

## 9.2 Synthese der Filme mit anschließender Ausheilung

Filme, die ohne in situ Heizung abgeschieden werden, zeigen keine Thermochromie. Solche Filme müssen nachträglich temperaturbehandelt werden. In der Literatur sind hierzu zahlreiche Verfahren beschrieben [32, 33].

Um den Ausheilprozess zu studieren und ein geeignetes Ausheilverfahren zu entwickeln, wurden unterschiedliche Versuche durchgeführt. In einem ersten Versuch wurden die Proben mehrere Stunden bei konstanter Temperatur und Normaldruck in einem Ofen erhitzt. Die Temperatur wurde dabei in verschiedenen Versuchsreihen bis 450°C variiert. Die Farbe der Proben veränderte sich bei höheren Temperaturen stets ins Gelbliche, was zunächst als qualitatives Indiz für einen stattgefundenen Umwandlungsprozess gelten kann. Allerdings konnte bei keiner der auf diese Weise behandelten Proben thermochromes Verhalten beobachtet werden. Um eine schnellere Ausheilung zu erreichen, wurden zwei weitere Verfahren getestet. Im ersten Fall wurden die Schichten schnell in die IR-Strahlung eines Heizelementes gedreht und gleichzeitig ihr Widerstand gemessen. Der Heizvorgang wurde beendet, sobald keine signifikanten Änderungen des Widerstands mehr auftraten. In einem zweiten, schnellen Verfahren wurden die Proben in den Heißluftstrom eines Gebläses gedreht und dort für einige Sekunden belassen. Es wurden dabei Verweilzeit und Temperatur variiert. Auch bei diesen „schnellen“ Ausheilverfahren konnten bei Verweilzeiten  $t \geq 15$  s und höheren Temperaturen Gelbverfärbungen beobachtet werden. Allerdings zeigte nur eine Probe, die sich ca. 30 s bei 450°C im Heißluftstrom befand, thermochromes Verhalten. Das Schaltvermögen dieser Schicht, definiert als Quotient der Widerstände bei 25 und 95°C, war aber sehr gering und der Widerstand beim Phasenübergang verringerte sich nur um einen Faktor 10.

Die honiggelbe Farbe der transparenten Schicht wird auch von anderen Autoren als sehr charakteristisches Merkmal von  $V_2O_5$  Filmen geschildert [62, 63]. Es wird daher angenommen, dass durch den Erhitzungsprozess beim Ausheilen eine Reaktion des Vanadiumdioxides mit eingelagertem Sauerstoff zum  $V_2O_5$  ausgelöst wird. Dieser Sachverhalt wird in der Diskussion zur Schichtzusammensetzung im folgenden Kapitel näher beleuchtet.

In diesem Zusammenhang könnten auch die sich teilweise widersprechenden Literaturberichte zu den verschiedenen Ausheilverfahren stehen. Während Stella et al. [63] beispielsweise ausgeheilte phasenreine  $VO_2$ -Filme bei 450°C und 15 Stunden an Luft erhält, stellt Lee et al. [32] einen RTA-(Rapid Thermal Annealing)-Prozess vor, bei dem eine optimale Ausheilung der Filme nach ca. 20-30 Sekunden an Luft erfolgt. In seinen Arbeiten kommt es schon nach 40 s zur teilweisen Verdampfung der Filme und Änderungen der stöchiometrischen Verhältnisse.

### 9.2.1 Zusammensetzung der kalt und ohne Ionenbeschuss abgeschiedenen Filme

Zunächst soll auf die Untersuchungen an den nur aufgedampften Filmen, nicht ausgeheilten Filmen eingegangen werden. In den XPS-Spektren der Filme, die ohne Heizung und Ionenbe-

schuss abgeschiedenen wurden, treten die Vanadium-( $2p_{3/2}$ )-Peaks bei Energien zwischen 516,3 und 517,0 eV auf. Diese Energien sind eindeutig zu hoch um auf das Vorhandensein einer  $V_2O_3$ -Phase zu schließen. Die Untergrenze der gemessenen Energien fällt mit 516,3 eV gerade noch in einen Bereich, der laut Christmann [35] noch als  $VO_2$ -Signal interpretierbar ist. Alle anderen Autoren finden bei Energien  $>516,2$  eV nur die  $V_2O_5$  Phase (vgl. Tab. 4 S.59). Die deutlichen  $V_2O_5$ -typischen Gelbverfärbung der Schichten, sowie die vergleichsweise geringen Halbwertsbreiten mit Werten von 2-2,5 eV, deuten auf einen relativ hohen  $V_2O_5$  Anteil in den untersuchten Schichten hin (vgl. Abb. 81).

Der O(1s) Sauerstoffpeak zeigt eine Schulter auf der höherenergetischen Seite. Diese Schulter wird auch von Benmoussa [62] bei Untersuchungen von  $V_2O_5$  beschrieben und als Chemisorption von OH-Gruppen interpretiert. Problematisch bei der quantitativen Auswertung der Spektren ist die Faltung dieses Peaks.

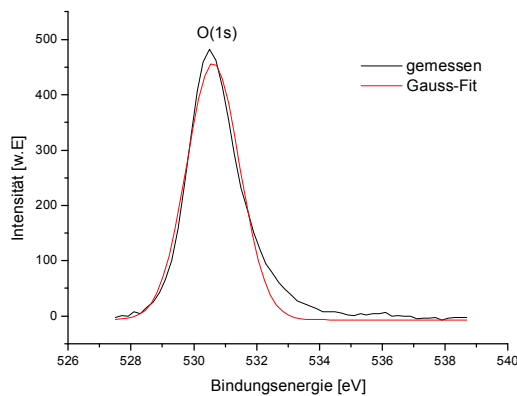


Abb. 72: Einfacher Gauss-Fit;  
Probe P8

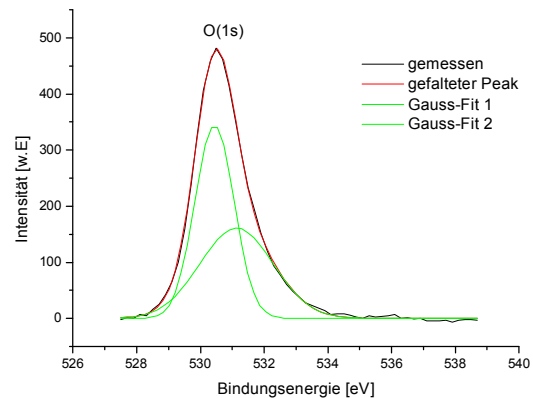


Abb. 73: Faltung;  
Probe P8

Die einfache Gauss-Anpassung (vgl. Abb. 72) mit nur einem Peak ist eindeutig nicht ausreichend, um den gemessenen Kurvenverlauf adäquat zu beschreiben. Eine gute Übereinstimmung lässt sich erst mit zwei überlagerten Gausskurven erreichen (Abb. 73). Folgt man den Ergebnissen von Benmoussa, so lässt sich der gefittete Peak bei höheren Energien chemisorbiertem Sauerstoff zuschreiben. Legt man allerdings auf dieser Grundlage die ermittelte Fläche des zweiten gefitteten Peaks für die Berechnung der stöchiometrischen Verhältnisse zugrunde, so schwanken die ermittelten Werte des Verhältnisses  $n_O:n_V$  der Anteile von Vanadium und Sauerstoff in den Vanadiumoxidverbindungen für die untersuchten Filme in weiten Grenzen zwischen 1,33 und 2,4. Von einem rein mathematischen Standpunkt aus gesehen konnten damit in den verschiedenen Filmen fast alle existenten Vanadiumoxidvarianten vertreten sein. Die Peaklagen und -breiten widersprechen diesem Ergebnis jedoch völlig.

Abb. 74 zeigt einen Vergleich der XPS-Spektren von Probe P6 vor und nach einer nachträglichen Wärmebehandlung. Die Probe wurde dabei in einem RTA-Prozess (Rapid Thermal Annealing) in 30s schnell bei 400°C ausgeheilt.

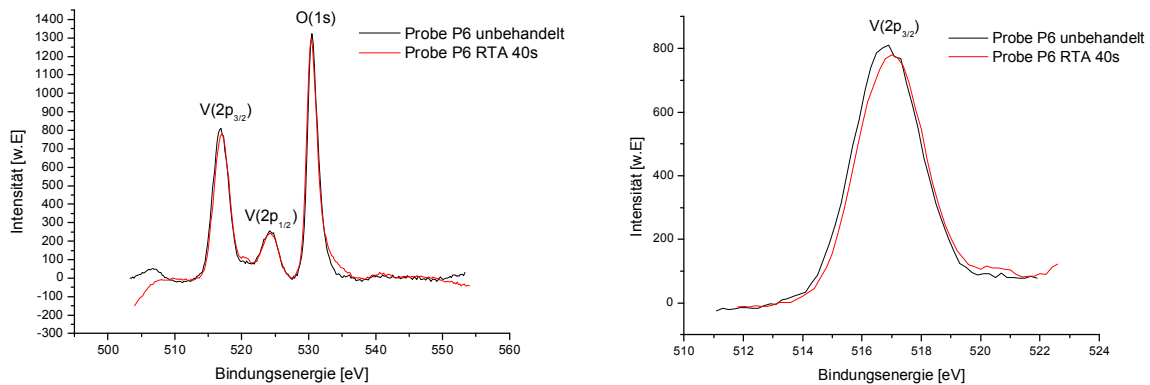


Abb. 74: Die Peakverschiebung durch den Ausheilprozess

Man beobachtet eine geringe Verschiebung des  $V(2p_{3/2})$ -Peaks um 0,2 eV zu geringeren Energien. Dieses Ergebnis könnte die Vermutung nahe legen, dass die Dauer des RTA-Ausheilprozesses zu kurz war. Längere Ausheilzeiten konnten allerdings nicht realisiert werden, da die Proben schon nach ca. 50 Sekunden erste Abdampfungserscheinungen zeigten. Die Beobachtung, dass die Proben nach der Wärmebehandlung eine noch deutlichere Gelbverfärbung aufwiesen und die Ergebnisse der GXR-Untersuchungen vor und nach der Ausheilung deuten aber darauf hin, dass es sich bei dem stattfindenden Prozess nicht um einen reinen Ausheilungsprozess handelt. Vielmehr scheint es zusätzlich zu einer chemischen Reaktion zu kommen, wobei Teile des ursprünglichen Films mit Sauerstoff zu  $V_2O_5$  reagieren. Die GXR-Spektren zeigen, dass die Proben vor der Wärmebehandlung weitgehend amorph vorliegen (vgl. Abb. 75). Nach der RTA-Prozedur erscheint neben dem (110)- $VO_2$ -Peak bei ca.  $21^\circ$  ein weiterer Peak mit großer Intensität (Abb. 76). Dieser kann dem (001)-Reflex von orthorhombischem  $V_2O_5$  zugeordnet werden.

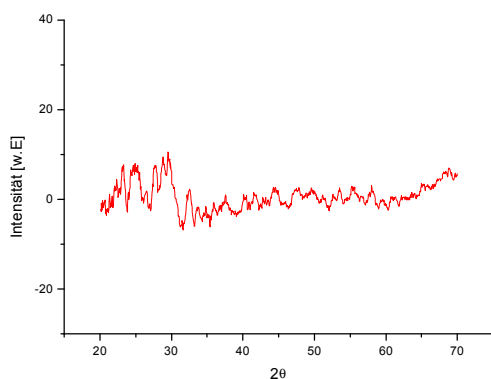


Abb. 75: GXR-Spektrum eines Films ohne nachträgliche Wärmebehandlung

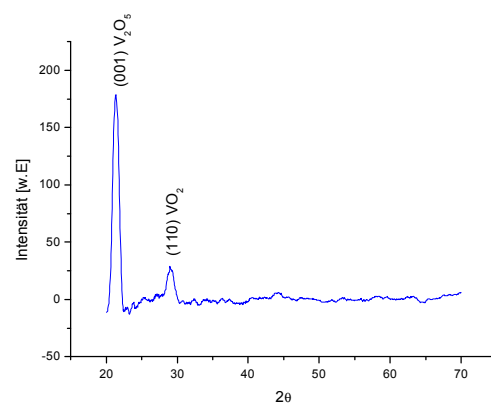


Abb. 76: GXR-Spektrum des Films nach 30 s, 400 °C (RTA)

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass es bei den XPS-Untersuchungen häufig zu aufladungsbedingten Energieverschiebungen der Spektren kam. Die Spektren wurden daher alle auf den Kohlenstoffpeak C(1s) bei 285 eV genormt. Dieser Peak stammt aus der Oberflächenkontamination der Proben und ist stets vorhanden.

### 9.3 Synthese der Filme mit in-situ-Heizung

Aufgrund von Literaturangaben wurde der Einfluss erhöhter Temperatur auf die Phasenbildung der synthetisierten Filme untersucht. Mit Hilfe eines IR-Heizelementes wurden die Substrate während des Verdampfens des Vanadiumdioxids geheizt. Es wurden dabei verschiedene Temperaturen bis 450°C realisiert. Zusätzlich wurden bei verschiedenen Temperaturen Druck und VO<sub>2</sub>-Aufdampfrate variiert. Die Analyse der Schichten ergab allerdings keinen Hinweis auf thermochromes Verhalten, so dass in Zusammenhang mit den Ergebnissen aus Kapitel 9.2 davon ausgegangen werden kann, dass alleine durch Variation der beiden Parameter Druck und Temperatur in den realisierbaren Grenzen zwischen  $2 \cdot 10^{-6}$  und  $6 \cdot 10^{-4}$  mbar und bis 450 °C kein reines VO<sub>2</sub> abgeschieden werden kann. Die von Griffiths und Eastwood [31] bei höheren Drücken gefundenen Zusammenhänge lassen sich also nicht übertragen. Würde man die Phasengrenzlinie in Abb. 77 zu kleineren O<sub>2</sub>-Partialdrücken extrapolieren, so sollte unter den realisierten Synthesebedingungen entgegen der gemachten Beobachtung nahezu phasenreines VO<sub>2</sub> vorliegen.

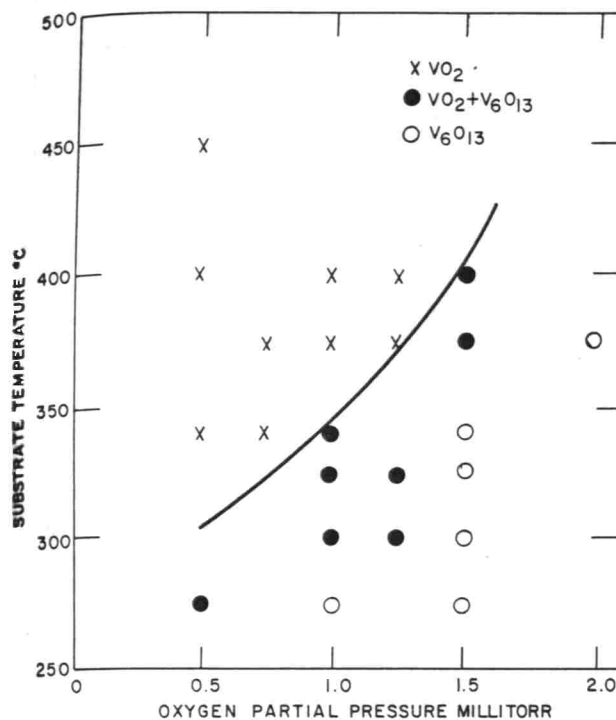


Abb. 77: Phasengrenze nach Griffiths [31]

### 9.3.1 Zusammensetzung der mit in-situ-Heizung abgeschiedenen Filme

Die mit in-situ-Heizung abgeschiedenen Filme sind transparent gelb. Auch hier ist zu beobachten, dass die V ( $2p_{3/2}$ )-Peaks aufgrund der Bindung stets zu Energien zwischen 516,7 und 517,1 eV hin verschoben sind. Auch die Halbwertsbreiten der Peaks sind mit ca. 2 eV vergleichbar mit den Werten der Filme, die ohne Heizung abgeschieden wurden. Nachträgliche Wärmebehandlung hatte keine Verfärbungen der Proben zur Folge und thermochromes Verhalten blieb aus. Die XPS-Spektren deuten teilweise sogar auf eine noch weitere Verschiebung des Vanadium-( $2p_{3/2}$ )-Peaks zu höheren Energien hin. Abb. 78 zeigt z.B. die XPS-Spektren von Probe P13 vor und nach RTA-Behandlung für 30s bei 400°C. Die RTA-behandelte Probe weist einen um 0,4 eV zu höheren Energien hin verschobenen V ( $2p_{3/2}$ )-Peak auf. Die Synthese dieser Probe erfolgte bei 350°C, direkter Sauerstoffzufuhr über einen Ring und einer  $\text{VO}_2$ -Aufdampftrate von 1,2 Å/s bei einem Druck von  $4 \cdot 10^{-4}$  mbar. Die Lage des V( $2p_{3/2}$ )-Peaks und die gelbe Farbe zeigen, dass es sich auch bei den Proben, die mit Heizung abgeschieden wurden, im wesentlichen um  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Schichten handelt.

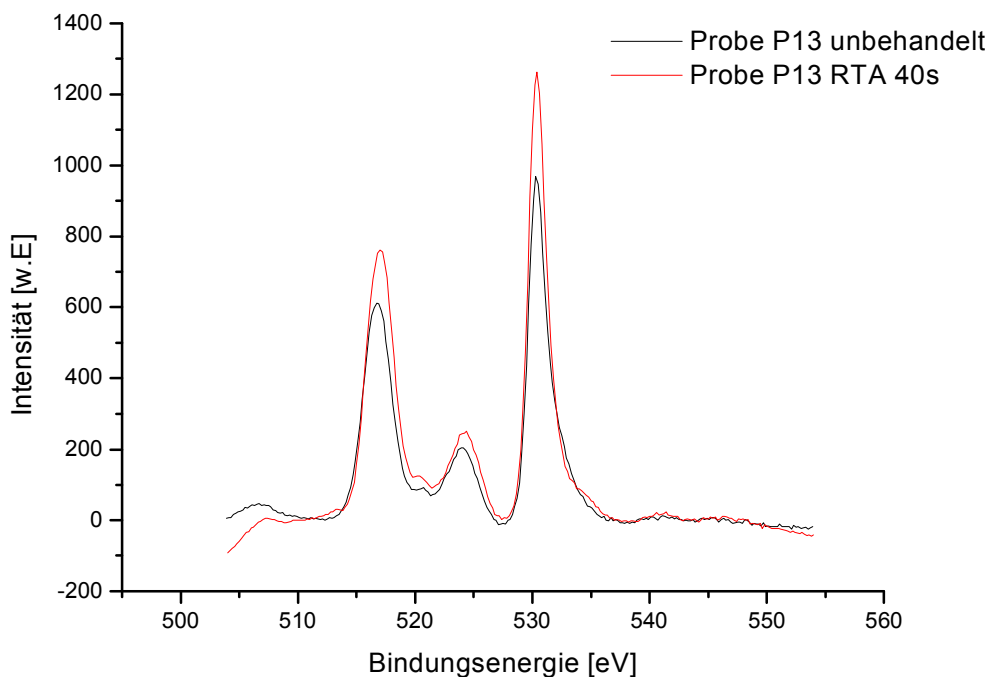


Abb. 78: Peakverschiebung in den XPS-Spektren durch RTA

## 9.4 Synthese unter Ionenbeschuss - Der Einfluss energiereicher Teilchen

Als weitere Möglichkeit zur Modifikation der Phasenzusammensetzung der Filme bot sich die Abscheidung unter Ionenbeschuss an. Während ein zusätzlicher Beschuss der Filme während

der Abscheidung mit Argon- bzw. Neonionen bei verschiedenen Energien, Stromdichten, Drücken und Temperaturen keinen nachweisbaren Einfluss auf die Schichten hatte, zeigten sich bei Verwendung von Sauerstoffionen deutliche Effekte. Abb. 79 zeigt vier UV/VIS-Spektren von VO<sub>2</sub> Filmen, die innerhalb eines nahezu identischen Parameterfeldes abgeschieden wurden. Der Druck betrug  $8 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$  mbar, bei einer Temperatur von 350°C und einer Aufwachsrate von 0,6 Å/s. Verwendet wurden Argon-, Neon- und Sauerstoffionen mit Energien von 1 keV. Im Fall von Neon und Argon wurde zusätzlicher Sauerstoff über einen Ring nahe beim Substrat eingelassen.

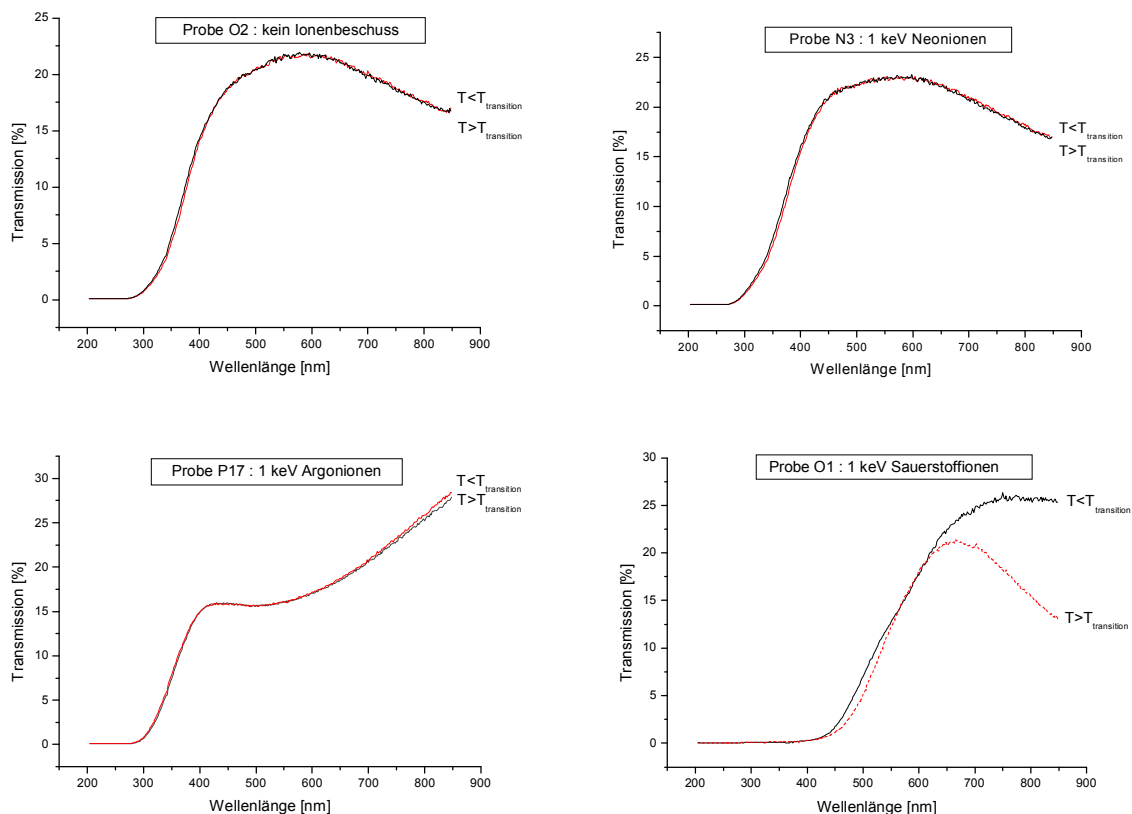


Abb. 79: Einfluss des Beschusses mit verschiedenen Ionenarten während der Synthese. Vergleich der UV/VIS-Spektren mit dem Spektrum eines ohne Beschuss aufgedampften Filmes.

Schon während der Synthese konnte bei zusätzlicher Verwendung der Substratheizung eine bronzene Verfärbung der Filme beobachtet werden. Die anschließende analytische Bewertung ergab ein sehr gutes Schaltverhalten dieser Schichten, d.h. es konnten Widerstandsänderungen von einigen Megaohm auf einige Ohm (d.h. um einen Faktor  $10^5$ ) verifiziert werden.

In Abb. 79 ist das optische Schalten im nahen IR-Bereich zu erkennen. Ab ca. 650 nm zeigt Probe O1 im metallischen Zustand oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur eine deutliche Absenkung der Lichttransmission. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde im Folgenden der Einfluss der ionenstrahlspezifischen Parameter Energie, I/A-Verhältnis, Strahlzu-

sammensetzung und Einfallswinkel auf die Schichteigenschaften untersucht. Im realisierbaren Druckbereich ließen sich Energien bis 1700 eV und Stromdichten bis ca.  $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  im Strahlzentrum erreichen. Bei höheren Energien kam es wegen der relativ „hohen“ Drücke zu Überschlägen im Extraktionssystem der Quelle, was einen stabilen Betrieb verhinderte. Bei Temperaturen  $<250^\circ\text{C}$  konnten unabhängig von Ionenenergie, Stromdichte und Aufwachsrate die beschriebenen bronzenen Verfärbungen nicht beobachtet werden und die Schichten zeigten keine Halbleiter-Metall-Übergänge. Oberhalb von ca.  $340^\circ\text{C}$  zeigten die Filme zwar gutes optisches Schaltvermögen, wiesen aber bei seitlichem Betrachten als kosmetisches Artefakt einen starken Blauschimmer auf. Optisch homogen wirkende Filme mit gutem Schaltverhalten werden meist bei Temperaturen zwischen  $280$  und  $300^\circ\text{C}$  erhalten.

#### 9.4.1 Zusammensetzung der unter Ionenbeschuss abgeschiedenen Filme

Filme die unter Ionenbeschuss, aber ohne in-situ-Heizung abgeschieden wurden, zeigen keine Thermochromie. Auch bei diesen Proben deuten die  $V(2p_{3/2})$  Peaks mit Energien zwischen  $516,7$  und  $517,1$  eV, sowie die gelbe Farbe auf  $V_2O_5$  hin. RTA-Behandlung für  $40\text{s}$  bei  $400^\circ\text{C}$  führt weder zu Verfärbungen, noch zu Thermochromie. Eine signifikante Peakverschiebung des  $V(2p_{3/2})$ -Peaks findet nicht statt. Abb. 80 zeigt den Vergleich der XPS-Spektren von Probe P21 vor und nach der Wärmebehandlung. Die Probe wurde mit  $1100$  eV Sauerstoffionenbeschuss und einer Aufwachsrate von  $0,6 \text{ \AA}/\text{s}$  bei  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar abgeschieden.

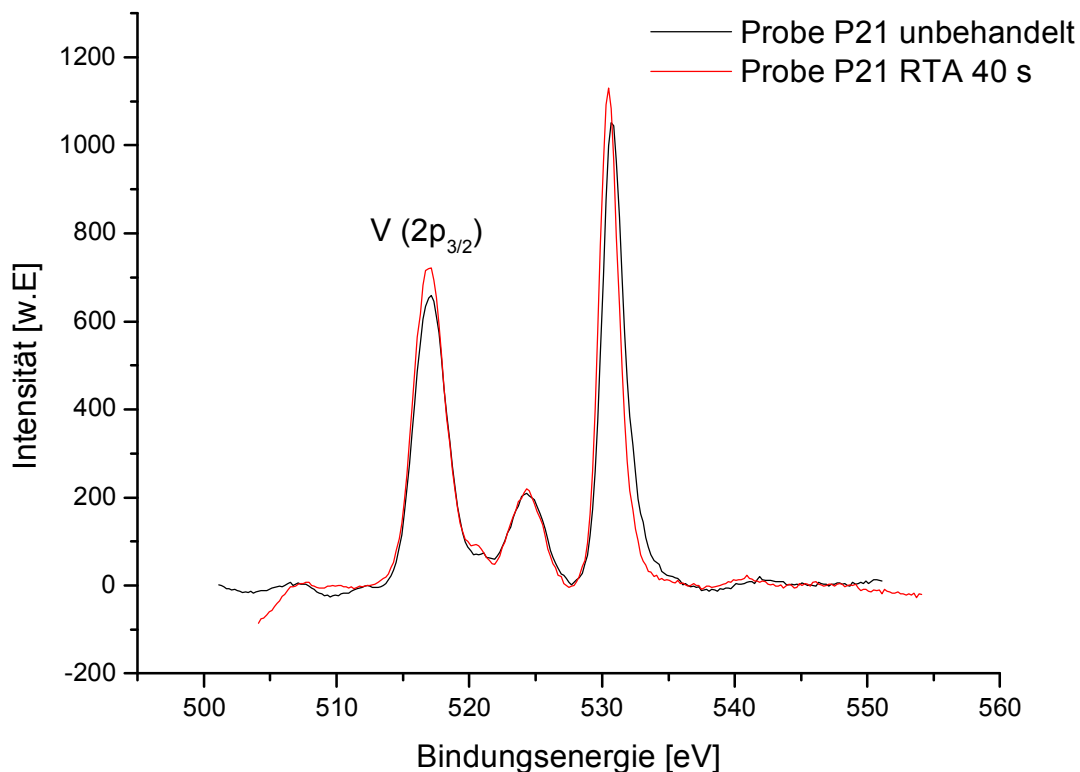


Abb. 80: Peakverschiebung durch RTA

### 9.4.2 Zusammensetzung der mit in-situ-Heizung und unter Ionenbeschuss abgeschiedenen Filme

Bei allen unter Heizung und Ionenbeschuss erzeugten und untersuchten undotierten Proben wurden für den V(2p<sub>3/2</sub>)-Peak Energien zwischen 515,2 und 516,12 eV gemessen. Diese Energien sind deutlich unter den geringsten V(2p<sub>3/2</sub>)<sup>5+</sup> Werten, über die in der Literatur berichtet wird. Dies lässt den sicheren Schluss zu, dass die Proben keinen signifikanten V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Anteil aufweisen.

Schwieriger gestaltet sich die Trennung von VO<sub>2</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie anderer Oxide. Hierzu können die Ergebnisse von Demeter et al. [70] herangezogen werden. Demeter findet für VO<sub>2</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sehr scharfe V(2p<sub>3/2</sub>)-Peaks mit Halbwertsbreiten von ca 2 eV. Alle anderen Vanadiumoxide zeigen hingegen stark verbreiterte Peaks. Die Signale der Oxide V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> und V<sub>4</sub>O<sub>7</sub> weisen weiterhin Schultern auf der niederenergetischeren Seite der Peaks auf (Abb. 81). Diese Schulter wurde bei keiner der untersuchten Proben gefunden, so dass diese Phasen wohl ebenfalls zu vernachlässigen sind.

Die gemessenen Halbwertsbreiten, die alle zwischen den Grenzwerten 3,15 und 3,91 eV liegen, sind allerdings eindeutig zu groß, um auf das Vorhandensein von VO<sub>2</sub> in einem genau stöchiometrischen Verhältnis zu schließen. Abb. 82 zeigt das entfaltete XPS-Spektrum von Probe P59, einem Film mit hohem Schaltvermögen, im relevanten Energiebereich zwischen 505 und 555 eV.

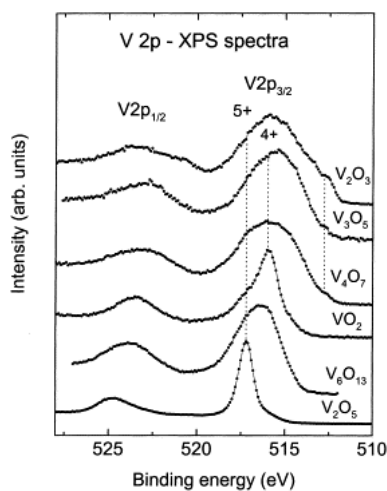


Abb. 81: Peakverschiebungen der einzelnen Vanadiumoxide [70]

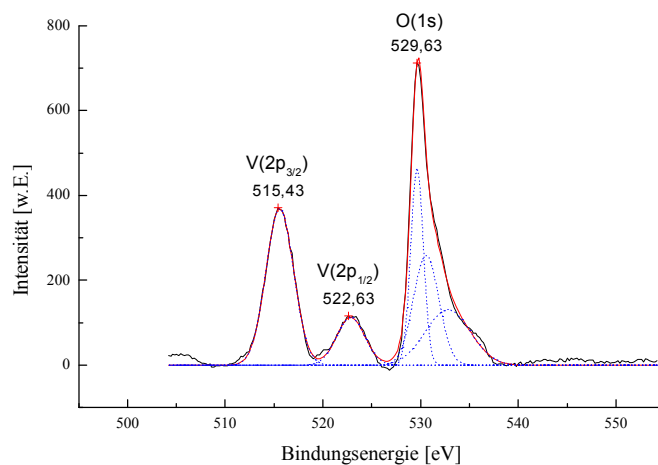


Abb. 82: Ausschnitt aus dem XPS-Spektrum von Probe P59

Eine Abschätzung der stöchiometrischen Verhältnisse über die Peakflächen ist prinzipiell möglich. Problematisch bei dieser Methode ist aber die im Falle der untersuchten Filme beobachtete relativ ausgeprägte Schulter des O(1s)-Peaks. Geauere Betrachtung und Faltung des Peaks legt die Vermutung nahe, dass es sich um drei übereinanderliegende Peaks handeln könnte (vgl. Abb. 82). Interpretiert man versuchsweise die beiden ersten gefalteten Peaks bei

niedrigeren Energien als einen Peak und schreibt lediglich den folgenden Peak chemisorbierten OH-Gruppen zu, so ergibt sich ein Verhältnis V:O von 1 : 2.66., was eher auf die  $V_2O_5$  Phase hindeutet.

Zieht man dagegen die Ergebnisse der UV/VIS/NIR-, R(T)- und GXRD-Messungen zur Beurteilung dieses Sachverhaltes heran, so zeigt sich z.B. im Falle von Probe P59, dass alle gemessenen Größen eindeutig charakteristisch für die  $VO_2$ -Phase sind. Abb. 83 und Abb. 84 zeigen das elektrische und optische Schaltvermögen des Films.

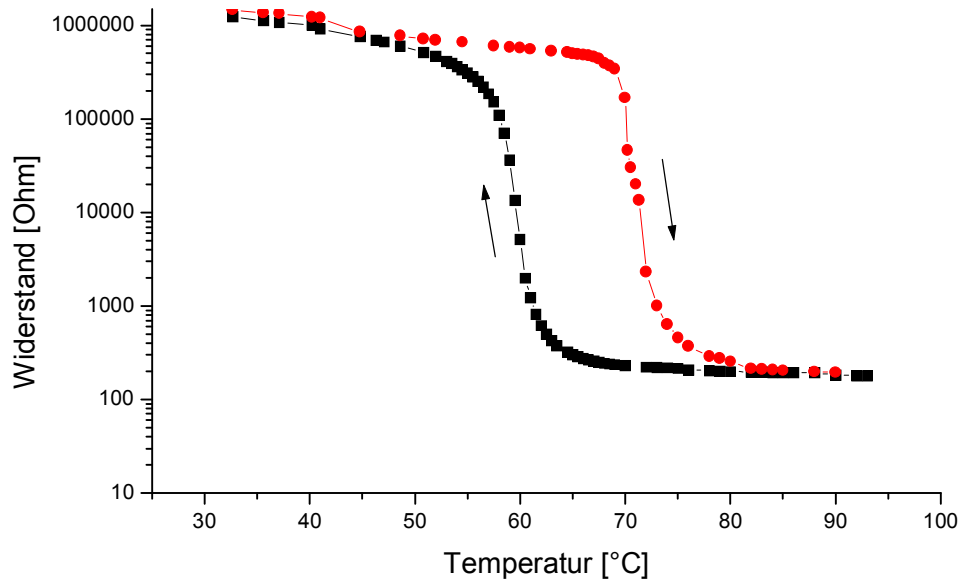


Abb. 83: elektrisches Schaltvermögen von Probe P59

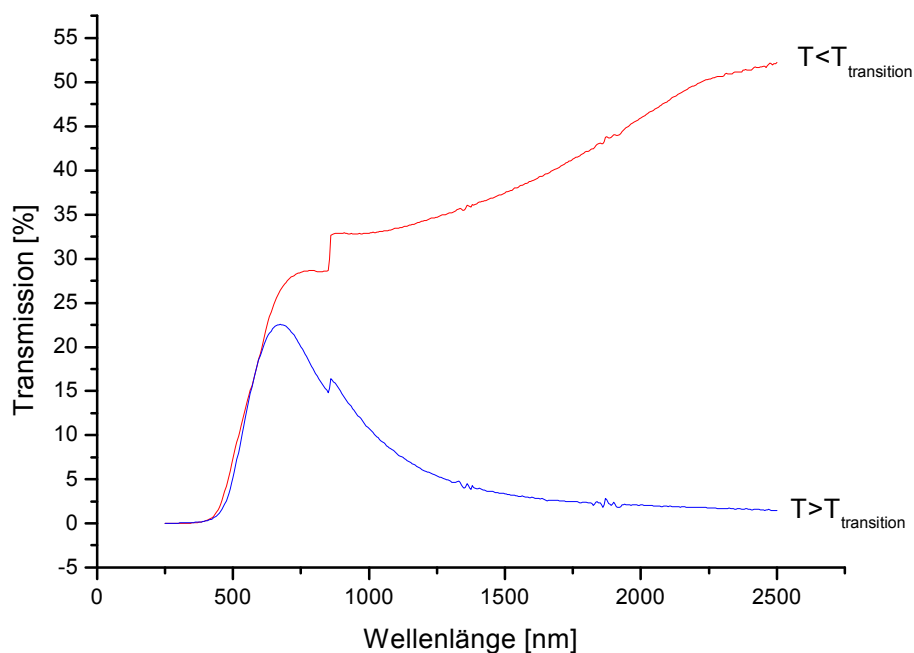


Abb. 84: optisches Schaltvermögen von Probe P59

Der ohmsche Widerstand ändert sich bei ca.  $70^{\circ}\text{C}$  um 4 Größenordnungen, verbunden mit einer deutlichen Reduzierung der Transmission im infraroten Wellenlängenbereich. Das große Schaltvermögen und der enge Temperaturbereich, in dem die Widerstandsänderung erfolgt, zeigen eindeutig, dass der Film einen hohen  $\text{VO}_2$ -Anteil aufweisen muss. Auch das GXRDSpektrum (Abb. 85) entspricht dem JCPDS Standard für monoklines Vanadiumdioxid. Der scharfe (110)-Beugungspeak deutet auf gute Kristallausbildung mit starker Vorzugsausrichtung hin. Neben diesem Hauptpeak ist nur noch ein sehr viel schwächerer Peak bei ca.  $37^{\circ}$  zu beobachten. Dieser entspricht einem (011)-Reflex.

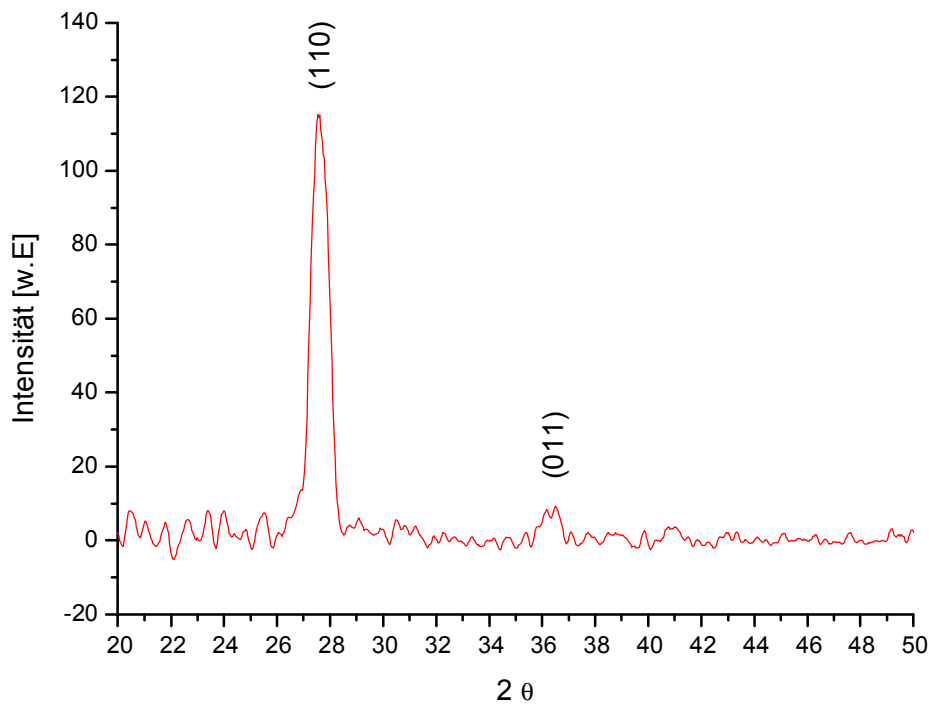


Abb. 85: GXRDSpektrum von Probe P59

Dieses Beispiel zeigt, dass es nicht ohne weiteres möglich ist die stöchiometrischen Verhältnisse aus den Peakflächen von  $\text{V}(2p_{3/2})$ - und  $\text{O}(1s)$ -Peak im XPS-Spektrum zu bestimmen. Des weiteren scheint eine relativ große Menge Sauerstoff in einer anderen Form in der Schicht zu existieren. Dieser Sauerstoff aus dem Ionenstrahl könnte eventuell im Zwischengitter oder auf Defektplätzen lokalisiert sein. Da die Filme im Ultrahochvakuum des XPS-Spektrometers mit Argon vorgesputtert wurden, wäre im Falle einer reinen Oberflächenbelegung durch Sauerstoffadsorbate mit einer Abnahme der Peakschulter zu rechnen gewesen. Dieses Verhalten wurde nicht beobachtet. Vergleiche der XPS-Spektren vor und nach dem Sputtern zeigten, dass die Kohlenstoffbelegung der Oberfläche nach der Reinigung völlig verschwindet, die Schulter (Abb. 82) jedoch unverändert bleibt. Der überschüssige Sauerstoff muss daher auch tiefer in den Schichten vergraben vorliegen. Dies könnte auch Einflüsse auf die Ergebnisse der Ausheilversuche haben (vgl. Kap. 9.2.1).

### 9.4.3 Schichtzusammensetzung bei Synthese aus reinem Vanadium

Wie im Kapitel 9.1 zur Probenvorbereitung schon angedeutet wurde, ist es nicht gelungen thermochrome Vanadiumdioxidschichten durch Verdampfen von reinem Vanadium zu erzeugen. Weder unter dem Einfluss von Temperaturerhöhung, noch unter Beschuss mit Sauerstoffionen, konnten im realisierbaren Sauerstoffpartialdruckbereich zwischen  $2 \cdot 10^{-6}$  und  $6 \cdot 10^{-4}$  mbar thermochrome Filme erhalten werden. Eine nachträgliche Temperaturbehandlung war ebenfalls in keinem Fall erfolgreich. Die XPS-Untersuchungen ergaben für die Positionen des V ( $2p_{3/2}$ )-Peaks stets Werte  $> 516,8$  eV. Die Filme zeigten zudem alle die  $V_2O_5$ -typische honiggelbe Färbung, so dass davon ausgegangen werden muss, dass es sich bei den aus reinem Vanadium abgeschiedenen Filmen stets um Vanadium(V)-oxid handelte.

### 9.4.4 Einfluss der Aufwachsrate

Die Aufwachsrate wurde unter Ionenbeschuss und Konstanzhaltung der anderen Parameter zwischen 0,4 und 3 Å/s variiert. In Abb. 86 ist als Maß für das Schaltvermögen der Widerstandsquotient bei 25 bzw. 95°C für halbleitendes bzw. metallisches  $VO_2$  gegen die Aufwachsrate aufgetragen. Man beobachtet ein sehr scharfes Maximum bei einer Aufwachsrate von ca. 0,6 Å/s. Die Schichten müssen demnach bei konstanter Ionenstromdichte genügend langsam abgeschieden werden um eine ausreichende Ausheilung und Umordnung in den Filmen zu gewährleisten und ausgeprägte Thermochromie zu erhalten. Erfolgt die Kondensation jedoch zu langsam, so scheinen ionenstrahlbedingte Sputter- und Amorphisierungseffekte das Auftreten von Thermochromie zu verhindern

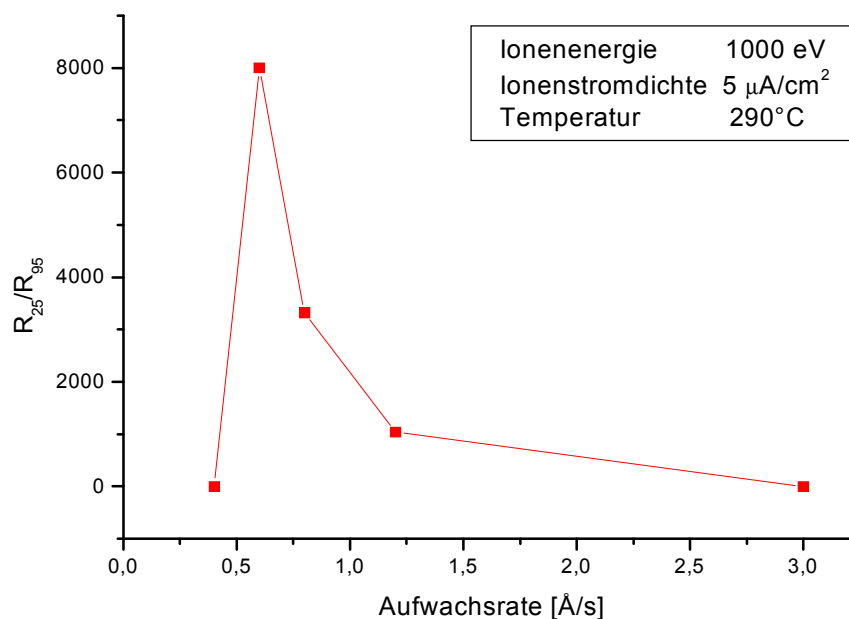


Abb. 86: Schaltvermögen in Abhängigkeit von der Aufwachsrate

### 9.4.5 Schaltvermögen und Zusammensetzung des Ionenstrahls

Da das Betriebsgas in die Ionenquelle eingelassen wird, herrscht ein Druckgradient zwischen Kammer und Ionenquelle. Der echte Partialdruck in der Quelle kann dabei nicht gemessen werden. Variationen können allerdings durch Verwendung von Flowcontrollern kontrolliert und bei verschiedenen Gasflüssen realisiert werden. Damit verändert sich bei konstanter eingestrahelter Leistung das Verhältnis von atomarem zu molekularem Sauerstoff im Plasma der Quelle und dementsprechend auch der Impuls, des extrahierten Strahls (Abb. 87).

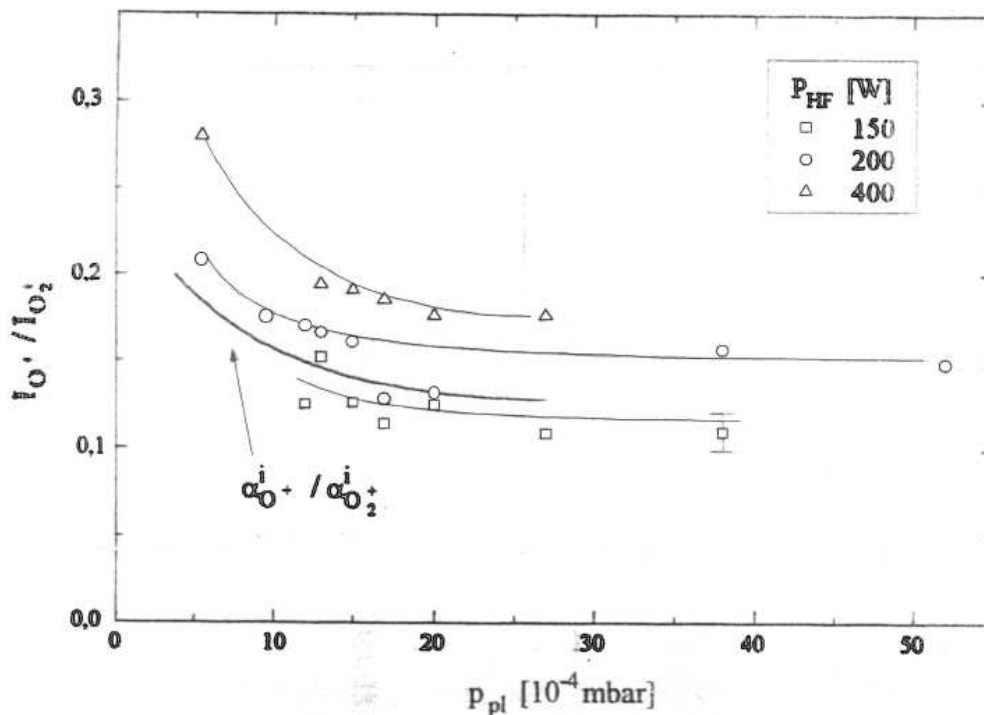


Abb. 87: Verhältnis von  $O^+$  zu  $O_2^+$  als Funktion des Partialdrucks für verschiedene Mikrowellenleistungen

Maßgebende Plasmaparameter bei der verwendeten Ionenquelle sind laut Herstellerangabe [74] die eingestrahelte Mikrowellenleistung und der Partialdruck in der Ionenquelle. Der atomare Sauerstoffanteil steigt mit abnehmendem Plasmadruck (Abb. 87). Grund hierfür ist ein Anstieg der Elektronentemperatur mit fallendem Plasmadruck. Die anwachsende Elektronentemperatur hat zur Folge, dass die Wahrscheinlichkeit für den Ionisationsprozess  $O_2 + e^- \rightarrow O + O^+ + 2e^-$  ansteigt. Abb. 87 verdeutlicht die Zunahme der atomaren Sauerstoffionen im Plasma mit steigender eingestrahelter Leistung und fallenden Plasmadrücken. Obwohl bei den verwendeten Energien davon ausgegangen werden kann, dass molekularer Sauerstoff beim Auftreffen auf das Substrat in seine atomaren Bestandteile zerfällt, existiert trotzdem ein Unterschied. Die auf die letztere Weise entstandenen atomaren Sauerstoffionen haben unter Vernachlässigung sonstiger Energieverluste nur noch  $< 50\%$  der ursprünglichen Energie, da bei der Aufspaltung die Bindungsenergie aufgewendet werden muss. Da es sich

zudem beim Beschuss der Filme mit Sauerstoffionen um einen reaktiven IBAD Prozess handelt, d.h.  $O^+$  reagiert zum Teil mit den abgeschiedenen Spezies, sollte das Verhältnis von atomarem zu molekularem Sauerstoff im Plasma der Quelle einen wichtigen Einfluss auf die Schichtsynthese haben. In Abb. 88 ist die Abhängigkeit des Schaltvermögens der Filme als Funktion des Sauerstoffflusses in die Quelle dargestellt. Als Maß für das Schaltvermögen wurde wieder der Quotient der Widerstände bei 25 bzw. 95°C gewählt.

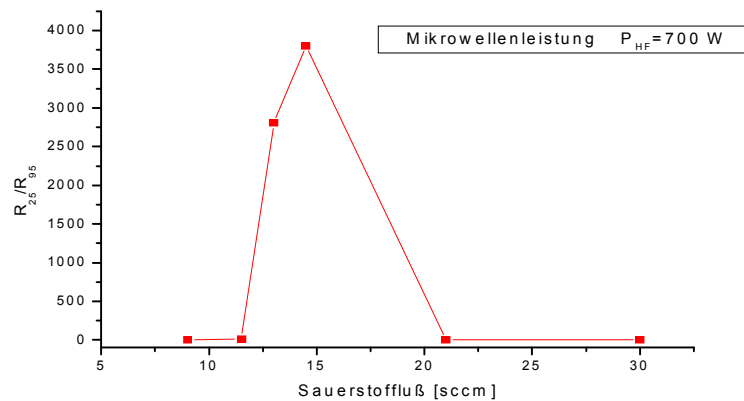


Abb. 88: Schaltvermögen als Funktion des Sauerstoffflusses in die Ionenquelle: Probenserie N5, N6, N8, N9, N10, N11

Es existiert demnach unter Festhaltung der restlichen Syntheseparameter ein optimaler Gasfluss bei welchem das Schaltvermögen der Filme maximiert wird. Da in der Vakuumkammer keine Ionenoptik zur Verfügung steht, konnte die Strahlzusammensetzung nicht explizit gemessen werden. Um dennoch ergänzende Informationen zu erhalten, wurde in einer weiteren Versuchsreihe unter Konstanthaltung sämtlicher anderer Prozessparameter die eingestrahlte Mikrowellenleistung variiert. Abb. 89 zeigt die R(T)-Diagramme der Proben M20, M18, M19, L14 und K7, die bei 350, 700, 850, 950 bzw. 1000 W abgeschieden wurden.

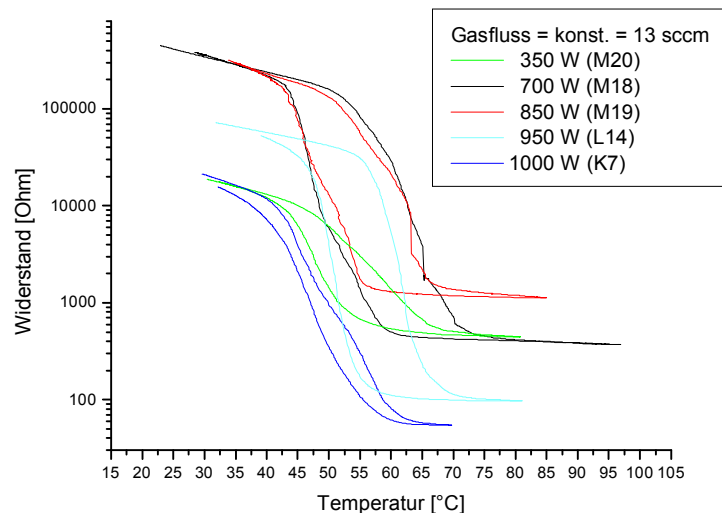


Abb. 89: R(T)-Diagramme für Filme, die mit unterschiedlicher Mikrowellenleistung abgeschieden wurden

Wie Abb. 89 verdeutlicht, ist das Schaltvermögen nur wenig von der eingestrahlten Leistung abhängig. Lediglich die Probe M20, die bei 350 W abgeschieden wurde, zeigt eine leichte Verringerung des Schaltvermögens, die nicht im Rahmen des Fehlers bei den  $R(T)$ -Messungen ohne konstante Elektrodenabstände erklärbar ist. Deutlich sind jedoch geringe Verschiebungen der Phasenübergangstemperatur bei verschiedenen Mikrowellenleistungen erkennbar. Des Weiteren zeigt der bei 1000 W Leistung abgeschiedene Film eine stark verringerte Hysterese.

Legt man die Ergebnisse der Versuche bei konstanter Mikrowellenleistung und veränderlichem Gasfluss zugrunde, wonach sich bei fester Ionenenergie ein Maximum des Schaltvermögens in Abhängigkeit vom Gasfluss in die Ionenquelle (vgl. Abb 88), d.h. vom Partialdruck ergibt, so wäre bei konstantem Gasfluss (13 sccm) auch eine stärkere Abhängigkeit des Schaltvermögens von der Mikrowellenleistung zu erwarten gewesen.

Der Grund für die geringe Abhängigkeit konnte ohne die Möglichkeit einer *in situ* Analyse des Ionenstrahls auf Ladungszustände, Zusammensetzung und mitgerissene Neutralteilchen jedoch nicht weiter untersucht werden. Die vorliegenden Herstellerangaben der Ionenquelle enthalten leider keine Angaben zum Verhältnis von molekularem zu atomarem Sauerstoff im Plasma der Quelle für den Leistungsbereich  $>400$  W. Es ist daher nicht auszuschließen, dass es bei höheren Leistungen eventuell zu einer Sättigung an  $O^+$ -Ionen im Plasma kommt.

#### 9.4.6 Schalteigenschaften in Abhängigkeit von der Ionenenergie

Abb. 90 zeigt die  $R(T)$ -Kurven der Filme O8, O9, P59, J9, N23 und M21, die bei unterschiedlichen Ionenenergien abgeschieden wurden. Das beste Schaltvermögen wird mit Ionenenergien von 1000 eV erreicht, wobei eine Erhöhung der Energie zu einer kontinuierlichen Absenkung führt. Bei Energien unterhalb von 800 eV und oberhalb von etwa 1700 eV verschwindet der thermochrome Charakter der Filme völlig und der Widerstandsverlauf nähert sich in logarithmischer Auftragung einer Geraden an. Es tritt bei Konstanzhaltung der anderen Parameter und Auftragung des Schaltvermögens als Funktion der Ionenenergie ein Maximum auf (Abb. 91).

Problematisch bei der Konstanzhaltung der anderen Syntheseparameter unter Variation der Ionenenergie ist das  $I/A$ -Verhältnis. Hält man alle Parameter konstant und variiert die Ionenenergie, so ändern sich auch die Sputterkoeffizienten. Tritt durch Erhöhung der Ionenenergie verstärktes Sputtern auf, so misst der Schwingquarz effektiv kleinere Aufwachsrate. Aufgrund der automatischen Rückkopplung auf die Verdampferregelung, wird diese wiederum die Verdampferleistung erhöhen, um den vorgegebenen, konstanten Sollwert zu erreichen. Damit verringert sich aber bei konstantem Ionenstrom auch das  $I/A$ -Verhältnis. Um den Effekt genauer zu untersuchen wurden mit Monte Carlo Berechnungen (TRIM-Code) die Sputterkoeffizienten für verschiedene Ionenenergien bestimmt. Als Einfallswinkel wurden  $45^\circ$  gewählt. Die Koeffizienten ergaben sich zu 0,595 bzw. 2,40 Atome/Ion für Vanadium und Sauerstoff bei einer Ionenenergie von 1 keV und zu 0,746 bzw. 2,68 Atome/Ion bei einer Energie von 2 keV. Die errechneten Sputterkoeffizienten für Sauerstoff müssen noch um eins verringert werden, da das sputternde Sauerstoffion in die Schicht eingetragen wird.

Zur Verifizierung der Monte Carlo Rechnung wurden bei einer Energie von 1000 eV die Aufwachsrate mit ein- und ausgeschalteter Extraktionsspannung für verschiedene Stromdichten verglichen. Für ein  $\text{VO}_2$ -Teilchen konnte so ein experimenteller Sputterkoeffizient von  $0,59 \pm 0,1$  Teilchen pro Sauerstoffion ermittelt werden. Würden also, vereinfacht betrachtet, tatsächlich komplette  $\text{VO}_2$ -Moleküle gesputtert werden, so ließen sich die Sputterkoeffizienten von Vanadium und Sauerstoff getrennt mit 0,59 und  $2 \cdot 0,59 = 1,2$  Atome/Ion angeben – in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TRIM-Berechnungen.

Bei der verwendeten Ionenstromdichte von  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  werden pro Sekunde auf einer Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  ca.  $3,1 \cdot 10^{13}$  einfach positiv geladene Ionen deponiert. Während dieser Zeit werden bei der gemessenen Aufwachsrate von  $0,6 \text{ \AA}/\text{s}$  auf der selben Fläche  $1,89 \cdot 10^{14}$   $\text{VO}_2$ -Moleküle abgeschieden. Gewichtet man die Anzahl der Auftreffenden Ionen mit den Sputterkoeffizienten für verschiedene Energien so erhält man die Anzahl der jeweils gesputterten Teilchen. Addiert man die Anzahl der gesputterten Teilchen zu der Anzahl der im gleichen Zeitintervall abgeschiedenen Teilchen, so lässt sich die wahre Aufdampfrate abschätzen. Bei den verwendeten Energien  $< 2 \text{ keV}$  ergab sich auf diese Weise maximal eine Abweichung der Aufdampfrate von der Aufwachsrate in Folge der Energieänderung von 12%. Auch die Aufdampfrate und damit das I/A-Verhältnis kann also als nahezu konstant bezeichnet werden und die geringen Änderungen für verschiedene Energien können keinesfalls maßgeblich für die Bildung eines Maximums in Abb. 91 verantwortlich sein.

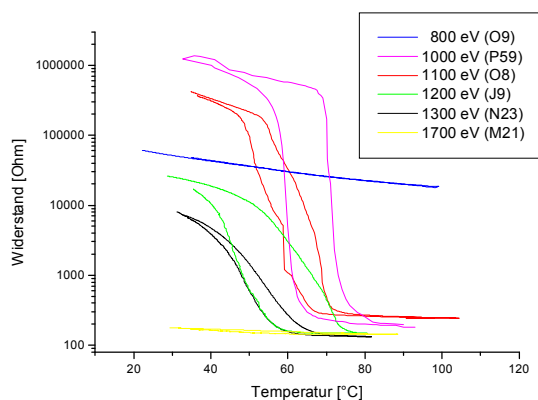


Abb. 90:  $R(T)$ -Diagramme für verschiedene Ionenenergien

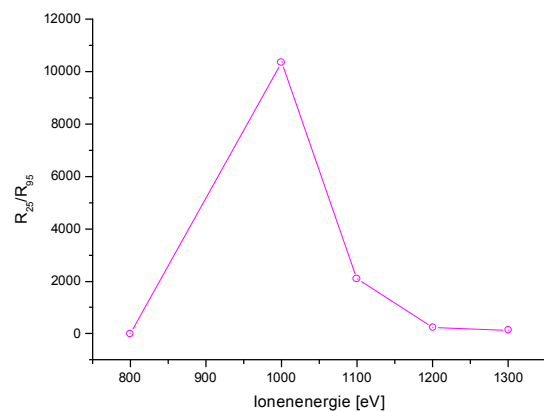


Abb. 91: Schaltvermögen in Abhängigkeit von der Ionenenergie

Bestimmt man anhand der  $R(T)$ -Diagramme die mittleren Schalttemperaturen  $T_{\text{auf}}$  und  $T_{\text{ab}}$  und trägt diese als Funktion der entsprechenden Ionenenergien auf (Abb. 92 und 93), so lassen sich die Temperaturen in beiden Fällen in erster Näherung linear extrapolieren. Deutlich ist in beiden Graphen eine Erhöhung der Schalttemperaturen mit abnehmender Ionenenergie erkennbar.

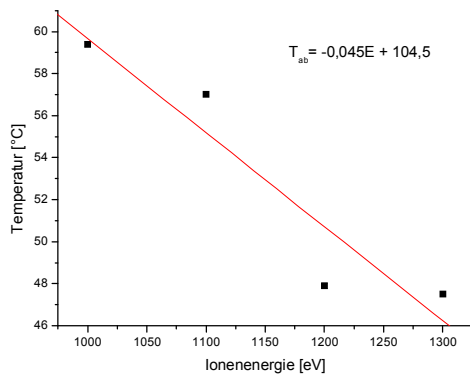


Abb. 92: Abhängigkeit der Schalttemperatur  $T_{ab}$  von der Ionenenergie

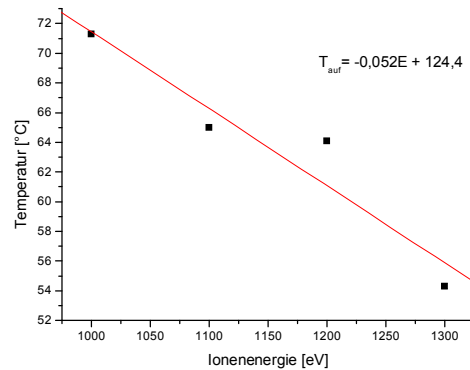


Abb. 93: Abhängigkeit der Schalttemperatur  $T_{auf}$  von der Ionenenergie

Es ist also offenbar möglich die Schalttemperatur durch Erhöhung der Ionenenergie zu erniedrigen. Diese Erniedrigung ist allerdings gekoppelt mit einer Verringerung des Schaltvermögens der Filme. Legt man die Schalttemperatur bei Erwärmung zugrunde, so ergibt sich nach Extrapolation (vgl. Abb. 93) die Gleichung  $T = -0,052E + 124,4$ . Fordert man zum Beispiel für thermochrome Glasscheiben eine realistische Schalttemperatur von  $30^{\circ}\text{C}$ , so ergibt sich eine Ionenenergie von  $1815\text{ eV}$ . Vergleicht man dies mit den Abb. 90 und 91, so erkennt man, dass bei diesen Energien fast keine Thermochromie mehr auftritt. Eine starke Senkung der Phasenübergangstemperatur über Variation der Ionenenergie scheint damit für die praktische Anwendung bei der Herstellung intelligenter Verglasungen nicht praktikabel zu sein. Abb. 94 und 95 zeigen jeweils die GXR-D-Spektren der Proben N23 und P59, die mit  $1300$  bzw.  $1000\text{ eV}$  abgeschlossen wurden.

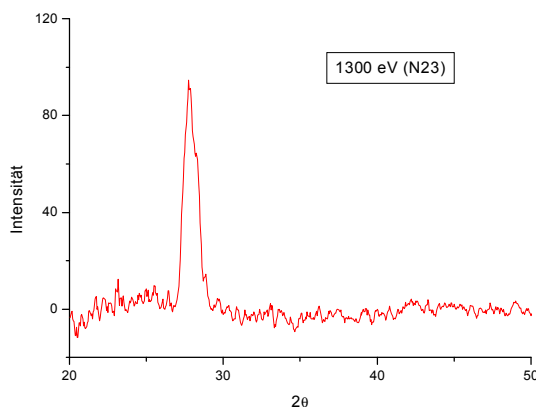


Abb. 94: GXR-D-Spektrum einer mit  $1300\text{ eV}$  Sauerstoffionen abgeschiedenen Schicht (N23)

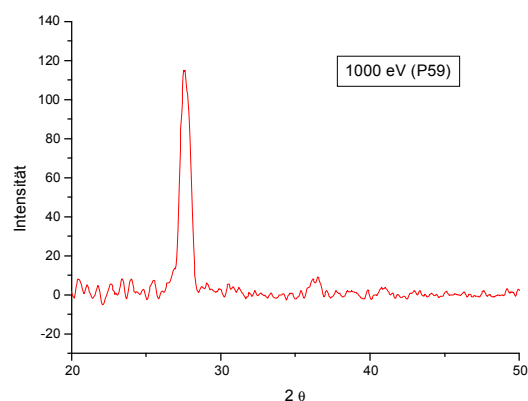


Abb. 95: GXR-D-Spektrum einer mit  $1000\text{ eV}$  Sauerstoffionen abgeschiedenen Schicht (P59)

Die Spektren zeigen kleine Unterschiede. Der  $(110)$ -Peak bei ca.  $27^{\circ}$  ist in beiden Fällen scharf ausgeprägt, weist jedoch bei der Probe, die mit der höheren Energie abgeschieden wurde, eine erhöhte Halbwertsbreite auf. Der kleine  $(011)$ -Reflex bei ca.  $37^{\circ}$  verschwindet eben-

falls. Das Spektrum zeigt zudem etwas mehr Rauschen, was auf verringerte Kristallinität hindeutet. Eine übermäßig gesteigerte Amorphisierung des Filmmaterials mit erhöhter Ionenenergie tritt aber offenbar nicht auf und kann daher auch nicht der alleinige Grund für die deutlich unterschiedlichen Schaltvermögen und Übergangstemperaturen sein.

### 9.4.7 Abhängigkeit des Schaltvermögens vom I/A-Verhältnis

Thermochrome Vanadiumdioxidschichten lassen sich nur in einem kleinen Bereich des I/A-Verhältnisses abscheiden. Bei völlig fehlendem Ionenbeschuss und ab einem I/A-Verhältnis von ca. 0,15 tritt keine ausgeprägte Thermochromie mehr auf. Abb. 96 zeigt die  $R(T)$  Diagramme einiger Filme, die bei verschiedenen Ionenstromdichten mit konstanter Aufwachsrate und damit bei verschiedenen I/A-Verhältnissen abgeschieden wurden. Die anderen Syntheseparameter wurden konstant gehalten. Problematisch gestaltet sich hierbei wiederum die Konstanthaltung der Aufdampftrate. Aufgrund der auftretenden Sputtereffekte lässt sich das I/A-Verhältnis nicht direkt bestimmen. Es muss zuerst, mit Hilfe des experimentell ermittelten Sputterkoeffizienten (Vgl. Kapitel 9.4.6), die wahre Aufdampftrate abgeschätzt werden. Die entsprechend berechneten I/A-Werte sind in Abb. 96 in Klammern vermerkt.

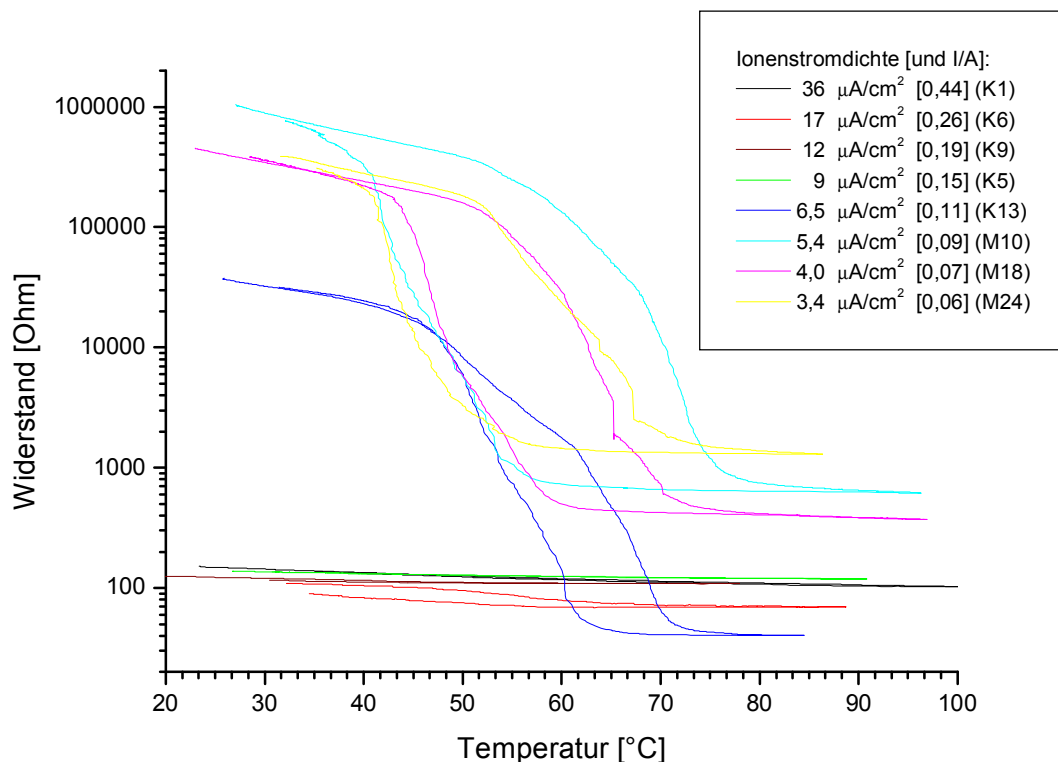


Abb. 96:  $R(T)$ -Diagramme für Filme die bei unterschiedlichen Ionenstromdichten bzw. I/A-Verhältnissen abgeschieden wurden

Nur bei einer Probe (vgl. Abb 96), die mit einer größeren Ionenstromdichte ( $17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) abgeschieden wurde, lässt das Auftreten einer sehr kleinen Hystereseschleife auf Thermochromie schließen. Während der Synthese dieser Probe wurden allerdings periodische Schwankungen der Extraktionsspannung durch Überschlüge im Extraktionsgittersystem der Ionenquelle beobachtet. Hierdurch ist es möglich, dass während der Synthese im Mittel kleinere Stromdichten herrschten, als die Referenzmessung vor und nach der Synthese ergab. Diese Probe ist daher in der Diskussion zu vernachlässigen. Die Phasenübergangstemperaturen unterscheiden sich für die verschiedenen Filme leicht. Eine lineare Kurvenanpassung ergibt in erster Näherung einen leichten Anstieg mit steigendem I/A-Verhältnis (Abb. 97). Ein Zusammenhang zwischen der Breite der Hystereseschleife und I/A-Verhältnis ist nicht explizit zu erkennen (Abb. 98).

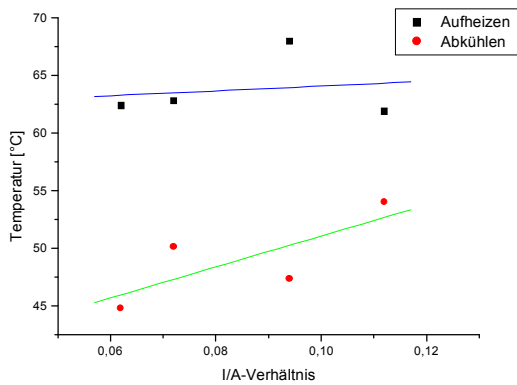


Abb. 97: Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur von der Ionenstromdichte

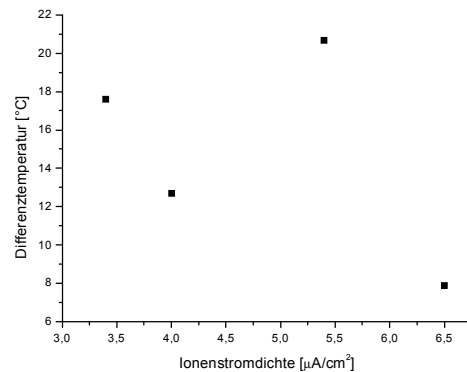


Abb. 98: Breite der Hystereseschleife und Ionenstromdichte

Eine Auftragung des Schaltvermögens der Filme gegen die Ionenstromdichte ergibt eine Kurve mit scharfem Maximum bei ca.  $5,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (vgl. Abb. 99). Unter Berücksichtigung der Aufwachsrate, die bei den oben dargestellten Proben stets  $0,75 \text{ \AA}/\text{s}$  betrug, entspricht dies einem I/A-Wert von ca. 0,094. Da es sich bei der verdampften Substanz um  $\text{VO}_2$ -Bulk Material, also eine Verbindung und nicht um Elemente in Reinform handelt, entspricht dieser I/A-Wert aber keinem echten Ion-zu-Atom Verhältnis, sondern eher einem Ion-zu-Molekül Verhältnis.

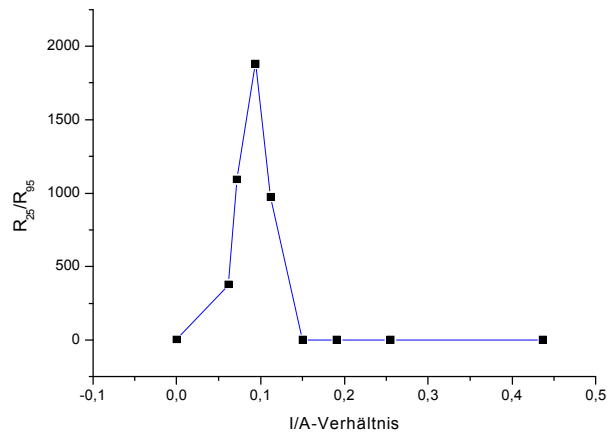


Abb. 99: Schaltvermögen als Funktion der Stromdichte bei konstanter Aufwachsrate und Schichtdicke (130 nm)

Es muss an dieser Stelle betont werden, dass der Wert des I/A-Verhältnisses, für den das Schaltvermögen ein Maximum annimmt, sehr stark an die entsprechende Absolutaufwachsrate gekoppelt ist. Erhöht oder Erniedrigt man die Ionenstromdichte bei gleichzeitiger Variation der Aufdampfrate derart, dass der Wert des I/A-Verhältnisses bei veränderter Aufwachsrate erhalten bleibt, so wird das Schaltvermögen reduziert. Der I/A-Parameter alleine ist aber nicht maßgeblich für die Thermochromie der Filme. Zusätzlich muss der Wert für die Absolutaufwachsrate zwischen 0,6 und 0,8 Å/s gewählt werden.

#### 9.4.8 Strahlprofile

Bei einigen Proben traten trotz guter und gleichmäßiger Heizung (Probenhalter Typ II) optische Inhomogenitäten auf den Schichten auf. Da zwei dieser Probenhalter an einem großen, drehbaren Teller in 180° Anordnung angebracht werden können, besteht die Möglichkeit zwei Proben nacheinander in einer Charge, also ohne Abschaltung der Apparatur, mit den gleichen Parametern abzuschneiden. Zur Untersuchung der Ursache der Inhomogenitäten wurde die Positionen der beiden Proben während der Beschichtung leicht gegeneinander verdreht. Die Inhomogenitäten konnten durch diese Messungen als ortsgebunden charakterisiert werden und können daher nur durch die Ionenquelle verursacht sein. Diese Feststellung machte eine genauere Untersuchung des Ionenprofil der ECWR-Breitschlitzquelle nötig. Hierzu wurde der in Kapitel 7.3.2 vorgestellte Scanner entwickelt, und Strahlprofile für Sauerstoff, Argon und Stickstoff aufgezeichnet. Die geometrische Anordnung von Ionenquelle und Scanner ist in Abb. 100 dargestellt. Es ist dabei zu beachten, dass sich der Scan-Kopf mit Faradaycup nicht senkrecht zum Extraktionsschlitz bewegt. Bei den Profilen handelt es sich daher um geometrisch verzerrte Profile der Ionenquelle. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass der Cup exakt die geometrische Ebene vermisst, in der sich während der Synthese die Substrate befinden.

Die Profile geben somit genau die Ionenströme an, die an den entsprechenden Punkten auf die Proben fließen.

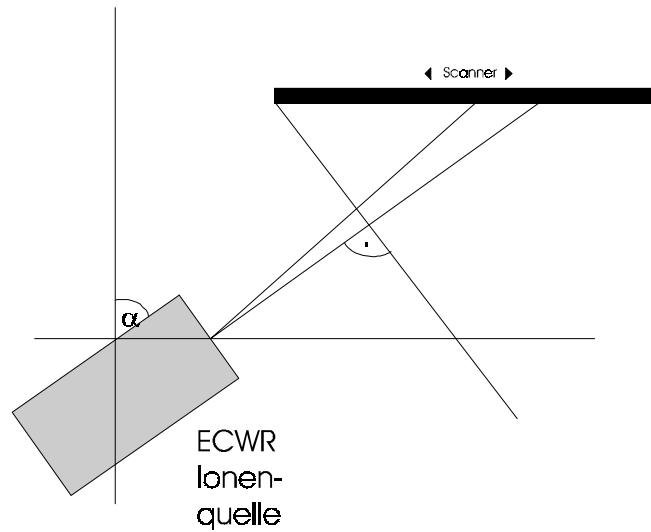


Abb. 100: relative Anordnung von Scanner und Quelle

In Abb. 101 bis 103 ist ein Sauerstoffionenprofil der Quelle für eine Extraktionsspannung von 1 kV in mehreren Perspektiven dargestellt. Die oben beschriebene geometriebedingte Asymmetrie des Profils wird besonders in Abb. 102 deutlich.

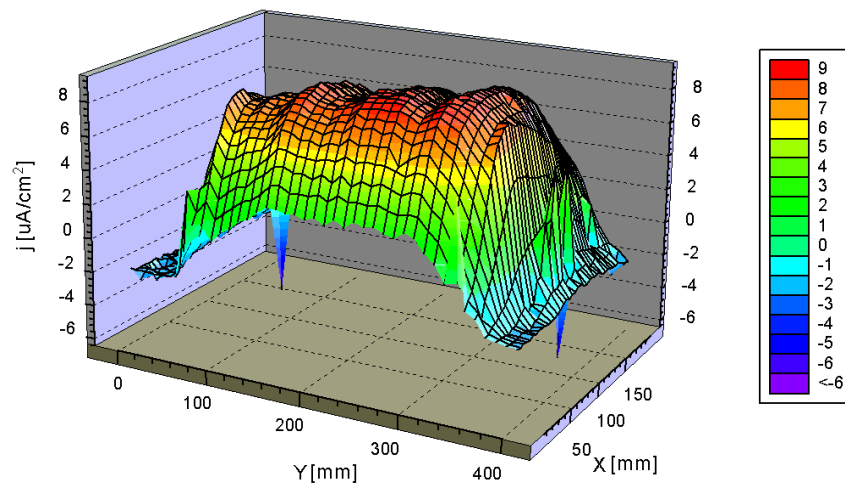


Abb. 101: Strahlprofil für 1 keV Sauerstoffionen;  
Ansicht 1

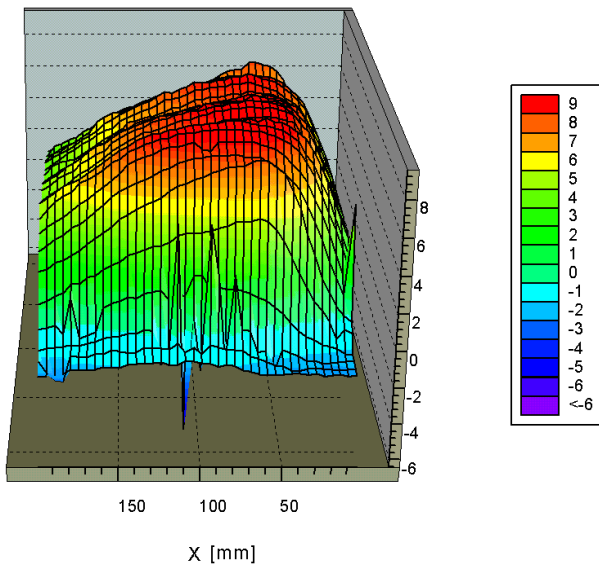


Abb. 102: Strahlprofil für 1 keV Sauerstoffionen; Ansicht 2

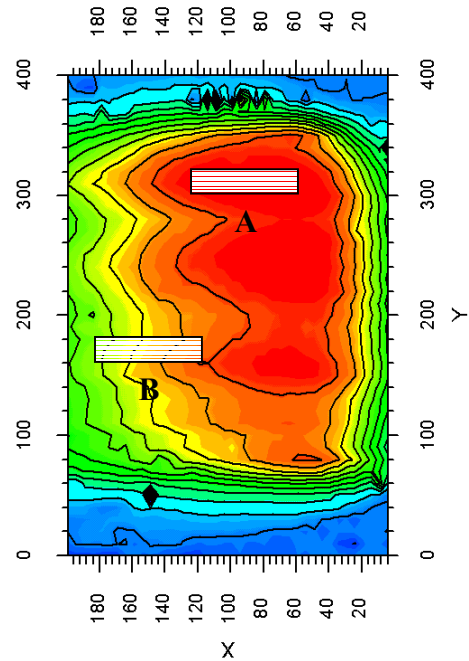


Abb. 103: Strahlprofil für 1 keV Sauerstoffionen; Ansicht 3; A) homogene Anordnung B) inhomogene Anordnung der Proben

Wenn man Strahlhomogenität über ein Substrat der Größe 76 x 26 mm (Objektträger) mit einer Schwankung <10% verlangt, so veranschaulicht Abb. 103, dass nur eine Anordnung wie A in Betracht kommen kann. Anordnungen wie B sind hingegen zu vermeiden. Die Wellenberge und -täler im Profil korrelieren bei genauerer Untersuchung räumlich mit den durch Verschraubungen des Extraktionsgittersystems bedingten Überhöhungen der elektrischen Feldlinien.

Für Stickstoff ergab sich aus den Messungen ein vergleichbarer Profilverlauf, während sich für Argon signifikante Unterschiede zeigten. Das grundlegende Wellenmuster bleibt zwar auch hier erhalten, jedoch bildet sich in diesem Fall eine Sattelform, mit deutlichen Überhöhungen des Ionenstroms an den Schlitzrändern aus (Abb. 104).

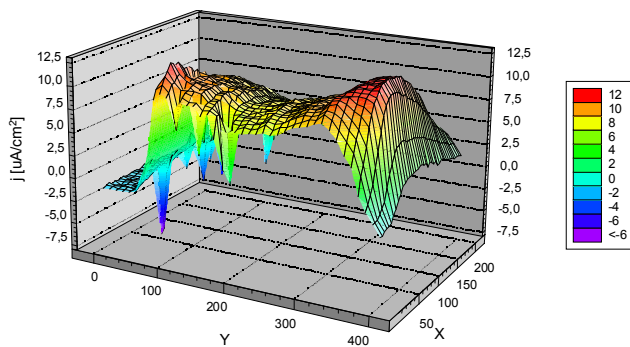


Abb. 104: Strahlprofil für 1.4 keV Argonionen; Ansicht 1

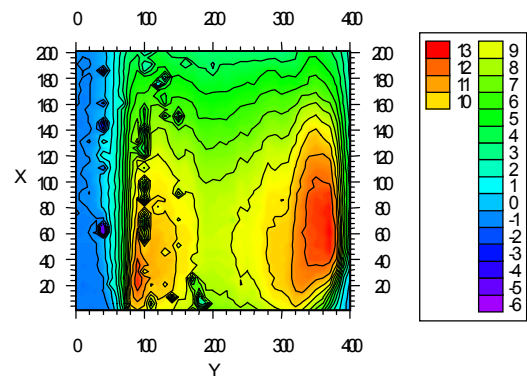


Abb. 105: Strahlprofil für 1.4 keV Argonionen; Ansicht 2

Bei der Aufzeichnung von Strahlprofilen mit anderen Parametern konnten regelmäßig Artefakte beobachtet werden (vgl. schwarze Bereiche in Abb. 105). Diese sind weder durch die Messung bedingt noch zeitlich begrenzt und ließen sich in aufeinander folgenden Messungen reproduzieren. Die Artefakte in Form von extrem hohen, negativen Spitzen lassen auf starke Elektronemission aus der Quelle in diesen Gebieten schließen. In der Regel traten diese Spitzen nur in den Randgebieten der Strahlprofile auf, leider aber in ca. 5% der Fälle auch vereinzelt zentral im Strahlprofil.

Da die verwendete Quelle während dieser Arbeit auch von Mitarbeitern im Rahmen anderer Projekte verwandt wurde und das Extraktionssystem aufgrund von Verschmutzungen häufig ausgebaut und gereinigt werden musste, war stets mit einer Veränderung bzw. Verschiebung des Strahlprofils zu rechnen. Aufgrund des technischen und zeitlichen Aufwands der für den Einbau des Scanners in die Kammer betrieben werden muss, erschien es nicht sinnvoll das komplette Strahlprofil vor jeder neuen Syntheseperiode neu aufzunehmen. Als Lösung wurde der in Kapitel 7.3.3 beschriebene Multi-Cup entwickelt. Da die Charakteristika der Quelle durch die Messungen mit dem Scanner bekannt waren, konnte anhand der dreißig Messpunkte relativ schnell eine optimale Quellenausrichtung zur Probe erreicht werden. Damit war eine hinreichende Homogenität der Ionenstromdichte über das Substrat hinweg gewährleistet und das Profil, samt etwaiger Artefakte, konnte nun vor und nach jeder Synthese zum Vergleich aufgezeichnet werden.

### 9.4.9 Schaltvermögen in Abhängigkeit vom Ioneneinfallswinkel

Zur Untersuchung einer etwaigen Abhängigkeit des Schaltvermögens der Filme vom Ioneneinfallswinkel, wurden vier Filme mit identischen Parametern aber unter verschiedenen Ioneneinfallswinkeln  $\varphi$  abgeschieden. Die ECWR-Quelle wurde hierzu verkippt. Aufgrund der geometrischen Anordnung der Ionenquelle in der Vakuumkammer ist eine Variation des Winkels nur in Grenzen möglich. Da sich die Quelle nicht maßgeblich in der Höhe verschieben lässt und die Proben auf dem Drehtisch montiert werden, lassen sich nur Winkel zwischen  $\varphi_{\min}=35^\circ$  und  $\varphi_{\max}=50^\circ$  realisieren (vgl. Abb. 106).

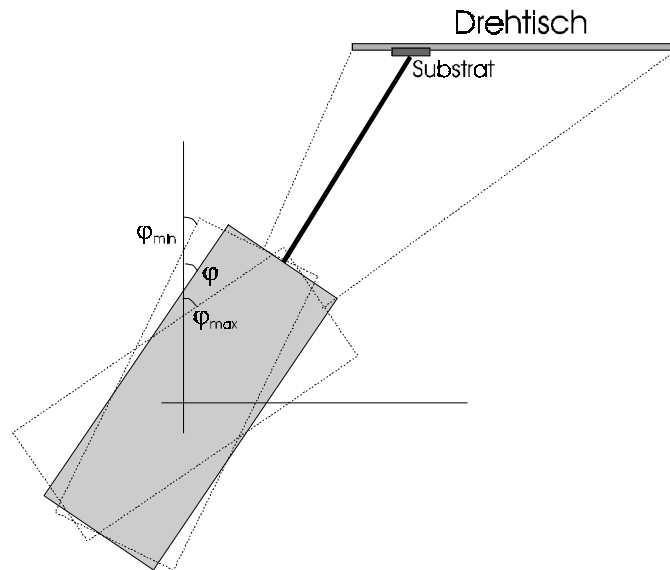


Abb. 106: Realisierbarer Winkelbereich

Aufgrund des veränderten Winkels zwischen Probe und Ionenstrahl ändert sich auch das Ionenstrahlprofil der Quelle am Ort der Probe. Im realisierten Winkelbereich zwischen 35 und 50 Grad, sind die Verzerrungen des Profils aber sehr klein (vgl. Abb. 107). Die Profile sind noch nahezu gaussförmig, so dass eventuelle Einflüsse des Strahlprofils auf das Schaltvermögen vernachlässigbar sind und nicht mitberücksichtigt werden.

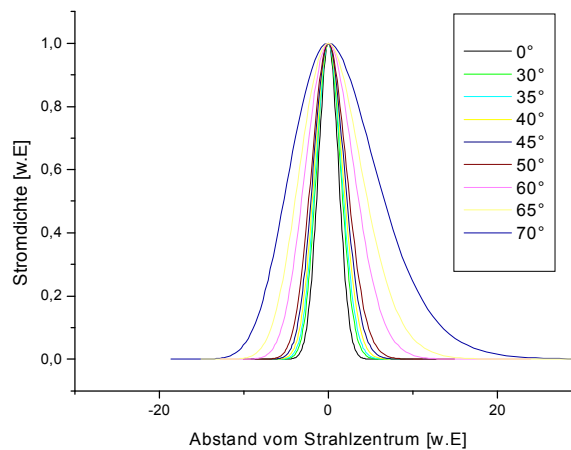


Abb. 107: errechnetes, asymmetrisch verzerrtes Strahlprofil am Target

Abb. 108 zeigt das Schaltvermögen der 4 untersuchten Proben Y1, Y2, Y3 und Y4. Obwohl bei den temperaturabhängigen Widerstandsmessungen in der Regel der Abstand der Elektroden nicht exakt konstant war, wurde bei der Messung dieser Proben sehr genau auf die Einhaltung

des Abstands geachtet, um auch kleine Unterschiede und damit Winkelabhängigkeiten noch registrieren zu können.

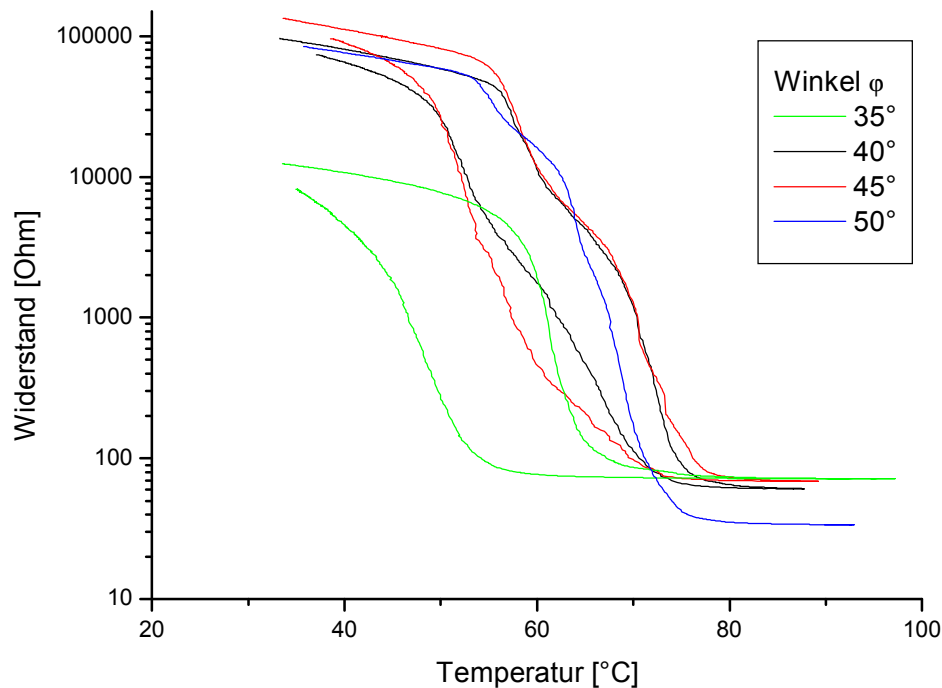


Abb. 108: Abhängigkeit des Schaltvermögens vom Ioneneinfallswinkel

Bei den Proben, die unter 40°, 45° und 50° abgeschieden wurden, ist kein signifikanter Unterschied im Schaltvermögen erkennbar. Die Phasenübergangstemperaturen der drei Filme sind vergleichbar. Dagegen zeigt die unter 35° abgeschiedene Probe ein um eine Größenordnung vermindertes Schaltvermögen und eine reduzierte Phasenübergangstemperatur bei tendenziell leicht vergrößerter Hysterese. Eine mögliche Ursache für die Verminderung des Schaltvermögens könnte die Erhöhung des Energieeintrages pro Fläche mit steilerem Einfallswinkel sein.

#### 9.4.10 Schaltvermögen und Filmdicke

Wie zu erwarten war, zeigen dickere Filme besseres Schaltvermögen. Die dickeren Schichten erlauben aber im metallischen Zustand nur noch sehr geringe Strahlungstransmission bei Wellenlängen  $>1200$  nm. Die Transmission im sichtbaren Bereich sinkt ebenfalls etwas ab. Generell weisen alle Schichten ein erstes Transmissionsmaximum zwischen 670 und 700 nm auf. In einigen Fällen konnten Stufen bei ca. 845 nm beobachtet werden. Abb. 109 zeigt die Transmissionspektren für drei unterschiedlich dicke Filme jeweils im halbleitenden und metallischen Zustand.

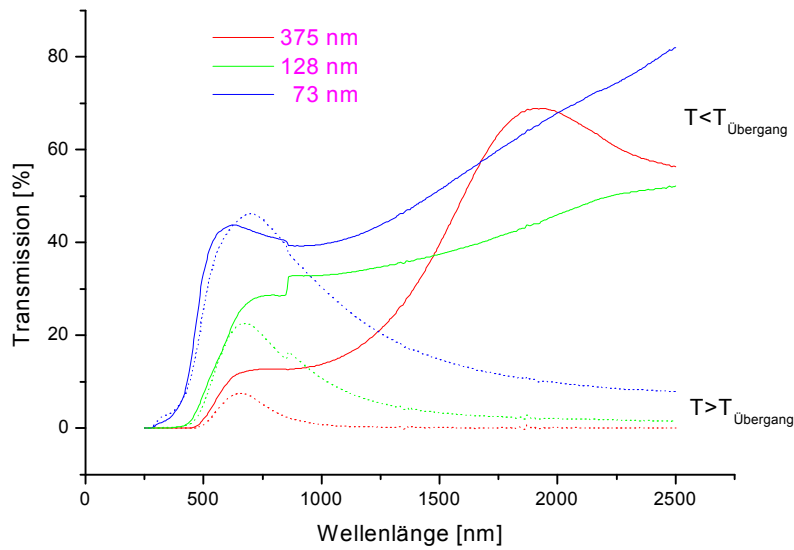


Abb. 109: UV/VIS/NIR Spektren von unterschiedlicher Dicke (Schichten: O11, O12, P59)

Die Schichtdicken wurden profilometrisch bestimmt. Die ursprünglich vom Schwingquartzsystem gemessenen Dicken betragen 50, 100 und 200 nm. In Abb. 110 ist die Transmission der Filme in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei konstanter Wellenlänge dargestellt. Als Bezugswellenlänge wurde die Wellenlänge maximaler Transmission (680 nm) im sichtbaren Bereich gewählt. Die Messpunkte wurden entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz exponentiell gefittet. Der beste Fit ergab sich unter Berücksichtigung eines Offset  $y_0$  (vgl. Abb. 110).

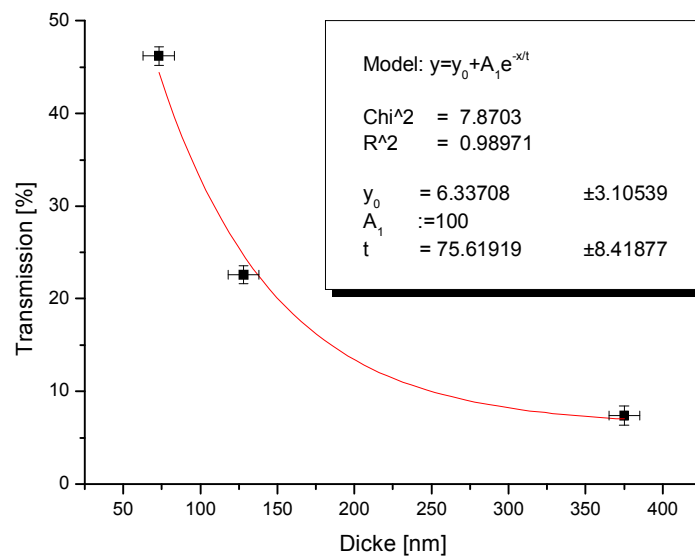


Abb. 110: Transmission bei verschiedenen Schichtdicken

Abb. 111 zeigt schließlich einen Vergleich der Transmission von metallischen VO<sub>2</sub>-Schichten mit einer IR-Serienverglasung [80]. Der Transmissionsgrad der Serienverglasung im Sichtbaren ist mit ca. 80% noch deutlich höher als der Transmissionsgrad der erzeugten VO<sub>2</sub>-Filme.

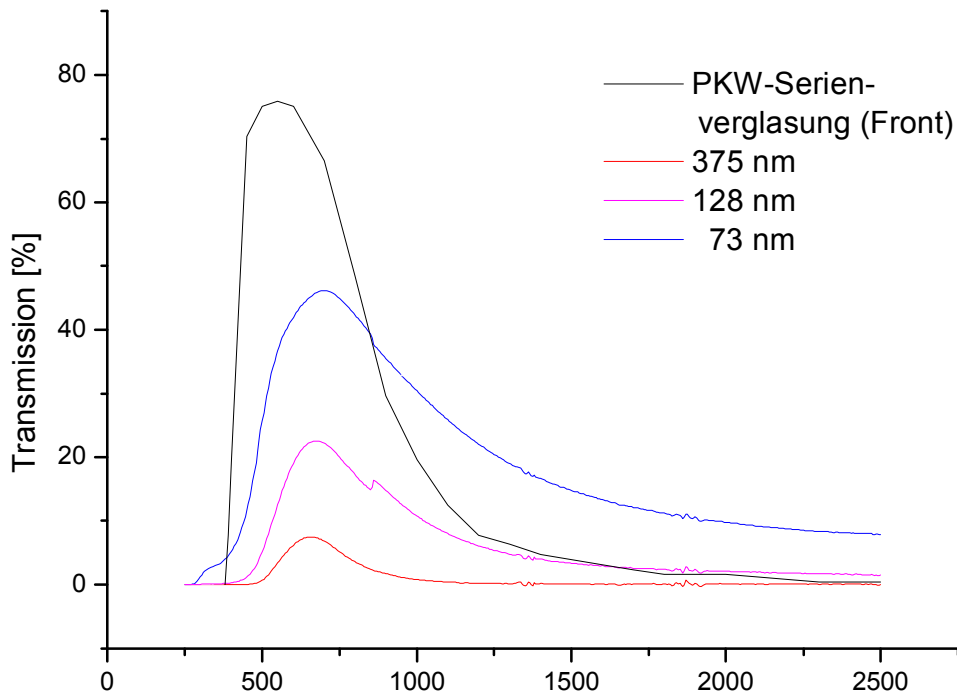


Abb. 111: Vergleich metallischer VO<sub>2</sub>-Filme (O11, O12, P59) mit einer IR-Serienschutzverglasung

#### 9.4.11 Korrelation von UV/VIS/NIR und R(T)-Spektren

Da die optischen und elektrischen Eigenschaften in Festkörpern eng miteinander verknüpft sind, wurde auch bei den erzeugten Vanadiumdioxidschichten die Korrelationen zwischen den temperaturabhängigen Widerstandsmessungen und den Ergebnissen der UV/VIS/NIR-Untersuchungen untersucht. In Abb. 112 und Abb. 113 sind die entsprechenden Spektren von Probe P59 dargestellt. Das generelle Schaltverhalten und die gemessene mittlere Übergangstemperatur unterscheiden sich in beiden Messungen nur geringfügig um ca. 1,5°C. Die Hysterese hingegen unterscheidet sich erheblich in Form und Breite. Dies kann zum einen auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass die untersuchten Substratstücke zwar von der selben Probe stammen aber nicht identisch sind.

Aufgrund des gaußförmigen Strahlprofils der Ionenquelle variieren die Synthesebedingungen über das Substrat leicht, so dass kleinere Unterschiede in der Zusammensetzung oder im Schichtaufbau möglich sind. Zum zweiten zeigten die Filmhysteresen bei den temperaturabhängigen Widerstandsmessungen eine Abhängigkeit von der Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit. Als Heizrate wurde für die dargestellte  $R(T)$ -Messung ein Wert von  $15\text{ °C/min}$  gewählt. Die Heizrate für das bei Perkin Elmer gemessene UV/VIS/NIR-Spektrum ist dagegen leider nicht bekannt.

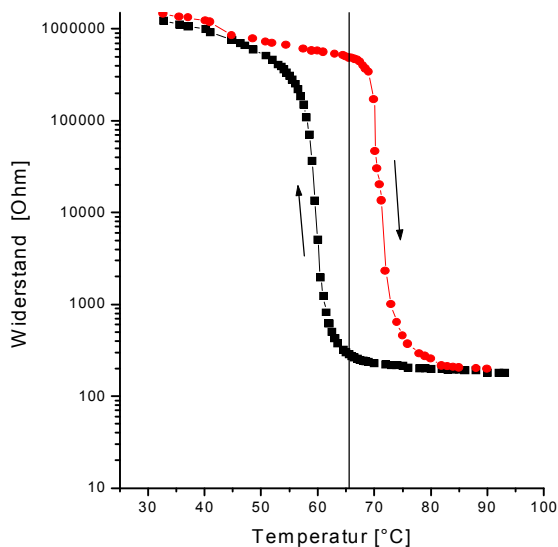
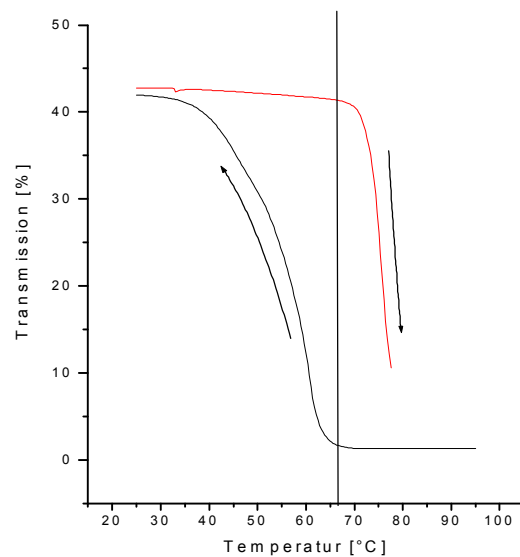
Abb. 112:  $R(T)$ -Messung

Abb. 113: UV/VIS/NIR - Messung

### 9.4.12 Topographie der Schichten

Die Untersuchung der Topographie der Schichten erfolgte mit einem Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskop der GSI in Darmstadt. In der Literatur wird an mehreren Stellen [31, 75, 76] darüber berichtet, dass die Korngröße der mikrokristallinen  $\text{VO}_2$  Schichten einen entscheidenden Einfluss auf die Schalteigenschaften und speziell auf die Hysterebreite hat. In Abb. 114 a/b und 115 a/b sind die REM-Aufnahmen für zwei gut schaltende Filme abgebildet. Die Filme unterscheiden sich lediglich durch die Temperatur und Aufwachsrate bei der Synthese. Während der Film N16 bei  $280\text{ °C}$  und  $0,8\text{ Å/s}$  abgeschieden wurde, erfolgte die Synthese von Film N20 bei  $400\text{ °C}$  und  $0,6\text{ Å/s}$ .

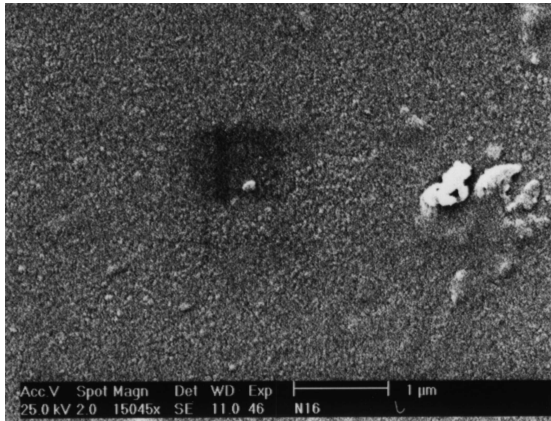


Abb. 114a: REM-Aufnahme von Probe N16

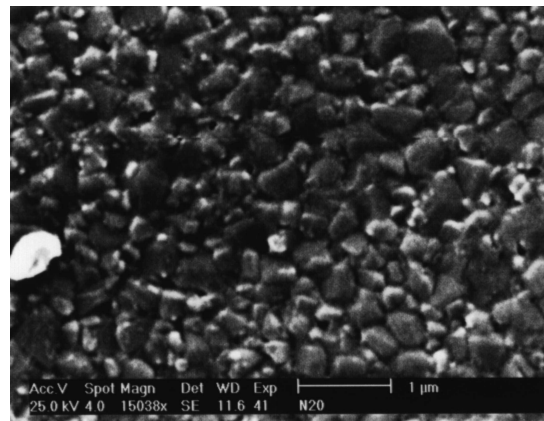


Abb. 115 a: REM-Aufnahme von Probe N20

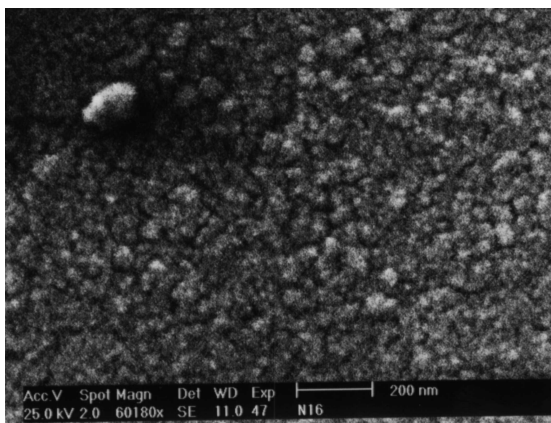


Abb. 114 b: REM-Aufnahme von Probe N16 (weitere Vergrößerung)

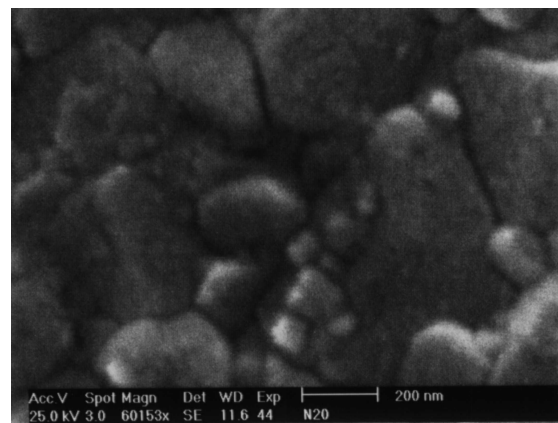


Abb. 115 b: REM-Aufnahme von Probe N20 (weitere Vergrößerung)

Die Größe der Kristallite in Probe N16 ist mit ca. 25-30 nm etwa 10 mal geringer als bei Probe N20, trotzdem ist in den GXR-D-Spektren keine signifikante Änderung erkennbar – weder in den absoluten Intensitäten noch in den Halbwertsbreiten. Bei beiden Filmen beträgt die Halbwertsbreite  $1.1^\circ$  (Abb. 116 und Abb. 117). In den REM-Aufnahmen sind keine ausgeprägten Vorzugsrichtungen der Kristallite zu erkennen.

Das Schaltvermögen von Probe N20 ist mit ca. 7800 mehr als doppelt so groß wie bei Probe N16 mit ca. 3300, dies kann allerdings auch mit dem in Kapitel 9.4.4 diskutierten Optimalwert der Aufwachsrate von  $0,6 \text{ \AA/s}$  zusammenhängen. Des Weiteren ergibt sich eine beträchtliche Verbreiterung der Schalthysterese. Während Probe N20 eine Hysterese von  $10^\circ\text{C}$  aufweist, ist diese bei Probe N16 schon auf  $17^\circ\text{C}$  angewachsen (vgl. Abb. 118 und Abb. 119).

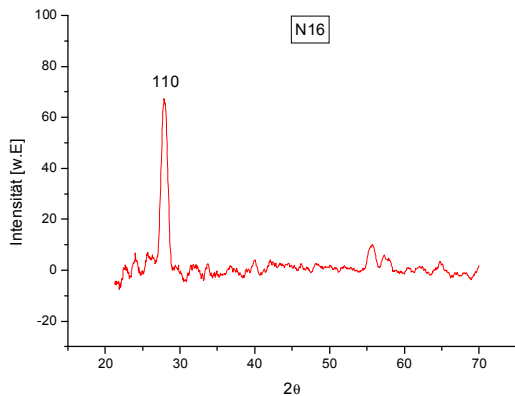


Abb. 116: GXRDSpektrum (N16)

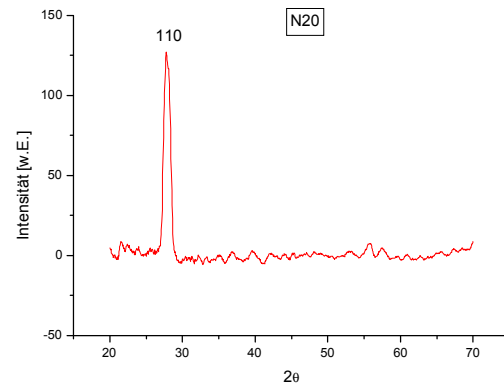


Abb. 117: GXRDSpektrum (N20)

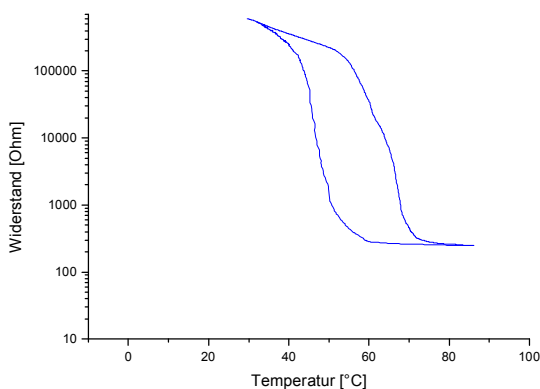


Abb. 118: R(T)-Spektrum (N16)

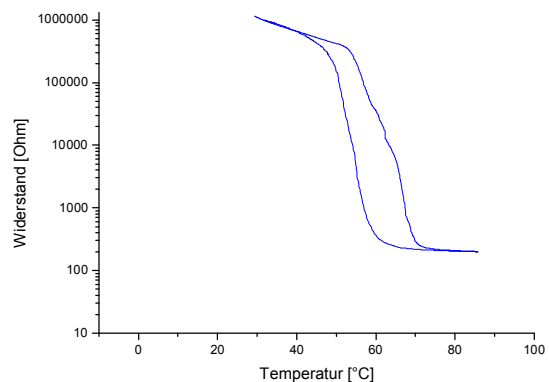


Abb. 119: R(T)-Spektrum (N20)

Abb. 120 zeigt schließlich die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Probe N1. Diese Probe wurde unter 1 keV Neonionenbestrahlung und simultaner Sauerstoffzufuhr am Substrat abgeschieden. Auch hier betrug die Temperatur 280°C und die Verdampfungsrate des Vanadiumdioxids wurde auf 0.6 Å/s konstant gehalten. Das Bild zeigt relativ große Ähnlichkeit bezüglich Struktur und Größe der Kristallite zur REM-Aufnahme von Probe N16 in vergleichbarer Vergrößerung. Die nebenstehende Abbildung 121 zeigt, dass Probe N1 allerdings kein Schaltvermögen aufweist. Das Schaltvermögen der VO<sub>2</sub>-Filme wird also offenbar durch die Kristallitgröße zwar beeinflusst, hängt aber keinesfalls nur davon ab.

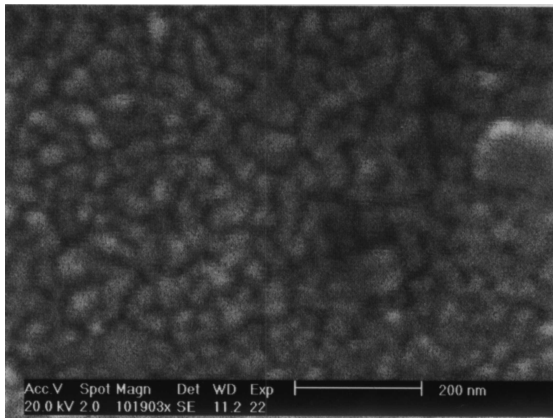


Abb. 120: REM-Aufnahme von Probe N1

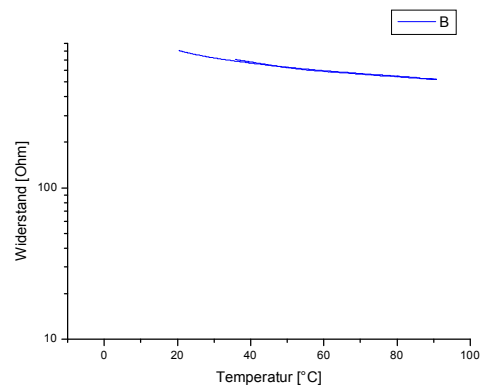


Abb. 121: R(T)-Messung von Probe N1