

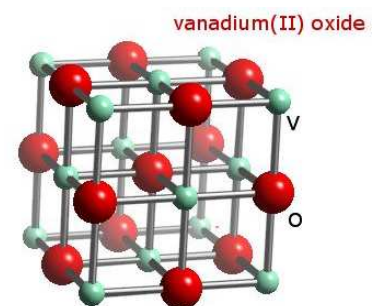
6. Materialeigenschaften

6.1 Vanadiumoxide

Es existieren sehr viele Vanadiumoxidverbindungen. Neben den Wertigkeiten 2, 3, 4, 5 in den Verbindungen VO, V₂O₃, VO₂ und V₂O₅ existieren Magneli-Phasen V_nO_{2n-1} (n=3-8), sowie Wadsley-Phasen V_{2n}O_{5n-2}. Auch Komplexe der Form V_nO_{2n+1} (n=3, 4, 6) wurden in Bulkmaterial schon gefunden [68]. Die Verbindungen VO₂, V₂O₃, sowie die Magneli-Phasen, mit Ausnahme von V₇O₁₃, durchlaufen temperaturabhängige Metall-Halbleiter-Übergänge. In den folgenden Kapiteln ist ein Überblick über einige dieser Verbindungen gegeben.

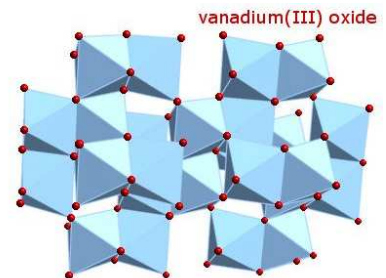
6.1.1 Vanadium(II)-oxid VO

- **Farbe:** schwarz, grau, oder grün
- **Vorkommen :** kristallin, fest
- **Schmelzpunkt:** 1790°C
- **Dichte:** 5758 kg m⁻³



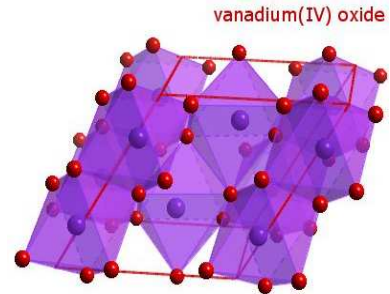
6.1.2 Vanadium(III)-oxid V₂O₃

- **Farbe:** schwarz
- **Vorkommen:** Puder
- **Schmelzpunkt:** 1970°C
- **Siedepunkt:** Unter Zersetzung bei 2727 °C
- **Dichte:** 4870 kg m⁻³
- **Absorptionsbanden:**
 - Max. bei 11.3 μm, 13.2 μm, 18.8 μm [18]
 - Max. bei 9,3 μm [19]
- **Kristallstruktur :** Umwandlungspunkt T_u zw. ~150 und 190K. Unterhalb von T_u liegt V₂O₃ monoklin, oberhalb rhomboedrisch vor [20].
- **Magnetische und elektrische Eigenschaften:**
 - Die magnetische Suszeptibilität ist unterhalb T_u nahezu unabhängig von der Temperatur und erfährt ab einer bestimmten, von den experimentellen Bedingungen abhängigen Temperatur, eine sprunghafte Zunahme [21].
 - Es erfolgt ein Übergang vom antiferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand bei ~160°K [22].
 - Es liegt metallische Leitfähigkeit oberhalb des Umwandlungspunktes vor, unterhalb ist das Material halbleitend.



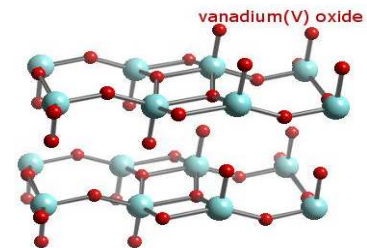
6.1.3 Vanadium(IV)-oxid VO₂

- **Farbe:** blau-schwarz (bulk)
- **Vorkommen:** kristallin, fest
- **Schmelzpunkt:** 1967°C
- **Siedepunkt:** 3000 ± 300 °C unter Zersetzung
- **Dichte:** 4340 kg m⁻³
- **Kristallstruktur :**
 - Reversibler Phasenübergang bei 68°C (bulk), gekoppelt mit struktureller Umwandlung von monoklin nach tetragonal
- **Magnetische und elektrische Eigenschaften :**
 - VO₂ verhält sich stark antiferromagnetisch
 - Es vollzieht sich ein sprunghafter Anstieg der magnetischen Suszeptibilität bei Erreichen der Phasenübergangstemperatur
 - Es vollzieht sich ein Halbleiter-Metall-Übergang bei 68°C



6.1.4 Vanadium(V)-oxid V₂O₅

- **Farbe:** orange-gelb
- **Vorkommen:** kristallin fest
- **Schmelzpunkt:** 685°C; 670°C
- **Siedepunkt:** 1800°C
- **Dichte:** 3350 kg m⁻³
- **Absorptionsbanden:**
 - Maximum bei 19μ, 13.6μ, 10.3μ, 7.1μ, 3.4μ
 - bei 10,3μ sehr starke Bande, bei 18,2μ und 9,9μ starke Bande [24]
- **Magnetische und elektrische Eigenschaften :**
 - V₂O₅ ist schwach paramagnetisch.
 - Einkristalle orientieren sich im Magnetfeld mit der c-Achse parallel zu den Feldlinien [25].
 - Die Hauptachse liegt parallel zur kristallographischen c-Achse [26].



6.2 Synthese von VO_2 und V_xO_y -Phasendiagramm

Vanadiumdioxid durchläuft bei 68 °C einen reversiblen Metall-Isolator-Übergang. Die Übergangstemperatur lässt sich durch gezieltes Dotieren in einen für „Smart Coatings“ interessanten Bereich senken. Zur Herstellung dünner VO_2 -Schichten wurden schon zahlreiche Verfahren herangezogen. Neben reaktivem DC-Sputtern [27], Sol-Gel-Abscheidung [28], Laserablation [29] wird sehr häufig die RF-Magnetronsputter-Methode [30, 31] verwendet. Die Abscheidung erfolgt dabei in der Regel aus metallischem Vanadium in einer Sauerstoffatmosphäre. Bei einer weiteren Variante wird VO_2 -Pulver in einer Sauerstoffatmosphäre mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers verdampft [32]. Für gesputterte VO_2 -Filme ergibt sich nach Griffiths und Eastwood [31] das in Abb. 42 abgebildete Phasendiagramm. Demnach lassen sich oberhalb von ca. 350°C bei einem Druck >0.5 mTorr Vanadiumdioxidschichten synthetisieren.

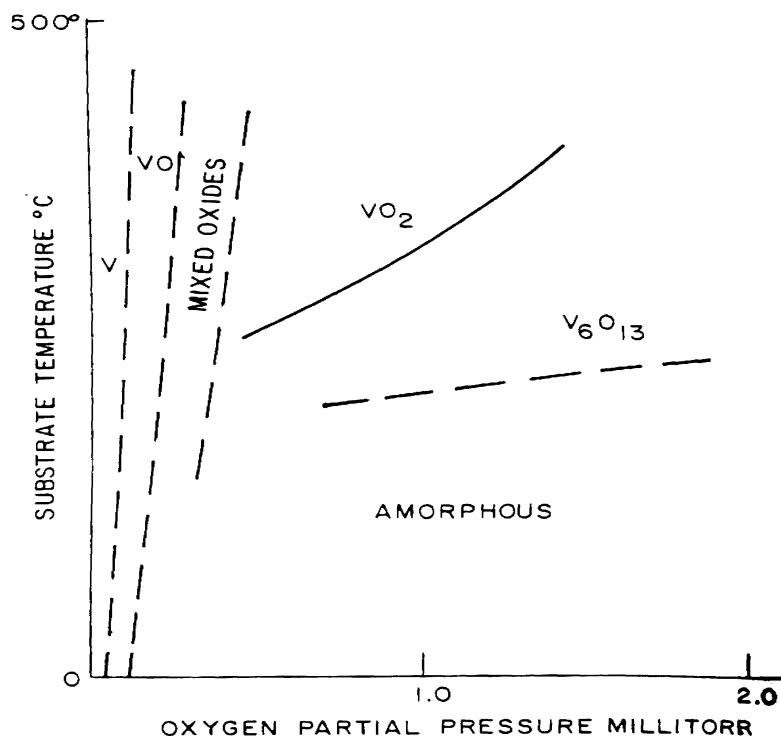


Abb. 42: V_xO_y -Phasendiagramm nach Griffiths und Eastwood [31]

In allen Fällen ist eine Ausheilung der Filme notwendig um ein thermochromes Verhalten zu erzielen. Diese kann während der Beschichtung durch Heizen des Substrats oder nachträglich erfolgen. Die betreffenden Verfahren, die in der Literatur beschrieben sind, unterscheiden sich stark. Während Gea et al. [33] seine Schichten beispielsweise nachträglich bei 600-1000°C für 10-30 min im Argonfluss ausheilt, erzielt Lee [32] in seinem RTA-(Rapid Thermal Annealing)-Verfahren die besten Ergebnisse für eine Ausheilung bei 400°C für 20-30s an Luft.

6.3 Ansätze zur Erklärung des Halbleiter-Metall-Übergangs im VO_2

Den ersten Ansatz zur Erklärung des Übergangs beim Vanadiumdioxid lieferte 1971 J.B. Goodenough [34] im Rahmen der Kristallfeld- und Molekülorbitaltheorie.

Das V^{4+} Ion mit einem $3d^1$ Elektron befindet sich bei Temperaturen oberhalb des Übergangs im Zentrum eines Oktaeders (Abb. 43). Als Folge dieser Anordnung ergibt sich eine Aufspaltung der 5-fach entarteten $3d^1$ Niveaus des Vanadiums in die zweifach entarteten e_g und in die dreifach entarteten t_{2g} Niveaus. Die e_g -Orbitale zeigen in Richtung des Sauerstoffs und bilden unter Hybridisierung mit den Sauerstoff $2p$ -Orbitalen die σ und σ^* Bänder. Die t_{2g} -Orbitale die zwischen die Sauerstoffliganden zeigen, bilden die π und π^* Bänder, sowie das $d_{||}$ Band, welches sich entlang der c Achse aus den Vanadium $3d_{xy}$ -Orbitalen ergibt [35].

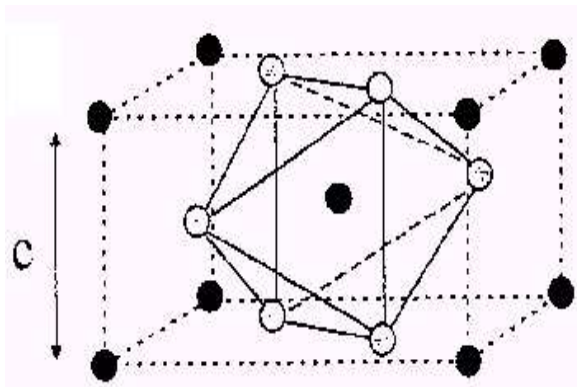


Abb. 43: VO_2 Einheitszelle im metallischen Zustand; ●:V, ○:O

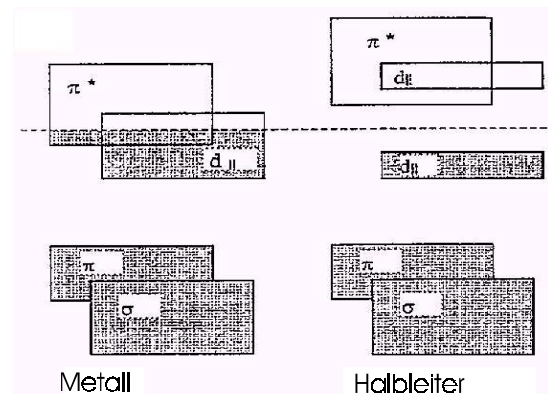


Abb. 44: Schematische Darstellung der Bandstruktur für VO_2 , im metallischen und halbleitenden Zustand nach Goodenough [34]

Die metallische Leitfähigkeit oberhalb der Übergangstemperatur folgt in diesem Modell aus dem Überlappen der $d_{||}$ und π^* Bänder am Fermi-niveau. Sinkt die Temperatur unter den Wert der Phasenübergangstemperatur, so ändert sich die Gitterstruktur in monoklin und es kommt zu kleinen Versetzungen der Vanadium Atome entlang der c -Achse und zur V-V-Paarung. Da diese V-V-Bindung stärker ist, kommt es zu einer Verschiebung des π^* Bandes über das Fermi-niveau und zu einer Aufspaltung des $d_{||}$ Bandes in ein leeres und ein gefülltes Band (Abb. 44). Das Modell von Goodenough beschreibt die Ergebnisse vieler Experimente sehr gut, ist aber nicht in der Lage, die experimentell bestimmte und ca. 2.5 eV große Aufspaltung des $d_{||}$ Bandes zu erklären [36, 37]. Bandberechnungen für das SrTiO_3 -System, das dem VO_2 bzgl. Ionenanordnung und Gitterabständen ähnlich ist, ergeben einen Wert von nur ca. 1 eV [38].

Andere Autoren [39, 40, 41] sehen die Ursache des Übergangs eher in Elektron-Elektron Wechselwirkungen oder Elektron-Phonon-Wechselwirkungen im Sinne der moderneren An-

derson bzw. Mott-Hubbard Modelle. Allerdings gibt es auch hier Widersprüche zu experimentellen Daten. Nach Mansingh et al. [42] ist beispielsweise der von Reyes [43] oder Kabashima [44] in Experimenten zur Wechselstromleitfähigkeit $\sigma(\omega) = A\omega^s$ gefundene Exponent s der Kreisfrequenz ω mit ca. 0,5 inkonsistent mit theoretischen Modellen die ein Hüpfen der Elektronen voraussagen.

Die Ergebnisse neuerer NMR ^{51}V Studien [45] legen nahe, dass es sich beim Metall-Halbleiterübergang des VO_2 um einen Übergang der Art $2\text{V}^{4+} \leftrightarrow \text{V}^{3+} + \text{V}^{5+}$ handelt, dass also in der Niedertemperaturphase durch eine Art von Disproportionierung zwei strukturell und chemisch unterschiedliche Sorten von Vanadiumionen existieren.

Eine EELS-(Elektron Energie Loss Spectroscopy) bzw. UPS-(Ultraviolet-exited Photoelectron Spectroscopy)-Studie von B. Felde et al. [46] an polykristallinen VO_2 Filmen verdeutlicht ein weiteres Problem der früheren Diskussionen zum betrachteten Phasenübergang. Entgegen der von Bianconi et al. [47] an Bulkmaterial gefundenen Ergebnisse, wonach bei Plasmonanregung nahe der Übergangstemperatur bei 1.22 eV ein Plasmonpeak liegt, der über den Übergang hinweg einen großen, kontinuierlichen Shift der Plasmonenenergie zu 1.65 eV (400K) zeigt, findet Felde nur eine minimale Verschiebung von 0.05 eV innerhalb der Fehlergrenzen. Felde et al. kommen zu dem Schluss, dass im Gegensatz zum Einkristall, Elektron-Elektron-Wechselwirkungen beim Halbleiter-Metall-Übergang dünner, polykristalliner Vanadiumdioxidschichten nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Zusammenfassend, lässt sich feststellen, dass keines der in der Vergangenheit vorgestellten und diskutierten Modelle in der Lage ist, alle experimentellen Ergebnisse zum Metall-Isolator- bzw. Metall-Halbleiter-Übergang zu erklären. Dieser Übergang bleibt daher ein sehr komplexes und zum Teil ungelöstes Problem der theoretischen Physik.

6.4 Phänomenologische Beschreibung des Halbleiter-Metall-Übergangs im VO_2

VO_2 -Bulkmaterial zeigt, wie bereits erwähnt, bei 68 °C einen Halbleiter-Metall-Übergang. Der elektrische Widerstand ändert sich dabei um bis zu 5 Größenordnungen (Abb. 46). Die Kristallstruktur ändert sich von einer monoklinen Niedertemperaturphase in eine tetragonale Anordnung oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur (Abb. 45). Der Phasenübergang ist reversibel, weist aber stets eine Hysterese bezüglich der Umwandlungstemperatur auf. Die Breite der Hysterese beträgt typischerweise 0.5 bis 2 °C für Bulkmaterial [48, 49] und ist in der Regel etwas breiter für dünne Filme.

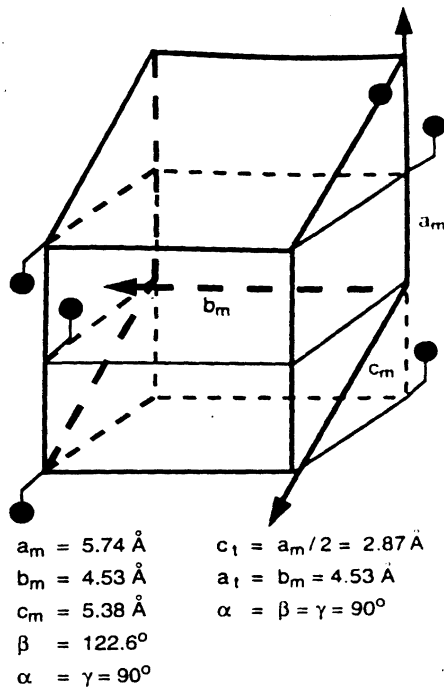


Abb. 45: Kristallographische Struktur von VO_2 unterhalb (monoklin) und oberhalb (tetragonal) der Übergangstemperatur [33].

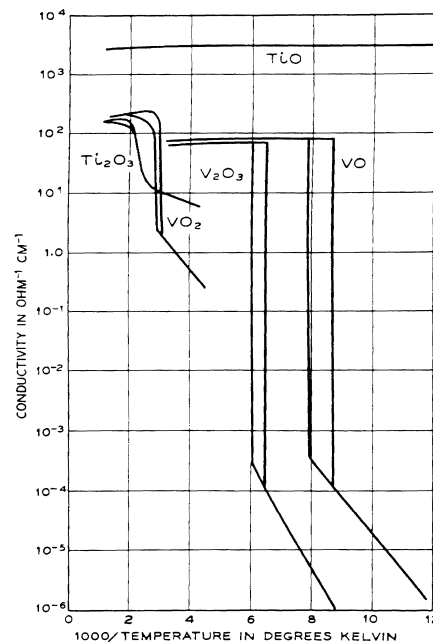


Abb. 46: elektrische Leitfähigkeit einiger Vanadiumoxide in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur [48].

Die Ursache dieser Hysterese ist bis heute nicht verstanden, allerdings wird vermutet [50], dass sie zumindest teilweise auf durch Domängengrenzen induzierten, intrinsischen Stress im halbleitenden Zustand zurückzuführen ist.

Die metallische Phase zeigt nur eine geringe Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur. Die unterhalb des Übergangs vorliegende halbleitende Phase hingegen zeigt über weite Temperaturbereiche annähernd exponentielles Verhalten bei Auftragung gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur [48, 49].

Berglund et al. folgern aus Experimenten und Daten zum Hall-Effekt, dass es sich bei den Ladungsträgern im halbleitenden Zustand um Elektronen handelt [49]. In diesem Fall gilt für die elektrische Leitfähigkeit :

$$\sigma = q\mu_n N_c e^{-\frac{E_F}{kT}} \quad \text{Gln. 59}$$

- μ_n : Beweglichkeit der Elektronen
- N_c : Effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes
- k : Boltzmann Konstante
- T : Absolute Temperatur
- E_F : Abstand der Fermienergie vom Leitungsband

Die exponentielle Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der reziproken Temperatur ist eher eine Konsequenz der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte (Hall-Koeffizient) als eine Folge der Beweglichkeit [51]. Die Beweglichkeit in Gln. 59 kann also alleine die große Temperaturabhängigkeit nicht erklären, weshalb angenommen wird [49], dass E_F einen temperaturunabhängigen Term enthalten muss.

Messungen der spezifischen Wärmekapazität c_p nach Ryder und Cook [52] zeigen eindeutig, dass es sich bei dem Phasenübergang des VO_2 um einen Übergang erster Ordnung handelt. Definitionsgemäß, ist ein Phasenübergang erster Ordnung durch zusätzliche Wärmeaufnahme bzw. -abgabe am Übergang charakterisiert. Aufgrund der fundamentalen Proportionalität $\Delta Q = C\Delta T$ muss für konstante Temperatur am Übergang $C \rightarrow \infty$ gelten (vgl. Abb. 47).

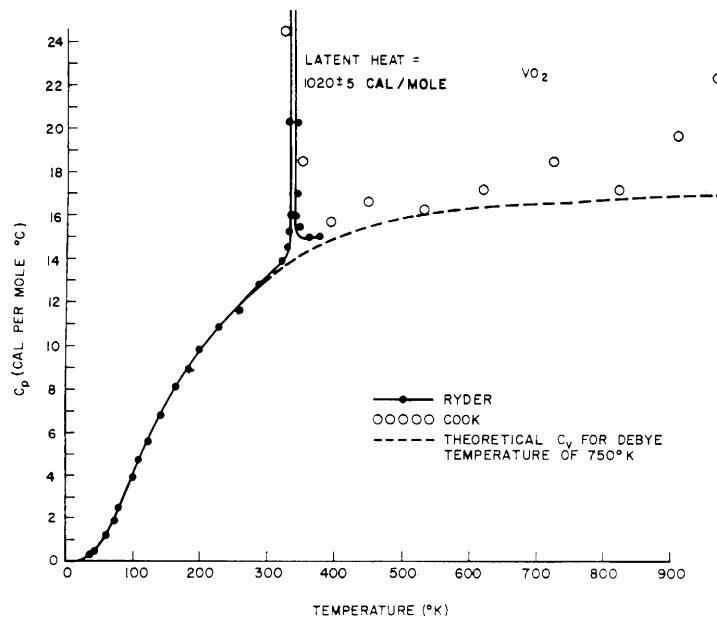
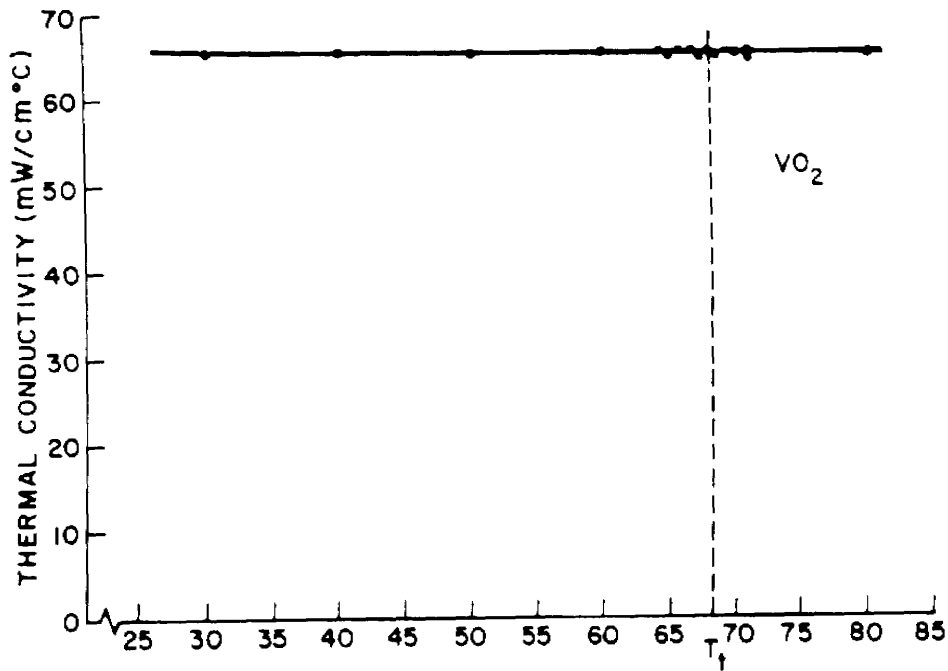


Abb. 47: spezifische Wärmekapazität c_p von VO_2

Aus den Messungen von Ryder ergibt sich ein Wert von 1020 ± 5 cal/mol für die latente Wärme des Übergangs. Die Extrapolation der spezifischen Wärme für niedrige Temperaturen liefert einen Wert von 750K für die Debye-Temperatur.

Für die thermische Leitfähigkeit ergibt sich eine vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit und keine messbare Unstetigkeit beim Phasenübergang (Abb. 48).

Abb. 48: Wärmeleitfähigkeit von VO₂ [49]

Die Wärmeleitfähigkeit im Festkörper setzt sich aus zwei Anteilen, einem phononischen κ_p und einem elektronischen κ_e zusammen. Der elektronische Anteil ist über das Wiedemann-Franz'sche Gesetz mit der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft :

$$\kappa_e = \frac{1}{3} \pi^2 \left(\frac{k}{e} \right)^2 \sigma T \quad \text{Gln. 60}$$

- k : Boltzmann-Konstante
- e : Elementarladung
- σ : Elektrische Leitfähigkeit
- T : Absolute Temperatur

Die Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit sagen unter Verwendung von Gln. 60 eine Unstetigkeit von 20 bis 50 mW/cm°C für den elektronischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit am Übergang voraus. Ein Vergleich mit Abb. 48 zeigt jedoch, dass experimentell innerhalb des Messfehlers von 2 mW/cm°C kein Anzeichen für eine Unstetigkeit festgestellt werden konnte. Die offensichtliche Ungültigkeit des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes in diesem Fall ist wahrscheinlich in zwei fundamentalen Annahmen, die der Herleitung dieses Gesetzes zugrunde liegen, nämlich einfacher- und elastischer Streuung, begründet. Offenbar sind diese Annahmen beim VO₂-System nicht zulässig und die Streuvorgänge sind komplexer.

Berglund et al. [53] berichten in ihrer Arbeit über eine Druckabhängigkeit des Phasenübergangs. Danach erhöht sich die Phasenübergangstemperatur linear mit dem aufgewendeten hydrostatischen Druck um 0.08 grad/kbar. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass im metallischen Zustand die elektrische Leitfähigkeit unter Druckausübung - zumindest für kleine Drücke - relativ stark zunimmt (Vgl. Abb. 49).

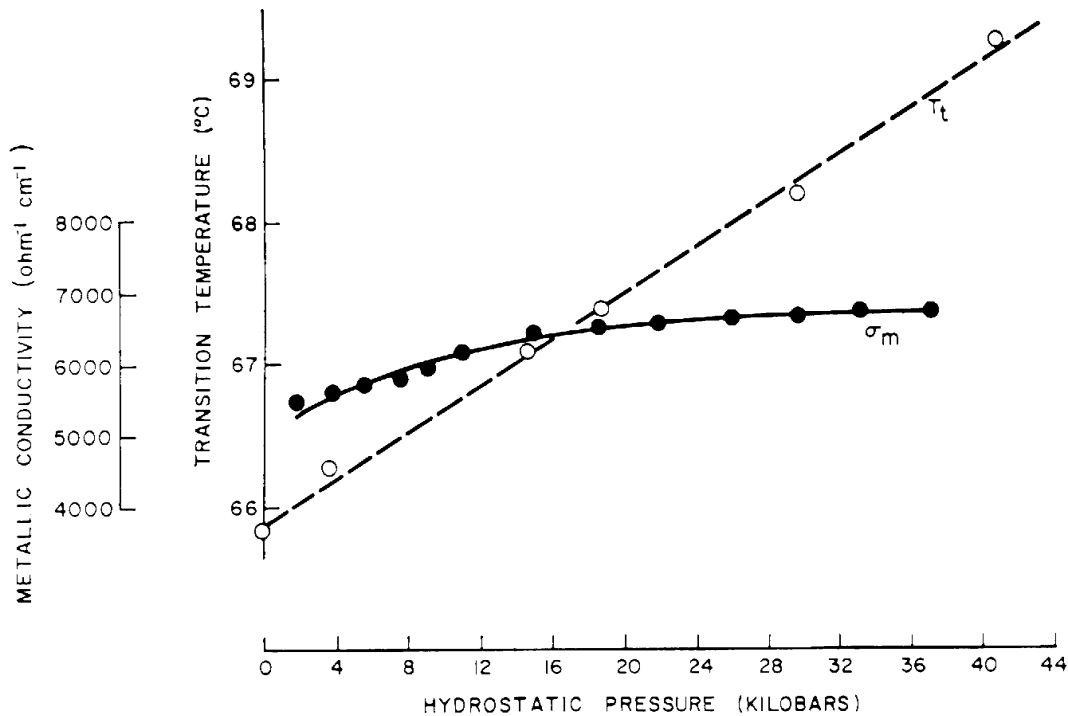


Abb. 49: Abhängigkeit von Übergangstemperatur und elektrischer Leitfähigkeit der metallischen VO_2 -Phase vom hydrostatischen Druck [49].

Die Phasenübergangstemperatur in dünnen VO_2 -Schichten lässt sich durch Dotieren zu höheren und niedrigeren Temperaturen hin verschieben. Während eine Dotierung mit W, Nb Mo, P und F eine Erniedrigung der Übergangstemperatur zur Folge hat, bewirken Dotierungen mit Ti, Sn, Al und Ga eine Erhöhung [54, 55, 32, 56]. Die meisten Experimente zur Dotierung dünner VO_2 Filme wurden bisher mit Wolfram durchgeführt. Jin et al. [30] konnten dabei einen nahezu linearen Abfall der Übergangstemperatur mit steigender implantierter Wolframdosis feststellen (Abb. 50).

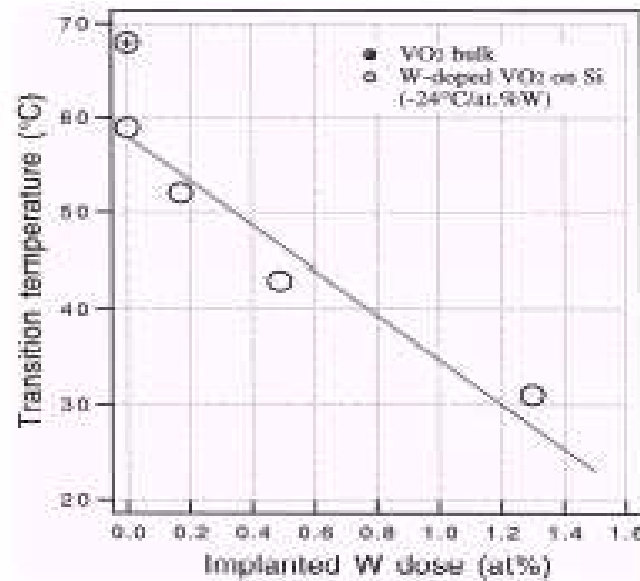


Abb. 50: Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der implantierten Wolframdosis [30]

Grundsätzlich nimmt aber auch die Lichttransmission der mit Wolfram dotierten Filme mit ansteigender Konzentration ab, was auf die Absorption durch die implantierten Fremdatome zurückgeführt wird [30, 57].

Da die eigentlichen, dem Halbleiter-Metall-Übergang zugrundeliegenden Mechanismen bis heute noch nicht aufgeklärt werden konnten, ist es sehr problematisch Modelle für die Veränderung der Phasenübergangstemperatur durch die Fremdatome aufzustellen. MacChesney und Gugenheim [58] schlagen auf Grundlage der vorhandenen Daten ein Modell vor, in dem der Ionenradius der dotierten Ionen maßgeblichen Einfluss auf die Verschiebung der Phasenübergangstemperatur hat. Verglichen mit dem Ionenradius von V^{4+} (5.9 nm), sind die Ionen W^{4+} (6.6 nm), Nb^{5+} (6.4 nm) und Mo^{5+} (6.1 nm), die die Temperatur erniedrigen, größer, während die Ionen Al^{3+} (3.9 nm), Ti^{4+} (4.2 nm), Ga^{3+} (4.7 nm) und Sn^{4+} (5.5 nm), die eine Erhöhung der Übergangstemperatur bewirken, alle kleiner sind [32]. Pierce und Goodenough [59] hingegen machen die durch die Fremdatome induzierten Änderungen der Ladungsträgerdichten für die Temperaturverschiebung verantwortlich.