquellen gegenein-

ander zurückzuführen. Da bisher keine 2D-Flächenprofile der MUCIS-Quelle existierten, wurde auch diese Ionenquelle mit dem Scanner vermessen. In Abb. 129 ist ein Profil dargestellt.

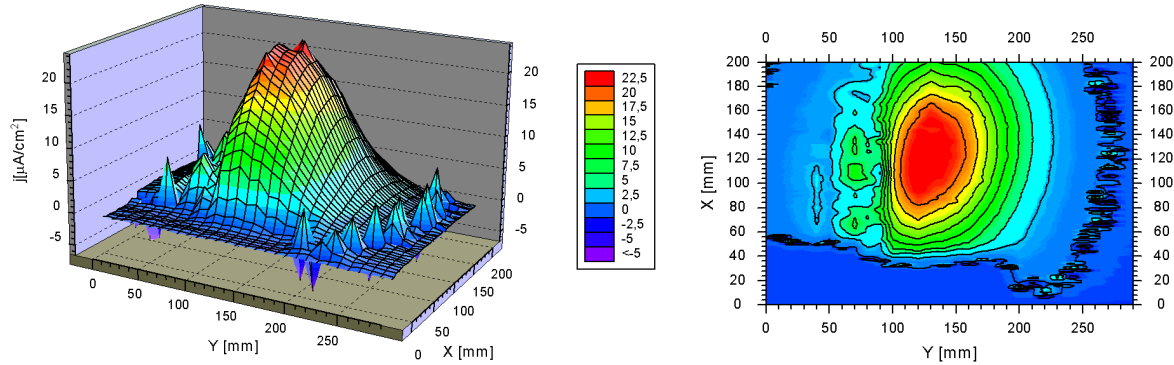


Abb. 129: 2D-Ionenstromdichteprofil der Multi-Cusp-Ionenquelle

Aus der zweidimensionalen Darstellung des Profils wird deutlich, dass der homogene Bereich der Ionenstromdichte in der Spitze des gaußförmigen Profils auf ca. 5×5 cm begrenzt ist. Die Multi-Cusp-Quelle ist von unten in festem Einbauwinkel an der Vakuumkammer befestigt, so dass eine Anpassung der Profile beider Quellen nur über die Verkippung der ECWR-Quelle erfolgen kann.

Abb. 130 und 131 zeigen die GXR-D-Spektren der mit 8 keV Argon- bzw. Stickstoffionen synthetisierten Proben N31 bzw. N32.

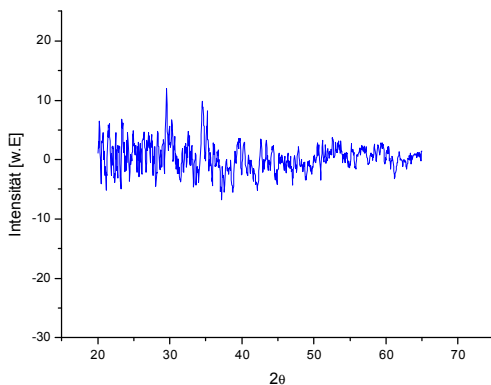


Abb. 130: GXR-D-Spektrum von Probe N31

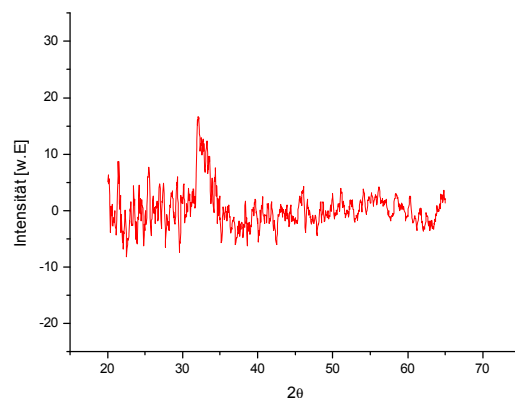


Abb. 131: GXR-D-Spektrum von Probe N32

Im Vergleich mit Proben, die ein großes Schaltvermögen aufweisen, zeigt das Spektrum von Probe N32 nur verringerte Reflexintensität bei gleichzeitig starker Peakverbreiterung. Dies

deckt sich mit den Ergebnissen der REM-Untersuchungen, wonach offenbar eine erhebliche Strahlungsschädigung und Materialamorphisierung stattgefunden hat. Diese Amorphisierung tritt unter Argonionenbeschuss noch deutlicher auf was auf die größere Masse der Argonionen zurückgeführt werden kann. In anschließenden XPS-Untersuchungen wurde weder Argon noch Stickstoff innerhalb der Nachweisgrenzen in den Proben gefunden.

Aufgrund des geringen Schaltvermögens der Schichten und der sicherlich, hinsichtlich großflächiger homogener Ansprüche in optischen Anwendungen problematischen Zweiquellen-technik, wurde dieser experimentelle Ansatz nicht weiter verfolgt.

9.6.2 Synthese mit Stickstoff- und Sauerstoffionen aus einer Quelle

Um den offenbar positiven Einfluss von zusätzlichen Stickstoffionen auf die Herabsetzung der Phasenübergangstemperatur näher zu untersuchen, ohne jedoch die beschriebene schlecht kontrollierbare Zweiquellen-technologie einzusetzen, wurden die Filme in einer folgenden Versuchsreihe mit N_2/O_2 -Gasgemischen aus einer Quelle synthetisiert. Problematisch ist hierbei vor allem die Kontrolle der Parameter Gasart, Mischungsverhältnis der Gase und Ionenstromdichte. Kleine Änderungen in Gaszusammensetzung und Partialdruck in der Quelle haben bei Konstanzhaltung der anderen Parameter einen großen Einfluss auf die Ionenstromdichte. Diese lässt sich zwar in relativ weiten Bereichen über die Quellenparameter Extraktionsspannung und Mikrowellenleistung einstellen, jedoch haben, wie in den Kapiteln 9.4.5 und 9.4.6 diskutiert wurde, auch diese Parameter Einflüsse auf die Schalteigenschaften. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, mussten also diese Parameter konstant gehalten und trotzdem vergleichbare Ionenströme erzeugt werden. Um unter Variation des Stickstoffanteils vergleichbare Ströme zu erhalten, musste der Gesamtfluss F_g in die Quelle ebenfalls variiert werden. Tendenziell musste dabei der Gesamtfluss bei vergrößertem Stickstoffanteil leicht erhöht werden, um konstante und vergleichbare Bedingungen zu realisieren. Es muss hierbei allerdings beachtet werden, dass in der Quelle ein Plasma eines N_2/O_2 -Gasgemisches brennt und sehr komplexe plasmachemische Prozesse ablaufen. Es ist deshalb a priori keinesfalls damit zu rechnen, dass eine Erhöhung des Stickstoffanteils im Gasstrom stets eine proportionale Veränderung des Stickstoffionenanteils im Strahl zur Folge hat. Abb. 132 zeigt die $R(T)$ -Diagramme für einige N_2 -Gaskonzentrationen. Die XPS - Untersuchungen der Proben zeigten dabei, außer im Fall von Probe L17, kein Anzeichen von Stickstoff in den Proben.

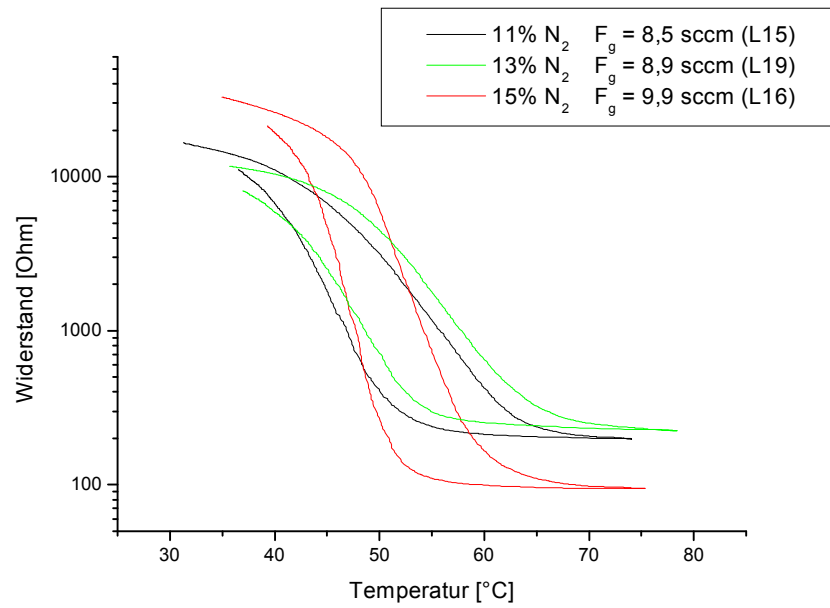


Abb. 132: R(T)-Diagramme für verschieden hohe Stickstoffanteile im Gasgemisch

Ermittelt man die mittlere Schalttemperatur, indem man den Mittelwert zwischen T_{auf} und T_{ab} bildet, also den Temperaturen, bei denen jeweils die Hälfte der maximalen Widerstandsänderung beim Aufheizen und Abkühlen erfolgt ist, so ergibt sich nahezu unabhängig von der Stickstoffkonzentration eine konstante Schalttemperatur von ca. 50°C (Abb. 133).

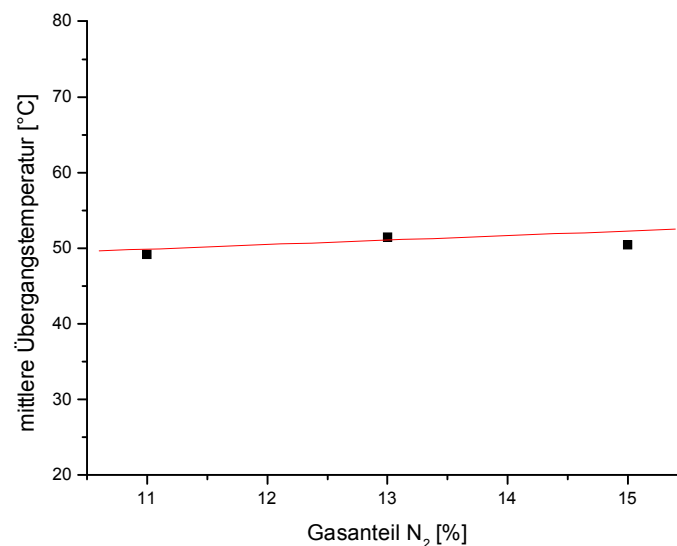


Abb. 133: Mittlere Übergangstemperatur bei verschiedenen N_2 -Anteilen im Gasgemisch

Die GXR-D-Spektren der mit Gasgemischen und Stickstoffanteilen von 11,13 und 15 % abgeschiedenen Filme zeigen keine signifikanten Unterschiede zu den Filmen, die ausschließlich unter Sauerstoffionenbeschuss dargestellt wurden (Vgl. Abb. 134). Dagegen zeigt Abb. 135 das Spektrum von Probe L17, die mit einem erhöhten N_2 -Anteil von 23% abgeschieden wurde.

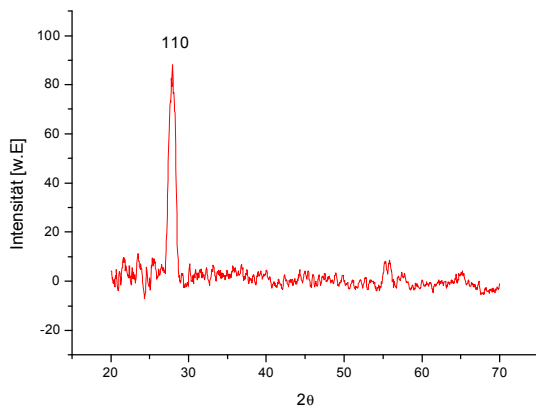


Abb. 134: GXR-D-Spektrum von Probe L16

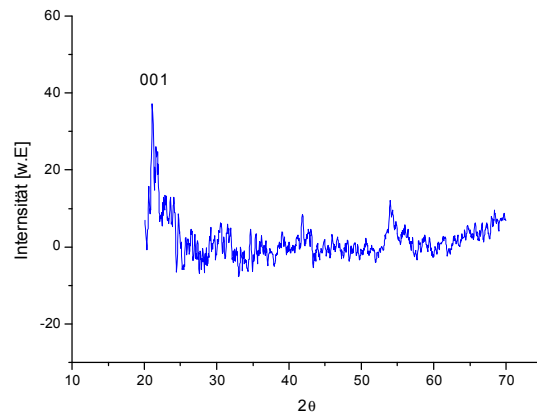


Abb. 135: GXR-D-Spektrum von Probe L17

Der charakteristische VO_2 -(110)-Peak ist bei Probe L17 fast völlig verschwunden. Ein neuer Hauptpeak erscheint im Spektrum bei ca. 21 Grad. Da die Ergebnisse der XPS-Messungen zeigen, dass in keiner der Schichten, außer in Probe L17, Stickstoff gefunden wurde ist in diesem Zusammenhang davon auszugehen, dass die Verschiebung der Übergangstemperatur hier durch ioneninduzierte Umordnungen im Gitter und Gitterschädigung verursacht werden. Im Falle zu starker Stickstoffionenkonzentration im Strahl kommt es offenbar verstärkt zur Ausbildung einer anderen stickstoffhaltigen Verbindung und Gitterstruktur. Die L17 Probe zeigt keinerlei thermochromes Verhalten mehr. Die Signale bei ca. 21° und 40° können den (001)- bzw. (002)-Reflexen der orthorhombischen Gitterebenen im V_2O_5 zugeschrieben werden. D.h. der zusätzliche Stickstoffionenbeschuss fördert ab einer kritischen Konzentration die Bildung von Vanadium(V)-oxid.

Es ist also möglich, die Phasenübergangstemperatur der VO_2 -Schichten durch zusätzlichen Einsatz von Stickstoffionen während der Synthese herabzusetzen. Diese Verminderung ist gekoppelt mit einer Abnahme des Schaltvermögens der Filme. Übersteigt der Stickstoffanteil einen kritischen Wert zwischen 15 und 23%, so verlieren die Schichten ihre thermochromen Eigenschaften. Unterhalb dieser kritischen Konzentration liegt die mittlere Phasenübergangstemperatur nahezu unabhängig von der Stickstoffkonzentration bei einem Wert von ca. 50°C.