

### 9.6.3 Dotierungen mit zwei Verdampfern

Da in der Literatur Dotierungen zur Beeinflussung der Schichteigenschaften genannt werden, wurde im Rahmen erster Dotierversuche  $\text{VO}_2$  aus dem 6 kW Verdampfer verdampft und zusätzlich aus dem 2 kW Verdampfer das Dotiergut. Dotiert wurde dabei mit den Reinelementen Platin, Hafnium, Gold und Wolfram. Schwierig war hierbei, die Kontrolle und Konstanthaltung der Aufwachsrate des zudotierten Materials. Da nach den Ergebnissen aus Kapitel 9.4.4 die optimale Aufdampfrate für das Vanadiumdioxid mit nur  $0,6 \text{ \AA/s}$  sehr klein ist, erfordert eine Dotierung im Atomprozentbereich eine Kontrolle und Regulierung der Aufdampfzeiten des Dotierguts, die das Auflösungsvermögen der vorhandenen Schwingquarzsysteme bei weitem übersteigt. Der einzige zur Verfügung stehende Parameter, der einen allerdings nur groben Rückschluss auf die wahren Verdampferaten zulässt, ist der Emissionsstrom des Verdampfers. Es besteht die Möglichkeit, vor der eigentlichen Synthese kleine Ströme vorzugeben und die Zeit zu ermitteln, bis das Schwingquarzsystem eine gewisse Absolutdicke anzeigt. Auf diese Weise lässt sich die Verdampferate grob ermitteln. Abb. 136 zeigt als Beispiel die Verschiebung der Übergangstemperatur für zwei Au-dotierte Filme, die mit dieser Methode abgeschieden wurden.

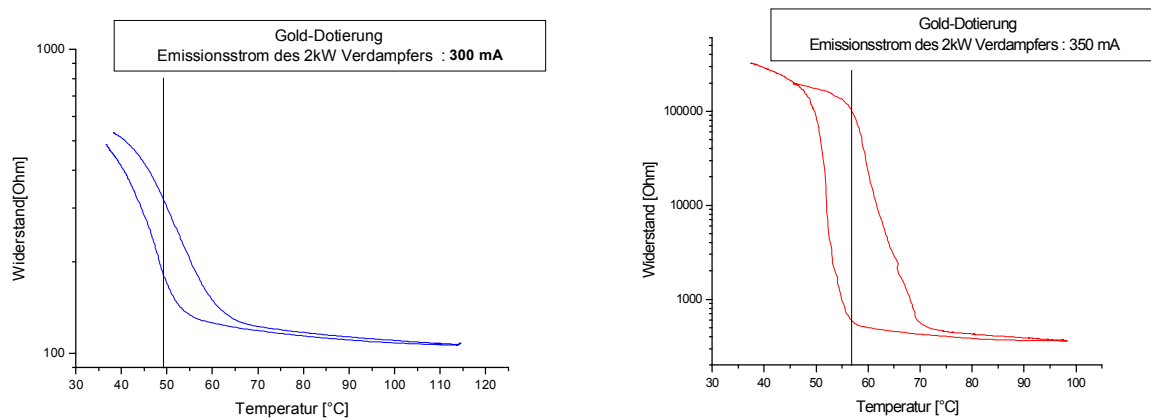


Abb. 136:  $R(T)$ -Messungen zweier Au-dotierter Filme, die bei verschiedenen Emissionsströmen des 2 kW-Verdampfers abgeschieden wurden.

Man erkennt deutlich, dass eine Verschiebung der Übergangstemperatur vorliegt. Allerdings wäre bei höherem Emissionsstrom des 2 kW Verdampfers eventuell eine stärkere Dotierung und damit eine stärkere Absenkung dieser Temperatur zu erwarten gewesen. Die beiden Proben zeigen zudem eine unterschiedlich steile Änderung des Widerstands. Auch bei Zink bzw. Platin dotierten Proben konnte eine leichte Verschiebung der Übergangstemperatur zu kleineren Werten beobachtet werden. Auch hier ließ sich kein eindeutiger Zusammenhang mit dem Emissionsstrom finden. Bei der mit Hafnium dotierten Schicht blieb der Phasenübergang zwischen 20 und  $110^\circ\text{C}$  völlig aus. Bei Dotierung mit Wolfram konnte dagegen eine Verringe-

zung der Übergangstemperatur beobachtet werden. Abb. 137 zeigt die RBS-Spektren von drei mit 320, 390 und 540 mA Emissionsstrom Wolfram-dotierten VO<sub>2</sub>-Schichten.

In Abb. 138 sind die R(T)-Diagramme für die W-Dotierung mit verschiedenen Emissionsströmen zusammen mit einer nicht dotierten Probe aufgetragen. Man erkennt die Abnahme von Übergangstemperatur und Schaltvermögen mit zunehmender Dotierung. Abb. 139 zeigt die mittlere Übergangstemperatur als Funktion des Emissionsstroms.

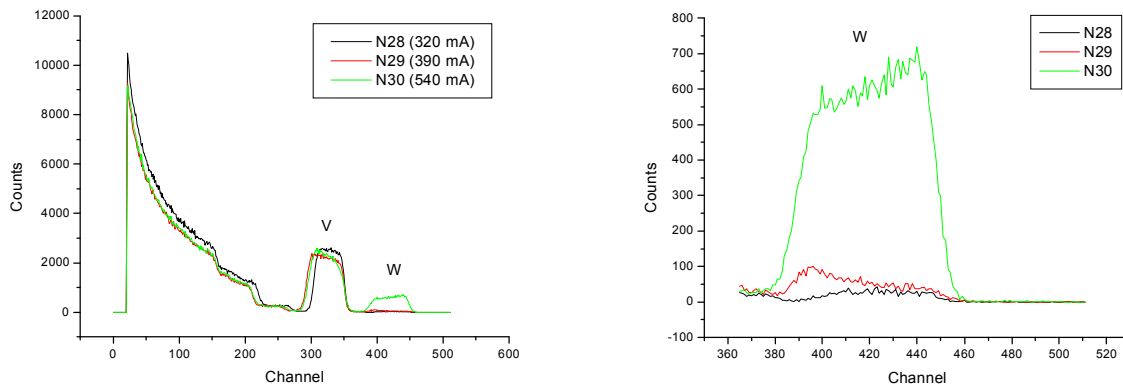


Abb. 137: RBS-Spektren für drei unterschiedlich stark mit W dotierte VO<sub>2</sub>-Filme

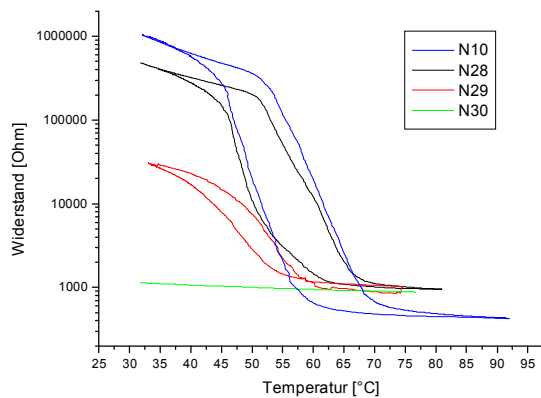


Abb. 138: R(T)-Diagramme für die unterschiedlich stark mit Wolfram dotierten Filme im Vergleich zum undotierten Film (N10)

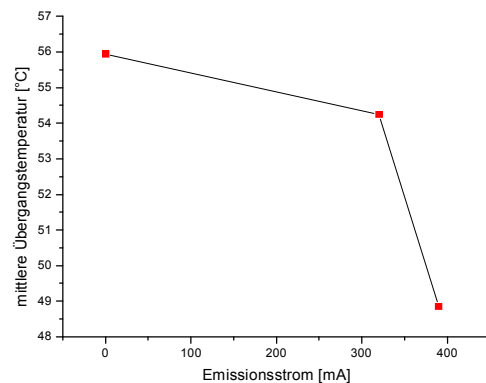


Abb. 139: mittlere Übergangstemperatur als Funktion des Emissionsstroms

Die oft ungenaue Korrelation zwischen Emissionsstrom und Übergangstemperatur kann wohl auf die mangelnde Kontrollmöglichkeit der Aufdampfraten des 2 kW Verdampfers zurückgeführt werden. So ist mit einem höheren Emissionsstrom nicht automatisch auch eine konstant höhere Aufdampfrate garantiert. Gründe hierfür können ein zeitlich zunehmender Materialverlust oder eine Veränderung der Materialoberfläche im Tiegel sein, wodurch der

Elektronenstrahl trotz höherer Leistung weniger Dotiermaterial verdampfen kann. Abb. 140 zeigt beispielsweise für eine Dotierung mit Zink den prozentualen Zinkanteil, der aus XPS-Messungen ermittelt wurde, als Funktion des Emissionsstroms. Es ist kein eindeutiger Zusammenhang erkennbar. In Abb. 141 sind die zugehörigen R(T)-Diagramme dargestellt. Während bei den Dotierungen mit 2.1, 2.5 und 4.2 At.% Zink eine kontinuierliche Abnahme der Übergangstemperatur zu erkennen ist, weist die Dotierung mit 1.4 At.% Zink eine überproportionale Erniedrigung auf.

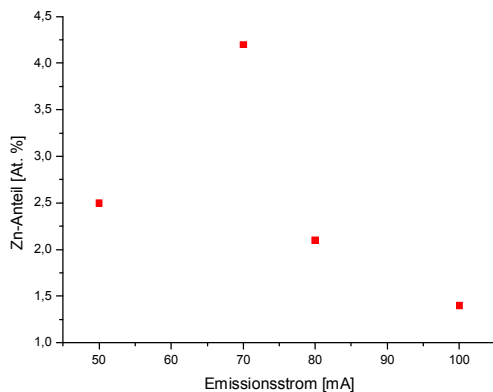


Abb. 140: Zinkanteil als Funktion des Emissionsstroms

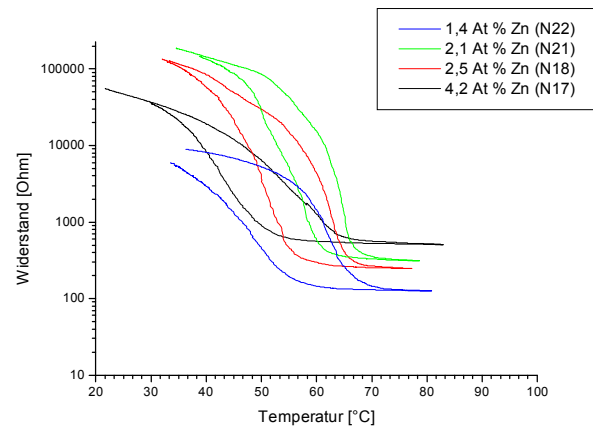


Abb. 141: R(T)-Diagramme für verschieden stark mit Zink dotierte Filme

Um eine kontrollierte Dotierung aus zwei Verdampfern zu realisieren, ist es daher unabdingbar, bessere Regelung der tatsächlichen Aufdampfraten zu erlangen. Wünschenswert ist dies auch Hinblick auf die optimierten, relativ kleinen Aufwachsrate des  $\text{VO}_2$ . Eine mögliche Realisierung bestünde in einer geänderten Anordnung des Schwingquarzes, der die Aufdampfraten des 2 kW Verdampfers registriert. Da die Verdampfer annähernd in radialer Richtung verdampfen, zeigt die Rate pro Fläche eine quadratische Abhängigkeit vom Abstand. Bringt man also den entsprechenden Schwingquarz näher an den Verdampfer, so sind dort die Raten im Rahmen der Auflösung des Quarzsystems messbar und eine bessere Kontrolle ist möglich. Eine Überschlagsrechnung ergab allerdings, dass bei der gegebenen Geometrie eine Annäherung des Quarzes auf ca. 4 cm an das Verdampfergut nötig wäre und dieser damit einen großen Teil des Verdampferfeldes abdecken würde.

Eine Alternative zu der obengenannten Technik bestand in der Verdampfung von gepressten  $\text{VO}_2$ -Tabletten aus dem kleinen 2 kW Verdampfer und einer Dotierung aus dem großen 6 kW Elektronenstrahlverdampfer. Da der große Verdampfer sich weiter vom Substrat entfernt befindet, kann der Abstand zwischen Schwingquarz und Verdampfer in diesem Fall auf ca. 10 cm vergrößert werden. Um den Schwingquarz in dieser noch geringen Entfernung zum Verdampfer gefahrlos betreiben zu können, musste zunächst für eine starke Kühlung des Quarzes gesorgt werden. Dies wurde durch einen eigenen, vom restlichen Kühlkreislauf der Kammer entkoppelten Kreis ermöglicht. Nach umfangreichen Umbauarbeiten musste aber in ersten Versuchen festgestellt werden, dass das Magnetfeld der Ablenkspulen des Verdampfers

zu starken Beeinflussungen und Fehlfunktionen des Schwingquartzsystems führte. Diese Variante konnte daher nicht realisiert werden.

### 9.6.4 Dotierung aus einem Gemisch

Aufgrund der in Kapitel 9.6.3 beschriebenen schlechten Dosierbarkeit des Dotierguts beim Dotieren aus zwei Verdampfern wurden schließlich Versuche durchgeführt, bei denen Gemische aus  $\text{VO}_2$ -Pulver und Dotiergut aus einem Verdampfer verdampft wurden. Es fanden dabei  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{WO}_3$  als Verbindungen sowie die Elemente Gold und Platin Verwendung. Bei den Verbindungen handelte es sich allesamt um Pulver, so dass die gewünschten Gemische mit dem Vanadiumdioxid leicht abgewogen und gut durchmischt werden konnten. Gold und Platin wurden mit einer Feile möglichst fein geraspelt und zugewogen. Die Gemische wurden anschließend zu Pellets gepresst und im 2 kW-Verdampfer verdampft. Die Einstellungen am Schwingquartzsystem wurden aufgrund der kleinen zugewogenen Mengen Dotiergut, die jeweils nur einige Atomprozent betragen, nicht verändert.

Bei der Verdampfung von Gemischen ist eine stets einsetzende Fraktionierung unvermeidbar. Aufgrund der verschiedenen physikalisch chemischen Eigenschaften der im Gemisch enthaltenen Komponenten verdampfen diese unterschiedlich schnell. Auf diese Weise kommt es zu einer Anreicherung bzw. Abreicherung der Komponenten. Diese Veränderungen im Komponentengemisch können während der Synthese nicht gemessen werden. Ein weiteres Problem ergibt sich daraus, dass schon im heißen Verdampfertiegel unerwünschte chemische Reaktionen zwischen  $\text{VO}_2$  und Dotiergut ablaufen können. Abb. 142 zeigt als Beispiel die R(T)-Diagramme einiger aus  $\text{WO}_2/\text{VO}_2$ -Gemischen abgeschiedener Filme.

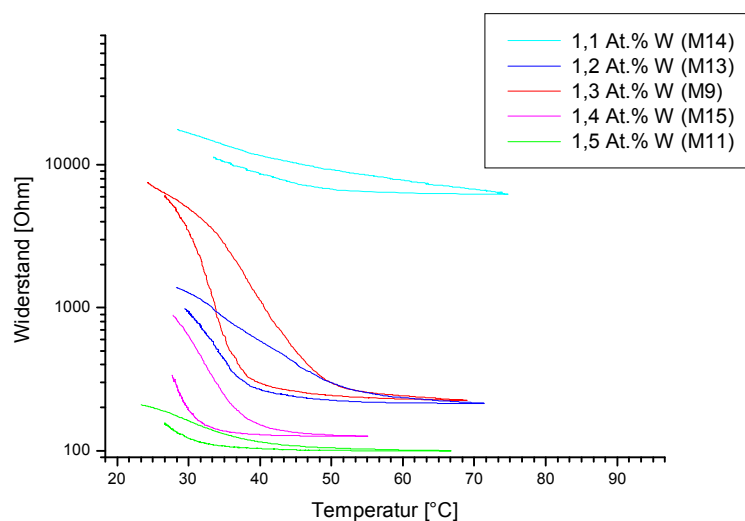


Abb. 142: R(T)-Diagramme von  $\text{WO}_2$ -dotierten Filmen

Mit ansteigender Wolframkonzentration sinkt die Phasenübergangstemperatur deutlich ab. Die Abnahme beträgt ca.  $28^{\circ}\text{C}$  pro At.% Wolfram. In Abb. 143 ist der Vergleich mit den Ergebnissen von Jin et al. [30] dargestellt.

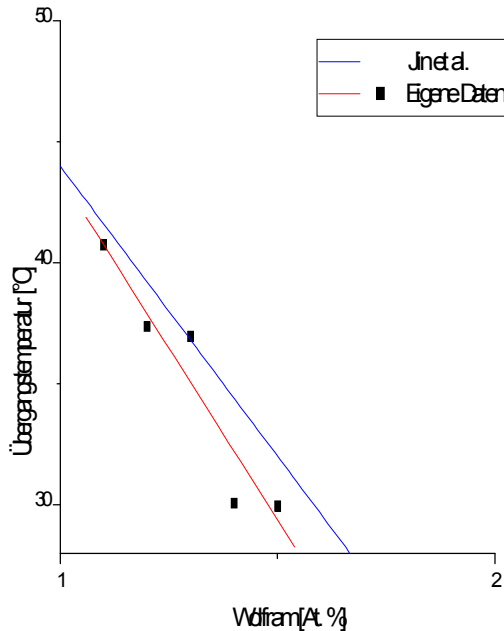


Abb. 143: Abnahme der Übergangstemperatur bei zunehmender Wolframdopierung

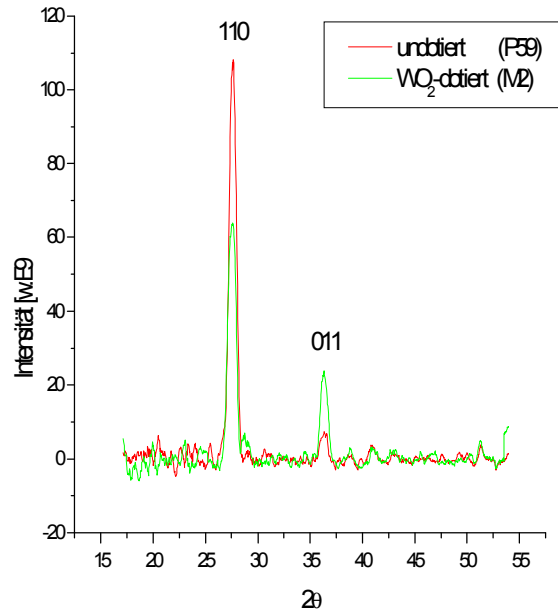


Abb. 144: GXRDSpektren einer undotierten und WO<sub>2</sub>-dotierten Schicht

Die Phasenübergangstemperatur lässt sich also durch gezielten Zusatz von WO<sub>2</sub> senken. Allerdings ist dies gekoppelt mit einer starken Herabsetzung des Schaltvermögens der Filme im Vergleich zu undotierten Schichten. Die WO<sub>2</sub>-Dotierung während der Schichtsynthese hat einen Einfluss auf das Kristallwachstum der VO<sub>2</sub>-Schichten. Abb. 144 zeigt den Vergleich der GXRDSpektren einer undotierten und einer WO<sub>2</sub>-dotierten Schicht. Man erkennt eine deutliche Zunahme der 011-Orientierung im dotierten Film.

Der Versuch, das teure WO<sub>2</sub> durch kostengünstigeres WO<sub>3</sub> zu ersetzen schlug dagegen fehl und es konnten in keinem Fall thermochrome VO<sub>2</sub>-Schichten erzeugt werden. Dies könnte bedeuten dass eine erfolgreiche Dotierung auch vom chemischen Bindungszustand des Dotierguts abhängig ist. Allerdings zeigen die RBS-Spektren der Filme inhomogene Dotierung an, so dass u.U. in gewissen Tiefen die Wolframkonzentration zu hoch ist und sich metallische Strukturen ausgebildet haben. Abb. 146 zeigt die RBS-Profile von zwei mit WO<sub>3</sub> dotierten VO<sub>2</sub>-Schichten.

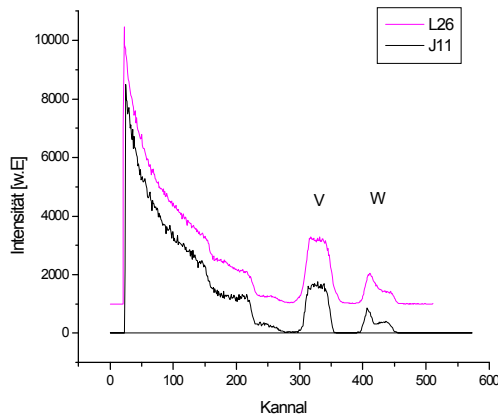


Abb. 146: RBS-Spektrum zweier  $\text{WO}_3$  dotierter Schichten (L26, J11)

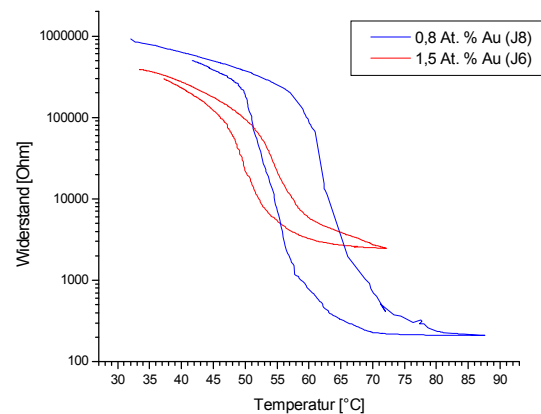


Abb. 147:  $R(T)$ -Diagramme von zwei Au-dotierten Filmen

Wie aus Abb. 147 hervorgeht, ist auch Gold ein geeigneter Kandidat um die Phasenübergangstemperatur des Vanadiumdioxids zu senken. Allerdings ist auch hier eine deutliche Abnahme des Schaltvermögens zu erkennen.

Der platindotierte Film war schon bei Raumtemperatur metallisch und zeigte auch bei Kühlung kein thermochromes Verhalten. Die XPS-Analyse ergab einen Platingehalt von 2,8 At.%. Es wird angenommen, dass diese Konzentration bereits zu hoch ist, und ein Phasenübergang deshalb ausbleibt.

Weder Zirkon noch Titan konnten trotz Einwaagen von jeweils 2 At.% als  $\text{ZrO}_2$  bzw.  $\text{TiO}_2$  in der anschließenden XPS-Analyse gefunden werden. Die  $R(T)$ -Diagramme der Filme zeigten entsprechen auch keine Verschiebung der Übergangstemperatur. Die Verdampfungsraten dieser Verbindungen sind demnach im Vergleich zum Vanadiumdioxid zu klein.

Die Aluminiumdotierte Probe blieb bei Temperaturerhöhung halbleitend. Für die tatsächliche Aluminiumkonzentration der Filme, die mit ebenfalls 2% At. eingewogen wurden, wurde in XPS-Messungen überhöhte Werte ermittelt. Das RBS-Spektrum der Probe zeigt allerdings kein Anzeichen für eine übermäßig starke Aluminiumdotierung. Aufgrund der ohnehin ausbleibenden Thermochromie der Probe, wurde auf eine weitere Untersuchung dieses Sachverhalts verzichtet.