

## 10. Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollten dünne Vanadiumdioxidschichten auf Glas abgeschieden und die thermochromen Eigenschaften dieser Schichten untersucht werden. Außerdem sollte eine zusätzliche Dotierung der Filme erfolgen um die Temperatur des Metall-Halbleiter-Übergangs zu modifizieren und das System für eine tatsächliche Anwendung als Glasbeschichtung nutzbar zu machen.

Bei der Erzeugung von Vanadiumdioxidschichten ist die Vielzahl der unterschiedlichen Verbindungen, die das Vanadium mit dem Sauerstoff eingeht ein Problem. Als Ausgangsprodukte zur Synthese wurden reines Vanadium in Form von Pellets und VO<sub>2</sub>-Pulver verwendet. Auf die Verwendung des relativ stark toxischen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde aus sicherheitstechnischen Gründen verzichtet. Bei Verwendung von reinem Vanadium konnte allerdings im apparativ begrenzten Sauerstoffpartialdruckbereich, der zwischen  $2 \cdot 10^{-6}$  und  $6 \cdot 10^{-4}$  mbar liegt, in keinem Fall ein Anzeichen für thermochromes Verhalten der Schichten festgestellt werden. Auch bei den Filmen, die unter Heizung bzw. unter Einwirkung von Ionenbeschuss abgeschieden wurden, konnten keine Metall-Halbleiter-Übergänge festgestellt werden. Eine nachträgliche Wärmebehandlung hatte ebenfalls keinen Erfolg. Betrachtet man dagegen die Ergebnisse der Synthese aus VO<sub>2</sub>-Pulver, wobei sehr viele Syntheseparameter die Thermochromie stark beeinflussen können, so ist nicht auszuschließen, dass die Synthese von VO<sub>2</sub> aus reinem Vanadium bei höheren Drücken und mit geeignet abgestimmten Parametersätzen, dennoch möglich ist. Die folgende Diskussion bezieht sich ausschließlich auf Schichten, die aus VO<sub>2</sub>-Pulver abgeschieden wurden.

Dünne VO<sub>2</sub>-Filme müssen grundsätzlich erst wärmebehandelt werden, bevor thermochrome Effekte zu beobachten sind. Hierzu sind in der Literatur diverse Ausheilverfahren beschrieben [32, 77, 78]. Die ersten Schichten wurden bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken ohne zusätzliche Heizung hergestellt. Dabei konnte keines der zitierten Ausheilungsverfahren bei den nur aufgedampften Filmen Thermochromie auslösen. Die gelbe Farbe und die Ergebnisse der XPS-Spektroskopie legen die Erklärung nahe, dass es sich bei den Filmen um V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> handelt und die Versuche zur Ausheilung aus diesem Grund prinzipiell nicht zum gewünschten Ergebnis führen konnten.

Für weitere Versuche wurde die Vakuumanlage mit einer Infrarot-Strahlungsheizung ausgestattet, die eine Untersuchung des Temperatureinflusses auf das Schichtwachstum und eine in-situ Ausheilung während der Abscheidung ermöglichte. Es wurden Schichten bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken und bei unterschiedlichen Temperaturen bis ca. 450°C synthetisiert. Keine dieser Proben zeigte den erwarteten Halbleiter-Metall-Übergang. Thermische Nachbehandlung hatte ebenfalls keinen Erfolg. Auch in diesem Fall legt die gelbe Farbe und die Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie nahe, dass sich unter diesen Bedingungen kein Vanadium-(IV)-oxid sondern V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bildete.

Erste thermochrome Eigenschaften konnten bei Filmen, die unter zusätzlicher Einwirkung von Sauerstoffionenbeschuss während der Synthese abgeschieden wurden, beobachtet werden. Die Filme zeigten Widerstandsänderungen um bis zu 5 Größenordnungen. Es muss in diesem Zusammenhang betont werden, dass immer eine zusätzliche Erhitzung der Proben auf Temperaturen von mindestens 250°C nötig ist, um thermochrome VO<sub>2</sub>-Filme zu erhalten. Heizt man hingegen die Proben während der Synthese nicht, so verfärbten sich auch hier die Proben gelb und thermochrome Effekte bleiben aus. Alle im weiteren Verlauf dieser Arbeit abgeschiedenen und im folgenden diskutierten Schichten wurden deshalb stets „in situ“ geheizt.

Die Topographie der Filme zeigt Nanokristallite mit Korngrößen zwischen ca. 25 und 250 nm. Während kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Schaltvermögen erkennbar ist, hat sie offenbar einen Einfluss auf die Breite der Hystereschleife. Mit wachsender Kristallitgröße ist eine Abnahme der Breite zu beobachten. Kristallographisch betrachtet zeigen die Filme auf den amorphen Substraten eine ausgeprägte Vorzugsausrichtung. Neben einem starken und scharfen (110) Röntgenreflex tritt nur noch ein sehr schwacher (011)-Reflex in den GXR-D-Spektren auf.

Ersetzt man die Sauerstoffionen durch Neon- oder Argonionen, sorgt aber für den entsprechenden Sauerstoffpartialdruck in der Kammer, so bleibt ein Schalten der Schichten aus. Es handelt sich also offenbar um einen reaktiven IBAD-Prozess bei dem die Sauerstoffionen aktiv in die Schicht mit eingebaut werden. Diese These wird gestützt durch die Tatsache, dass das Schaltvermögen der Schichten u.A. sowohl vom Gasfluss in die Ionenquelle als auch von der eingestrahlten Mikrowellenleistung abhängig ist. Beide Parameter haben direkten Einfluss auf die Strahlzusammensetzung bezüglich der Anteile an molekularem und atomarem Sauerstoff. Bei gleichem gemessenen Ionenstrom verändert sich damit natürlich auch die Absolutmenge des eingestrahlten Sauerstoffs in der Schicht.

Die Schichteigenschaften sind weiterhin sehr stark von der verwendeten Ionenenergie abhängig. Filme die mit Energien oberhalb von ca. 1700 eV und unterhalb von ca. 800 eV synthetisiert wurden, zeigen keine Metall-Halbleiter-Übergänge, wogegen maximales Schaltvermögen bei 1000 eV auftrat. Die Phasenübergangstemperatur der Filme fällt mit der bei der Synthese verwendeten Ionenenergie in erster Näherung linear ab. Diese Absenkung ist allerdings begleitet von einer drastischen Verringerung des Schaltvermögens der Filme, so dass eine gezielte, anwendungsorientierte Manipulation der Übergangstemperatur mit Hilfe dieses Parameters nicht als besonders vielversprechend gelten kann. Eine Abhängigkeit zwischen der Breite der Hysterese und der Ionenenergie konnte nicht festgestellt werden.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist das I/A-Verhältnis. Während es wie oben beschrieben ohne Ionenbeschuss nicht zur Ausbildung thermochromer VO<sub>2</sub>-Filme kommt, existiert auch hier ein oberer Grenzwert. Dieser beträgt ca. 0,15. Die Phasenübergangstemperatur ist in im Bereich bis 0,15 nahezu unabhängig vom verwendeten I/A-Verhältnis. Oberhalb dieses Wer-

tes tritt keine Thermochromie mehr auf. Tendenziell steigt sie allerdings bei konstanter Aufdampftrate leicht mit der Stromdichte, wogegen kein Zusammenhang zwischen der Breite der Hysterese und dem I/A-Verhältnis zu erkennen ist.

Sehr empfindlich reagieren die Schichten auch auf eine Änderungen der Aufwachsrate. Es existiert eine optimale Aufwachsrate, bei der ein maximales Schaltvermögen der Filme erreicht wird. Weicht man nur leicht von diesem Wert ab, nimmt das Schaltvermögen drastisch ab.

Neben einer Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der mittleren Synthesetemperatur besteht ein Zusammenhang mit der Temperaturkonstanz. Unterliegt die Schicht zu starken Temperaturschwankungen um den Sollwert so kann daraus ein Ausbleiben der Thermochromie erfolgen. Die Temperatursteuerung über einen PID-Regler im Ein/Aus-Modus ist auf Grund ihr Trägheit nicht geeignet um homogene, gut schaltende Vanadiumdioxidschichten abzuscheiden, sondern es ist notwendig die Temperatur in einem kontinuierlichen Regelprozess stabil zu halten.

In der zweiten Phase der Arbeit wurden die unter optimierten Parametern abgeschiedenen, gut schaltenden Filme zusätzlich dotiert. Bei ersten Dotierversuchen erfolgte die Synthese noch aus zwei Verdampfern. Als schwierig stellte sich hier die Prozesskontrolle dar. Aufgrund der kleinen Aufdampfraten des Vanadiumdioxids lagen bei einer Dotierung im Atomprozentbereich die entsprechend geringen Aufdampfraten jenseits der Auflösungsgrenze der Schwingquartzsysteme. Es konnten daher nur die Emissionsströme am Verdampfer fest vorgegeben und dann ständig auf diesen Wert nachgeregelt werden. Welchen realen Raten diese Ströme entsprachen war damit während der Synthese weitgehend unbestimmt. Die Schichtzusammensetzung musste daher nachträglich analysiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass Gold-, Platin-, Zink- und Wolfram-Dotierungen die Phasenübergangstemperatur reduzieren können. Stets wurde allerdings bei den dotierten Filmen eine drastische Verringerung des Schaltvermögens im Vergleich zu undotierten Proben festgestellt. Mit steigender prozentualer Dotierung verschwinden die thermochromen Eigenschaften schließlich völlig.

Um eine bessere Kontrolle über den Dotierprozess zu erhalten, wurden Filme mit Pulvergemischen aus einem Verdampfertiegel abgeschieden. Das Dotiergut wurde in der gewünschten Dosierung zugewogen und das Gemisch zur Tablette gepresst. Mit Wolfram(IV)-oxid als Dotiergut konnte die Phasenübergangstemperatur bis auf Temperaturen unter 40°C gesenkt werden. Es stellte sich dabei eine fast lineare Abnahme mit ca. 28°C pro Atomprozent Wolfram ein, wobei aber mit zunehmender Dotierung das Schaltvermögen der Filme wiederum sehr stark herabgesetzt wurde. Überraschenderweise zeigten mit Wolfram(VI)-oxid dotierte Filme kein Anzeichen von Thermochromie. Der chemische Zustand des Wolframs bei der Dotierung spielt also offenbar ebenfalls eine Rolle. Die RBS-Profile der Schichten zeigen, dass die WO<sub>3</sub>-Dotierungen trotz guter Pulverdurchmischung bei der Probenvorbereitung, in keinem Fall homogen waren. Dies könnte u.U. auf Reaktionen von VO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub>, die schon im E-

lektronenstrahlverdampfer stattfinden, zurückgeführt werden. Auch mit Gemischen aus Gold und VO<sub>2</sub> ließen sich thermochrome Filme mit erniedrigter Phasenübergangstemperatur abscheiden.

Neben der direkten Dotierung aus einem oder zwei Verdampfertiegeln wurde auch die Auswirkung von simultanem Beschuss mit Argon und Stickstoff untersucht. Hierzu wurden die Filme während der Synthese mit Argon- bzw. Stickstoffionen aus einer zweiten Ionenquelle bestrahlt. Während der zusätzliche Argonbeschuss zu einer Unterdrückung der Thermochromie führte, konnte bei der mit Stickstoffionen behandelten Probe eine Herabsetzung der Phasenübergangstemperatur beobachtet werden. Da bei der anschließenden Analyse in den Proben selbst kein Stickstoff detektiert werden konnte, muss davon ausgegangen werden, dass die Verschiebungen der Übergangstemperatur auf strukturelle Veränderungen in den VO<sub>2</sub>-Schichten zurückzuführen ist. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der anschließenden Experimente in denen die Stickstoffionen als Gemisch aus nur einer Quelle zugeführt wurden. Auch hier konnten XPS-Analysen keine Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Stickstoff in den Filmen liefern. Lediglich beim Überschreiten einer Grenzkonzentration von ca. 23 % Stickstoff im Strahl konnte Stickstoff auch in der anschließenden analytischen Bewertung im Film nachgewiesen werden. Auch in diesem Fall konnte allerdings keine Thermochromie mehr festgestellt werden. Die Phasenübergangstemperatur lässt sich also prinzipiell durch Zusatz von geringen Mengen Stickstoff zum Prozessgas leicht reduzieren.

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen schließen, dass das größte Problem für eine spätere Anwendung zur Beschichtung von größeren Glasflächen in dem Zusammenhang zwischen Schaltvermögen und Phasenübergangstemperatur besteht. So ist stets eine Abnahme des Schaltvermögens bei Manipulation der Schalttemperatur der Schicht zu beobachten, und zwar umso stärker, je näher man sich dem anwendungstechnisch interessantesten Temperaturbereich nähert. Ein weiteres Problem ergibt sich, wenn man die Ergebnisse des Kapitels 9.4.10 zur Abhängigkeit von Schichtdicke und Schaltvermögen betrachtet. Demnach zeigen die Filme die im geschalteten Zustand den infraroten Anteil des elektromagnetischen Spektrums tatsächlich befriedigend ausblenden, alleine aufgrund der dafür benötigten Schichtdicken im sichtbaren Bereich zu geringe Transmission. Andere Autoren [79] haben zwar gezeigt, dass sich mit Antireflexbeschichtungen durchaus Transmissionswerte von ~ 55 % im Sichtbaren realisieren lassen, allerdings wurden diese Betrachtungen an undotierten Filmen durchgeführt. Vergleicht man die Ergebnisse dieser und anderer Studien, so konnte in keinem Fall von einer Methode zur Senkung der Übergangstemperatur ohne gleichzeitige starke Senkung des Schaltvermögens berichtet werden. Um also bei verringertem Schaltvermögen vergleichbare Schaltleistungen zu erreichen, muss die Schichtdicke vergrößert werden. Dadurch wird die Transmission im Sichtbaren jedoch gleichzeitig immer stärker verringert. Ob Antireflexschichten alleine dieses Defizit ausgleichen können ist nicht sicher. Ohne Zweifel bürgen allerdings die Eigenschaften der Verbindung VO<sub>2</sub> ein riesiges Potenzial für andere Anwendungen. Vor allem ein Einsatz in elektronischen Bauteilen, wie z.B. in Temperaturschutzschaltern ist hier denkbar. In vielen Bereichen ist eine Schalttemperatur von ca. 68°C durchaus akzep-

tabel wodurch das enorme Schaltvermögen der Schichten in seinem vollen Umfang und ohne Einbussen, die sich aus einer Dotierung ergeben, ausnutzt werden kann. Auch zum Verständnis und bei weiteren Untersuchungen der bis heute im Detail unverstandenen Metall-Halbleiter-Übergänge, könnten dünne Vanadiumdioxidschichten zukünftig einen wichtigen Beitrag liefern.