

PLASMONISCHE NANOSTRUKTUREN UND  
BESCHICHTUNGEN FÜR INTELLIGENTE  
FENSTERVERGLASUNGEN AUS REINEM UND  
DOTIERTEM VANADIUMDIOXID

PLASMONIC NANOSTRUCTURES AND INTELLIGENT  
WINDOW COATINGS MADE FROM PURE AND DOPED  
VANADIUMDIOXIDE

INAUGURALDISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES  
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(DR. RER. NAT.)

VON

FLORIAN KUHL

JANUAR 2025

BETREUER:  
PROF. DR. P. J. KLAR

FACHBEREICH 07  
I. PHYSIKALISCHES INSTITUT  
JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT GIESSEN



*Für meine Eltern.*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung der Arbeit</b>	<b>7</b>
<b>Summary</b>	<b>9</b>
<b>1 Einleitung und Motivation</b>	<b>11</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>15</b>
2.1 Das Materialsystem Vanadium und Vanadiumdioxid . . . . .	15
2.1.1 Raman-Aktivität in Vanadiumdioxid . . . . .	20
2.2 Kritische Materialien und Kritikalität von Vanadium und VO <sub>2</sub> . . . . .	21
2.2.1 Bewertung durch die Europäische Union . . . . .	21
2.2.2 Faktoren und Kennzahlen der Einordnung . . . . .	29
2.2.3 Bewertung von V(Sr,W,Ti)O <sub>2</sub> . . . . .	31
2.3 Thermochrome Fensterbeschichtungen und deren Anforderungen . . . . .	33
2.3.1 Kenngrößen . . . . .	35
2.4 Dotierung von VO <sub>2</sub> . . . . .	38
2.4.1 Dotierungen zur Änderung der Übergangstemperatur . . . . .	38
2.4.2 Dotierungen zur Änderung der optischen Eigenschaften . . . . .	39
2.4.3 Kodotierung als synergetischer Ansatz . . . . .	40
2.5 Elektromagnetische Strahlung im Terahertzbereich . . . . .	41
2.5.1 Grundlagen und Anwendungen . . . . .	41
2.5.2 Bauteile und Modulatoren für THz-Strahlung . . . . .	43
2.5.3 Design und Funktionsweise von Ringresonatoren und planaren Linsen . . . . .	44
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>49</b>
3.1 Herstellung und Synthese der Proben . . . . .	49
3.1.1 Die Technik der Kathodenzerstäubung . . . . .	49
3.1.2 Mikro- und Nanostrukturierung . . . . .	53
3.2 Charakterisierung der Proben . . . . .	58
3.2.1 Temperaturabhängige UV-VIS-NIR-Spektroskopie . . . . .	58
3.2.2 Ellipsometrie . . . . .	59
3.2.3 SIMS und XPS . . . . .	60
3.2.4 Raman-Spektroskopie . . . . .	61
3.2.5 Temperaturabhängige Röntgenkristallbeugung . . . . .	70
3.2.6 Aufbau zur THz-Imaging und THz-Zeitbereichsspektroskopie . . . . .	71

<b>4 Auswertung</b>	<b>75</b>
4.1 Dotierung von VO <sub>2</sub> und Untersuchung von Multischichtsystemen . . .	75
4.1.1 Pufferschichten . . . . .	77
4.1.2 Antidiffusionslayer / Schutzschicht . . . . .	84
4.1.3 Antireflexionslayer . . . . .	87
4.1.4 Multischichtsysteme . . . . .	91
4.2 Untersuchung von Ti-dotiertem VO <sub>2</sub> . . . . .	103
4.2.1 SIMS- und XPS-Messungen . . . . .	104
4.2.2 Transmission und Schaltverhalten . . . . .	110
4.2.3 Temperaturabhängige XRD-Messungen . . . . .	113
4.2.4 Raman-Spektroskopie . . . . .	118
4.3 Herstellung von planaren Linsen für THz-Strahlung . . . . .	150
4.3.1 Wahl des Substrats und Optimierung der Schichtdicke . . . . .	150
4.3.2 Optimierung der Prozessierung . . . . .	155
4.3.3 Prozessierung von funktionierenden Linsen in unterschiedli- chen Designs . . . . .	157
4.3.4 Verwendung von dotiertem V <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> und Linsensysteme . .	162
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>173</b>
<b>Danksagung</b>	<b>193</b>
<b>Betreute Arbeiten und Publikationen</b>	<b>195</b>
<b>Erklärung</b>	<b>197</b>



# Zusammenfassung der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden am I. Physikalischen Institut der JLU Gießen Dünnschichten aus thermochromem Vanadiumdioxid ( $\text{VO}_2$ ) für verschiedene Anwendungen untersucht.

Solche Dünnschichten können als aktive Schicht für sogenannte intelligente Fensterbeschichtungen, auch Smart Windows genannt, eingesetzt werden. Dabei spielt ihr Isolator-Metall Übergang die entscheidende Rolle. Bei einer Temperatur der Dünnschicht unterhalb ihrer Phasenübergangstemperatur  $\vartheta_c$  befindet sich das  $\text{VO}_2$  in seiner monoklinen Struktur, ist isolierend und lässt Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich passieren. Erhöht sich die Temperatur der Schicht, zum Beispiel durch Sonneneinstrahlung, findet ein Übergang in die Rutilstruktur statt, das Material wird metallisch leitend und die infrarote Strahlung wird geblockt. Somit kann ein sogenanntes intelligentes Fenster zwei verschiedene Zustände einnehmen. Den Niedrigtemperaturzustand im Winter, in welchem ein Raum durch die eintreffende IR-Strahlung erwärmt werden kann, und den Hochtemperaturzustand im Sommer. Dann wird die Temperatur eines Raumes nicht durch die eintreffende Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich beeinflusst, man spricht von einer passiven Kühlung ohne externe Energiezufuhr. Für die Verwendung als intelligente Fensterbeschichtung müssen die per Sputterdeposition hergestellten Schichten optimiert werden und ihre Eigenschaften durch eine Dotierung mit Fremdatomen, in diesem Falle Wolfram und Strontium, weiter verändert werden. In dieser Arbeit wurde außerdem der Einfluss von verschiedenen oxidischen Pufferschichten (z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MgO}$ ) zur Verbesserung des Kristallwachstums untersucht.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten, die mit Titan dotiert wurden. Die Herstellung der Proben erfolgte hierbei an der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Yunbin He in Wuhan. Erste Messungen zur Bestimmung der Kristallstruktur zeigen hier überraschenderweise schon eine Rutilstruktur im Tieftemperaturzustand. Um diese Ergebnisse weiter zu untersuchen, wurden polarisationsabhängige Raman-Spektroskopie-Messungen durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse dann mit theoretischen Berechnungen der Polarisationsabhängigkeiten der Phononen-Raman-Signale verglichen, um zu zeigen, dass auch hier eine monokline Kristallstruktur vorliegt und die winkelabhängige Raman-Spektroskopie sich sehr gut eignet, um diese Abhängigkeiten abzubilden.

Ein weiterer Anwendungsfall für die Nutzung des Isolator-Metall-Übergangs in reinem und dotiertem  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  ist die Herstellung mikrostrukturierter Resonatoranordnungen, die als Linsen oder holographische Strukturen für elektromagnetische Strahlung im Terahertz-Bereich dienen können. Hier wurden in Kooperation mit der Capital Normal University in Peking auf Basis von Simulationen Mikrostrukturen entwickelt und im Mikro- und Nanostrukturierungslabor des Zentrums für Materialforschung (ZfM/LaMa) hergestellt, sowie beim Kooperationspartner an der CNU Beijing vermessen. Es konnte gezeigt werden, dass thermisch schaltbare Linsen auf der Basis von c-förmigen Resonatorstrukturen mit Erfolg hergestellt werden konnten.



# Summary

Within the scope of this work thin films of thermochromic vanadium dioxide ( $\text{VO}_2$ ) were investigated for various applications at the I. Physics Institute of the JLU Giessen. Such thin films can be used as an active layer for so-called intelligent window coatings, also called smart windows. Their insulator to metal transition (IMT) plays the decisive role. At a temperature of the thin film below its phase transition temperature  $T_c$ , the  $\text{VO}_2$  thin film is in its monoclinic structure, is insulating, and allows radiation in the infrared wavelength range to pass. As the temperature of the layer increases, for example due to solar radiation, a transition to a rutile crystal structure takes place, the material becomes metallic, conductive, and the infrared radiation is blocked. Thus, an intelligent window can assume two different states; the low temperature state in winter, in which a room can be heated by the incoming IR radiation and the high temperature state in the summer. There the temperature of a room is not influenced by the incoming radiation in the infrared wavelength range. One speaks of a passive cooling without external energy supply. For use as an intelligent window coating, the sputter deposited layers must be optimised and their properties further modified by doping with impurities, in this case with the elements tungsten and strontium. In this work, the influence of various oxide buffer layers (e.g.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MgO}$ ) was also investigated to improve crystal growth.

The second part of the thesis deals with  $\text{VO}_2$  thin films doped with titanium. The samples were produced by our cooperation partner, the working group of Prof. Dr. Yunbin He in Wuhan. Surprisingly, initial measurements to determine the crystal structure already show a rutile structure in the low-temperature state. In order to further investigate these results, polarisation dependent Raman spectroscopy measurements were performed and the obtained results were compared with theoretical calculations of polarisation dependencies to show that a monoclinic crystal structure is present and also that angle dependent Raman spectroscopy is suitable for imaging these dependencies.

Another application for the use of the insulator metal transition in pure and doped  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  is the fabrication of microstructured resonator arrays that are used as terahertz-type lenses or holographic structures for terahertz electromagnetic radiation. Here, in cooperation with the Capital Normal University Beijing, microstructures were developed on the basis of simulations and produced in the micro- and nanostructuring laboratory of the Center for Materials Research (ZfM / LaMa), as well as measured by the cooperation partner at the CNU Beijing. It could be shown that thermally switchable lenses based on c-shaped resonator structures were successfully produced.



# 1 Einleitung und Motivation

Globale Erderwärmung und der Anstieg der Meeresspiegel sind die sichtbarsten Anzeichen der klimatischen Veränderungen auf der Erde in den letzten Jahrzehnten. Als einer der Hauptgründe wird hierfür der Anstieg an weltweiten CO<sub>2</sub>-Ausstößen angeführt. Es gibt jedoch auch weitere Einflussfaktoren wie die Urbanisierung, also die Ausbildung von sogenannten „Megacities“ [Uni18] und ein Anstieg der Weltbevölkerung, der für die kommenden Jahre vorausgesagt wird [Uni17, Uni19]. Betrachtet man diese Megacities als reine „städtische Wärmeinseln“, wird deutlich, dass die Durchschnittstemperatur in solchen Gebieten aufgrund der menschlichen Aktivitäten dort deutlich höher liegt als in ländlichen Gebieten. Hier entsteht also ein weitaus höherer Bedarf an Gebäudeklimatisierung und damit einhergehend ein steigender Energiebedarf und somit ein erhöhter CO<sub>2</sub>-Ausstoß [SCSK15]. Gleichzeitig steigt der Anteil an Glasfassaden und Architekturverglasung in modernen Gebäuden. Dies ist nur ein Beispiel, das den Energiebedarf im Gebäudesektor weiter erhöht, welcher insgesamt schon jetzt bei einem Anteil von ungefähr 40 % des globalen Energiebedarfs liegt [UNE09, UNE23]. Die oben genannten Faktoren erfordern eine Auseinandersetzung mit energieeffizienten Systemen zur Klimatisierung und sind somit „Treiber“ für neue Technologien und die Nachfrage nach regenerativer Energie. Aufgrund der Orientierung zu großen Glasfassaden wird die Technologie der „intelligenten Verglasung“ immer mehr in den Fokus der Forschung gerückt, da große Glasfassaden zunächst unkontrollierten Energieeintrag in den Innenraum oder Energieverlust nach außen bedingen und somit einen ansteigenden Heiz- und Kühlbedarf im Gebäudesektor liefern. Eine Verglasung, die eine regulierbare Transmission für Strahlung im sichtbaren und energiereichen infraroten Spektralbereich ermöglicht, kann den Energieeintrag aktiv oder passiv regulieren und so den Energiebedarf zur Klimatisierung senken. „Chromogene Materialien“ liefern dabei die Grundlage für die sogenannten „smart windows“ oder „intelligenten Verglasungen“ [Gra90]. Chromogene Materialien ändern ihre Eigenschaften durch äußere Stimuli wie Temperatur (Thermochromie), UV-Strahlung (Photochromie), oxidierende oder reduzierende Bedingungen (Gasochromie) und elektrische Spannung oder Strom (Elektrochromie). Elektrochrome Verglasungen sind kommerzialisiert und in verschiedenen Größen und von verschiedenen Anbietern marktreif verfügbar. Hier wird Wolframtrioxid (WO<sub>3</sub>) als aktive Schicht verwendet und der Energiedurchlassgrad der Verglasung kann durch das Anlegen einer Spannung und das damit einhergehende Einfärben (blau) beziehungsweise Entfärben (bei Umpolung) der WO<sub>3</sub>-Schichten geregelt werden. Vorteile dieser Beschichtungen sind die aktive Regelbarkeit und die Möglichkeiten der Herstellung in einfachen Kathodenzerstäubungsprozessen. Nachteile sind aber zum Beispiel der bläuliche Farbeindruck und somit eine Änderung

der Transmission im sichtbaren Spektralbereich, der Bedarf an Kathoden- und Anodenschicht sowie an einem Elektrolyt und außerdem der Bedarf an Steuerungs- und Regelelektronik und an Energie zum Umschalten der Scheiben. Thermochrome Beschichtungen haben diese Nachteile nicht, denn sie ändern ihre Transmissionseigenschaften autark über die jeweilige Temperatur der Glasoberflächen und somit über die klimatischen Bedingungen und benötigen keine externe Energieversorgung oder Elektronik. Sie können als einzelne Beschichtung aufgebracht werden und ihr Schaltverhalten spielt sich hauptsächlich im infraroten Spektralbereich ab. Eine Änderung der Lichttransmission findet nur in geringem und für das menschliche Auge kaum bemerkbaren Maße statt. Leider weisen thermochrome Vanadiumdioxid-Dünnschichten ( $\text{VO}_2$ ) einen bräunlichen Farbeindruck auf, der sie nicht einfach als Architekturverglasung nutzbar macht. Dieser Aspekt und auch der Aspekt einer einstellbaren Phasenübergangstemperatur durch Dotierung reiner  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten wird im weiteren Verlauf der Arbeit behandelt und soll hier nur kurz erwähnt sein. Können diese Nachteile überwunden werden, stellen thermochrome Dünnschichten als passive intelligente Fensterbeschichtungen eine interessante Verbesserung zu den kommerziell erhältlichen elektrochromen Verglasungen dar.

Das Funktionsprinzip einer solchen Verglasung ist in Abbildung 1.1 dargestellt und zeigt zwei Szenarien. Bei klimatisch warmen Bedingungen (Sommer) wird die thermochrome Schicht durch die hohe Außentemperatur aktiviert und der infrarote Anteil des auftreffenden solaren Spektrums wird an der Fensterfläche reflektiert. Der Energie- und Wärmefluss in einen Raum oder in ein Gebäude wird reduziert und damit eine passive Klimatisierung möglich, da der Raum nicht weiter durch äußere Energieflüsse aufgeheizt wird. Ändern sich die klimatischen Bedingungen und die Glasoberfläche wird kälter (Winter), wird die Beschichtung des Fensters durch das Unterschreiten einer Phasenübergangstemperatur durchlässig für IR-Strahlung und somit kann der Raum durch diesen Energiefluss passiv geheizt werden. Energie, die sonst zum Heizen verwendet werden muss, kann eingespart werden. Weitere Anwendungen des thermochromen Effekts im Gebäudesegment können neben intelligenten Beschichtungen für Fenster auch Beschichtungen aus Nanopartikeln für Dachziegel oder Steinfassaden sein [GRM<sup>+</sup>16].

Es zeigt sich also, dass in der Erforschung von thermochromen Dünnschichten das Potential einer möglichen Energieeinsparung und somit einer Verringerung des  $\text{CO}_2$ -Ausstoßes liegt. Es müssen allerdings Anpassungen und Verbesserungen erarbeitet werden, um diese Beschichtungen einer Kommerzialisierung zugänglich zu machen. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit Ansätze einer Dotierung der funktionellen  $\text{VO}_2$ -Schicht zur Verbesserung von optischen Eigenschaften untersucht und im Hinblick auf eine Anwendung als intelligente Fensterbeschichtung beurteilt.

Neben der Forschung an intelligenten Beschichtungen bietet  $\text{VO}_2$  außerdem einen Ansatz, um die Grundlagen eines Phasenübergangs zu untersuchen, der über strukturelle und elektronische Änderungen detektiert werden kann und dem zwei verschiedene theoretische Modelle zugrundeliegen. Da die Frage nach einer Entkopplung dieser Mechanismen aktuell diskutiert wird, liefert der Ansatz einer Dotierung

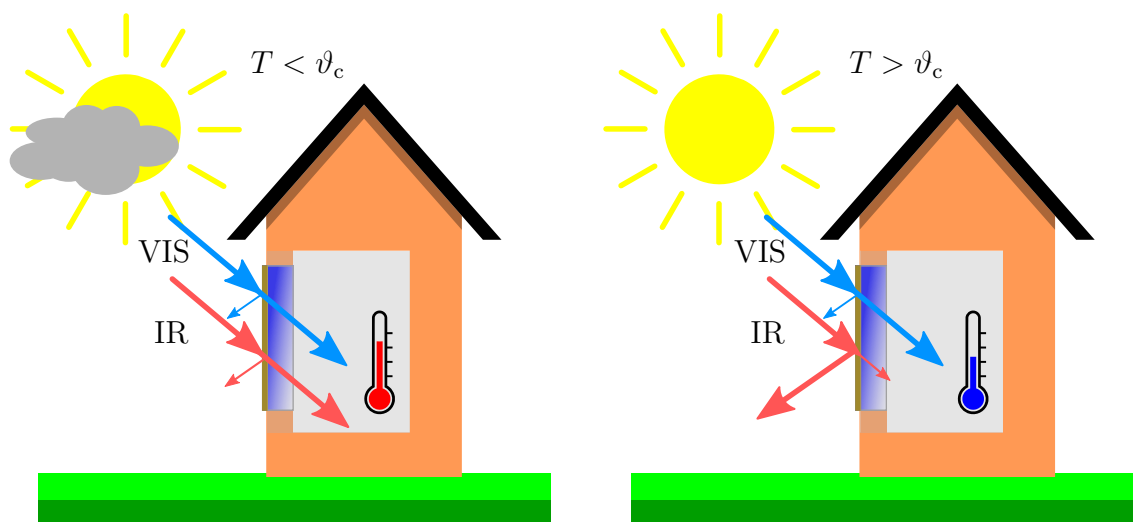


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer thermochromen intelligenten Fensterbeschichtung in zwei verschiedenen Klimaszenarien. Links: Bei niedrigen Außentemperaturen unterhalb der Phasenübergangstemperatur  $T < \vartheta_c$  transmittieren IR- und VIS-Anteil durch die Scheibe, der Raum wird passiv durch diesen Wärmefluss geheizt. Rechts: Der Wärmefluss durch die IR-Strahlung wird bei hohen Außentemperaturen  $T > \vartheta_c$  durch den thermochromen Effekt reduziert, da ein großer Teil der IR-Strahlung reflektiert wird. So wird der Raum nicht weiter aufgeheizt, es entsteht eine passive Kühlung des Raums. Bei beiden Szenarien wird die Transmission des sichtbaren Anteils der Einstrahlung nicht geändert.

von hergestellten Dünnschichten ein Modellsystem, was daraufhin mit verschiedenen Methoden untersucht und analysiert werden kann.

Als weiteres relativ neues Forschungsgebiet haben sich Metamaterialien entwickelt.  $\text{VO}_2$  als Material mit einem Phasenübergang durch den thermochromen Effekt kann hier eine Lücke schließen, denn der Phasenübergang, der im obigen Anwendungsfall durch Reflexion beziehungsweise Transmission von elektromagnetischer Strahlung im infraroten Spektralbereich charakterisiert wird, beschreibt einen Übergang von einem Isolator zu einem Metall. So kann es möglich sein, durch die Änderung der Temperatur eines „Bauteils“ eine Modulation der elektromagnetischen Strahlung zu erzeugen. Im niedernergetischen Bereich der Terahertz-Strahlung könnte so ein Beitrag zur Schließung der sogenannten „Terahertz-Lücke“ geleistet werden, da es wenige Möglichkeiten gibt, THz-Strahlung aktiv zu modulieren. Die Entwicklung einer schaltbaren, flachen Linse auf Grundlage des Isolator-Metall-Übergangs von  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten und einer Mikrostrukturierung zu einer Metastruktur erlaubt es, die bei der Optimierung der thermochromen Schicht und Untersuchung des Übergangs gewonnenen Kenntnisse in eine weitere Anwendung zu überführen.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Das Materialsystem Vanadium und Vanadiumdioxid

Vanadium als Metall wurde bereits im 19. Jahrhundert entdeckt und in 1830 vom schwedischen Chemiker N. G. Sefström erstmals, nach Vanadis - dem alten Namen der skandinavischen Göttin Freya - Vanadium genannt [WK03]. Das Vorkommen in der Erdkruste und in Eisenerzen ist sehr hoch. Vanadium wird hauptsächlich in China und Russland gefördert, die Weltproduktion lag in 2019 bei 73.000 Tonnen [Geo20], der Preis liegt im Mittelwert Juli 2020 - Juni 2021 bei ungefähr  $28 \frac{\text{US\$}}{\text{kg}}$  [Van21]. Weitere Daten zur Verfügbarkeit und Betrachtungen zur Kritikalität folgen in Kapitel 2.2. Der Hauptverwendungszweck von Vanadium liegt in der Zugabe zu Stählen als Additiv, um die Festigkeit zu erhöhen, weitere Einsatzgebiete sind (Redoxflow)Batterien und Schmuck. Außerhalb der Metallurgie wird vor allem Vanadiumoxid in seinen vielfältigen Phasen genutzt.

Vanadiumoxid weist eine Vielzahl an stabilen Phasen auf, ein Phasendiagramm ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Als besonders von Interesse sind hierbei die Phasen  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{VO}_2$  zu nennen.  $\text{V}_2\text{O}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  kommen dabei oft als Kathodenmaterialien in Batterien oder elektrochromen Systemen sowie in der Katalyse [WK03] zum Einsatz.  $\text{VO}_2$  hat seine größten Anwendungsbereiche aufgrund seiner Eigenschaft als thermochromes Material in intelligenten Verglasungen [LWB12, WLK<sup>+</sup>16, CKL<sup>+</sup>18, XCLJ18], optisch schaltbaren Bauteilen [JL86] oder Memristoren [DKC<sup>+</sup>09]. Am Phasendiagramm in Abbildung 2.1 ist zu erkennen, dass noch einige andere Phasen existieren und die jeweiligen Bereiche unterschiedlich große Ausdehnungen aufweisen und es somit zu unterschiedlichen Schwierigkeiten bei der Synthese der beabsichtigten Phasen kommt. Als in dieser Arbeit verwendetes Material soll nun der Fokus auf Vanadiumdioxid, im folgenden  $\text{VO}_2$ , gelegt werden und die Eigenschaften dieses Materials diskutiert werden.

Vanadiumdioxid als Material mit einem Phasenübergang wurde erstmals 1959 von Morin et al. beschrieben [Mor59]. Durch eine Änderung der Kristallstruktur bei ungefähr  $68^\circ\text{C}$  kann man einen Isolator-Metall-Übergang (IMT, engl. Insulator to Metal Transition) beobachten, durch den sich die elektrische Leitfähigkeit um einen Faktor von bis zu  $10^5$  ändern kann. Mit dem Übergang von Isolator zu Metall geht eine Änderung der Transmissions- und Reflexionseigenschaften im infraroten Spektralbereich einher. Während die Transmission in der Phase unterhalb von  $68^\circ\text{C}$  sehr hoch ist, steigt die Reflektivität im infraroten Bereich beim Phasenübergang und da-

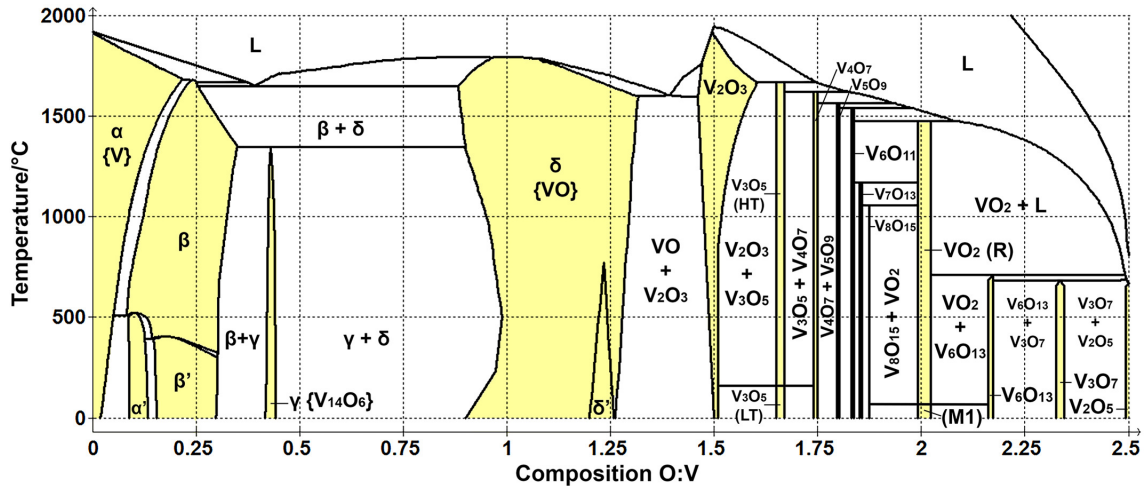


Abbildung 2.1: Phasendiagramm aus [SDMG19]. In gelb sind die jeweiligen Bereiche markiert, in denen nur Einzelphasen existieren.

mit dem Übergang zum metallischen  $\text{VO}_2$  stark an und die Transmission wird entsprechend geringer. Diesen Effekt nennt man den thermochromen Effekt. Aufgrund dieses in Vanadiumdioxid beobachteten Effekts existieren viele Anwendungsbereiche, in denen Vanadiumdioxid eingesetzt werden kann. Zwei Themengebiete, die in dieser Arbeit später noch genauer behandelt werden, sind intelligente Verglasungen, sogenannte „Smart Windows“, und der Einsatz als schaltbares Element in optischen Anwendungen.

Die monoklinen Strukturen und die Rutilstruktur des  $\text{VO}_2$  sind eng miteinander verwandt. Darüber hinaus gibt es zwei Modifikationen der monoklinen  $\text{VO}_2$ -Struktur, die so genannte M1- und M2-Phase [ZCL+21]. Der Phasenübergang wird induziert durch die Temperaturänderung. In der Phase unterhalb von  $68^\circ\text{C}$  befindet sich  $\text{VO}_2$  in einer monoklinen Kristallstruktur M1 mit der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Erhöht man die Temperatur auf eine Temperatur oberhalb der Phasenübergangstemperatur, so befindet sich  $\text{VO}_2$  in einer tetragonalen Rutilstruktur R und der Raumgruppe  $P4_2/mnm$ . Daneben existiert die monokline M2-Phase als Zwischenphase. Die monokline Zelle der M2-Phase mit  $C2/m$ -Symmetrie enthält acht strukturelle  $\text{VO}_2$ -Einheiten [ABC+12, Cha73, MMRD72, GM99]. Die Kristallstrukturen der R- und M1-Phase sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Hier wird deutlich, dass die Einheitszellen nicht gleich groß und nicht gleich orientiert sind. Die Gittervektoren beider Strukturen sind in Tabelle 2.1 gegeben. Für genauere Betrachtungen sei hier auf die vorangegangene Arbeit von Dr. Marc K. Dietrich [Die15] und die Veröffentlichung von V. Eyert [Eye02] verwiesen.

Im späteren Verlauf wird deutlich werden, dass die M2-Phase als Zwischenphase am MIT nicht zu beobachten ist. Daher werden wir uns hauptsächlich auf die struktu-

Kristallstruktur	Gitterparameter	Wert
monoklin	$a_{M1}$	5,7517 Å
monoklin	$b_{M1}$	4,5378 Å
monoklin	$c_{M1}$	5,3825 Å
monoklin	$\alpha_{M1}$	90 °
monoklin	$\beta_{M1}$	122,646 °
monoklin	$\gamma_{M1}$	90 °
monoklin	$V_{M1}$	118,2899 Å <sup>3</sup>
rutil	$a_R$	4,5546 Å
rutil	$b_R$	4,5546 Å
rutil	$c_R$	2,8514 Å
rutil	$\alpha_R$	90 °
rutil	$\beta_R$	90 °
rutil	$\gamma_R$	90 °
rutil	$V_R$	59,15020 Å <sup>3</sup>

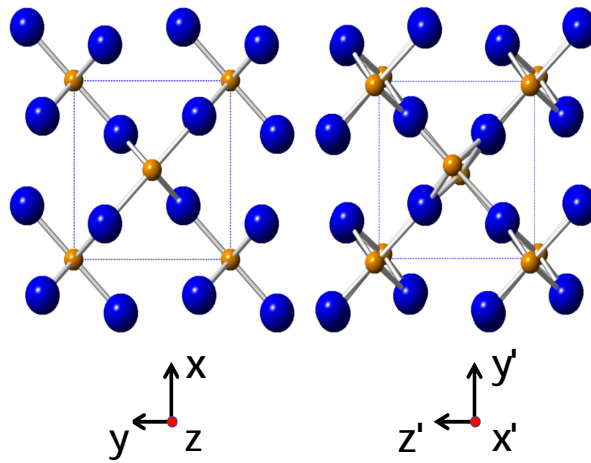
Tabelle 2.1: Gitterparameter und Volumen der jeweiligen Einheitszellen für VO<sub>2</sub> in monokliner Struktur oder Rutilstruktur, Quellen: Rutilstruktur [MMRD74], monoklin [LK70].

relle Beziehung zwischen der M1- und der R-Phase von VO<sub>2</sub> konzentrieren. Die Einheitszelle des M1-VO<sub>2</sub> enthält vier strukturelle VO<sub>2</sub>-Einheiten. Bei der Temperatur des Phasenübergangs zu rutiltem R-VO<sub>2</sub> richten sich die Ketten der VO<sub>6</sub>-Oktaeder, die gepaart und gekippt sind und entlang der monoklinen *a*-Achse (die beim Phasenübergang zur *c*-Achse der Rutilstruktur wird) „Zickzack“-Ketten bilden, neu aus. Sie werden gleichmäßig verteilt, was zu einer höheren tetragonalen Symmetrie führt. Durch die höhere Symmetrie verringert sich auch die Größe der Einheitszelle, so dass sie jetzt nur noch zwei VO<sub>2</sub>-Struktureinheiten enthält, d. h., die Rutil-Einheitszelle ist halb so groß wie die monokline Einheitszelle der M1-Phase.

Diese Änderung von der R-Phase zur M1-Phase lässt sich mathematisch [MMRD72] in kartesischen Koordinaten beschreiben durch

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}_{M1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_R. \quad (2.1)$$

Die Abstände zweier Vanadiumatome entlang der *c*-Achse ändern sich beim Phasenübergang, da dort die Ausrichtung der V-Atome stattfindet. Die Vanadiumatome besitzen in der Rutilphase einen Abstand von 2,77 Å, dieser ändert sich auf 2,65 Å und 3,12 Å, da sich die V-Atome, wie oben erwähnt, „zickzack-artig“ verschieben. In Abbildung 2.2 ist zu sehen, dass die Änderung der Kristallstruktur in der jeweiligen



VO<sub>2</sub>, rutil (R) VO<sub>2</sub>, monoklin (M1)

Abbildung 2.2: Darstellungen der Kristallstrukturen von VO<sub>2</sub> in der Rutilphase (R) (links) und der monoklinen M1-Phase (rechts). Für R-VO<sub>2</sub> ist die Einheitszelle gesehen von der  $c_R$ -Achse (=  $z$ ) der Rutilstruktur dargestellt, für M1-VO<sub>2</sub> die Hälfte der Einheitszelle gesehen aus Richtung der monoklinen  $a_{M1}$ -Achse (=  $x'$ ). Atompositionen nach Tabelle 2.1.

Wachstumsrichtung nur sehr gering ist.

Um einen Überblick über die Bandstruktur zu bekommen, kann vor allem auf die Veröffentlichung von Goodenough [Goo71] zurückgegriffen werden. Dort wird für die Rutilphase von der Ausbildung eines  $\sigma$ - und eines  $\sigma^*$ -Bandes gesprochen, welche durch V3d- und O2p-Orbitale gebildet werden. Durch weitere V3d- und O2p-Orbitale in der  $xz$ - und  $yz$ -Richtung bilden sich außerdem ein  $\pi$ - und ein  $\pi^*$ -Band. Außerdem entsteht ein  $d_{||}$ -Band, welches sich mit dem  $\pi^*$ -Band überlappt. Dieser Überlapp ist für das metallische Verhalten im Zustand der Rutilstruktur zuständig. Unterhalb der Phasenübergangstemperatur, im monoklinen Zustand, wird auf der einen Seite das  $\pi^*$ -Band aufgrund der „zickzack-artigen“ Umordnung der V-Atome zu höheren Energien verschoben und auf der anderen Seite spaltet das  $d_{||}$ -Band in ein  $d_{||}$ -Band und ein  $d_{||}^*$ -Band auf. Somit bildet sich eine Bandlücke zwischen dem  $d_{||}$ -

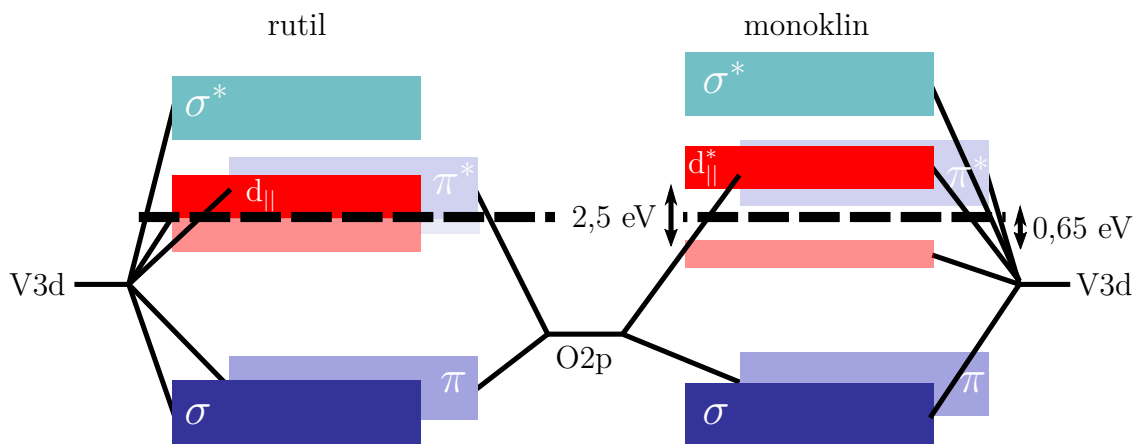


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Bandstruktur für metallisches (links) und isolierendes (rechts) Verhalten in der Rutilphase beziehungsweise der monoklinen Phase, nach Goodenough [Goo71].

Band und dem nach oben verschobenen  $\pi^*$ -Band mit einer Bandlücke von ungefähr 0,65 eV. Eine schematische Darstellung der beschriebenen Bänder ist in Abbildung 2.3 zu sehen.

Spricht man über die Art des Phasenübergangs, so wird in der Literatur seit einiger Zeit diskutiert, um welche Art von Übergang es sich handelt - Mott-Übergang [Mot49] oder Peierls-Übergang [Pei55], [Pei91]. Es scheint, als gäbe es so etwas wie ein „Henne oder Ei“-Kausalitätsdilemma bei der Suche nach einer Erklärung des Phasenübergangs. Gibt es einen ausschließlich strukturgetriebenen Peierls-Mechanismus oder aber einen ausschließlich elektronenkorrelationsgetriebenen Mott-Mechanismus oder ist es die Kombination aus beidem, die den Wechsel des optischen und elektrischen Verhaltens bewirkt?

Der Übergang von einem Leiter (Metall) zu einem Isolator resultiert nach Rudolf Peierls aus einer Energiedissipation aufgrund einer Aufspaltung der Bänder. Aufgrund der Gesamtenergie der Elektronen, die durch eine Änderung der Elektronenpositionen am Gitter abgesenkt wird, ist die Energiedissipation, die durch die Entstehung einer Bandlücke freigesetzt wird, höher als die durch die Gitterverzerrung dissipierte Energie und somit findet ein Übergang vom Isolator zum Metall/Leiter statt.

Unter Berücksichtigung eines Modells aus der traditionellen Bandtheorie (Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit Lokaler Dichtenäherung (LDA) oder verallgemeinerter Gradientennäherung (GGA)) können diese Mechanismen die Entstehung einer Bandlücke qualitativ erklären, aber es gibt einige Gründe, die dafür sprechen, dass noch andere Mechanismen für den Phasenübergang eine wichtige Rolle spielen. So gibt es z.B. ungelöste Fragen zur Größe der Bandlücke, die experimentell auf ca. 0,6 eV [VBB68, QBW<sup>+</sup>06] bestimmt wurde, zum Auftreten einer metastabilen M2-Phase [CDC<sup>+</sup>04] und zum Magnetismus [Eye02]. Zum Beispiel ist die Existenz eines me-

tastabilen Zustands in der monoklinen Struktur (M2), der sich elektronisch wie ein Metall verhält, ein Hinweis darauf, dass zwei Mechanismen beteiligt sind - ein struktureller Phasenübergang und ein Übergang vom Isolator zum Metall. Hier kommt der Mott-Übergang in Betracht.

Nevill Francis Mott beschrieb 1949 [Mot49] Festkörper, die aufgrund von schmalen  $d$ -Bändern mit magnetischen Eigenschaften sowohl Metall als auch Isolator sind. Er stellt fest, dass die metallischen Eigenschaften mit delokalisierten und frei beweglichen Elektronen in einem halbgefüllten Valenzband erklärt werden können. Nimmt man eine Veränderung des Gitters mit zunehmender Verschiebung an, so erhält man isolierte neutrale Atome, was zu lokalisierten Valenzelektronen führt und damit ist das metallische Verhalten nicht mehr möglich. Die Theorie von Mott muss erweitert werden, um die oben erwähnte Bandlücke von etwa 0,6 eV darzustellen, was durch Hubbard [Hub63, Hub64a, Hub64b] und die Einführung der sogenannten Hubbard-Energie  $U$  für die theoretische Berechnungen geschehen ist. Mit dem richtigen Betrag der Hubbard-Energie lässt sich die Entwicklung einer Bandlücke und damit der Übergang von isolierendem zu metallischem Verhalten durch die Änderung der Zustandsdichte zwischen den beiden Extremfällen eines freien Elektrons einerseits und zwei Bändern bei hohem Atomabstand und lokalisierten Elektronen andererseits erklären. Neuere Techniken wie die lokale Dichtenäherung (LDA) in Kombination mit der Hubbard-Energie (LDA +  $U$ ) können auch die Existenz der M2-Phase erklären und den Magnetismus in die Berechnungen einbeziehen [Eye02]. Es wird also klar, dass beide Effekte einen Anteil an dem Mechanismus des Phasenübergangs besitzen können und eine Kopplung beider Mechanismen wird weiterhin diskutiert. Um die verschiedenen Beiträge von Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Mott) und V-V-Dimerisation (Peierls) auf den strukturellen und elektronischen Phasenübergang zu untersuchen, ist es notwendig, Methoden zu finden, die diese Mechanismen unterscheiden können.

In Kapitel 4.2 werden aktuelle Ergebnisse diskutiert und eigene Ergebnisse auf Basis von Raman-Spektroskopie vorgestellt.

### 2.1.1 Raman-Aktivität in Vanadiumdioxid

Die Anzahl der Atome in der Einheitszelle (M1-Struktur: 4 Atome pro Einheitszelle, M2-Struktur: 8 Atome pro Einheitszelle), ihre Positionen und die Kristallsymmetrie bestimmen die Anzahl der Raman-aktiven Schwingungsmoden. Die monokline M1-Struktur von  $\text{VO}_2$  entspricht der Raumgruppe  $P2_1/c$ , während die monokline M2-Struktur der Raumgruppe  $C2/m$  entspricht [Cha73]. Die Rutilstruktur von  $\text{VO}_2$  gehört zur Raumgruppe  $P4_2/mnm$  [WLS<sup>+</sup>61]. Aus einer gruppentheoretischen Betrachtung ergeben sich 18 Raman-aktive Moden für die M1-Struktur, die sich aus 9  $A_g$ -Schwingungen und 9  $B_g$ -Schwingungen zusammensetzen [SDMG19]. Die Anzahl der Raman-aktiven Moden ist für die M2-Struktur gleich, besteht aber aus 10  $A_g$ - und 8  $B_g$ -Moden. Im Gegensatz dazu weist die R-Struktur von  $\text{VO}_2$  aufgrund ihrer höheren Symmetrie und der halben Anzahl von Atomen pro Einheitszelle nur vier Signale der fünf Raman-aktiven Moden auf, eine  $A_{1g^-}$ , eine  $B_{1g^-}$ , eine  $B_{2g^-}$  und ei-

ne doppelt entartete  $E_g$ -Schwingung.  $VO_2$  in der Rutilstruktur ist von der gleichen Kristallstruktur wie  $TiO_2$  in der Rutilstruktur. Die Schwingungsmuster der Moden sind in erster Linie durch die Bewegungen der Sauerstoffatome in der Einheitszelle gegeben [SDMG19], wie von Frank et al. beschrieben [FZL<sup>+</sup>12]. Eine Zuordnung der Raman-Verschiebungen zu den entsprechenden Schwingungsmoden wird im weiteren Verlauf in der Auswertung der experimentellen Daten vorgenommen.

## 2.2 Kritische Materialien und Kritikalität von Vanadium und $VO_2$

In diesem Kapitel soll auf die steigende Nachfrage nach Materialien beziehungsweise chemischen Elementen eingegangen werden, die als „kritisch“ angesehen werden und für die die Gefahr einer Ressourcenknappheit besteht oder bereits Ressourcenknappheit vorhanden ist. Hierbei wird zunächst vorgestellt, welche Einschätzung in der Europäischen Union vorliegt und auf Grund welcher Eigenschaften und Kennzahlen Elemente als „kritisch“ oder „nicht kritisch“ angesehen werden. Danach wird versucht, aufgrund dieser Überlegungen eine Bewertung für das in dieser Arbeit verwendete Vanadium und die weiteren Elemente zur Dotierung Strontium, Titan und Wolfram zu erstellen und kritisch zu hinterfragen, ob eine Verwendung von  $V(Sr,W)O_2$  als Fensterbeschichtung in großem Maßstab möglich ist.

### 2.2.1 Bewertung durch die Europäische Union

Bereits 2008 beschäftigte sich die EU mit einem Bericht über die „Sicherung der Versorgung Europas mit den für Wachstum und Beschäftigung notwendigen Gütern“ [Com08]. Es wird dort festgestellt, dass für die Wettbewerbsfähigkeit der EU „ein verlässlicher, von Marktverzerrungen unbeeinträchtigter Zugang zu Rohstoffen“ Voraussetzung ist. Bei Metallerzen zum Beispiel beträgt der Anteil der EU an der Weltproduktion nur 3 %, ebenso ist man bei „Hochtechnologiemetallen“ (zum Beispiel Co, Pt, seltenen Erden, Ti) hochgradig importabhängig. Als Antwort auf diese Abhängigkeiten und wirtschaftlichen Beziehungen wie zum Beispiel Exportquoten und Zölle sollen laut diesem Bericht drei Ziele verfolgt werden:

- (i) Schaffung gleicher Bedingungen für europäische Firmen wie für ausländische Konkurrenten auf dem Weltmarkt für Rohstoffe
- (ii) Schaffung von Rahmenbedingungen, die eine dauerhafte Versorgung mit Rohstoffen aus europäischen Quellen begünstigen
- (iii) Senkung des Rohstoffverbrauchs der EU, unter anderem durch verbesserte Ressourceneffizienz und hohe Recyclingquoten

Als Mittel, um diese Ziele zu erreichen, werden dort unter anderem strategische Partnerschaften, EU-Handelspolitik, EU-Entwicklungspolitik sowie Forschungsprojekte

im Bereich der innereuropäischen Lagerstätten von Rohstoffen und Ressourceneffizienz und Recycling angeführt. Mit Hilfe einer „Europäischen Rohstoffinitiative“ sollen diese Strategien bearbeitet werden und dem Europäischen Rat berichtet werden.

Darauffolgend beschäftigte man sich im Jahr 2011 innerhalb der Europäischen Kommission mit dem Thema „Grundstoffmärkte und Rohstoffe: Herausforderungen und Lösungsansätze“ [Com11]. Preisschwankungen im Rohstoffsektor bedingt durch weltweites Wirtschaftswachstum gewinnen an Einfluss und die Nachfrage nach Rohstoffen steigt weiterhin zum Beispiel durch Industrialisierung und eine Verbreitung der Basistechnologien in Schwellenländern und Urbanisierung in Ländern wie China, Brasilien oder Indien. Laut diesem Bericht ist es für die Wettbewerbsfähigkeit der europäischen Industrie erforderlich, einen effizienten und sicheren Zugang zu Rohstoffen zu haben. In Bezugnahme auf den Bericht von 2008 wird erstmals ein Ansatz zur Definition der Eigenschaft „kritisch“ entwickelt und eine Liste kritischer Materialien erstellt und veröffentlicht. Diese Liste ist in Tabelle 2.2 dargestellt. Die Beurteilung „kritisch“ fußt dabei auf der Beobachtung, dass ein Risiko eines Engpasses in der Versorgung innerhalb der nächsten zehn Jahre (bis 2021) besonders groß ist und dass der Rohstoff wichtig für die Wertschöpfungskette ist. Um diese Einordnung „messbar“ zu machen, werden drei Kennzahlen gebildet, um die Materialien zu bewerten. Die Berechnung der Kenngrößen „Einfuhrabhängigkeitsquote“ (EUAQ), „Rückgewinnungsquote“ (RGQ) und Ersetzbarkeit wird im folgenden Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Weiterhin soll diese Liste alle drei Jahre aktualisiert werden. Die oben genannten drei Säulen sollen durch „Rohstoffdiplomatie“ eine EU-weite einheitliche „Mineralienpolitik“ und Forschung und Entwicklung im Bereich des Recyclings (z. B. „Urban Mining“) sowie Innovationen in allen genannten Gebieten erreicht werden.

Im Jahr 2014 wird die Liste der kritischen Materialien überarbeitet, um 6 Rohstoffe erweitert und Tantal nicht mehr als kritisch eingestuft [Com14]. Neue kritische Materialien sind Borate, Chrom, Kokskohle, Magnesit, Phosphatgestein und Silizium, außerdem wird nun zwischen „leichten seltenen Erden“ (LEE, engl. Light Earth Elements) (La, Ce, Pr, Nd, Sm) und „schweren seltenen Erden“ (HEE, engl. Heavy Earth Elements) (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) unterschieden. Die Elemente der „Metalle der Platingruppe“ (PGM, engl. Platin Group Metals) sind Pd, Pt, Rh, Ru und Ir. Es wird gefolgert, dass vor allem bei der Umsetzung der ersten und dritten Säule Fortschritte zu verzeichnen sind, es jedoch an klaren Indikatoren für diese Beurteilung fehlt. Die höchste Priorität wird deswegen der Weiterentwicklung der zweiten Säule zugeschrieben, was zum Beispiel durch verbesserte Rahmenbedingungen im Bergbau und die Schaffung einer „gesamteuropäischen Wissensbasis“ erreicht werden soll. Weiterhin wird auf die Dominanz Chinas als Versorger mit kritischen Materialien hingewiesen.

Der Bericht des „über die Liste kritischer Rohstoffe für die EU 2017“ [Com17b] aktualisiert die Liste ein weiteres Mal und ergänzt neun neue kritische Rohstoffe,

Rohstoff	EUAQ [%]	Ersetzbarkeit	RGQ [%]
Antimon	100	0,64	11
Beryllium	100	n.A.	n.A.
Kobalt	100	0,9	16
Flussspat	69	0,9	0
Gallium	n. A.	0,74	0
Germanium	100	0,8	0
Graphit	95	0,5	0
Indium	100	0,9	0,3
Magnesium	100	0,82	14
Niob	100	0,7	11
Metalle der Platingruppe (PGM)	100	0,75	35
Seltene Erden (REE)	100	0,87	1
Tantal	100	0,4	4
Wolfram	73	0,77	37

Tabelle 2.2: Kritische Rohstoffe nach [Com11], alphabetisch geordnet, EUAQ: Einfuhrunabhängigkeitsquote, RGQ: Rückgewinnungsquote.

namentlich Baryt, Bismut, Hafnium, Helium, Naturkautschuk, Phosphor, Scandium, Tantal und Vanadium. Dahingegen werden Chrom und Magnesit nicht mehr als kritisch angesehen, Koks-kohle gilt als „Grenzfall“ und wird daher in der Tabelle der kritischen Materialien (Tabelle 2.3) mit aufgeführt. Zu beachten ist, dass auch in dieser Liste die Metalle der Platingruppe, die schweren und die leichten seltenen Erden als Gruppe gelistet werden. Die Kritikalitätsbetrachtungen wurden dabei jeweils für die einzelnen Rohstoffe durchgeführt (vgl. [Com17c, Com20b]) und das arithmetische Mittel für die jeweilige Gruppe gebildet.

Es werden drei Handlungsfelder aufgeführt, bei denen die Liste als Hilfsmittel für entsprechende Maßnahmen dienen soll:

- „Identifizierung des Investitionsbedarfs“, um die „Abhängigkeit der EU von Rohstoffimporten zu verringern“ ,
- „Steuerung der Unterstützung für Innovationen im Rohstoffbereich“, EU- Forschungsprogramm Horizon 2020,
- „Verdeutlichung der Bedeutung kritischer Rohstoffe für den Übergang zu einer CO<sub>2</sub>-armen, ressourceneffizienten Kreislaufwirtschaft“.

Recyclingtätigkeiten sollen gefördert und ein Anreiz für den Abbau kritischer Rohstoffe innerhalb Europas geschaffen werden, außerdem soll die Versorgung mit kritischen Rohstoffen durch Diversifizierung der Versorgung, Recycling und Substitution verbessert werden.

Die in 2014 geforderte Verbesserung der „Wissensbasis“ und Methodik wurde durchgeführt und Aspekte des Handels, der Substitution und der Anwendungen ergänzend berücksichtigt. Die aktuelle Methodik wird im folgenden Kapitel dargestellt.

In Abbildung 2.4(a) werden die kritischen Materialien (rot) sowie - aufgrund der Übersichtlichkeit - einige ausgewählte nicht kritische Materialien (blau) grafisch in Abhängigkeit der wirtschaftlichen Bedeutung und des Versorgungsrisikos dargestellt. Die Daten dazu wurden [Com17c, Com17d] entnommen.

Auf die Überprüfung im Jahr 2017 folgt eine neue Überprüfung im Jahr 2020, die ebenfalls veröffentlicht wird [Com20a]. Dort werden Bauxit, Lithium, Strontium und Titan als neue kritische Materialien aufgenommen und Helium wird nicht mehr als kritisch gelistet. Abbildung 2.4(b) stellt die neuesten Daten dar und stellt sie den Daten aus 2017 in Abb. 2.4(a) gegenüber. Um die Änderungen nachvollziehen zu können, werden in Tabelle 2.4 alle kritischen Materialien vergleichend zu Tabelle 2.3 gezeigt.

Auch im Jahr 2023 wurde gemäß des vorgeschlagenen dreijährigen Zyklus eine Überarbeitung der Liste der kritischen Materialien durchgeführt. Im Vergleich zur Untersuchung aus 2020 wurden zusätzlich Arsen, Feldspat, Helium, Mangan und Kupfer als kritische Materialien hinzugefügt und Indium sowie Naturkautschuk von der Liste der kritischen Materialien entfernt. Genauere Angaben befinden sich in [Com23]. Abbildung 2.5 stellt die kritischen Materialien aus der Studie von 2023 dar, hier wird auf die Darstellung der nicht-kritischen Materialien aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die nächste Untersuchung wird im Jahr 2026 durchgeführt.



Rohstoff	$IR$ [%]	$SI_{EI}/SI_{SR}$	$EoL_{RIR}$ [%]	$EI$	$SR$
Antimon	100	0,91/0,93	28	4,3	4,3
Baryt	80	0,93/0,94	1	2,9	1,6
Beryllium	n. A.	0,99/0,99	0	3,9	2,4
Bismut	100	0,96/0,94	1	3,6	3,8
Borat	100	1,0/1,0	0	3,1	3,0
Kobalt	32	1,0/1,0	0	5,7	1,6
Kokskohle	63	0,92/0,92	0	2,3	1,0
Flussspat	70	0,98/0,97	1	4,2	1,3
Gallium	34	0,95/0,96	0	3,2	1,4
Germanium	64	1,0/1,0	2	3,5	1,9
Hafnium	9	0,83/0,97	1	4,2	1,3
Helium	96	0,94/0,96	1	2,8	1,6
Indium	0	0,94/0,97	0	3,1	2,4
Magnesium	100	0,91/0,91	9	7,1	4,0
Natürlicher Graphit	99	0,95/0,97	3	2,9	2,9
Naturkautschuk	100	0,92/0,92	1	5,4	1,0
Niob	100	0,91/0,94	0,3	4,8	3,1
Phosphorit	88	1,0/1,0	17	5,1	1,0
Phosphor	100	0,91/0,91	0	4,4	4,1
Scandium	100	0,91/0,95	0	3,7	2,9
Siliciummetall	64	0,99/0,99	0	3,8	1,0
Tantal	100	0,94/0,95	1	3,9	1,0
Wolfram	44	0,94/0,97	42	7,3	1,8
Vanadium	84	0,91/0,94	44	3,7	1,6
Metalle der Platingruppe (PGM)	99,6	0,93/0,98	14	5	2,5
Schwere seltene Erden (REE)	100	0,96/0,89	8	3,7	4,8
Leichte seltene Erden (REE)	100	0,90/0,93	3	3,6	4,9

Tabelle 2.3: Kritische Rohstoffe nach [Com17b], alphabetisch geordnet,  $IR$ : Importabhängigkeit (import reliance),  $SI_{EI}$ : Ersetzbarkeitsindex,  $SI_{SR}$ : Versorgungsrisiko,  $EoL_{RIR}$ : End-of-Life-Recycling-Einsatzquote, Berechnungsvorschriften im folgenden Kapitel.

Rohstoff	$IR$ [%]	$SI_{EI}/SI_{SR}$	$EoL_{RIR}$ [%]	$EI$	$SR$
Antimon	100	0,94/0,92	28	4,8	2,0
Baryt	70	0,96/0,95	1	3,3	1,3
Bauxit*	87	1,00/0,99	0	2,9	2,1
Beryllium	0	0,99/0,99	0	4,2	2,3
Bismut	50	0,94/0,96	0	4,0	2,2
Borat	100	1,0/1,0	1	3,5	3,2
Kobalt	86	0,92/0,92	22	5,9	2,5
Kokskohle	62	0,99/0,99	0	3,0	1,2
Flussspat	66	0,88/0,89	1	3,3	1,2
Gallium	31	0,98/0,98	0	3,5	1,3
Germanium	31	0,95/0,95	2	3,5	3,9
Hafnium	0	0,96/0,91	0	3,9	1,1
Indium	0	0,98/0,97	0	3,3	1,8
Lithium*	100	0,93/0,93	0	3,1	1,6
Magnesium	100	0,94/0,93	13	6,6	3,9
Natürlicher Graphit	98	0,99/0,99	3	3,2	2,3
Naturkautschuk	100	0,99/0,99	1	7,1	1,0
Niob	100	0,98/0,97	0	6,0	3,9
Phosphorit	84	1,0/1,0	17	5,6	1,1
Phosphor	100	1,0/1,0	0	5,3	3,5
Scandium	100	0,95/1,00	0	4,4	3,1
Siliciummetall	63	0,99/0,99	0	4,2	1,2
Strontium*	0	0,93/0,90	0	3,5	2,6
Tantal	99	0,96/0,95	0	4,0	1,4
Titan*	100	0,96/0,92	19	4,7	1,3
Wolfram	n. A.	0,98/0,95	42	8,1	1,6
Vanadium	n. A.	0,99/0,98	2	4,4	1,7
Metalle der Platingruppe (PGM)	98	0,97/0,92	21	5,7	2,4
Schwere seltene Erden (REE)	100	0,99/0,94	8	3,9	5,6
Leichte seltene Erden (REE)	100	0,98/0,94	3	4,3	6,0

Tabelle 2.4: Kritische Rohstoffe nach [Com20a], alphabetisch geordnet,  $IR$ : Importabhängigkeit (import reliance),  $SI_{EI}$ : Ersetzbarkeitsindex,  $SI_{SR}$ : Versorgungsrisiko,  $EoL_{RIR}$ : End-of-Life-Recycling-Einsatzquote, Berechnungsvorschriften im folgenden Kapitel.

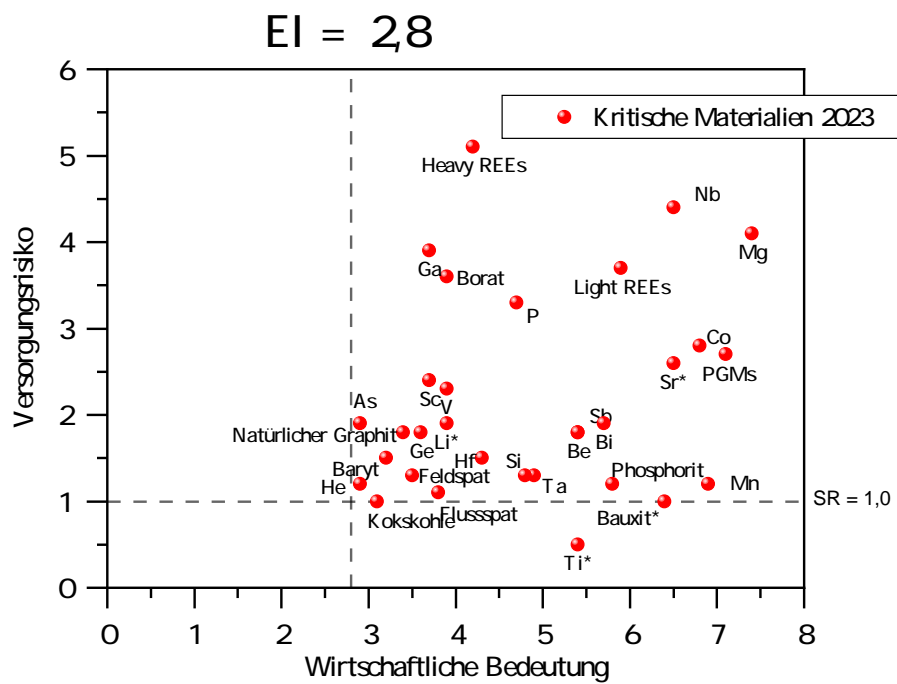


Abbildung 2.5: Darstellung der kritischen Materialien der Untersuchung aus dem Jahr 2023 nach [Com23].

## 2.2.2 Faktoren und Kennzahlen der Einordnung

Basierend auf den Richtlinien des Berichts „Methodology for establishing the EU list of critical raw materials“ [Com17a] aus dem Jahr 2017 soll hier dargestellt werden, wie die Einordnung als kritisches Material aktuell gehandhabt wird. Auch die Studie im Jahr 2020 wurde auf Grundlage dieser Methodologie durchgeführt.

Dort werden zwei Zahlen zur Spezifizierung genannt:

Das „**Versorgungsrisiko**“, abgekürzt mit  $SR$  (engl.: supply risk) und die „**wirtschaftliche Bedeutung**“, abgekürzt mit  $EI$  (engl.: economical importance).

Die wirtschaftliche Bedeutung wird berechnet mit

$$EI = \sum_s (A_s \cdot Q_s) \cdot SI_{EI}, \quad (2.2)$$

wobei mit  $s$  über alle Wirtschaftssektoren summiert wird.  $A_s$  ist der Anteil an Nutzung des Rohstoffes im Sektor und  $Q_s$  die Wertschöpfung des Sektors. Mit  $SI_{EI}$  wird ein Korrekturfaktor hinzugefügt, der eine mögliche Substitution durch andere (nicht kritische) Materialien berücksichtigen soll.  $SI_{EI}$  bedeutet „substitution index of a raw material related to economic importance“. Um diesen Faktor zu berechnen, benötigt man Informationen über das Substitutionsmaterial, zum einen die möglichen Substitutionsmaterialien  $i$  und deren Anwendungen  $a$ , einen Kosten-Nutzen Parameter ( $SCP$ , engl.: substitute cost performance parameter), den Anteil der Materialien in der Anwendung  $Share_a$  und den Anteil des Substitutionsmaterials in der Anwendung  $Sub-share_{i,a}$ . Dann berechnet sich der Faktor  $SI_{EI}$  mit

$$SI_{EI} = \sum_i \sum_a SCP_{i,a} \cdot Sub-share_{i,a} \cdot Share_a. \quad (2.3)$$

Der  $SCP$ -Wert beschreibt dabei die Abhängigkeit der tatsächlichen Nutzung des Substitutionsmaterials in der Wirtschaft abhängig von den Kosten der Substitution und der Performanz in der Anwendung und gliedert sich wie in Tabelle 2.5 dargestellt. Es lässt sich also erkennen, dass der  $SCP$ -Wert die wirtschaftliche Bedeutung  $EI$  maximal um 30 % senken kann, falls im idealen Fall bei gleichbleibender Performanz die Kosten sogar reduziert werden können. Im umgekehrten Fall von erhöhten Kosten bei reduzierter Performanz wird die  $EI$  für den ursprünglichen Rohstoff also nicht reduziert, sondern bleibt gleich groß.

Das Versorgungsrisiko  $SR$  wird berechnet mit

$$SR = \left[ (HHI_{WGI,t})_{GS} \cdot \frac{IR}{2} + (HHI_{WGI,t})_{EU\ sourcing} \cdot \left(1 - \frac{IR}{2}\right) \cdot (1 - EoLR_{IR}) \right] \cdot SI_{SR}. \quad (2.4)$$

Der Wert setzt sich zusammen aus dem Herfindahl-Hirschmann Index  $HHI$ , gewichtet nach dem „World Governance Index“ ( $WGI$ ) und einem „Handelsparameter“

Kosten der Substitution	Performanz	
	gleich	reduziert
Sehr hoch (größer 2 fach)	0,9	1
leicht erhöht (bis zu 2 fach)	0,8	0,9
gleich oder weniger	0,7	0,8

Tabelle 2.5: SCP-Wert nach [BBD<sup>+</sup>17]

$t$ , der Importabhängigkeit  $IR$ , dem Substitutionsindex  $SI_{SR}$  und der End-of-Life-Recycling Zufuhr ( $EOL_{RIR}$ ).

Der Herfindahl-Hirschmann Index  $HHI$  macht deutlich, wie sehr eine Konzentration der Rohstoffe auf bestimmte Länder auftritt, indem man die Anteile der rohstoffproduzierenden Länder an der Weltproduktion  $S_c$  quadriert und addiert [BBD<sup>+</sup>17], also

$$HHI = \sum_c S_c^2. \quad (2.5)$$

Somit können Werte erreicht werden von  $\frac{1}{c} \leq HHI \leq 1$ ,  $c$  ist hier die Anzahl der rohstoffproduzierenden Länder.  $HHI = 1$  steht hierbei dann für ein Monopol und  $HHI = \frac{1}{c}$  für eine Gleichverteilung. Haben zum Beispiel vier Länder einen Marktanteil von jeweils 25 %, ergibt sich  $0,25^2 + 0,25^2 + 0,25^2 + 0,25^2 = 0,25 = \frac{1}{4} = \frac{1}{c}$ , was einer Gleichverteilung entspricht. Um die politischen und gesellschaftlichen Aspekte und Gegebenheiten in den jeweiligen Ländern mit in Betracht zu ziehen, wird der „World Governance Index“  $WGI$  verwendet, welcher 2011 vom „Forum for a new World Governance“ beschrieben wird [WG10, WGI21]. Des Weiteren wird hier noch zwischen globaler Versorgung (Index  $GS$ ) und der inländischen Produktion mitsamt Importen in die EU (Index  $EU\ sourcing$ ) unterschieden. Eine zweite Gewichtung des  $HHI$  wird durch den Parameter  $t_c$  vorgenommen. Dieser beschreibt Handelssteuern und -quoten der jeweiligen rohstoffproduzierenden Länder  $c$ , auf die hier jedoch nicht genauer eingegangen werden soll.

Als nächste Größe wird noch die Importabhängigkeit benötigt, welche sich berechnet mit

$$IR = \frac{\text{Import} - \text{Export}}{\text{inländische Produktion} + \text{Import} - \text{Export}}. \quad (2.6)$$

Um das Versorgungsrisiko nun noch mit Substitutionsmaterialien zu verknüpfen, wird zuletzt mit dem Faktor  $SI_{SR}$  multipliziert, welcher sich zusammensetzt aus Der Summe dreier Parameter  $SP, SCr, SCo$ . Es gilt

$$SI_{SR} = \sum_i \left[ (Sp_i \cdot SCr_i \cdot SCo_i)^{\frac{1}{3}} \cdot \sum_a (Sub-share_{i,a} \cdot Share_a) \right]. \quad (2.7)$$

Der Parameter  $SP$  gibt Auskunft über die Produktion und Verfügbarkeit des Substitutionsmaterials  $i$ .  $SCr$  gibt an, ob das Substitutionsmaterial selbst kritisch ist, und  $SCo$  sagt aus, ob das Material ein Haupt- oder Nebenprodukt ist. Die restlichen Variablen sind definiert wie für den Faktor  $SI_{EI}$  in Gleichung 2.3.

Es lässt sich also nach genauerer Betrachtung sagen, dass hier eine sehr definierte und viele Faktoren berücksichtigende Einordnung getroffen wird.

Zum Datenmanagement kann man feststellen, dass eine hohe Qualität der Daten im Sinne der Vergleichbarkeit und Verfügbarkeit gegeben sein muss. Dies soll gewährleistet werden durch eine fest vorgegebene Hierarchie der Daten, die Quellen der EU und die von Mitgliedsstaaten klar bevorzugt vor denen von nicht-EU Organisationen oder von privaten beziehungsweise industriellen Daten. Eine genauere Beschreibung der Datengrundlagen soll aber hier nicht vorgenommen werden, diese findet sich in den Beschreibungen zur Methodologie der EU-Studien [Com17a, BBD<sup>+</sup>17].

### 2.2.3 Bewertung von $V(Sr,W,Ti)O_2$

Die Kritikalität der Rohstoffe und deren Berechnungsgrundlagen wurde eingehend betrachtet und die aktuellen Zahlen wiedergegeben. Hier soll nun näher auf Vanadium als wesentliches Grundmaterial eingegangen werden, die Dotierstoffe werden nur kurz betrachtet. Die Bewertung findet hier mit Grundlage der Studie der Europäischen Kommission „Study on the EUs list of Critical Raw Materials, Factsheets on Critical Raw Materials“ aus dem Jahr 2020 [Com20b] statt. Die Werte aus 2017 werden in Klammern ebenfalls erwähnt, um die Entwicklung zu sehen. Die Daten stammen aus der entsprechenden Studie [Com17c]. Nicht kritische Materialien, die in der Studie von 2020 untersucht wurden, finden sich in beiden Studien [Com20c, Com17d].

Mit einer wirtschaftlichen Bedeutung von 4,4 und einem Versorgungsrisiko von 1,7 zählt Vanadium seit 2017 zu den kritischen Materialien. Die Importabhängigkeit beträgt in 2017 84 % in 2020 wird sie nicht angegeben,  $SI_{SR} = 0,98$ ,  $SI_{EI} = 0,99$  und  $EoL_{RIR} = 2$  % . Hauptproduzenten am Weltmarkt sind China mit 39 %, Südafrika mit 32 % und Russland mit 25 % Marktanteilen bei einer Weltproduktion von insgesamt 61371 Tonnen (davon 1650 Tonnen in der EU), wobei die bekannten Weltreserven auf 20.000.000 Tonnen geschätzt werden, während die weltweiten Ressourcen mit mehr als 63.000.000 Tonnen angegeben werden.

Die beiden Begriffe Reserve und Ressource unterschieden sich wie folgt [Res]:

- Reserven sind genau erfasste und bestätigte Vorkommen, die sowohl nach heutigem Stand der Technik als auch wirtschaftlich abgebaut werden können.
- Ressourcen sind geschätzte Vorkommen, die noch nicht ausreichend geologisch bestätigt sind oder nach heutigem Stand der Technik nicht wirtschaftlich abgebaut werden können.

Neben der Gewinnung von Vanadium aus Erzen werden außerdem Recycling von Stahlschrott und Vanadium als Beiprodukt bei der Herstellung fossiler Brennstoffe genannt. Der Anteil dieser Sekundärquellen an der Weltproduktion von Vanadium wird auf 44 % geschätzt.

Ähnlich wie bei der Produktion sind auch beim Handel mit Vanadiumoxiden mit der EU die drei oben genannten Nationen China (14 %), Südafrika (11 %) und Russland (68 %) führend. Der Preis wird als sehr volatil eingeschätzt und hat mit einer Schwankung von 60 % einen sehr hohen Wert.

Die wirtschaftliche Bedeutung begründet sich in der EU vor allem durch die Verwendung von Vanadium in hochfesten niedriglegierten Stählen (HSLA, engl.: high-strength low-alloy), dort werden pro Tonne Stahl wenige Kilogramm Vanadium beigemischt. 60 % des produzierten und importierten Vanadiums werden in der EU hierfür verwendet, weitere 30 % werden in der Produktion von Spezialstählen verwendet.  $V_2O_5$  wird als Katalysator genutzt und außerdem wird bereits die infrarotreflektierende Eigenschaft von  $VO_2$  als Glasbeschichtung in der Beschreibung der Europäischen Kommission erwähnt. Jedoch wird hier kein signifikanter Anteil in Prozent erwähnt. Weiterhin soll noch der Einsatz von Vanadium in Vanadium Redox-Flow-Batterien erwähnt werden, welcher mit 1 % angegeben wird.

Als mögliche Materialien für eine Substitution im Bereich der hochfesten Stähle können andere Legierlemente verwendet werden, zum Beispiel können dort 46 % Vanadium durch Niob ersetzt werden, jedoch ist für die Substitution eine Anpassung der Prozesse und Prozessparameter notwendig. Weitere Substitutionsmöglichkeiten sind Nickel oder Platin in Katalyseanwendungen. Im immer größer werdenden Batteriemarkt kann über andere konventionelle, nicht-kritische Materialien aus der Alkaligruppe nachgedacht werden. Die hier beschriebene Nutzung als thermochromes Material liefert speziell in der Anwendung als Fensterbeschichtung kein geeignetes Substitutionsmaterial.

Neben Vanadium wird auch Wolfram als kritisch angesehen, für dieses Material liegt die wirtschaftliche Bedeutung bei 8,1 (7,3) und das Versorgungsrisiko bei 1,6 (1,8) sowie die Importabhängigkeit bei 44 % in 2017 (2020 n.A.),  $SI_{SR} = 0,95$  (0,97),  $SI_{EI} = 0,98$  (0,94) und  $EoL_{RIR} = 42$  % (42). Da Wolfram hier jedoch nur in sehr geringen Mengen als Dotand verwendet wird, soll keine genauere Betrachtung durchgeführt werden. Als weitere Dotiermaterialien dienen Strontium und Titan, welche ebenfalls beide als kritisch beurteilt werden. Strontium als neu aufgenommenes Material wird geführt mit einer wirtschaftlichen Bedeutung von 3,5, einem Versorgungsrisiko von 2,6, einer Importabhängigkeit von 0 % und  $SI_{SR} = 0,93$ ,  $SI_{EI} = 0,90$  und  $EoL_{RIR} = 0$  %. Für Titan gilt  $EI = 4,7$ ,  $SR = 1,3$ , die Importabhängigkeit beträgt 100 %,  $SI_{SR} = 0,92$ ,  $SI_{EI} = 0,96$  und  $EoL_{RIR} = 19$  %.

Insgesamt wurden die Materialflüsse auch unter Berücksichtigung der einsetzenden Technologien und drei Sektoren *erneuerbare Energie*, *E-Mobilität*, *Verteidigung und Raumfahrt* in einer Studie der EU [SCH<sup>+</sup>20a] weiter untersucht und in einem übersichtlichen Bild dargestellt, welches sich in Abbildung 2.6 findet. Dort ist zu sehen, dass Vanadium als Hauptbestandteil der in dieser Arbeit angestellten Untersuchungen mit einer eher niedrigen Kritikalität angesehen wird, genauso wie Wolfram.

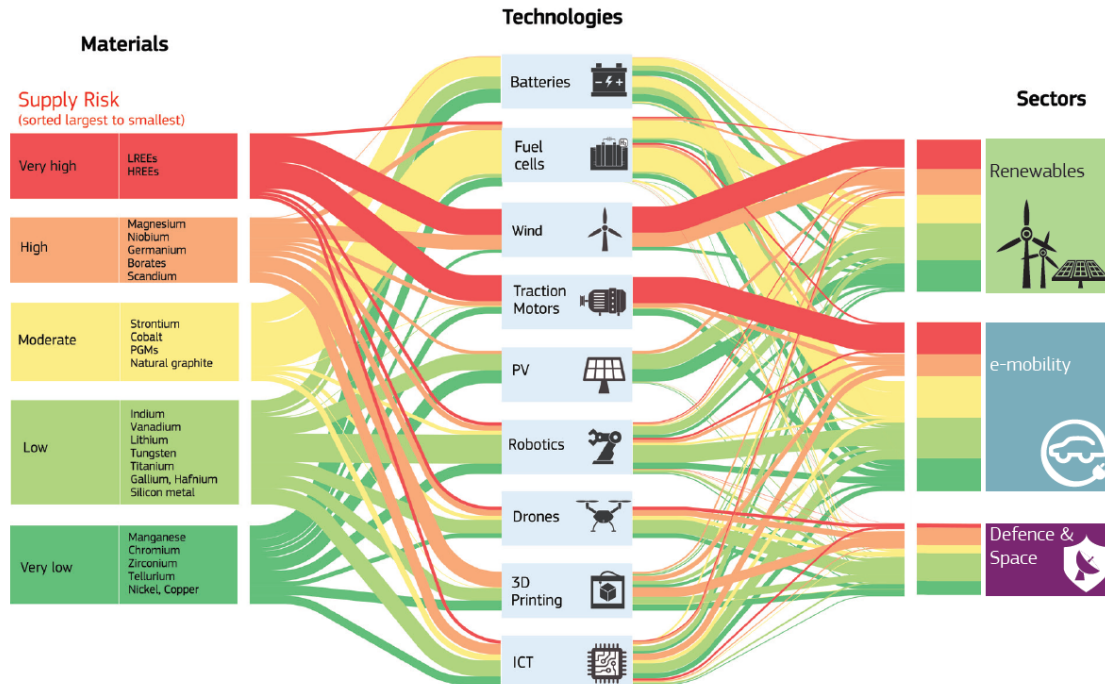


Abbildung 2.6: Quantitative Darstellung der Materialflüsse zu Technologien und deren Sektoren, geordnet nach Versorgungsrisiko. Nachgedruckt mit Genehmigung von [SCH<sup>+</sup>20a] © European Union.

Strontium wird als moderat kritisch angesehen. Aus dieser übersichtlichen Darstellung und den oben ausgeführten Betrachtungen lässt sich klar folgern, dass derzeit kein Versorgungsrisiko für den Einsatz von V(Sr,W)O als Fensterbeschichtung oder Material für THz-Linsen besteht, es aber angebracht ist, die Entwicklung der Rohstoffe stets zu verfolgen und nach Substitutionsmaterialien zu suchen.

## 2.3 Thermochrome Fensterbeschichtungen und deren Anforderungen

Möchte man thermochrome Beschichtungen als intelligente Fensterbeschichtung einsetzen, soll der Wechsel in den Reflexionseigenschaften der Beschichtungen ausgenutzt werden, der über die Phasenübergangstemperatur der Scheibe und damit die klimatischen Bedingungen passiv gesteuert werden kann. Für die Kommerzialisierung solcher „Smart Windows“ wurden einige wesentliche Anforderungen definiert [LWB12, DINb], welche in Tabelle 2.6 dargestellt werden. Betrachtet man die solare spektrale Strahlungsdichte aus dem Standard AM 1,5 [AM1], kann man erkennen, dass sich 56 % der Energie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich be-

Parameter	Anforderung
Schalttemperatur $T_c$	$\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$
solare Transmission $T_{\text{Sol}}$	$> 40 \%$
Lichttransmission $T_{\text{Lum}}$	$> 40 \%$
Änderung der solaren Transmission $\Delta T_{\text{Sol}}$	$\approx 10 \%$
Color Rendering Index $CRI$	grau (99)

Tabelle 2.6: Anforderungen an thermochrome Fensterbeschichtungen, nach [LWB12, DINb].

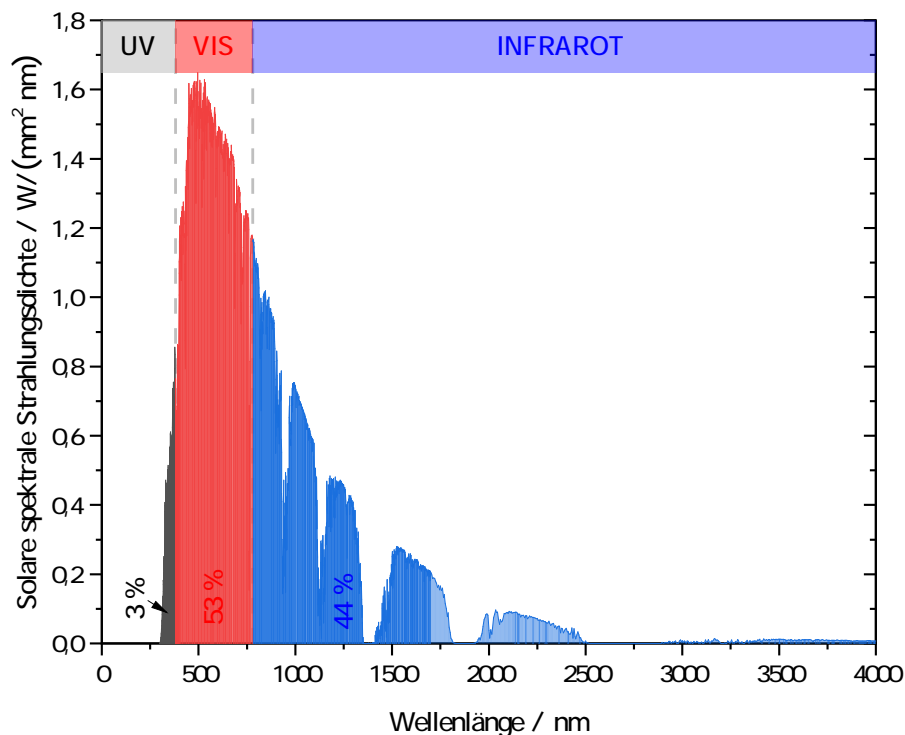


Abbildung 2.7: Sonnenspektrum nach [AM1] mit den prozentualen Anteilen am Energieeintrag.

finden und die restlichen 44 % im infraroten Spektralbereich liegen. Somit kann eine Regulierung des Energieeintrags im infraroten Spektralbereich für signifikante Energieeinsparungen sorgen, indem verschiedene Schaltzustände der intelligenten Beschichtung verschiedene Durchlassgrade für IR-Strahlung einstellen können. Dies wurde bereits in der Motivation beschrieben und ein Ansatz eines Aufbaus und der

Funktionsweise von thermochromen Beschichtungen dargestellt.

Im folgenden Abschnitt sollen die Berechnungsvorschriften für die wichtigen Kenngrößen in der Beurteilung von thermochromen Fensterbeschichtungen, wie sie in der obigen Tabelle zusammengefasst sind, genauer erläutert werden.

### 2.3.1 Kenngrößen

Um ein thermochromes (oder elektrochromes) Fenster zu charakterisieren, werden neben der Darstellung der Transmission über einen großen Wellenlängenbereich und der Bestimmung der Übergangstemperatur durch eine Hysterese-messung bei einer festgelegten Wellenlänge, in diesem Fall bei 2500 nm, auch weitere Größen, die das Schaltverhalten und die sich ändernden Eigenschaften der chromogenen Schichten beschreiben, verwendet. Dazu gehören die solare Transmission  $T_{\text{Sol}}$  und die Lichttransmission  $T_{\text{Lum}}$  sowie deren jeweilige Änderungen  $\Delta T_{\text{Sol}}$  und  $\Delta T_{\text{Lum}}$  für die beiden Schaltzustände. Die Messung der Transmission und die Aufnahme der Hysterese-kurven werden in Abschnitt 3.2.1 näher erläutert. Hier sollen nun die Berechnungsverfahren der anderen Größen dargestellt werden.

Die solare Transmission  $T_{\text{Sol}}$  berücksichtigt die spektrale Sonneneinstrahlung  $S(\lambda)$ , welche als AM 1,5 tabelliert ist [AM1] (siehe Abbildungen 2.7 und 2.8(a)), und mit der gemessenen Transmission der hergestellten Schichten kann sie über einen Wellenlängenbereich von 300 nm bis 2500 nm folgendermaßen berechnet werden [BENG87]:

$$T_{\text{Sol}} = \frac{\int_{0,3\mu\text{m}}^{2,5\mu\text{m}} T(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_{0,3\mu\text{m}}^{2,5\mu\text{m}} S(\lambda) d\lambda}. \quad (2.8)$$

Analog kann auch eine solare Reflexion  $R_{\text{Sol}}$  aus gemessenen Daten zur Reflexion der Proben berechnet werden:

$$R_{\text{Sol}} = \frac{\int_{0,3\mu\text{m}}^{2,5\mu\text{m}} R(\lambda) S(\lambda) d\lambda}{\int_{0,3\mu\text{m}}^{2,5\mu\text{m}} S(\lambda) d\lambda}. \quad (2.9)$$

Dahingegen wird bei der sogenannten Lichttransmission (engl. „luminous transmittance“) die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges  $g(\lambda)$  zusätzlich berücksichtigt. Diese wird in einer Norm DIN 5031 [DINa] für einen „Standardbeobachter“ mit einem 2° großen Gesichtsfeld beschrieben (siehe Abbildung 2.8(d)). Weiterhin wird eine Referenzlichtquelle in die Berechnung einbezogen, welche hier von der CIE (internationale Beleuchtungskmission, franz. „Commission Internationale de l'Éclairage“) als Normlichtart D65 nach ISO 11664-2 definiert ist [ISO] und mit  $L(\lambda)$  bezeichnet wird. Aufgrund der Bewertung des sichtbaren Spektralbereichs wird die

Berechnung hier in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 750 nm durchgeführt.

$$T_{\text{Lum}} = \frac{\int_{0,4\mu\text{m}}^{0,75\mu\text{m}} T(\lambda) L(\lambda) g(\lambda) d\lambda}{\int_{0,4\mu\text{m}}^{0,75\mu\text{m}} L(\lambda) g(\lambda) d\lambda} \quad (2.10)$$

Auch hier kann mit gemessenen Daten der Reflexion eine Lichtreflexion  $R_{\text{Lum}}$  berechnet werden:

$$R_{\text{Lum}} = \frac{\int_{0,4\mu\text{m}}^{0,75\mu\text{m}} R(\lambda) L(\lambda) g(\lambda) d\lambda}{\int_{0,4\mu\text{m}}^{0,75\mu\text{m}} L(\lambda) g(\lambda) d\lambda}. \quad (2.11)$$

In den Abbildungen 2.8(b,c) beziehungsweise 2.8(e,f) ist schematisch dargestellt, was eine Multiplikation der gemessenen Daten mit den gegebenen Referenzspektren bewirkt, um ein besseres Verständnis der Größen und ihrer Bedeutung zu erlangen. Die Größe  $T_{\text{Sol}}$  zeigt, inwiefern die hergestellte Schicht die eintreffende solare Strahlung beeinflusst. Die Größe  $T_{\text{Lum}}$  macht auf der anderen Seite deutlich, wie sich das Schaltverhalten der Schicht auf den visuellen Eindruck des Fensters auswirkt.

Um die jeweiligen Größen in Relation zu setzen und das Verhalten der intelligenten Fenster vergleichen zu können, werden außerdem jeweils die Änderungen der solaren Transmission und der Lichttransmission

$$\Delta T_{\text{Sol}} = T_{\text{Sol}}(\text{TT-Phase}) - T_{\text{Sol}}(\text{HT-Phase}) \quad (2.12)$$

und

$$\Delta T_{\text{Lum}} = T_{\text{Lum}}(\text{TT-Phase}) - T_{\text{Lum}}(\text{HT-Phase}) \quad (2.13)$$

berechnet, TT-Phase steht für die Phase unterhalb der kritischen Temperatur und HT für die Hochtemperaturphase.

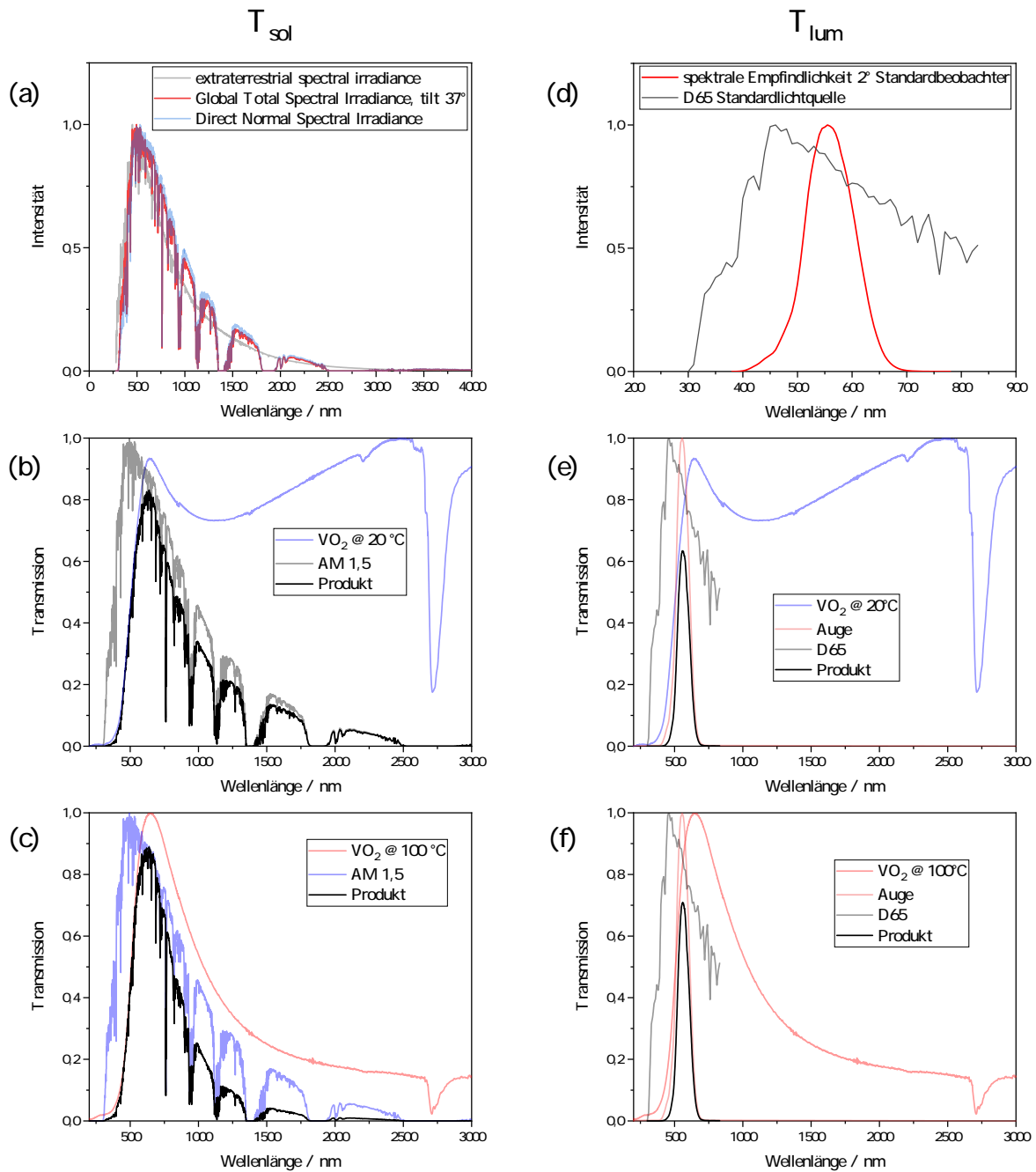


Abbildung 2.8: Graphische Darstellung der Berechnung der beiden Größen  $T_{Sol}$  und  $T_{Lum}$  anhand einer hergestellten und vermessenen  $VO_2$ -Dünnschicht mit einer Dicke von ungefähr 100 nm auf Quarz. (a), (b), (c): Berechnung von  $T_{Sol}$  und (c), (d), (e) Berechnung von  $T_{Lum}$ .

## 2.4 Dotierung von VO<sub>2</sub>

Um die hergestellten reinen VO<sub>2</sub>-Dünnschichten mit kommerziell verfügbaren Verglasungen vergleichen zu können, dienen Werte, die 2012 von Li, Niklasson und Granqvist [LWB12] definiert wurden oder in der DIN EN 410 [DINb] und in Tabelle 2.7 dargestellt sind. Dort ist zu erkennen, dass eine reine VO<sub>2</sub>-Dünnschicht diese Anforderungen nicht erfüllen kann.

Eine Modifizierung der Eigenschaften kann auf unterschiedliche Weise vorgenommen werden. Dazu zählen neben der Variation des Verspannungsgrades der aktiven Schicht („strain engineering“), der gezielten Erzeugung von Nanopartikeln [CKL<sup>+</sup>18, ZCX20, ZZQ<sup>+</sup>23] und ummantelten Strukturen („core shell“) oder der Herstellung von Multischichtsystemen vor allem die Dotierung reiner VO<sub>2</sub>-Dünnschichten, welche im Folgenden genauer betrachtet werden soll.

In den vergangenen Jahren wurde an verschiedenen Möglichkeiten zur Dotierung geforscht, um die Eigenschaften von VO<sub>2</sub> und einiger ternärer und quarternärer Verbindungen gezielt zu beeinflussen und die oben genannten Anforderungen erfüllen zu können.

Darunter hervorzuheben sind die Versuche einer Dotierung mit W oder F zur Änderung der Übergangstemperatur und die Dotierungen mit Erdalkalimetallen wie Mg, Ca, Sr und anderen Elementen, um die Eigenschaften im sichtbaren Bereich und somit vor allem die Kenngröße  $T_{Lum}$  gezielt zu beeinflussen.

### 2.4.1 Dotierungen zur Änderung der Übergangstemperatur

In der Literatur werden verschiedene Ansätze zur Dotierung angegeben, die sich als wirksam erweisen, die Übergangstemperatur zu beeinflussen [CKL<sup>+</sup>18, WLK<sup>+</sup>16]. Generell lässt sich sagen, dass eine Änderung der Übergangstemperatur entweder durch eine Störung der atomaren Struktur, also Einflussnahme auf den strukturellen Phasenübergang, hervorgerufen werden kann oder durch eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration und damit durch Beeinflussung des elektronischen Phasenübergangs. Substituiert man Vanadiumatome des Kristallgitters mit anderen Me-

Parameter	Anforderung	VO <sub>2</sub> Dünnschicht
Schalttemperatur $T_c$	$\approx 25$ °C	$\approx 54$ °C
solare Transmission $T_{Sol}$	$> 40$ %	36 %/30 %
Lichttransmission $T_{Lum}$	$> 40$ %	40 %/37 %
Änderung der solaren Transmission $\Delta T_{Sol}$	$\approx 10$ %	6 %
Color Rendering Index $CRI$	grau (99)	braun/braun (90/92)

Tabelle 2.7: Anforderungen an thermochrome Fensterbeschichtungen, nach [LWB12, DINb]. Zur Einordnung sind außerdem die gemessenen Werte einer hergestellten reinen VO<sub>2</sub> Dünnschicht angegeben [Die15].

tallatomen, erhält man  $V_{1-x}Me_xO_2$ . Als andere Metalle werden unter anderem eingesetzt: Al, Au, Cr, Fe, Ga, Ge, In, Mo, Nb, Os, Re, Ru, Sn, Ta, Ti, W, Zr. Ein weiteres Vorgehen ist es, die Sauerstoffatome mit Fluor auf dem Sauerstoff-Gitterplatz zu substituieren, um  $VO_{2-x}F_x$  zu erhalten. Eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration wird zum Beispiel erreicht, indem man Atome mit kleineren Atomradien wie H, Li, Na, B oder K als Donatoren auf interstitiellen Plätzen einbringt. Auf ähnliche Weise wirkt sich auch eine Dotierung mit W, Nb oder Mo auf einem Vanadium-Platz aus, die höherwertigen Atome geben Elektronen in das 3d Valenzband ab und können so die Bandlücke beeinflussen und die Übergangstemperatur ändern [CKL<sup>+</sup>18]. Abbildung 2.9 gibt einen Überblick der bisher theoretisch und experimentell untersuchten Dotierstoffe und zeigt weiterhin auch eine Einordnung der in Vorarbeiten an der JLU hergestellten thermochromen Schichten, die Daten stammen aus dem bereits zitierten Überblick von Cui et. al [CKL<sup>+</sup>18], [DKB<sup>+</sup>15] und [DKPK17].

## 2.4.2 Dotierungen zur Änderung der optischen Eigenschaften

Neben der Reduzierung der Übergangstemperatur und Anpassung auf die jeweils gegebenen klimatischen Bedingungen ist aber auch eine Änderung der optischen Eigenschaften von reinen  $VO_2$ -Dünnschichten von Bedeutung. Da undotierte Dünnschichten eine braune Farbe aufweisen, sind sie nur schwer einsetzbar für Architekturverglasungen. Lösungsansätze sind die Dotierung, Anpassung der Schichtdicken, Einsatz von Multischichtsystemen oder auch der Mikrostrukturierung der Dünnschicht [WLK<sup>+</sup>16].

Neben der Senkung der Übergangstemperatur bewirkt eine Dotierung mit Fluor auch eine Verschiebung der Absorptionskante und somit eine Verbesserung der optischen Eigenschaften im sichtbaren Bereich [KG89]. Weitere Versuche mit Mg zeigen ebenfalls „stark erhöhte Werte“ für  $T_{Lum}$  und  $\Delta T_{Sol}$  [LNG14]. Insgesamt ist die Verwendung von Erdalkalimetallen (EAMs) als Dotand ein wichtiger Ansatz, um die Eigenschaften gesputterter Dünnschichten weiter zu verbessern. Bei vorangegangenen Untersuchungen am I. Physikalischen Institut der JLU Giessen [DKB<sup>+</sup>15, Die15] wurde gezeigt, dass eine Dotierung mit Erdalkalimetallen zu einer nur geringen Änderung an der Übergangstemperatur bewirkt (siehe Abbildung 2.9 Ba, Ca, Sr), aber zum anderen eine signifikante Änderung der Lichttransmission mit sich bringt. So konnte zum Beispiel bei einer Dotierung mit Sr eine Erhöhung von  $T_{Lum}$  um 10 % festgestellt werden, die auf eine Verschiebung der Absorptionskante zu geringeren Wellenlängen und damit eine Verbreiterung der Bandlücke zurückgeführt werden konnte [DKB<sup>+</sup>15].

Weitere Dotierversuche mit Zn, Zr oder Ti wurden ebenfalls unternommen und sind von Wang et al. in ihrem ausführlichen Review diskutiert [WLK<sup>+</sup>16].

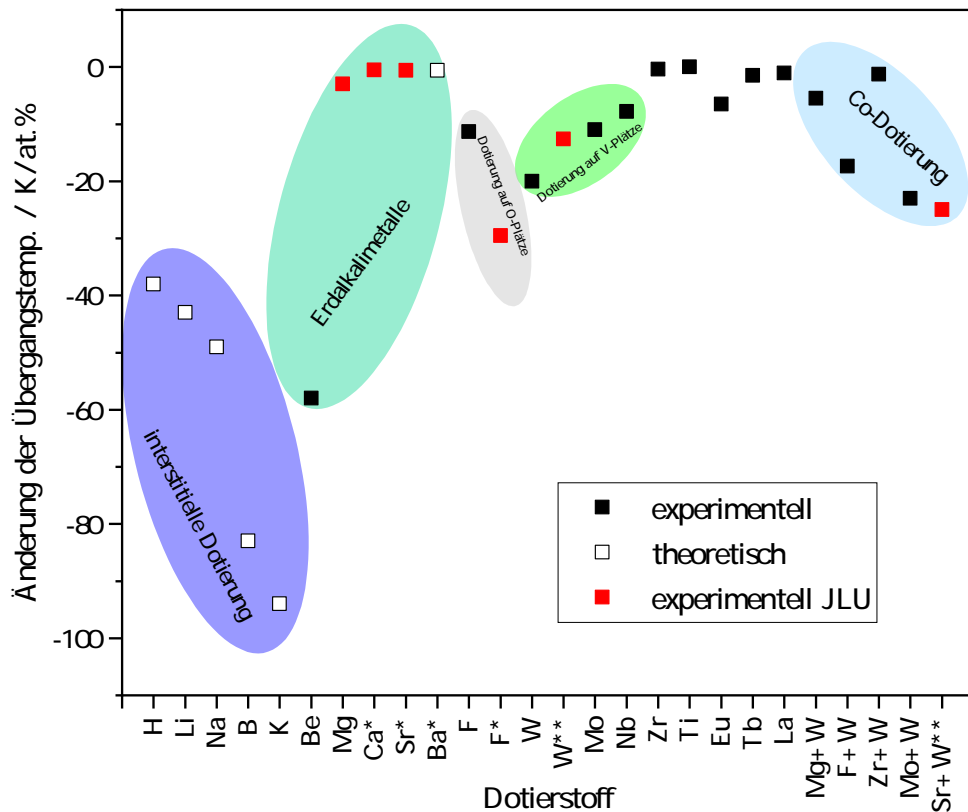


Abbildung 2.9: Änderung der Übergangstemperatur von  $\text{VO}_2$  unter Einfluss verschiedener Dotierstoffe sowie der dort zugrundeliegenden Einordnung in interstitielle Dotierung, Dotierung auf Vanadium- oder Sauerstoffplätze, Dotierung mit Erdalkalimetallen sowie der Technik der Kodotierung. Daten entnommen aus [CKL<sup>+</sup>18, DKB<sup>+</sup>15, DKPK17].

### 2.4.3 Kodotierung als synergetischer Ansatz

Um im Spannungsfeld zwischen der Reduzierung der Übergangstemperatur und der Verbesserung der optischen Eigenschaften einen sogenannten Trade-Off zu finden, kann die Technik der Kodotierung verwendet werden. Dabei ist es möglich, zum Beispiel während des Sputterprozesses eines dünnen Films gezielt zwei verschiedene Dotanden in die Dünnschicht einzubringen. Eine Kodotierung mit Wolfram und Fluor wurde zum Beispiel schon 2002 von Burkhardt et al. [BCF<sup>+</sup>02] vorgenommen und zeigte, dass sowohl die Übergangstemperatur im Bereich von 330 K bis zu ungefähr 275 K beeinflusst werden konnte, als auch die Absorptionskante der dort hergestellten dünnen Schichten zu kürzeren Wellenlängen und somit zu besseren optischen Eigenschaften verschoben werden konnte. Bereits in diesen Untersuchungen

wurde außerdem gezeigt, dass eine Kodotierung auch einen Einfluss auf die Änderungsrate der Übergangstemperatur hat, also die Dotiereffizienz.

In Abbildung 2.9 sind Daten von mit Mg und W kodotierten Schichten dargestellt. Sie weisen eine hohe Lichttransmission von ungefähr 81 % bei einer Schalttemperatur von ungefähr 35 °C auf. Jedoch wird hier bei der Kodotierung ein entgegengesetzter Effekt beobachtet, denn während eine reine W- oder Mg-Dotierung für eine Absenkung der Übergangstemperatur sorgt, zeigen kodotierte Schichten eine Anhebung der Übergangstemperatur bei festem W-Gehalt für steigende Magnesium Dotierung. [WLZ<sup>+</sup>15].

Weiterhin wurde die Kodotierung mit Wolfram und Strontium untersucht [DKPK17]. Dort konnte gezeigt werden, dass eine erfolgreiche Kodotierung mit W und Sr möglich ist und sich die Dotierungen gegenseitig beeinflussen, auch wenn die ursprünglichen Trends erhalten bleiben. So wird zum einen durch Sr die bereits oben erwähnte Verbesserung der optischen Eigenschaften erreicht und zum anderen durch die Dotierung mit Wolfram die gewünschte Absenkung der Übergangstemperatur. Zusätzlich wird ein synergetischer Effekt erzielt, denn die Änderung der Übergangstemperatur bei reiner Wolfram-Dotierung von  $12,6 \frac{\text{K}}{\text{at.}\%}$  wird erhöht zu  $24,7 \frac{\text{K}}{\text{at.}\%}$  in Abhängigkeit der Wolframkonzentration bei einem Sr-Gehalt von 11,9 at.%.

## 2.5 Elektromagnetische Strahlung im Terahertzbereich

In diesem Kapitel soll kurz auf die allgemeinen Anwendungen von elektromagnetischer Strahlung im THz-Bereich eingegangen werden, sowie die Grundlagen der verwendeten Messaufbauten an der Capital Normal University (CNU) in Peking erörtert werden. Außerdem wird die Funktionsweise der hergestellten c-Resonatoren („split ring resonators“) aus VO<sub>2</sub> dargestellt.

### 2.5.1 Grundlagen und Anwendungen

Im elektromagnetischen Spektrum ordnet sich die Terahertz-Strahlung (THz-Strahlung) zwischen der Mikrowellenstrahlung und der Strahlung im infraroten Bereich ein. Man spricht von THz-Strahlung bei Wellenlängen im Bereich von 30 bis 3000 μm, dies entspricht einer Frequenz von 0,1 THz bis 10 THz, was wiederum einer Energie im unteren meV Bereich entspricht.

Durch seine niedrige Energie hat THz-Strahlung eine nichtinvasive und nichtionisierende Wirkung, die in Kombination mit ihrer hohen Eindringtiefe in vielen Materialien dazu führt, dass das Interesse in Forschung und Entwicklung im Bereich der Terahertz-Strahlung sehr hoch ist [Koc10, KMOCC23]. Mögliche Einsätze ergeben sich hierdurch in der Sicherheitstechnik, bei medizinisch bildgebenden Verfahren und auch in der Forschung und Identifikation von Substanzen, die durch andere optische Methoden nicht detektiert werden können. Dies ist vor allem möglich durch die Sensitivität von THz-Strahlung gegenüber Schwingungs-, Torsions-, Translations-

oder Rotationsresonanzen, die es ermöglicht zum Beispiel Molekülschwingungen zu detektieren, die mit konventionellen Methoden nicht so einfach identifiziert werden können.

In den letzten Jahren war es möglich, die sogenannte „Terahertz-Lücke“ (engl. THz-gap) durch die Entwicklung und Bereitstellung von neuen Technologien zur Erzeugung und Detektion von THz-Strahlung zu schließen und somit einen Marktzugang zu schaffen. Einige Beispiele sind Sicherheitsscanner an Flughäfen, Detektion von Metall und Glas in der Lebensmittelindustrie oder eine schonendere und nichtinvasive Bildgebung in der Medizin, zum Beispiel in der Zahntechnik [JWP<sup>+</sup>10].

In der Wissenschaft wird THz-Strahlung zum Beispiel in der THz-Zeitbereichsspektroskopie (engl. THz Time Domain Spectroscopy, kurz THz-TDS) eingesetzt (siehe auch [KMOCC23]). Darauf wird in Abschnitt 3.2.6 noch näher eingegangen. Zu einem THz-System gehören Erzeuger und Detektor für die Strahlung sowie weitere Bauteile zur Manipulation der ausgesendeten Strahlung. Die Erzeugung von THz-Strahlung geschieht dabei über unterschiedliche Prozesse und man kann eine Einteilung in gepulste THz-Strahlung und in Dauerstrich beziehungsweise kontinuierliche THz-Strahlung vornehmen. Als Quellen haben sich dabei vor allem die folgenden Methoden und Prinzipien ausgezeichnet:

- Photoleitung zum Beispiel in photoleitenden Antennen. Die THz-Impulse werden hier erzeugt, indem ein Femtosekundenlaser auf eine spezielle Antennenstruktur auf einem GaAs-Substrat freie Elektronen und Löcher erzeugt. Durch Trennung der Elektron-Lochpaare entsteht ein Photostrom und es wird nach den Maxwellgleichungen eine elektromagnetische Welle abgestrahlt.
- Nichtlineare Effekte wie zum Beispiel optische Gleichrichtung durch einen Kristall der Zinkblende-Kristallstruktur (hier ZnTe-Kristall). Dabei wird ein elektro-optisch aktiver Kristall für die Gleichrichtung genutzt, es handelt sich um einen nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung oder höher [RJM<sup>+</sup>94]. Es wird eine Polarisierung erzeugt indem ein sinusförmiges treibendes Feld einen optoelektronischen Kristall durchläuft. Benutzt man zum Beispiel einen Femtosekundenlaser, so wird aus zwei Photonen mit unterschiedlicher Frequenz durch die erzeugte Polarisierung eine elektromagnetische Welle im THz-Frequenzbereich emittiert.
- THz-Quantenkaskadenlaser
- elektronische Festkörperemitter („solid state devices“) wie zum Beispiel spezielle Dioden

Dies ist keine vollständige Aufzählung sondern hier sollen nur die wichtigsten Prozesse erwähnt werden. Für eine spezifischere Auflistung verweise ich zum Beispiel auf [Ton07].

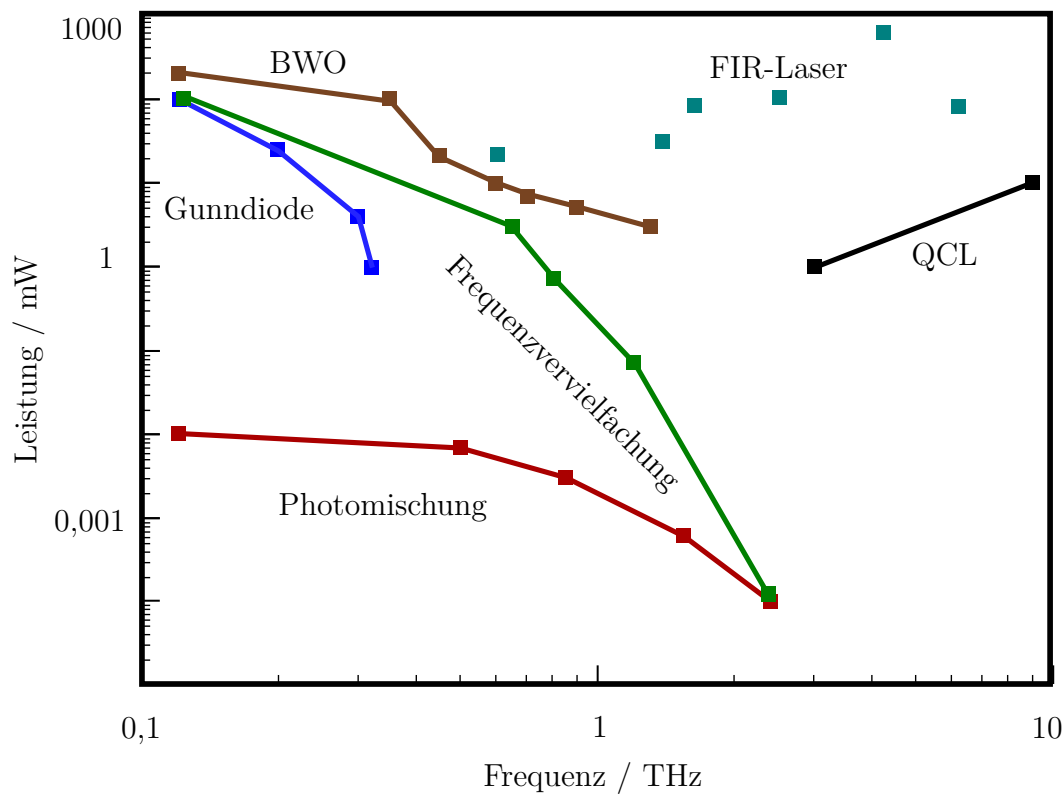


Abbildung 2.10: Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten der Generation von THz-Strahlung in Abhängigkeit von Frequenz und Leistung der erzeugten Strahlung, nach [KO05]. BWO: Rückwärtswellenoszillator (engl. „backward-wave oscillator“, QCL: Quantenkaskadenlaser, FIR: fernes Infrarot.

Detektoren beruhen oft ebenfalls auf den Prinzipien der photoleitenden Antennen oder des elektro-optischen Prinzips der Gleichrichtung.

Weitere benötigte Bauteile zur Modulation und Manipulation von THz-Strahlung sind jedoch seltener vorzufinden als in anderen Wellenlängenbereichen, da es zum Beispiel auch weniger Materialien mit hoher Transmission in diesem Bereich der Strahlung gibt [HDCZ20].

## 2.5.2 Bauteile und Modulatoren für THz-Strahlung

Die folgende Zusammenfassung des aktuellen Stands der Technik stammt hauptsächlich aus dem Review von J. He et al. [HDCZ20] mit dem Titel „Metasurfaces for Terahertz Wavefront Modulation: a Review“ aus dem Jahr 2020 und den dort zitierten Referenzen.

Nach dem aktuellen Stand der Technik gibt es eine Vielzahl an Bauteilen für die Beeinflussung von Strahlung im THz-Bereich hergestellt aus Materialien wie HD-PE (engl. high density polyethylene), TPX (engl. polymethylpentene), PTFE (engl. polytetrafluoroethylene), oder auch aus hochresistivem Silizium, Quarz und Saphir. Aufgrund der großen Wellenlänge im THz-Bereich sind diese Modulatoren jedoch oft groß in ihren Abmessungen und relativ schwer im Vergleich zu Bauteilen für elektromagnetische Strahlung in anderen Wellenlängenbereichen. Ein oft verwendeter Ansatz zur Reduzierung der Abmessungen ist die Verwendung von sogenannten diffraktiven optischen Elementen (DOE, engl. diffractive optical elements), welche durch Photolithographie erzeugte Mikrostrukturen bezeichnen, die durch Interferenzeffekte und optische Weglängenunterschiede eine Phasen- und Amplitudenmodulation erzeugen. Hier sind die Eigenschaften und „Wirkungsgrade“ aber abhängig von Prozessierungsfehlern und den Transmissionsgraden der Bauteile. Deswegen soll hier mit Metamaterialien beziehungsweise Metaoberflächen ein weiterer Ansatz zur Manipulation von THz-Strahlung vorgestellt und erstmals in Verbindung mit einem dünnen Film aus thermochromen Vanadiumdioxid verwirklicht werden, um ein aktiv durch Temperatur schaltbares Bauteil herzustellen.

Metamaterialien sind definiert als künstlich erzeugte Mikrostrukturen, welche aus optischen Antennen bestehen, die durch elektromagnetische Wechselwirkung mit der eingehenden Strahlung die ausgehende Strahlung modulieren. Über die verschiedenen Parameter dieser Antennen (Geometrie, Material) können Phase, Amplitude und Polarisation der gestreuten Welle beeinflusst werden. Reduziert man die Dimensionen auf 2D, indem man zum Beispiel dünne Schichten verwendet, so spricht man von einer Metaoberfläche.

### **2.5.3 Design und Funktionsweise von Ringresonatoren und planaren Linsen**

Man unterscheidet zwischen Modulation der Phase, Modulation der Amplitude und einer Kombination aus beidem. Hier soll sich nur mit der gleichzeitigen Modulation von Phase und Amplitude (engl. „complex modulation of phase“) befasst werden, da diese auch in der späteren Anwendung zum Tragen kommt. Beim Design einer Metaoberfläche erstellt man nach der Auswahl des Modulationsmodus die komplexen Amplituden- und Phasenverteilungen in der Ebene der Metaoberfläche mit Hilfe eines Algorithmus (in diesem Fall der „Yang-Gu Amplitude-Phase Retrieval“ Algorithmus [GYD86]) oder dem Fresnel-Kirchoff-Integral. Danach werden die berechneten Antennenstrukturen auf der Metaoberfläche entsprechend ihrer Empfänger- und Sendereigenschaften angeordnet, um die gewünschte Funktion zu erzeugen.

Prinzipiell gibt es verschiedene Arten von Funktionsmechanismen, die das Design der THz-Metastrukturen beeinflussen. Einen Überblick dazu gibt der bereits oben erwähnte Übersichtsartikel von He et al.. Als Grundlage für die Metastrukturen der hier erzielten Ergebnisse werden sogenannte „split ring resonators“ oder „C-förmige Resonatoren“ als Grundgeometrie verwendet. Eine Darstellung der Geometrie und

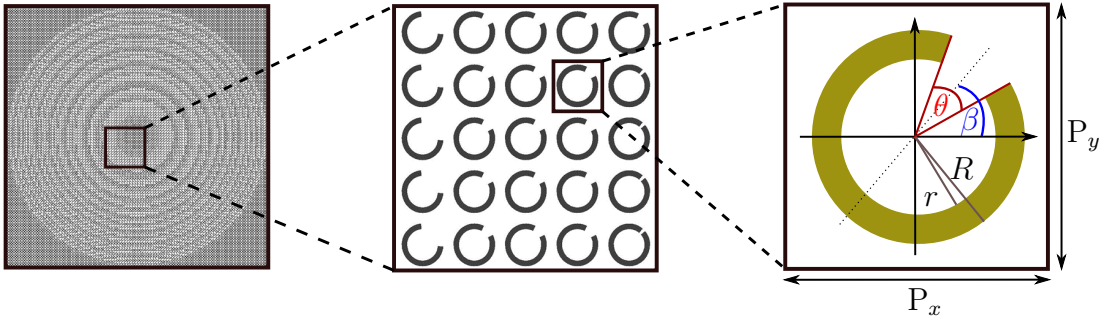


Abbildung 2.11: Darstellung einer möglichen Struktur zur Erzeugung einer THz-Metastruktur mit Hilfe von C-förmigen Resonatoren. Die Abmessungen der Grundstruktur sind in Tabelle 2.8 gegeben. Die gestrichelte blaue Linie zeigt die Symmetrieachse.

der verwendeten Parameter ist in Abbildung 2.11 gezeigt, die Abmessungen werden in Tabelle 2.8 zusammengefasst. Die Funktionsweise eines solchen einzelnen Resonators lässt sich mit Hilfe einer Analogie zu einem RLC-Schwingkreis erklären. Dabei ist der metallische Ring als Spule zu betrachten (Induktivität  $L$ ), die Ringöffnung stellt den Kondensator dar (Kapazität  $C$ ) und der Widerstand beziehungsweise die Dämpfung durch Spannungs- und Temperaturverluste ist über den Widerstand  $R$  gegeben. Eine elektromagnetische Welle in Form von THz-Strahlung erzeugt einen Ringstrom und es entsteht durch die Ladungstrennung ein elektrisches und magnetisches Dipolmoment im Resonator. Elektromagnetische Strahlung kann nun mit dem entstandenen Dipol eine Resonanz erzeugen und so wird die eingehende Strahlung moduliert. Über die Abmessungen und die Ausrichtung des C-förmigen Resonators können die Resonanzen zu anderen Wellenlängen verschoben werden, um eine einfallende ebene Wellenfront so zu modulieren, dass in bestimmten Ebenen Fokuspunkte entstehen. Dafür werden die einzelnen C-förmigen Modulatoren in einem Feld angeordnet und über eine Fläche verteilt, um die Metaoberfläche zu erzeugen.

Über die Wahl geeigneter geometrischer Parameter lässt sich zunächst ein Bereich der Frequenz der eingehenden Strahlung ermitteln, bei dem die Amplitude der Strahlung moduliert werden kann. Umgekehrt ist es so auch möglich, eine geeignete geometrische Struktur zu finden, die auf die beabsichtigten Frequenzbänder angepasst wird.

Nachfolgend soll das Prinzip der Amplituden- und Phasenmodulation anhand eines Beispiels gezeigt werden. In Abbildung 2.12 ist beispielhaft die Abhängigkeit der Transmission von der Frequenz der einfallenden Strahlung dargestellt (linker Graph). Man kann deutlich erkennen, dass die verwendete Geometrie des Resonators eine Abschwächung der Transmission bei einer definierten Frequenz darstellt. Ändert man nun nur den Winkel  $\beta$  der Symmetrieachse zur  $x$ -Achse, die die Pola-

Parameter	Wert
Außenradius $R$	40 $\mu\text{m}$
Innenradius $r$	30 $\mu\text{m}$
Öffnungswinkel $\theta$	10 $^\circ$ , 35 $^\circ$ , 100 $^\circ$ , 132 $^\circ$
Orientierungswinkel $\beta$	-45 $^\circ$ , 45 $^\circ$
$P_x$	100 $\mu\text{m}$
$P_y$	100 $\mu\text{m}$
Außenradius $R$	40 $\mu\text{m}$
Innenradius $r$	30 $\mu\text{m}$
Öffnungswinkel $\theta$	100 $^\circ$
Orientierungswinkel $\beta$	$\pm 1^\circ, \pm 3^\circ, \pm 4^\circ, \pm 6^\circ, \pm 7^\circ, \pm 8^\circ,$ $\pm 9^\circ, \pm 10^\circ, \pm 12^\circ, \pm 13^\circ, \pm 17^\circ, \pm 19^\circ,$ $\pm 21^\circ, \pm 25^\circ, \pm 30^\circ, \pm 45^\circ$
$P_x$	100 $\mu\text{m}$
$P_y$	100 $\mu\text{m}$

Tabelle 2.8: Übersicht der geometrischen Parameter der hergestellten C-förmigen Modulatoren. Oberer Parameterraum diente zur Herstellung einer Linse, die vier Fokuspunkte erzeugt, der untere Parameterraum zur Herstellung einer Struktur, die einen Airy-Strahl erzeugt.

risationsrichtung der eingehenden Welle beschreibt, so kann man die Transmission modulieren. Sie erreicht ein Maximum bei 45  $^\circ$  und fällt dann wieder auf 0 ab bei einem Winkel von 90  $^\circ$  (rechter Graph). Es zeigt sich eine Abhängigkeit proportional zu  $|\sin(2\beta)|$ , welche auf die Gleichung

$$\tilde{E}_y^s = \frac{1}{2} \tilde{E}_x^i \sin(2\beta) (A_s e^{i\phi_s} + A_{as} e^{i\phi_{as}}) = \tilde{E}_x^i A e^{i\phi} \quad (2.14)$$

zurückzuführen ist [ZTY<sup>+</sup>13, LZK<sup>+</sup>14]. Hierbei ist  $\tilde{E}_x^i$  das elektrische Feld der eingehenden in  $x$ -Richtung polarisierten Welle und  $\tilde{E}_y^s$  das elektrische Feld der gestreuten in  $y$ -Richtung polarisierten Welle. Die Indizes  $s$  und  $as$  bezeichnen die symmetrischen und antisymmetrischen Moden der gestreuten Amplituden und Phasen. Die Phase der gestreuten Strahlung wird in diesem Bereich von  $\beta$  nicht moduliert. Ändert man aber  $\beta$  zu -90  $^\circ$  bis 0  $^\circ$ , so erhält man einen Phasensprung um 180  $^\circ$ , während das Verhalten der Amplitude sich immer noch proportional zu  $|\sin(2\beta)|$  verhält. Ein umgekehrtes Verhalten, also eine kontinuierliche Modulierung der Phase bei konstanter Amplitude, kann durch eine geeignete Wahl der Geometrie ebenfalls erzeugt werden und wurde von [ZTY<sup>+</sup>13] oder [HDC<sup>+</sup>20] gezeigt. Eine entsprechende Simulation für verschiedene Geometrien, also zum Beispiel verschiedene Öffnungswinkel, ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

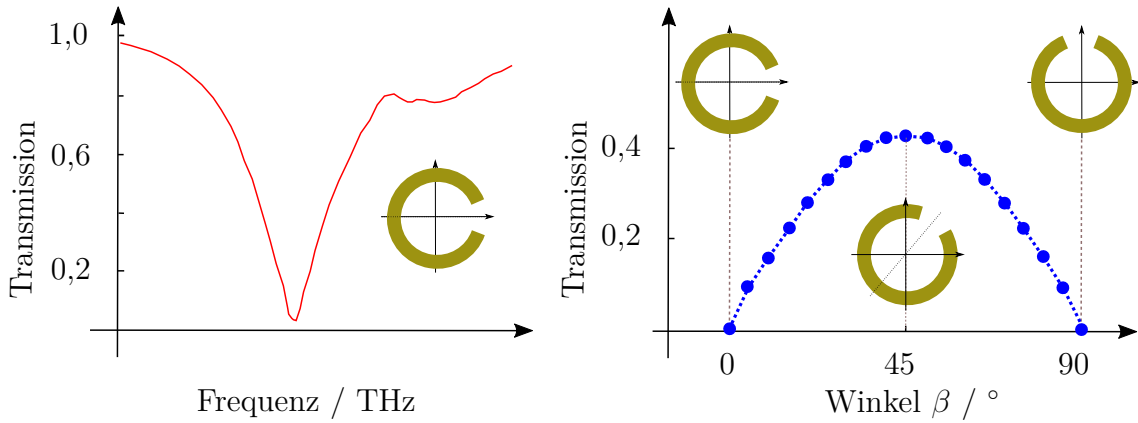


Abbildung 2.12: Darstellung der Modulation der Amplitude mit Hilfe von C-förmigen Resonatoren. Die Transmission von THz-Strahlung in Abhängigkeit der Frequenz zeigt ein deutliches Absinken bei einem von der Geometrie des Resonators abhängigen definierten Frequenzbereich (links). Bei einer festen Frequenz kann die Ausrichtung des einzelnen Resonators weiterhin die Transmission der THz-Strahlung beeinflussen (rechts). Abbildung angepasst nach [ZTY<sup>+</sup>13, LZK<sup>+</sup>14].

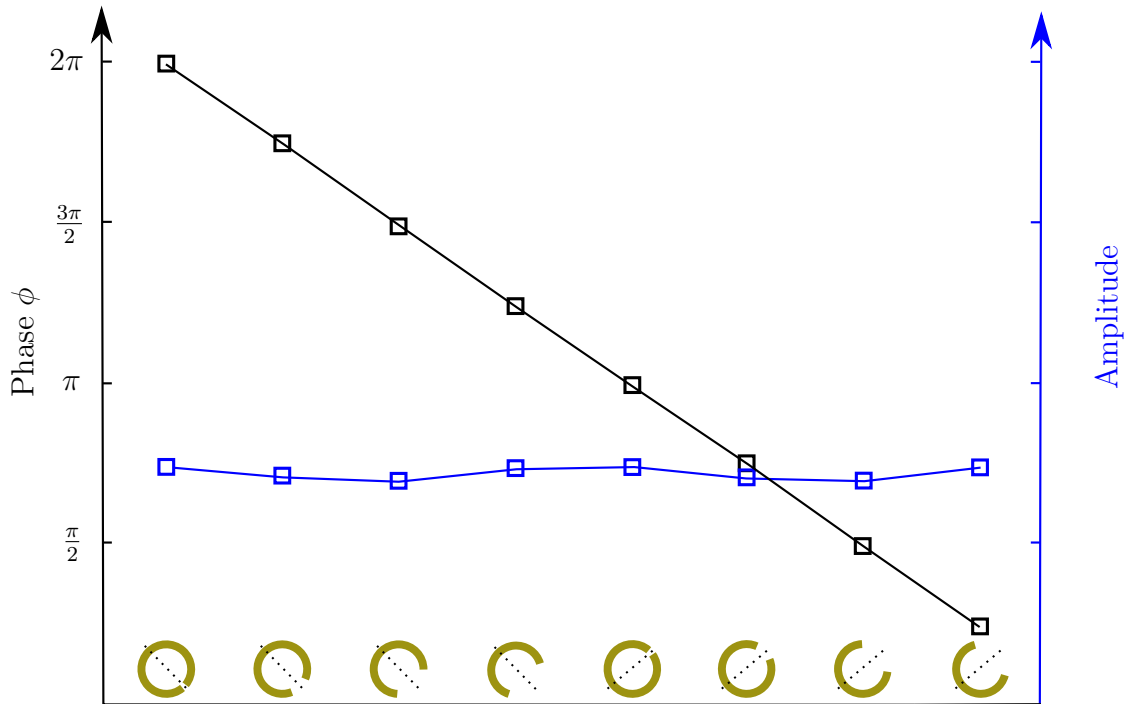


Abbildung 2.13: Abhängigkeit von Phase und Amplitude für verschiedene Abmessungen und Ausrichtungen der auf der  $x$ -Achse dargestellten C-förmigen Resonatoren. Angepasste Abbildung nach [HDC<sup>+</sup>20].

Zusammengefasst lässt sich also sagen, dass mit Hilfe von C-förmigen metallischen Resonatoren eine Modulation im Amplituden- und Phasenbereich möglich ist und sich somit Metaoberflächen erzeugen lassen, die eine beliebige Modulation von THz-Strahlung in verschiedenen Frequenzbereichen möglich machen. Durch gezieltes Anordnen von einzelnen Resonatoren kann diese Metaoberfläche erzeugt werden. Mit Hilfe dieser Metastrukturen ist es möglich, Bauteile für THz-Strahlung herzustellen, die den bisher üblichen Bauteilen (siehe Kapitel 2.5.2) gegenüber verbesserte Eigenschaften, wie zum Beispiel kleinere Abmessungen, zeigen. Solche Metaoberflächen wurden über Prozesse der Mikro- und Nanostrukturierung auch schon hergestellt und deren Funktionsfähigkeit nachgewiesen [ANW17, WZG<sup>+</sup>19].

In dieser Arbeit soll sich der bereits erwähnte Isolator-Metall Übergang des reinen Vanadiumdioxids zu Nutze gemacht werden, um erstmals aktiv thermisch schaltbare Bauteile auf Basis von Metaoberflächen herzustellen. Des Weiteren sollen auch mit Wolfram dotierte binäre  $V_{1-x}W_xO_2$ -Dünnschichten auf ihre Eignung als Grundlage für thermisch schaltbare flache Linsenstrukturen untersucht werden.

# 3 Experimentelle Methoden

## 3.1 Herstellung und Synthese der Proben

In diesem Kapitel soll auf die Herstellung der  $\text{VO}_2$ - und  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ -Schichten durch Kathodenzerstäubung eingegangen werden. Daneben werden auch die verschiedenen Prozessschritte bei der Herstellung der planaren THz-Resonatoren erläutert und die verwendeten Techniken kurz vorgestellt. Die Strukturierung der planaren Linsen erfolgte im Reinraum des *Mikro- und Nanostrukturierungslabores* am I. Physikalischen Institut der JLU Giessen.

### 3.1.1 Die Technik der Kathodenzerstäubung

Bei der Herstellung von dünnen Schichten kann man zum Beispiel auf Verfahren zurückgreifen, die allgemein unter dem Begriff der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD, englisch physical vapor deposition) zusammengefasst werden. Dort wird das als Schicht zu deponierende Material in seine Gasphase gebracht, um es dann auf einem Substrat gezielt kondensieren zu lassen, dies geschieht unter Vakuum. Mit diesen Techniken können Schichtdicken von einigen nm bis hin zu einigen  $\mu\text{m}$  realisiert werden. Zu den Verfahren zählen thermisches Verdampfen, Elektronenstrahlverdampfen, Laserstrahlverdampfen (PLD, englisch pulsed laser deposition), Molekularstrahlepitaxie (MBE, englisch molecular beam epitaxy) und die Kathodenzerstäubung (englisch sputtering). Im Bereich der industriellen Fertigung von Beschichtungen, zum Beispiel für Fensterglas, ist die Kathodenzerstäubung sehr weit verbreitet, da sie es erlaubt, große Flächen zu beschichten, und die Hochskalierung aus dem Labormaßstab hin zu industriellen Anlagen oftmals sehr gut gelingt. Im Folgenden soll diese Technik, die im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung der Schichten verwendet wurde, nun erläutert werden.

Das Grundprinzip der Kathodenzerstäubung besteht darin, ein Plasma zwischen abzuscheidendem Material (Target) und einer weiteren Elektrode zu zünden, Ionen aus dem sogenannten Entladungsplasma in Richtung der Kathode, in diesem Fall in Richtung des Targets, zu beschleunigen und somit die Kathode zu zerstäuben. Eine schematische Darstellung des Gesamtprozesses und der auftretenden physikalischen Teilprozesse ist in Abbildung 3.1(a) zu sehen. Die zerstäubten Atome des Kathodenmaterials (Target) kondensieren dann als Schicht auf dem Substrat, welches sich räumlich gegenüber der Kathode befindet. Hierbei agiert die Kammerwand als Anode. Um das Entladungsplasma zu erzeugen, wird ein Gas in die Beschichtungskammer eingelassen und unter konstantem Gasfluss bei Absaugung

durch die Vakuumpumpen ein konstanter Partialdruck gehalten. Als Inertgas verwendet man am häufigsten das Edelgas Argon, da es sehr reaktionsträge ist und somit keine weitere chemische Reaktionen innerhalb des Prozesses eingeht. Man unterscheidet zwischen DC- und RF-Kathodenzerstäubung (englisch direct current und radio frequency), je nachdem auf welche Art das Plasma erzeugt wird. Während beim DC-Sputtern also eine Gleichspannung zur Erzeugung des Plasmas verwendet wird, wird beim RF-Sputtern mit einem hochfrequenten Wechselfeld gearbeitet. Aufgrund des einfacheren Aufbaus, der geringeren Kosten und der Möglichkeit einer großflächigeren Beschichtung werden in der industriellen Beschichtungstechnik gerne DC-Sputteranlagen eingesetzt. Vorteilhaft bei der Einkopplung eines hochfrequenten Wechselfeldes ist, dass dann auch isolierende oder schlecht leitende Targets als Kathode verwendet werden können, da keine Aufladungseffekte und somit keine Unterbrechung der Entladung oder Bogenentladungen auftreten können.

Im verwendeten Prozess wird ein Aufbau zur RF-Kathodenzerstäubung genutzt. In der Regel wird eine Radiofrequenz von 13,56 MHz eingestellt, welche zwischen Kathode (Target) und Anode (Substratteller) angelegt wird. Im Plasma befinden sich nun ionisierte Argonatome und Elektronen, welche sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse und Ladung unterschiedlich verhalten. Liegt die positive Halbwelle der RF-Spannung am Target an, so bewegen sich Elektronen zum Target. Die Anzahl der Elektronen, die diese Bewegung machen, ist aufgrund ihrer geringeren Masse höher als die Anzahl der Ionen, die dann zum Target gelangen, wenn die negative Halbwelle dort anliegt, da die Ionen dem anliegenden Feld bei den hohen Frequenzen nicht mehr folgen können. Vor der Kathode befindet sich ein Kondensator, welcher diese Elektronen speichern kann. Es bildet sich somit eine sogenannte Eigenvorspannung aus, durch die mehr Ionen zum Target beschleunigt werden. Um die Impedanz des Entladungsplasmas an die Impedanz des Hochfrequenzgenerators anzupassen und dadurch eine möglichst geringe reflektierte Leistung zu gewährleisten, wird eine sogenannte Matchbox benutzt, welche aus Kondensatoren und Spulen besteht.

Grundlegend lässt sich für die „Effizienz“ eines Sputterprozesses die Sputterausbeute (englisch sputtering yield)  $Y$  (Anzahl der abgetragenen Oberflächenatome pro einfallendem Ion) als Kenngröße folgendermaßen berechnen:

$$Y = \frac{3\alpha \cdot 4m_i m_t \cdot E}{4\pi^2 \cdot (m_i + m_t)^2 \cdot U_0}. \quad (3.1)$$

Dabei sind  $m_i$  und  $m_t$  die Massen des einfallenden Ions und der Targetatome,  $\alpha$  ist eine Funktion, die von  $m_i$  und  $m_t$  abhängt,  $E$  die Energie der einfallenden Ionen und  $U_0$  die Oberflächenbindungsenergie der Targetatome. Die grundlegenden Abhängigkeiten lassen sich nach [Aac, BN18, BGP<sup>+</sup>19, Bec16] beschreiben als:

Prozessparameter	Wert
Argonfluss	35 sccm
Sauerstofffluss	1, 1 sccm
Arbeitsdruck	$3 \times 10^{-3}$ mbar
Leistung	400 W
Abstand Target/Substrat	10 cm
verwendetes Target	V (99,999 %) oder VW (99 % + 1 %)
Temperatur	450 °C

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der anlagenspezifischen Sputterparameter für die in der Arbeit vorgestellten Proben.

- **Energie der auftreffenden Ionen:**

Bei niedrigen Energien reicht die Energie der einfallenden Ionen nicht aus, um die Oberflächenbindungsenergie  $U_0$  zu überwinden. Diese sogenannte „Schwellenenergie“ ist charakteristisch für jede Ion-Target-Kombination und liegt bei ungefähr 10 bis 30 eV. Danach steigt die Sputterausbeute weiter an, erreicht ein Plateau und sinkt im folgenden Verlauf wieder im Bereich von einigen 10 bis 100 keV (siehe Abbildung 3.1(b)). Dort ist die Energie der einfallenden Ionen so hoch, dass die Eindringtiefe in das Targetmaterial steigt und somit keine Stoßkaskade mehr entsteht, die zu einer Zerstäubung führt, sondern die Ionen weiter in den Festkörper eindringen und dort unter anderem implantiert werden können.

- **Material des Targets:**

Eine weitere Abhängigkeit der Sputterausbeute ergibt sich mit der Kernladungszahl  $Z$  des Targetmaterials. Besetzung der Atomorbitale und im speziellen die Füllung der d-Schale zeigen einen Einfluss auf die Sputterausbeute. So erhöht sich, wie in Abbildung 3.1(c) dargestellt, die Ausbeute in einem periodischen Verlauf und erreicht zum Beispiel für Kupfer, Silber und Gold Maximalwerte.

- **Einfallswinkel der Ionen:**

In Abbildung 3.1(d) wird die Abhängigkeit der Ausbeute vom Einfallswinkel  $\theta$  dargestellt. Der Einfallswinkel ist definiert als Winkel zur Normalen der Targetoberfläche, also ergibt sich bei senkrechtem Einfall ein Einfallswinkel von  $0^\circ$ . Die Ausbeute steigt mit höheren Winkeln an, da man im Gegensatz zu einem senkrechten Einfall der Ionen eine kleinere Richtungsänderung benötigt, um Targetatome auszulösen, und erreicht schließlich ein Maximum. Steigert man den Einfallswinkel weiter, so werden immer mehr einfallende Ionen reflektiert und die Sputterausbeute sinkt dementsprechend wieder.

Das oben beschriebene Verfahren der RF-Kathodenzerstäubung kann nun, wie in der verwendeten Anlage, noch erweitert werden. Zum einen ist es möglich, Perma-

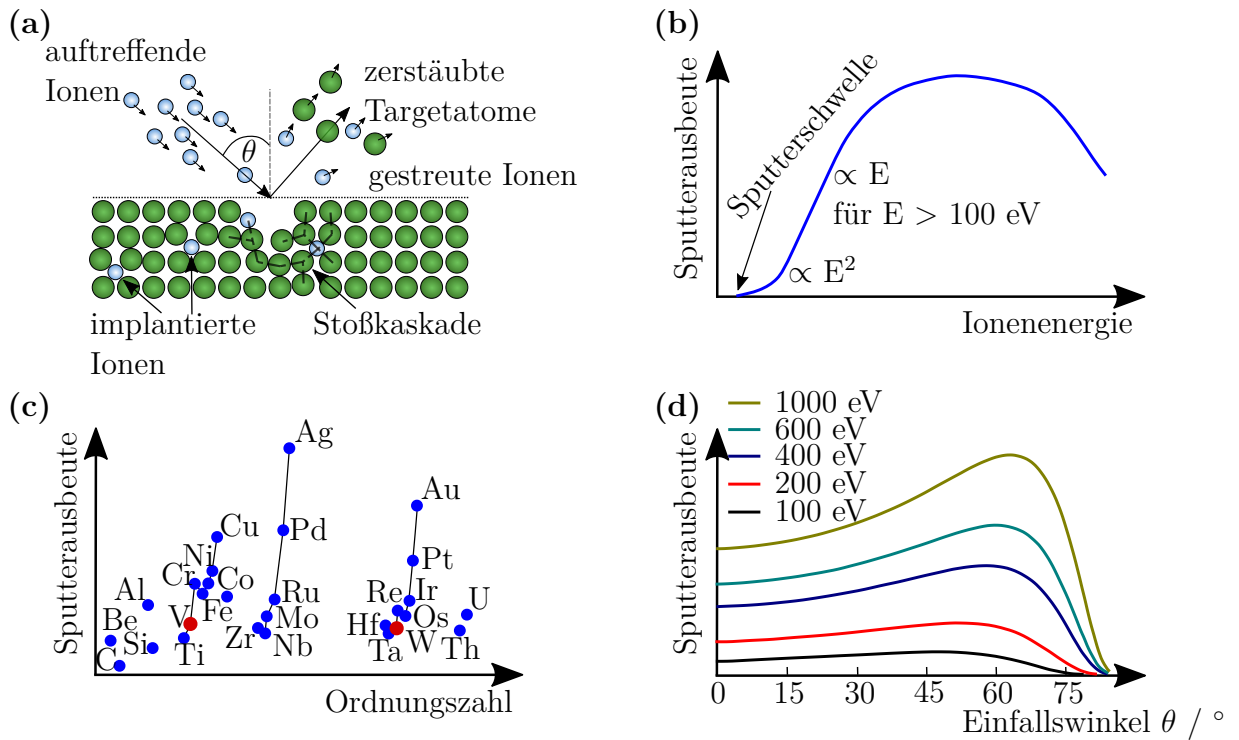


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Zerstäubungsmechanismus (a), Abhängigkeiten der Ausbeute von der Ionenenergie (b), der Ordnungszahl des Targetmaterials für Argon als Sputtergas (c) und des Einfallswinkels für variierende Ionenenergien am beispielhaften Prozess von Xe-Ionen-Beschuss auf ein Ag-Target. Alle Abbildungen nach [Aac, BN18, BGP<sup>+</sup>19, Bec16] und dortigen Referenzen.

nentmagnete so in die Anlage zu integrieren, dass ein Magnetfeld senkrecht zum Target entsteht. Durch das erzeugte Feld wird der Einfallswinkel der eintreffenden Ionen auf das Target verändert und die Sputterausbeute kann verbessert werden. Als weiteren Effekt macht man sich die Bewegung der Elektronen zu Nutze. Da diese sich nun auf einer Zykloidbahn im Plasma bewegen, können sie eine größere Anzahl an Ionen durch Stöße im Plasma erzeugen. Somit kann die Ionendichte in Targetnähe gesteigert werden, was eine Erhöhung der Ausbeute nach sich zieht. Um die Vielzahl der Einsatzmöglichkeiten des Kathodenzerstäubens weiter zu steigern, ist es möglich, Reaktiv- oder Dotiergase einzusetzen. Diese werden zusammen mit dem Sputtergas (Argon) in die Kammer eingeleitet und ermöglichen es, chemische Verbindungen zu erzeugen und als Schicht zu deponieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum Beispiel molekularer Sauerstoff verwendet, um mit Hilfe eines metallischen Vanadiumtargets Dünnschichten aus  $\text{VO}_2$  herzustellen.

Die in dieser Arbeit verwendete Anlage „SPOCK“ wurde am I. Physikalischen Institut konstruiert und im Vorfeld schon eingesetzt. Eine genauere Beschreibung der Anlage findet sich in [Die15]. Dort wird auch das Vorgehen zur Dotierung mit Wolf-

Prozessparameter	Wert
Argonfluss	2,1 sccm
Sauerstofffluss	9,0 sccm
Arbeitsdruck	$5 \times 10^{-4}$ mbar
Extraktionsspannung Gitter 1	2400 V positiv
Extraktionsspannung Gitter 2	400 V negativ
Leistung RFG	230 W
verwendetes Target	keramisches TiO <sub>2</sub>
Temperatur	RT, 250, 650 °C
Schichtdicke	17 nm

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der anlagenspezifischen Sputterparameter für die hergestellten TiO<sub>2</sub>-Pufferschichten.

ram und Strontium über Wolfram-Schrauben beziehungsweise Wolfram-Klemmen und Strontium-Stücke beschrieben. Die wichtigsten Parameter sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Eine weitere PVD-Technik ist die Zerstäubung eines Targets mit einem Ionenstrahl (IBSD, englisch ion beam sputter deposition). Hier wird ein Ionenstrahl, zum Beispiel erzeugt mit einer RF-Ionenquelle mit Gittersystem, auf das Target fokussiert und somit das Target zerstäubt. Vorteilhaft bei dieser Technik sind unter anderem die Entkopplung des Targets vom Plasma bei der Erzeugung der zerstäubenden Ionen sowie eine Verbesserung der Steuerbarkeit der Sputerraten durch die Anpassung der Strahlparameter. Eine sehr ausführliche Beschreibung des Prozesses sowie der verwendeten Anlage findet sich in [Bec16] und [BGP<sup>+</sup>19]. Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Resonatoren stellte sich eine mittels IBSD hergestellte Pufferschicht von ungefähr 15 – 20 nm bestehend aus TiO<sub>2</sub> als am besten geeignet heraus. Die hierzu verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

### 3.1.2 Mikro- und Nanostrukturierung

Um auf der Grundlage der in Kapitel 2.5.3 erwähnten Simulationen funktionsfähige Linsen zu prozessieren, wurde ein Prozess entwickelt, der es erlaubt, mit Schritten der Fotolithographie und des Ionenstrahlätzens Strukturen in die deponierten VO<sub>2</sub>-Schichten zu übertragen. Für die Herstellung von Resonatoren bestehend aus dünnen V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub>-Schichten wurde die Prozessierung um einen Schritt erweitert, nämlich das thermische Aufdampfen eines Metalls.

Bei der Fotolithographie handelt es sich um eine Technik zur Strukturübertragung, bei der ein Fotolack (Resist) auf das zu strukturierende Material aufgetragen wird, um es dann mit einer stukturdefinierenden Fotomaske abzudecken und dann zum

Beispiel mit UV-Licht zu bestrahlen. Durch einen chemischen Prozess im verwendeten Fotolack wird die Struktur zunächst in den Resist übertragen, um anschließend mit weiteren additiven (zum Beispiel PVD-Prozesse) oder subtraktiven Verfahren (zum Beispiel nasschemisches Ätzen oder Ionenstrahlätzen) eine Struktur auf dem Substrat zu deponieren beziehungsweise in die Dünnschicht zu übertragen. Die Auflösungsgrenze des verwendeten Prozesses liegt hier bei einigen wenigen  $\mu\text{m}$ . Für nähere Informationen zu den verwendeten Anlagen und vorhandenen Materialien sei auf die Homepage des Mikro- und Nanostrukturierungslabors im Zentrum für Materialforschung (ZfM/LaMa) der JLU Gießen [LaM] verwiesen.

Im Falle der Herstellung von Metaoberflächen aus  $\text{VO}_2$ -basierten Dünnschichten werden die entsprechenden Strukturen in den Fotoresist übertragen. Es folgt ein Entwicklungsschritt, um die eigentlichen Resiststrukturen zu erzeugen. Im Anschluss wird die beabsichtigte Mikrostruktur dann mittels des subtraktiven Verfahrens des Ionenstrahlätzens (IBE, englisch ion beam etching) in die Dünnschicht übertragen. Dabei können entweder der Fotoresist oder eine aufgedampfte Metallschicht als Ätzmaske dienen, die die Stellen der Dünnschicht, die als Struktur erhalten bleiben sollen, schützt. Unter Ionenstrahlätzen versteht man ein Trockenätzverfahren, bei dem durch auf die zu ätzende Probe beschleunigte Ionen Material abgetragen wird, indem Atome der Probenoberfläche herausgelöst werden. Der verwendete Aufbau (Ionenstrahlätzer ME-601 von *Veeco*) besteht aus der Ionenquelle (Kaufmann-Typ), der Prozesskammer, einer Probenhalterung und einem Vakuumsystem, da der Prozess im Hochvakuum stattfindet. Durch die Wechselwirkung der auf die Probenoberfläche beschleunigten Ionen mit der Oberfläche wird, wie im Prozess der Kathodenzerstäubung, die Probenoberfläche (siehe auch Abbildung 3.1) abgetragen, es kommt aber auch zu einer Erwärmung der Oberfläche. Benutzt man die beiden bereits oben erwähnten Fotoresists als Ätzmaske, ist es somit notwendig, die Probe beziehungsweise den Probenhalter zu kühlen und Ätzpausen einzuhalten, um den verwendeten Lack nicht zu beschädigen. Eine Zusammenfassung der Prozessparameter für den Ätzprozess mittels Ionenstrahlätzens ist in Tabelle 3.3 gegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ein Prozess entwickelt, um Resonatorstrukturen aus reinen  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten herzustellen. Dieser Prozess wurde dann auf  $\text{VWO}_2$ -Dünnschichten übertragen und weiterentwickelt (im Rahmen der Bachelor-Thesis von Janine Lorenz). Ein schematischer Ablauf der Prozessierung mit Hilfe eines Positiv-Fotoresists wird in Abbildung 3.2 dargestellt. Zum Einsatz kamen für die hier hergestellten Proben ein Positiv-Fotoresist, ma-P 1215 von *micro resist technology* [map21] und ein Negativ-Fotoresist, AZ 125 nXT von *MicroChemicals* [az121]. Da mit dem ursprünglich verwendeten ma-P 1215 nur eine Schichtdicke im Bereich von  $1,5 \mu\text{m}$  erreicht werden kann, eignet er sich nicht gut als Ätzmaske für Schichten, die im Bereich von ungefähr  $1 \mu\text{m}$  liegen und nicht zerstört oder angegriffen werden sollen. Deswegen wurde der Negativ-Fotoresist AZ 125 nXT verwendet. Dieser erlaubt es, Ätzmasken mit Schichtdicken im Bereich von 30 bis  $100 \mu\text{m}$  herzustellen und kann somit einer längeren Ätzdauer als Maske standhalten. Eine Übersicht der verwendeten Parameter bei der Strukturierung der beiden Lacke ist in Tabelle 3.4 gegeben. Da für die Prozessierung von AZ 125 nXT ein Aufschleuderprogramm mit

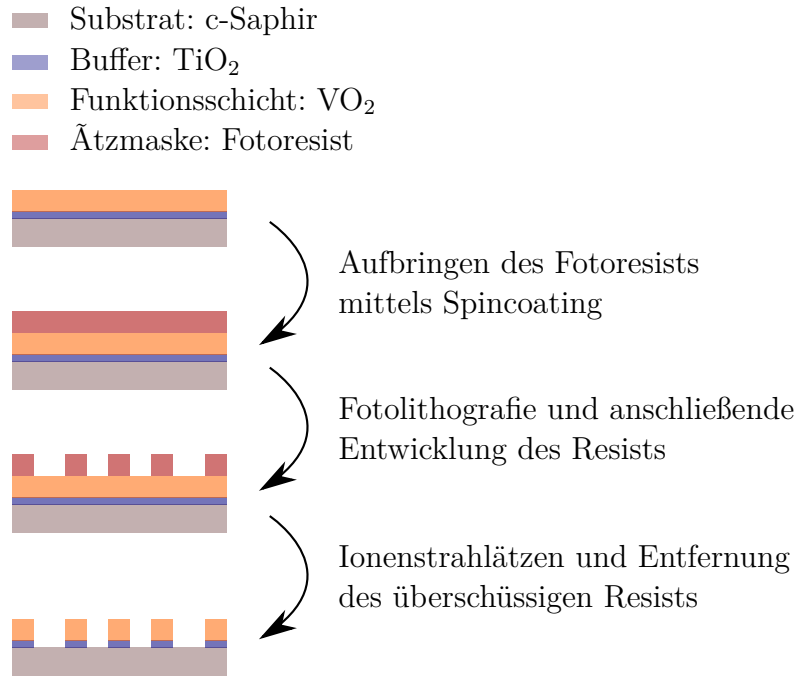


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Strukturierungsprozesses mit einem Positiv-Fotoresists.

mehreren Sequenzen benötigt wird, um eine optimale Belackung zu gewährleisten, werden alle Schritte in Tabelle 3.5 dargestellt. Die Sequenz, die für die Definition der Schichtdicke verwendet wird, ist unter Schritt 5 genannt und wird in Tabelle 3.4 als „diverse“ Parameter bezeichnet. Hierbei ist zu beachten, dass die Zeiten in Schritt 4 und 8 nach Voruntersuchungen auf die doppelte Zeit, also 2 s, erhöht wurden, da die Randbelackung der Proben dann besser gewährleistet werden kann.

Prozessparameter	Wert
Verwendete Ionen	Argon
Prozessdruck	$5 \times 10^{-4}$ mbar
Beschleunigungsspannung	700 kV
Stromstärke	70 mA
Energie der Ionen	700 eV
Probenneigung	$0^\circ$

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der anlagenspezifischen Prozessparameter beim Ionenstrahlätzen der verwendeten Anlage ME-601 von *Veeco*.

	ma-P 1215	AZ 125 nXT
Lack	positiv	negativ
Schichtdicke	1,5 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$
Spincoating	30 s @ 3000 rpm	57 + diverse s @ diverse rpm
Softbake	90 s @ 100 $^\circ\text{C}$	13 min @ 130 $^\circ\text{C}$
Belichtung	11 – 15 s	180 – 200 s
Entwicklung	45 s	120 s

Tabelle 3.4: Zusammenfassung verwendeter Parameter zur Strukturierung der Proben.

Schritt	Bezeichnung	Zeit / s, Umdrehungen / rpm
1	Waferaklimatisierung	5, 1000
2	Resistverteilung	15, 100
3	Resistausbreitung	5, 300
4	Randbelackung	2, 2000
5	Schichtdickendefinition	diverse
6	Spülschritt	15, 400
7	Trocknung	15, 400
8	Randwallglättung	2, 2000

Tabelle 3.5: Aufschleuderprogramm des Resists AZ 125 nXT 10A [Dat16].

Zusätzlich wurde ein weiteres Strukturierungsverfahren entwickelt, was eine Lift-off-Technik verwendet, um eine metallische Ätzmaske zu realisieren. Dies wurde nötig, da für modifizierte Funktionsschichten aus dotiertem (V,W)O<sub>2</sub> andere Ätzraten festgestellt wurden und somit eine insgesamt haltbarere Ätzmaske benötigt wurde.

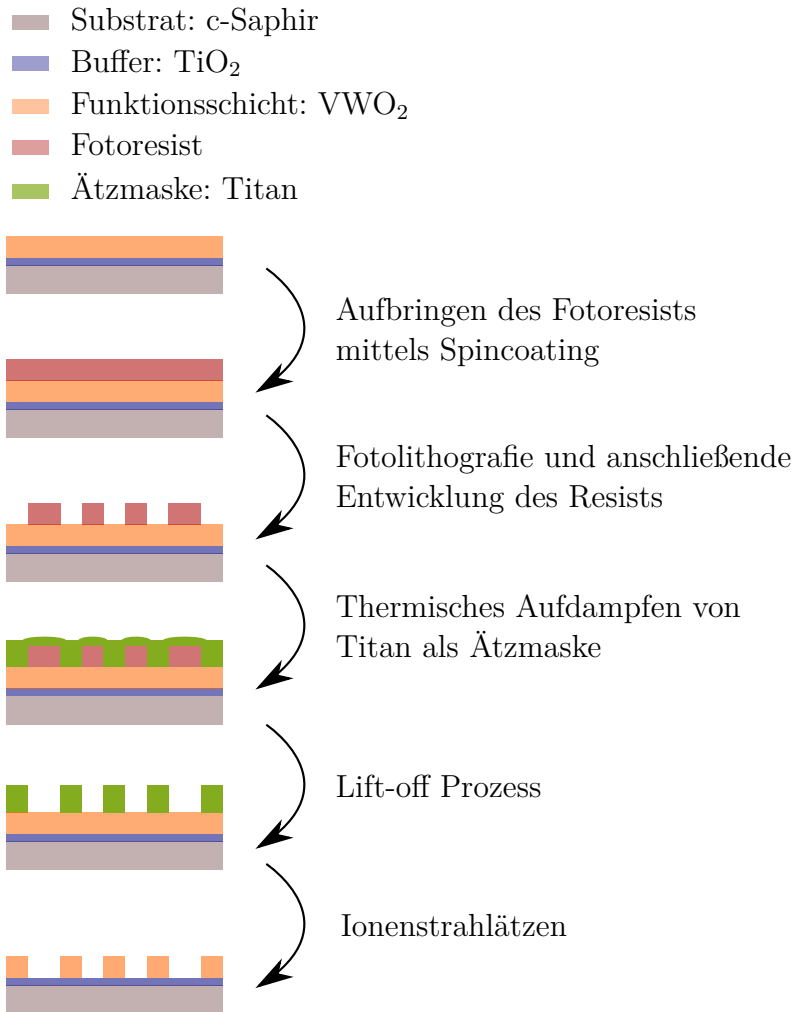


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Strukturierungsprozesses mit einem Positiv-Fotoresists und einer Titan-Schicht als Ätzmaske.

Dieser Prozess ist in Abbildung 3.3 dargestellt und die Gründe für die Etablierung dieses Prozesses werden in Abschnitt 4.3.4 erläutert.

## 3.2 Charakterisierung der Proben

In diesem Abschnitt sollen die verwendeten Techniken zur Charakterisierung der hergestellten Schichten kurz dargestellt werden und deutlich gemacht werden, welche Eigenschaften man mit diesen Messmethoden bestimmen kann.

### 3.2.1 Temperaturabhängige UV-VIS-NIR-Spektroskopie

Um die optischen Eigenschaften wie Transmission oder Absorption messen zu können sowie die Parameter in Kapitel 2.3.1 zu bestimmen, wird die temperaturabhängige optische Spektroskopie mit einem Spektrometer der Modellreihe Lambda 900 von *Perkin Elmer* eingesetzt.

Mit dem verwendeten Spektrometer kann die Transmission mit Hilfe zweier Lichtquellen (Deuterium-Lampe für den UV-Bereich und Halogenlampe für den VIS-NIR-Bereich) und eines optischen Gitters, welches als dispersives Element im Monochromator dient, im Wellenlängenbereich von 180 – 3300 nm aufgenommen werden. Dafür werden als Detektor je nach Wellenlänge eine PbS-Zelle oder ein Szintillator mit Photomultiplier genutzt. Der Wechsel der Detektoren findet bei 860 nm statt. Die Messung wird in der sogenannten „Zweistrahlgometrie“ durchgeführt. Das bedeutet, dass der vom Monochromator erzeugte Primärstrahl in einen Referenzstrahl und einen Messstrahl aufgespalten wird. Der Referenzstrahl wird an der Probe vorbei auf den Detektor geleitet. Es wird dann geräteintern das Verhältnis der beiden Intensitäten ausgewertet, um auf die Transmission durch die Probe zurück schließen zu können.

Prinzipiell kann mit diesem Verfahren und einem leicht veränderten Probenhalter auch die Reflektivität einer Probe gemessen werden. Die genauere Beschreibung des verwendeten Spektrometers findet sich in [Per01]. Für die hier verwendeten Schichten und deren geplanten Einsatz als „Smart Windows“ sind jedoch die Transmission und die dazugehörigen Größen (siehe Abschnitt 2.3.1) die wesentlichen Kenngrößen. Das Spektrometer wird durch einen eigens entwickelten Probenhalter mit integrierter Widerstandsheizung und integriertem Pt-100-Temperaturfühler ergänzt, sodass es möglich ist, Spektren bei verschiedenen Probertemperaturen aufzunehmen. Eine detailliertere Beschreibung des Probenhalters findet sich in [Die15]. Die Temperatur der Probe wird dabei über einen Temperaturregler von *Eurotherm* geregelt und gesteuert über ein eigens entwickeltes *LabView*-Programm. Das Programm wurde von Hannes Giese und Hans Peter Jorde entworfen, für weitere Informationen verweise ich auf die am Messplatz ausliegende Dokumentation sowie auf die Masterarbeit von Hannes Giese [Gie20]. Mit dem neuen Programm ist es möglich, die Charakterisierung einer Probe in einem einfachen Verfahren und ohne weitere Anforderungen an den Nutzer durchzuführen. Im Modus „SPEKTRUM“ wird jeweils ein Transmissionsspektrum im vorher definierten Wellenlängenbereich bei zwei Temperaturen unter- und oberhalb der Übergangstemperatur aufgenommen. Der Modus „HYSTERESE“ erlaubt es, die Transmission bei einer definierten Wellenlänge (stan-

dardmäßig 2500 nm) für verschiedene Temperaturen beim Aufheizen und beim Abkühlen der Probe zu messen und darzustellen. Hier ist es auch möglich, verschiedene Temperaturbereiche und Heizraten zu benutzen, um Informationen zur Dynamik des Schaltvorganges zu erhalten. Als Kombination dieser beiden Modi dient der Modus „ALL IN ONE“ welcher es erlaubt, die Probe komplett zu charakterisieren. Es wird zunächst das Transmissionsspektrum bei Raumtemperatur aufgenommen. Während des Aufheizens zur „Hochtemperaturphase“ wird direkt die Transmission bei der definierten Wellenlänge für die Hysterese aufgezeichnet, um dann das Transmissionsspektrum bei hoher Temperatur zu messen. Der Abkühlvorgang der Probe wird am Ende des Messvorgangs zur Aufnahme des zweiten Teils der Hysterese messung (dem Abkühlen) genutzt.

Um die Phasenübergangstemperatur der Schichten zu bestimmen, werden zunächst zwei Übergangstemperaturen für den Heiz- und den Abkühlvorgang getrennt ermittelt, indem die erste Ableitung der jeweiligen Messung gebildet wird und über eine Anpassung mit einer Gauß-Kurve der Wendepunkt, also der Punkt der größten Transmissionsänderung pro Temperatur, bestimmt wird. Als Übergangstemperatur wird der Mittelwert der so bestimmten beiden Werte für Heizen und Abkühlen angegeben.

### 3.2.2 Ellipsometrie

Mit Hilfe von Ellipsometriemessungen konnten im Verlauf der Arbeit hergestellte Dünnschichten untersucht werden und aufgrund mathematischer Anpassungen  $n, k$ -Werte berechnet werden, welche wiederum als Grundlage dienten, um Multischichtsysteme zu modellieren. Dieses Vorgehen soll hier kurz erläutert werden. Die Grundlagen finden sich zum Beispiel in [Fuj07].

Grundsätzlich wird bei der spektroskopischen Technik der Ellipsometrie die Änderung der Polarisation bei Reflexion oder Transmission gemessen und dann mit einem optischen Modell beschrieben. Die beiden Parameter  $\Psi$  und  $\Delta$  stammen dabei direkt aus dem Verhältnis  $\rho$  der beiden Reflexionskoeffizienten von senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht  $r_s$  und  $r_p$ .

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (3.2)$$

Hier ist  $\tan \Psi$  also das Amplitudenverhältnis und  $\Delta$  die Phasendifferenz der Polarisationsänderung. Dies wird ersichtlich aus einem Vergleich mit den jeweiligen Reflexionskoeffizienten

$$r_p = |r_p| \cdot e^{i\delta_{r_p}} \text{ und } r_s = |r_s| \cdot e^{i\delta_{r_s}}, \quad (3.3)$$

woraus sich  $\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$  und  $\Delta = \delta_{r_p} - \delta_{r_s}$  ergeben.

Um die optischen Konstanten der vermessenen Probe zu bestimmen, muss mit Hilfe eines optischen Modells des Schichtsystems der Probe eine iterative Anpassung vor-

genommen werden, wobei zum Beispiel ausgehend von Startwerten für die Schichtdicken aus anderen Messungen die Ellipsometriedaten angepasst werden. Die optischen Modelle berücksichtigen dabei auch spezifische Eigenschaften der Schichten und werden entsprechend ausgewählt. Das allgemeine Vorgehen besteht hierbei darin, die Fresnelschen Gleichungen zu verwenden und die im Modell verwendeten Parameter über einen „Mean Squared Error“ Algorithmus anzupassen und so die beste Übereinstimmung von Theorie und Experiment zu finden. Als optische Modelle der Dispersion zur Bestimmung der optischen Konstanten werden zum Beispiel Cauchy- oder Sellmeier-Modelle verwendet, die durch Oszillatormodelle (Lorentz, Gauss, harmonisch) für absorbierende Wellenlängenbereiche ergänzt werden. Ist zusätzlich eine Bandlücke zu beschreiben, wird zum Beispiel ein Lorentz-Oszillator mit einem zusätzlichen Term, dem Tauc-Term, ergänzt und als Tauc-Lorentz-Oszillator eingeführt.

Untersuchungen durch Ellipsometrie an eigens hergestellten VO<sub>2</sub>-Dünnschichten wurden gemeinsam mit Voloshenko et al. bereits durchgeführt [VKG<sup>+</sup>19, VGB<sup>+</sup>19].

Am I. Physikalischen Institut steht ein Ellipsometer SENresearch 4.0 von *SENTECH* [Sen21] zur Verfügung, welches einen Wellenlängenbereich von 190 nm bis 3,5 µm abdeckt und mit einem Goniometeraufbau einen Winkelbereich über 20 ° bis 100 ° aufzeichnen kann. Zur Bestimmung der optischen Konstanten wurde das zugehörige Softwarepaket SpectraRay/4 verwendet.

### 3.2.3 SIMS und XPS

Zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung und zur Verteilung der verschiedenen Elemente in der Schicht wurden Messungen der Proben an zwei Anlagen durchgeführt, die hier erwähnt werden sollen.

Mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS, engl. Secondary Ion Mass Spectroscopy) können chemische Zusammensetzungen von Proben bestimmt sowie die Änderung der Zusammensetzung in der Tiefe der Probe untersucht werden. Es ist weiterhin möglich, eventuelle Diffusionsprozesse aus dem Festkörper zur Oberfläche und auch hin zu Grenzflächen zwischen verschiedenen Dünnschichten zu analysieren. Mittels Beschuss durch Primärionen werden aus der Oberfläche der Probe Sekundärteilchen ausgelöst und mit einem Massenspektrometer analysiert. Als Analysequelle kann eine 25 keV Bismut-Clusterquelle oder eine 20 keV Argon-Clusterquelle gewählt werden. Am verwendeten Aufbau wird ein Flugzeitmassenspektrometer zur Identifizierung der Sekundärionen verwendet. Um Informationen über die gesamte Schichtdicke zu erhalten, ist es notwendig, die Oberfläche abzutragen und dann jeweils ein Spektrum aufzunehmen. Dazu kann zum Beispiel eine O<sub>2</sub>-, Cs- oder Ar-Cluster Sputterquelle verwendet werden. Bei dieser Untersuchungsmethode müssen aber sowohl der Effekt des präferenziellen Sputterns als auch der Matrixeffekt (Ionisationswahrscheinlichkeiten sind abhängig von der lokalen Umgebung des Elements) berücksichtigt werden. Am Physikalisch-Chemischen Institut der JLU steht ein Spektrometer vom Typ ToF SIMS 5-100 von *IONTOF* [PC1a] zur Verfügung. Die zweite verwendete Methode ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS,

engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy oder ESCA, engl. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Die Methode wird verwendet, um durch Beschuss der Probenoberfläche mit Röntgenstrahlung (monochromatisch) einer charakteristischen Energie Informationen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie Bindungsarten, Oxidationszustände oder chemische Zusammensetzung in der Oberflächenschicht ( $\approx 10$  nm dick) zu erhalten. Am Physikalisch-Chemischen Institut der JLU steht ein PHI VersaProbe II Scanning XPS Microprobe von *Physical Electronics Inc.* zur Verfügung [PCIB]. Gerätebedingt ergeben sich laterale Auflösungen von ungefähr  $10 \mu\text{m}$  und eine Detektionsgrenze von  $0,1 - 1,0 \text{ at.}\%$ .

Grundsätzlich besteht eine XPS-Anordnung aus einer Röntgenquelle (in diesem Fall eine Aluminium-Anode mit einer Energie von  $1486,6 \text{ eV}$  der  $K_\alpha$  Röntgenlinie), einem Probenhalter und einem sphärischen Energieanalysator. Als weiterer Bestandteil des Aufbaus zur Analyse der Proben unterhalb der Oberfläche kann eine Ionenquelle dienen, welche über den in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Sputtereffekt durch den Beschuss mit Argonionen kontrolliert Probenoberfläche abtragen kann. So ist es auch möglich, zum Beispiel Informationen über die chemische Zusammensetzung einer kompletten Dünnschicht und Tiefenprofile zu erhalten.

Die Messungen basieren dabei auf dem Photoelektrischen Effekt (Einstein, 1905), bei dem durch einfallende Röntgenphotonen der Energie  $h\nu$  Elektronen aus kernnahen Energieniveaus ausgelöst werden. Die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen wird danach über den Energieanalysator bestimmt und über Korrekturrechnungen gemäß der Gleichung

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{kin}}^* + (\Phi_S - \Phi_P) \quad (3.4)$$

die tatsächliche kinetische Energie bestimmt. Hierbei ist  $E_{\text{kin}}^*$  die gemessene kinetische Energie,  $\Phi_S$  die spezifische Austrittsarbeit des Spektrometers und  $\Phi_P$  die Austrittsarbeit der Probe. Aus der kinetischen Energie kann man dann (in 1. Näherung) die Bindungsenergie mit

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B \quad (3.5)$$

bestimmen. In einem XPS-Spektrum erscheinen Bindungszustände als scharfe Linien mit geringer Halbwertsbreite, als sogenannte Photoelektronenlinien. Um die chemische Zusammensetzung zu bestimmen, werden die Intensitäten der jeweiligen Photoelektronenlinien in das Verhältnis zur Gesamtintensität aller auftretenden Signale gesetzt und so die Elementkonzentration bestimmt. Nicht außer acht lassen darf man präferenzielle Sputtereffekte, welche über die relativen Sensitivitätsfaktoren (RSF) berücksichtigt werden können. Anpassungen der gemessenen Spektren und Berechnungen der Konzentrationen wurden mit Hilfe des Programms CasaXPS™ vorgenommen. Detaillierte Beschreibungen der Methode und der Auswertung findet man zum Beispiel in [Mic16].

### 3.2.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie stellt ein wichtiges Werkzeug zur optischen Charakterisierung von - in dem Kontext der Arbeit - dünnen Schichten dar. Durch diese

zerstörungsfreie Untersuchung können über den Raman-Effekt die strukturellen Eigenschaften der Proben bestimmt werden.

Im Jahr 1923 wurde der Raman-Effekt von A. Smekal [Sme23] theoretisch vorhergesagt und von C. V. Raman im Jahr 1928 nachgewiesen [RK28, Ram28], welcher dafür im Jahr 1930 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde. Der Effekt beschreibt die Wechselwirkung von eingehender elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen oder Festkörpern einer zu untersuchenden Probe. Die Photonen der durch einen Laser erzeugten elektromagnetischen Strahlung werden elastisch (Rayleigh-Streuung) oder inelastisch (Raman-Streuung: Stokes-Streuung und Anti-Stokes-Streuung) an den Phononen des zu untersuchenden Materials gestreut. Bei der Anti-Stokes-Streuung wird dabei ein Photon absorbiert, während bei der Stokes-Streuung ein Photon emittiert wird. Als Messgröße dient in der Raman-Spektroskopie im verwendeten Aufbau die Intensität der inelastisch gestreuten Photonen in Abhängigkeit von der Raman-Verschiebung beziehungsweise der Wellenzahl, welche die Änderung der Frequenz des gestreuten Lichts im Vergleich zum eingestrahlt Licht ausdrückt.

In der theoretischen Beschreibung wird die Wechselwirkung einfallender Strahlung mit Kristallen (oder Molekülen) betrachtet. Für die Ausarbeitung der Theorie wurde sich den Lehrbüchern von Long [Lon77], Yu und Cardona [YC05] und Kuzmany [Kuz09] bedient, einen guten Überblick gab auch [Sch20b]. Bei der Wechselwirkung mit Kristallen, die hier betrachtet werden soll, wird durch das elektrische Feld der einfallenden Strahlung eine Polarisation induziert. Die Polarisation wiederum hängt von der Suszeptibilität der betrachteten Kristallstruktur ab. Es gilt für die Polarisation

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \underline{\chi}(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \vec{r} - \omega_i t). \quad (3.6)$$

Hierbei ist  $\vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \vec{r} - \omega_i t) = \vec{E}(\vec{r}, t)$  das elektrische Feld der einfallenden Strahlung (i: incident) und  $\underline{\chi}(\vec{k}_i, \omega_i)$  die Suszeptibilität, welche durch einen Tensor repräsentiert wird. Diese beiden Größen sind abhängig vom Wellenvektor beziehungsweise dem Impuls  $\vec{k}_i$  und der Frequenz  $\omega_i$  sowie von der Amplitude der eingehenden Strahlung, die ebenfalls durch einen Vektor  $\vec{E}_i$  dargestellt werden. Hat man eine Gitterschwingung induziert, kann die jeweilige Auslenkung der Atome des Gitters mit dem Wellenvektor der Phononen  $\vec{q}$ , der Frequenz der Phononen  $\omega_0$  und der Amplitude der Schwingung  $\vec{Q}(\vec{q}, \omega_0)$  geschrieben werden als

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cdot \cos(\vec{q} \vec{r} - \omega_0 t). \quad (3.7)$$

Entwickelt man die Suszeptibilität in eine Taylor-Reihe um  $\underline{\chi}_0$  und setzt diesen Ausdruck, sowie Gleichung 3.7 in Gleichung 3.6 ein, erhält man

$$\begin{aligned}
\vec{P}(\vec{r}, \vec{Q}, t) &= \underline{\chi}_0(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \vec{r} - \omega_i t) \\
&+ \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \underline{\chi}}{\partial \vec{Q}} \right]_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \\
&\cdot \left[ \cos((\vec{k}_i + \vec{q}) \vec{r} - (\omega_i + \omega_0)t) + \cos((\vec{k}_i - \vec{q}) \vec{r} - (\omega_i - \omega_0)t) \right] \\
&+ \mathcal{O}(Q^2).
\end{aligned} \tag{3.8}$$

Terme höherer Ordnung wurden hier der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Anhand dieser Gleichung kann man nun die drei Prozesse der Streuung, die oben erwähnt wurden, aufgrund einer veränderten Polarisation erkennen. Der erste Term mit dem Faktor  $\underline{\chi}_0$ , was bedeutet, dass sich die Suszeptibilität nicht geändert hat, beschreibt eine ausgehende Strahlung, die die gleiche Energie (Frequenz) hat wie die eingehende Strahlung. Somit handelt es sich um die elastische Rayleigh-Streuung. Der zweite Term, welcher in zwei Terme aufgeteilt werden kann, beschreibt die inelastische Raman-Streuung. Beim Stokes-Raman-Prozess wird Energie des einfallenden Photons an das Gitter abgegeben, es entsteht eine Gitterschwingung (Phonon) mit Energie  $E_{\vec{q}}$  und Wellenvektor  $\vec{q}$  und das gestreute Photon hat die Energie  $E_s$  (s: scattered), die niedriger ist (also ist die die Frequenz der gestreuten Strahlung kleiner als die Frequenz der Phononen:  $\omega_s < \omega_0$ ). Nimmt das Photon hingegen Energie aus der Gitterschwingung auf, wird das Phonon vernichtet und das gestreute Photon besitzt eine höhere Energie (also auch eine höhere Frequenz) als das eingehende Photon. Diesen Prozess nennt man den Anti-Stokes-Raman-Prozess. Über die Energie- und Impulserhaltung lassen sich Energie und Impuls des gestreuten Photons berechnen zu:

$$E_s = E_i \pm E_{\vec{q}} \text{ bzw. } \hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_0 \tag{3.9}$$

und

$$\vec{k}_s = \vec{k}_i \pm \vec{q}. \tag{3.10}$$

Die in Gleichung 3.9 und 3.10 gezeigten Zusammenhänge sind in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

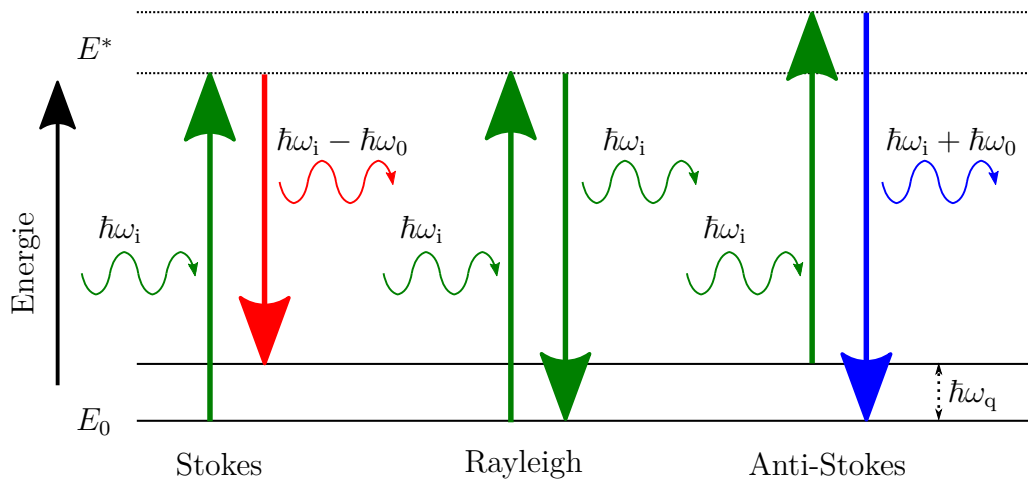


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Streuprozesse. Links wird der inelastische Prozess der Stokes-Raman-Streuung gezeigt, der in der Übertragung der Energie  $\hbar\omega_0$  resultiert (Rotverschiebung). In der Mitte ist eine elastische Streuung dargestellt, die Energie des eingestrahlt und ausgestrahlten Photons bleibt gleich (Rayleigh-Streuung). Rechts wird die Energie des einfallenden Photons um den Betrag  $\hbar\omega_0$  erhöht, ein Phonon wird vernichtet und die Wellenlänge zeigt eine Blauverschiebung.

An Gleichung 3.8 lassen sich außerdem noch folgende wichtige Zusammenhänge erklären:

- Raman-Aktivität einer Schwingungsmode liegt nur dann vor, wenn sich die Suszeptibilität bei der jeweiligen Schwingung ändert. Es muss also gelten:  $\frac{\partial \chi}{\partial Q} \neq 0$ .
- Die Änderung der Suszeptibilität  $\frac{\partial \chi}{\partial Q}$  wird auch Raman-Tensor ( $\mathcal{R}$ ) genannt und ist in seiner Form eine durch die Symmetrie der Kristallstruktur des Materials bestimmte Größe.
- Als Messgröße dient die Intensität der inelastisch gestreuten Strahlung, sie hängt vom elektrischen Feld der einfallenden Strahlung, dem elektrischen Feld der gestreuten Strahlung und dem Raman-Tensor ab (siehe Gleichung 3.11).
- Die Intensität wird gegen  $\pm E_{\vec{q}} = E_s - E_i$  aufgetragen, also die Energie der Phononen, die auch Raman-Verschiebung genannt wird.

Der verwendete Aufbau besteht aus einem *Renishaw inVia Raman-Mikroskop* System in Rückstreugeometrie. Um Spektren bei Temperaturen ober- oder unterhalb der Raumtemperatur aufzunehmen, wird ein Aufsatz der Firma *Linkam* verwendet, der es erlaubt, verschiedene Temperaturen im hier notwendigen Temperaturbereich konstant einzustellen. Da nur Temperaturen von Raumtemperatur bis

ungefähr 80 °C eingestellt wurden, ist keine Gegenkühlung mit Wasser notwendig. Das Laserlicht wird auf der Probenoberfläche fokussiert und nach der Rückstreuung wieder über das Objektiv (in diesem Fall: 50×, *Olympus*, NA=0,45) und ein Spektrometer auf einer CCD detektiert. Ein Polarisator macht die Messung des parallel polarisierten Lichts möglich. Um den senkrecht polarisierten Anteil des gestreuten Lichts zu detektieren, wird ein  $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen verwendet. Um die im späteren Abschnitt vorgestellten polarisationsabhängigen Messungen durchführen zu können, wird das  $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen rotiert. Es wurde ein Laser mit der Wellenlänge 514 nm verwendet, welcher zum Zeitpunkt der Messungen eine Leistung von 1,9 mW lieferte [KW]. In Raman-Rückstreugeometrie breitet sich das linear polarisierte Laserlicht in X-Richtung aus, das heißt senkrecht zur Probenebene. Der Winkel  $\alpha$  gibt den Winkel zwischen der linearen Polarisationsrichtung des einfallenden Lasers und der  $z$ -Achse des Koordinatensystems der Rutilstuktur in der Probenebene an. Es werden zwei Polarisationsgeometrien verwendet:

- (i) Parallele lineare Polarisationsrichtungen des einfallenden Laserlichts und des detektierten rückgestreuten Ramansignals, zum Beispiel gegeben durch  $X(Z,Z)\bar{X}$  in Porto-Notation für  $\alpha = 0$  (einfallende Polarisation parallel zu  $z$ -Richtung) (parallele Polarisationsgeometrie).
- (ii) Senkrechte lineare Polarisationsrichtungen des einfallenden Laserlichts und des detektierten rückgestreuten Ramansignals, zum Beispiel gegeben durch  $X(Z,Y)\bar{X}$  in Porto-Schreibweise für  $\alpha = 0$  (gekreuzte Polarisationsgeometrie).

### **Berechnung der winkelabhängigen Intensitäten für rutilen und monoklines Kristallgitter**

Die Intensitäten des gestreuten Lichts können berechnet werden, indem man die Polarisierungen von eingehendem und gestreutem Licht  $\vec{e}_i$ ,  $\vec{e}_s$  sowie den Raman Tensor  $\mathcal{R}$  wie folgt verwendet:

$$I_s \propto |\vec{e}(\alpha)_i \cdot \mathcal{R} \cdot \vec{e}(\alpha)_s|^2. \quad (3.11)$$

Die Polarisation des eingehenden Lichts ist gegeben durch

$$\vec{e}(\alpha)_i = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sin(\alpha) \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sin(\alpha) \\ \cos(\alpha) \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Für das gestreute Licht muss man nun unterscheiden zwischen den beiden Polarisierungen, in denen man misst, parallel ( $\parallel$ ) und senkrecht ( $\perp$ ) zum eintreffenden Licht, damit folgt

$$\vec{e}(\alpha)_{s,\parallel} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sin(\alpha) \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sin(\alpha) \\ \cos(\alpha) \end{pmatrix}, \vec{e}(\alpha)_{s,\perp} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \cos(\alpha) \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \cos(\alpha) \\ -\sin(\alpha) \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

Die Rutilstruktur - bei niedrigen Temperaturen - kann der Punktgruppe  $D_{4h}$  ( $4/mmm$ ) zugeordnet werden und somit ergeben sich folgende Raman-Tensoren zu den Raman-Moden  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $E_{1g}$  and  $E_{2g}$ :

$$\mathcal{R}_{A_{1g}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad (3.14)$$

$$\mathcal{R}_{B_{1g}} = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \mathcal{R}_{B_{2g}} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

und

$$\mathcal{R}_{E_g^{(1)}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{pmatrix}, \mathcal{R}_{E_g^{(2)}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -e \\ 0 & 0 & 0 \\ -e & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

Kristallstrukturen in der monoklinen M1- und M2-Struktur gehören beide der  $C_{2h}$  ( $2/m$ ) Punktgruppe an und können mit den beiden Raman Tensoren

$$\mathcal{R}_{A_g} = \begin{pmatrix} a & d & 0 \\ d & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \text{ und } \mathcal{R}_{B_g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

beschrieben werden. Hierbei stellen die Symbole  $a$  bis  $f$  nur dar, dass die entsprechenden Einträge in den Tensoren ungleich Null sind beziehungsweise wird dargestellt, welche Tensoreinträge aus Symmetriegründen gleich sind.

Um die winkelabhängigen Intensitäten aus Gleichung 3.11 zu berechnen, muss man nun auch wieder unterscheiden zwischen paralleler und senkrechter Polarisation der elektrischen Felder:

$$\vec{E}_{\perp} = E_0 \cdot \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{pmatrix} \text{ und } \vec{E}_{\parallel} = E_0 \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.18)$$

Damit lassen sich die winkelabhängigen Intensitäten für die Rutilstruktur wie folgt

berechnen:

$$\begin{aligned}
I_{s,A_{1g},\parallel} &= a^2 \sin^4(\alpha) + 2ab \sin^2(\alpha) \cos^2(\alpha) + b^2 \cos^4(\alpha) \\
I_{s,A_{1g},\perp} &= (a - b)^2 \sin^2(2\alpha) \\
I_{s,B_{1g},\parallel} &= c^2 \sin^4(\alpha) \\
I_{s,B_{1g},\perp} &= \frac{1}{4}c^2 \sin^2(2\alpha) \\
I_{s,B_{2g},\parallel} &= d^2 \sin^4(\alpha) \\
I_{s,B_{2g},\perp} &= \frac{1}{4}d^2 \sin^2(2\alpha) \\
I_{s,E_g,\parallel} &= e^2 \sin^2(2\alpha) \\
I_{s,E_g,\perp} &= e^2 \cos^2(2\alpha).
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Bisher wurde davon ausgegangen, dass das Koordinatensystem, in dem gemessen wird und das Koordinatensystem der streuenden Schicht aufeinander liegen. Für die spätere Auswertung wird das Rutilgitter des  $\text{TiO}_2$ -Substrats zur Ausrichtung der Proben und Bestimmung des Polarisationswinkels verwendet. Man kann zum Beispiel eine winkelabhängige Mode mit eindeutiger Polarisationsabhängigkeit und Periodizität der theoretischen Beschreibung verwenden, dies wird im Auswertungsteil der Messungen noch genauer dargestellt.

Betrachtet man jedoch nun das monokline Gitter, so ist zu beachten, dass die Koordinatensysteme sich unterscheiden. Zunächst können außerdem zwei verschiedene Domänen der monoklinen M1-Phase (bezeichnet mit  $i = 1, 2$ ) durch die Atomverschiebung gebildet werden, da  $\beta_m$  kein rechter Winkel ist. Abbildung 3.5 zeigt den Zusammenhang zwischen dem kartesischen Koordinatensystem der Streugeometrie ( $X, Y, Z$ ) und dem kartesischen Koordinatensystem der Einheitszelle des  $\text{TiO}_2$ -Substrats in Rutilstruktur ( $x, y, z$ ) sowie den beiden kartesischen Koordinatensystemen dieser beiden Domänen ( $x'_i, y'_i, z'_i$ ). Die folgenden Beziehungen gelten für das kartesische Koordinatensystem ( $x'_i, y'_i, z'_i$ ) der Einheitszelle des Bereichs  $i$  der monoklinen Phase und das kartesische Koordinatensystem ( $x, y, z$ ) der Rutilphase:

$$\vec{a}^1_{M1} \cong 2\vec{c}_R \parallel z \parallel x'_1; \quad \vec{b}^1_{M1} \cong \vec{a}_R \parallel x \parallel y'_1; \quad \vec{c}^1_{M1} \nparallel \vec{b}_R \parallel y \parallel z'_1 \tag{3.20}$$

und

$$\vec{a}^2_{M1} \cong -2\vec{c}_R \parallel -z \parallel x'_2; \quad \vec{b}^2_{M1} \cong -\vec{b}_R \parallel -y \parallel y'_2; \quad \vec{c}^2_{M1} \nparallel -\vec{a}_R \parallel -x \parallel z'_2. \tag{3.21}$$

Insbesondere ist  $z'_1$  ( $z'_2$ ) nicht parallel zu  $\vec{c}^1_{M1}$  ( $\vec{c}^2_{M1}$ ), da der Winkel zwischen  $\vec{c}^1_{M1}$  und  $\vec{b}_R$  ( $\vec{c}^2_{M1}$  und  $-\vec{a}_R$ ) etwa  $32,6$

° beträgt. Somit ist  $z'_i$  durch die Projektion von  $\vec{a}^i_{M1}$  auf den Normalenvektor der Ebene gegeben, die von  $\vec{a}^i_{M1}$  und  $\vec{b}^i_{M1}$  aufgespannt wird. Shibuya und Sawa be-

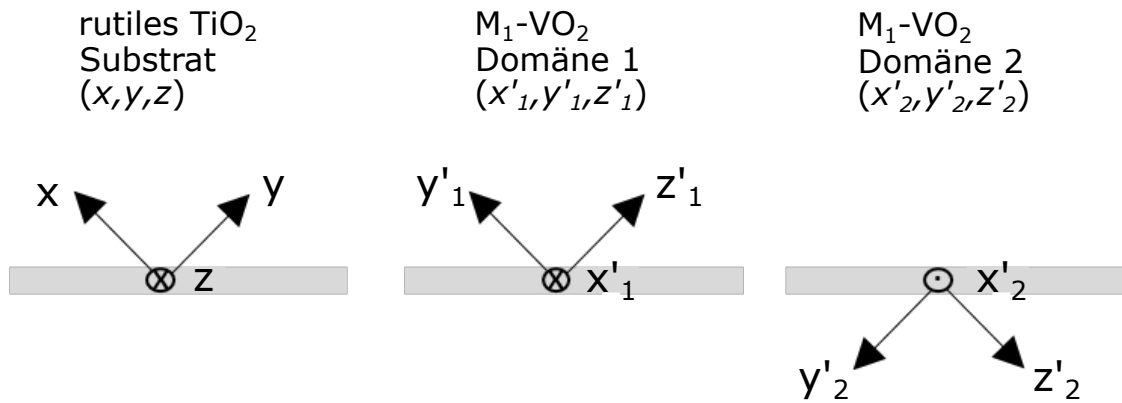
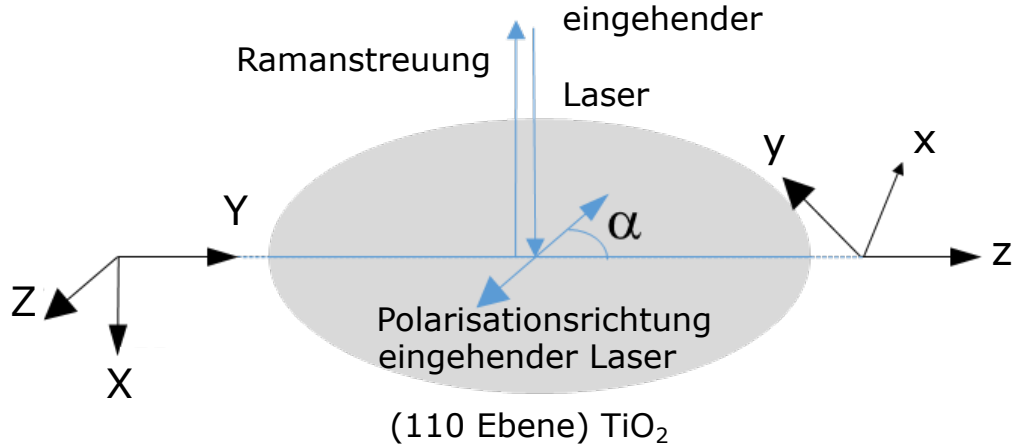


Abbildung 3.5: Streugeometrie des Raman-Experiments. Definition der Beziehungen zwischen dem experimentellen kartesischen Koordinatensystem und den kartesischen Koordinatensystemen der Einheitszelle des  $\text{TiO}_2$ -Substrats in Rutilstruktur und der beiden Arten von Domänen in der  $\text{M}_1\text{-VO}_2$ -Schicht unterhalb des Phasenübergangs. Das kartesische Koordinatensystem der Einheitszelle der Rutilphase des  $\text{VO}_2$ -Dünnsfilms ( $\text{R-VO}_2$ ) wird durch dasselbe kartesische Koordinatensystem beschrieben wie die Einheitszelle des  $\text{TiO}_2$  in der Rutilstruktur.

obachteten beispielsweise solche  $180^\circ$ -Domänen für  $\text{VO}_2$ , das auf  $(110)$   $\text{MgF}_2$  in Rutilstruktur gewachsen wurde [SS17]. Zwischen den beiden kartesischen Koordinatensystemen der beiden monoklinen Domänen und dem Koordinatensystem der Rutilphase gilt die folgende Transformation:

$$(x'_i, y'_i, z'_i)^T = \mathcal{T}_i(xyz)^T \quad (3.22)$$

mit den beiden Transformationsmatrizen  $\mathcal{T}_i$

$$\mathcal{T}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ und } \mathcal{T}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.23)$$

Führt man die Berechnungen der theoretischen Intensitäten für die monokline Struktur bezogen auf das Koordinatensystem der Rutilstuktur durch, erweitert sich also Formel 3.11 um die Transformationsmatrix  $\mathcal{T}$  zu

$$I_s \propto \left| \vec{P}(\vec{r}, t)_i \cdot \mathcal{T}^{-1} \cdot \mathcal{R} \cdot \mathcal{T} \cdot \vec{P}(\vec{r}, t)_s \right|^2. \quad (3.24)$$

Somit erhält man folgende Abhängigkeiten für die Intensitäten des gestreuten Lichtes für die beiden unterschiedlichen Domänen:

$$\begin{aligned} I_{s,Ag,\parallel}^1 &= \left| \frac{1}{4}(2a + b + c) + \frac{1}{4}(2a - b - c) \cdot \cos(2\alpha) + \frac{d}{\sqrt{2}} \cdot \sin(2\alpha) \right|^2 \\ I_{s,Ag,\perp}^1 &= \left| \frac{1}{4}(b + c - 2a) \cdot \sin^2(2\alpha) + \frac{d}{\sqrt{2}} \cdot \cos(2\alpha) \right|^2 \\ I_{s,Bg,\parallel}^1 &= \left| \frac{f}{2}(1 - \cos(2\alpha)) + \frac{e}{\sqrt{2}} \cdot \sin(2\alpha) \right|^2 \\ I_{s,Bg,\perp}^1 &= \left| \frac{f}{2} \sin(2\alpha) + \frac{e}{\sqrt{2}} \cdot \cos(2\alpha) \right|^2 \end{aligned} \quad (3.25)$$

und

$$\begin{aligned} I_{s,Ag,\parallel}^2 &= \left| \frac{1}{4}(2a + b + c) + \frac{1}{4}(2a - b - c) \cdot \cos(2\alpha) - \frac{d}{\sqrt{2}} \cdot \sin(2\alpha) \right|^2 \\ I_{s,Ag,\perp}^2 &= \left| \frac{1}{4}(b + c - 2a) \cdot \sin^2(2\alpha) - \frac{d}{\sqrt{2}} \cdot \cos(2\alpha) \right|^2 \\ I_{s,Bg,\parallel}^2 &= \left| \frac{f}{2}(1 - \cos(2\alpha)) - \frac{e}{\sqrt{2}} \cdot \sin(2\alpha) \right|^2 \\ I_{s,Bg,\perp}^2 &= \left| \frac{f}{2} \sin(2\alpha) - \frac{e}{\sqrt{2}} \cdot \cos(2\alpha) \right|^2 \end{aligned} \quad (3.26)$$

Hierbei stehen die Indices  $i = 1, 2$  in  $I^i$  für die beiden unterschiedlichen Domänen. Zu beachten ist hier, dass die Konstanten  $a, b, c, d, e, f$  nur für das monokline System gelten und andere Werte besitzen können, als die Tensorelemente der Ramantensoren im ungestrichenen System der Rutilstrukturen.

### 3.2.5 Temperaturabhängige Röntgenkristallbeugung

Die Röntgenbeugung (XRD, engl. X-Ray Diffraction) ist, neben Elektronen- oder Neutronenbeugung, eine Methode, um zerstörungsfrei Untersuchungen zur Ermittlung der Kristallstruktur durchführen zu können. Netzebenenabstände von kristallinen Festkörpern liegen typischerweise im Bereich von  $10^{-1}$  nm und dadurch eignet sich insbesondere Röntgenstrahlung für Beugungsexperimente an diesen Strukturen. Es wird monochromatische Röntgenstrahlung benutzt, welche unter einem definierten Winkel  $\theta$  auf eine (poly-)kristalline Dünnschicht mit den Netzebenen ( $hkl$ ) und dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  trifft. So kann man ein Beugungsmaximum unter dem Winkel  $2\theta$  feststellen, wenn die Bedingung

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.27)$$

für  $n \in \mathbb{N}$  erfüllt wird [Sch18]. Der Winkel  $2\theta$  liegt dabei zwischen eingehendem Röntgenstrahl und ausgehendem Strahl. Messungen an polykristallinen Dünnschichten werden in der sogenannten Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Dabei wird der Einfallswinkel  $\theta$  durch eine Drehung des Probenhalters variiert und der Detektor entsprechend mitbewegt, um eine  $\theta - 2\theta$ -Messung aufzunehmen. Mit Hilfe der PDF-Datenbank (Powder Diffraction File) der ICDD (International Center for Diffraction Data) können die gemessenen Diffraktogramme und deren Beugungsmaxima den Kristallstrukturen der Schicht zugeordnet werden. Am I. Physikalischen Institut der JLU steht ein 2-Kreis-Röntgendiffraktometer D5000 von *Siemens* mit einer Kupferanode als Röntgenquelle mit Wellenlängen von 1,540 Å ( $K_{\alpha 1}$ ) und 1,544 Å ( $K_{\alpha 2}$ ) zur Verfügung [STS<sup>+</sup>09, Kro13].

Bei polykristallinen Dünnschichten kann es aber auch zu einem Wachstum kommen, bei dem nicht alle Netzebenen parallel zur Probenoberfläche orientiert auftreten. Um dies an den mittels PLD in Wuhan hergestellten Ti-dotierten Schichten zu überprüfen, wurde auf die Methode der Vier-Kreis-Röntgendiffraktometrie zurückgegriffen. Dort wird es in einem erweiterten Goniometeraufbau möglich, die Probenoberfläche so zu rotieren, dass auch die anders orientierten Netzebenen die Bragg-Bedingung nach Gleichung (3.27) erfüllen können.

Vier-Kreis-XRD-Messungen wurden mit einem X'Pert Pro MRD Röntgendiffraktometer von *Panalytical* durchgeführt [PCIc]. Dabei wird die Cu- $K_{\alpha}$ -Linie verwendet. Zusätzlich wurde zur Untersuchung der Proben bei verschiedenen Temperaturen von Raumtemperatur bis zu ungefähr 80 °C ein Heizzusatz DHS 1100 von *Anton Paar* verwendet.

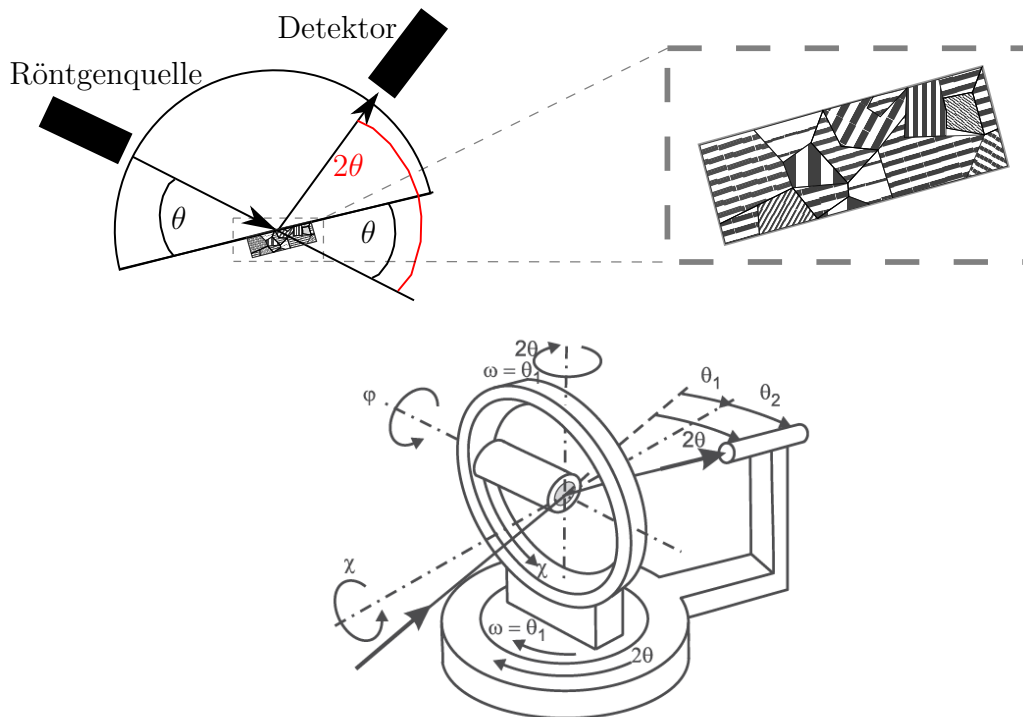


Abbildung 3.6: Links oben: Schematische Darstellung eines 2-Kreis-Röntgendiffraktometers. Rechts oben: Darstellung einer polykristallinen Probe, nur die Bereiche mit Netzebenen, deren Normale senkrecht zur Probenoberfläche orientiert ist, tragen zum Diffraktogramm bei. Unten: Schematischer Aufbau eines Vier-Kreis-Röntgendiffraktometers mit den Winkeln  $\chi$  und  $\varphi$ . Abbildungen nach [STS<sup>+</sup>09].

### 3.2.6 Aufbau zur THz-Imaging und THz-Zeitbereichsspektroskopie

Die im späteren Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zur Funktionsfähigkeit der mikrostrukturierten Dünnschichten für die Modulation von THz-Strahlung wurden an einem Aufbau für THz-Echtzeit-Imaging (englisch THz real time imaging) und THz-Zeitbereichsspektroskopie (THz-TDS, englisch THz Time Domain Spectroscopy) an der Capital Normal University in Peking aufgenommen. Einen Überblick zur verwendeten Methode und dem Aufbau liefert die Veröffentlichung von Wang et al. [WCS<sup>+</sup>10], in der dieser Aufbau und die Technik der „dynamischen Subtraktionstechnik“ detailliert beschrieben werden. Hier sollen kurz die Grundlagen und die Aufbauten dargestellt werden.

Prinzipiell ist die Technik der Anrege- und Abfragespektroskopie ein weit verbreit-

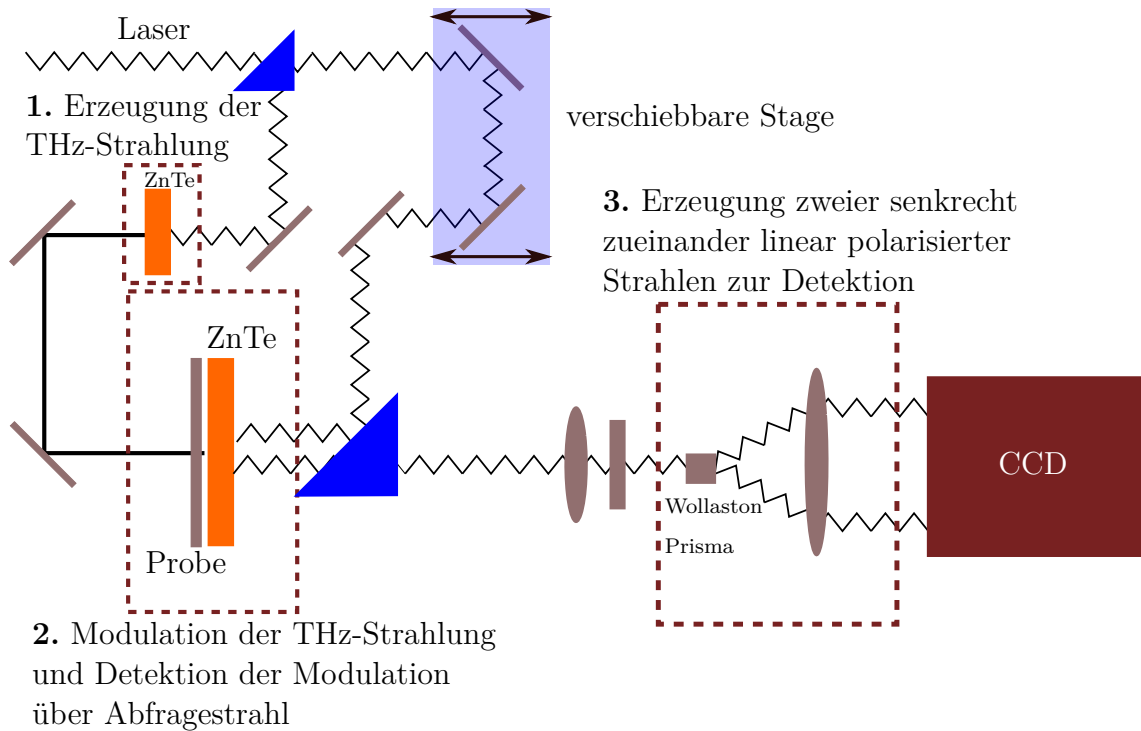


Abbildung 3.7: Vereinfachte schematische Darstellung des Messaufbaus zum THz-Imaging. Die drei Hauptprozesse sind extra gekennzeichnet.

tetes Konzept, bei dem mit Hilfe des Anregepulses die zu untersuchende Probe aus dem thermischen Gleichgewichtszustand gebracht wird. Der Abfragepuls wird dann zeitlich verzögert und ebenfalls auf die Probe gelenkt und dort durch Prozesse in der Probe beeinflusst. Der so veränderte Strahl wird dann detektiert und analysiert [Lud11].

Ein eingehender Laserstrahl wird zunächst in Anrege- und Abfragestrahl (englisch Pump Probe Spectroscopy) aufgeteilt, danach durchläuft der Anregestrahler einen ZnTe-Kristall zur Erzeugung der THz-Strahlung (Abb. 3.7 1.) (Prinzip: optische Gleichrichtung). Diese wird über Spiegel, einen Polarisator und ein  $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen auf die Probe geleitet und interagiert dort mit der Metastruktur. Danach trifft der modulierte THz-Strahl auf einen weiteren ZnTe-Kristall zur Detektion. Außerdem wird der Abfragestrahl über eine örtlich verschiebbare Stage und einen weiteren Polarisator als Laserstrahl auf den ZnTe-Kristall geleitet. Der Abfragestrahl wird dabei am ZnTe-Kristall je nach Modulation der THz-Strahlung absorbiert oder reflektiert und trägt somit die Informationen der Modulation durch die Metaoberfläche (Abb. 3.7 2.). Nun wird der reflektierte Strahl auf eine CCD-Kamera geleitet und dort detektiert. Um die Technik der dynamischen Subtraktion anwenden zu können, wird der Strahl mit einem Wollaston-Prisma in zwei Komponenten aufgespalten, die senkrecht zueinander stehen und linear polarisiert sind (Abb. 3.7 3.).

Bei der dynamischen Subtraktionstechnik wird nun die Differenz  $\Delta I_{\text{bal}}$  der beiden

Intensitäten der Komponenten gebildet, die sich wie folgt berechnen lässt:

$$\Delta I_{\text{bal}} = \overbrace{I_0 \frac{\omega \Delta n_{\text{THz}} L}{2c} \sin(2\alpha) \sin(2\gamma)}^{I_{\text{bal}}^1} - \overbrace{\left( -I_0 \frac{\omega \Delta n_{\text{THz}} L}{2c} \sin(2\alpha) \sin(2\gamma) \right)}^{I_{\text{bal}}^2}. \quad (3.28)$$

Die eingehende Gesamtintensität des Abfragestrahls wird bezeichnet mit  $I_0$ , seine Kreisfrequenz ist  $\omega$ ,  $L$  ist die Dicke des ZnTe-Detektionskristalls und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Die beiden Winkel beschreiben den Winkel zwischen der optischen Achse des Detektionskristalls und der eingehenden Polarisation (Winkel  $\alpha$ ) und den Winkel der Polarisation zwischen der optischen Achse des  $\frac{\lambda}{4}$ -Plättchens und der jeweiligen Polarisation nach der Aufspaltung in zwei Strahlen mit Hilfe eines „Wollaston-Prismas“ (Winkel  $\gamma$ ).

Es wird beschrieben, dass durch die Subtraktion der beiden Signale das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich verbessert werden kann. Nach einer digitalen Bearbeitung der aufgenommenen Bilder durch Fourier-Transformationen erhält man dann die Messdaten, wie sie in der Auswertung dargestellt sind [WCS<sup>+</sup>10].



# 4 Auswertung

Das Kapitel wurde hier in drei Themenbereiche aufgeteilt. Im ersten Teil werden die Versuche zur Herstellung verbesserter dotierter thermochromer quaternärer (V,Sr,W)O<sub>2</sub> Dünnschichten und deren Integration in ein Multischichtsystem dargestellt. Anschließend wird mit einer Dotierung von thermochromen VO<sub>2</sub>-Dünnschichten mit Titan ein System untersucht, was Hinweise auf die Mechanismen des Übergangs vom Isolator zum Metall bietet. Im dritten Teil werden funktionelle thermochrome Schichten auf Eignung in der Anwendung als mikrostrukturierte, schaltbare flache Linsen für Terahertzstrahlung untersucht.

## 4.1 Dotierung von VO<sub>2</sub> und Untersuchung von Multischichtsystemen

In vorangegangenen Arbeiten wurden, wie in Kapitel 4.1 bereits Versuche zur Dotierung mit W, mit verschiedenen Erdalkalimetallen und insbesondere zur Co-Dotierung von Vanadiumoxid mit Strontium und Wolfram durchgeführt. In der gemeinsamen Veröffentlichung im Jahr 2017 [DKPK17] wurde darüber ausführlich berichtet und als Ergebnis lässt sich zusammenfassen, dass eine Co-Dotierung während des Sputterprozesses möglich ist und somit die Schalttemperatur und die optischen Eigenschaften verbessert werden können. Die Schalttemperatur konnte über die Wolframkonzentration angepasst werden und die optischen Eigenschaften wurden durch die Zugabe von Strontium verbessert. Um die in Tabelle 2.7 aufgelisteten Anforderungen an eine industriell herstellbare und vermarktbar Schicht zu erfüllen, bedarf es jedoch weiterer Verbesserungen, da keine der bisher hergestellten Schichten alle Spezifikationen simultan erfüllte. In diesem Kapitel wird die Übergangstemperatur mit  $\vartheta_c$  bezeichnet, um Verwechslungen mit der Transmission  $T$  zu vermeiden.

Die Ausgangslage bilden hier Schichten, die bereits in der oben erwähnten Veröffentlichung beschrieben wurden und in Abbildung 4.1 gemäß ihrer Eigenschaften eingeordnet werden. Mit der Dotierung einer VO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit 11,9 at.% Strontium beeinflusst man die Übergangstemperatur leicht, sie fällt von 54 °C auf 46 °C (4.1(a)), die Modulation der solaren Transmission wird kaum beeinflusst (4.1(b)). Den größten Effekt erzielt man durch eine deutliche Erhöhung der Lichttransmission von 39 % auf 64 % (4.1(c)). Fügt man mit 0,9 at.% Wolfram einen weiteren Dotanden hinzu, so ändern sich  $\Delta T_{\text{Sol}}$  und  $T_{\text{Lum}}$  nicht signifikant, die Übergangstemperatur  $\vartheta_c$  wird jedoch deutlich gesenkt und erreicht fast die gesetzte Spezifikation von 25 °C. Es lässt sich also erkennen, dass eine weitere Optimierung notwendig ist, um die Anforderungen für eine Kommerzialisierung der thermochromen Dünnschichten zu erfüllen.

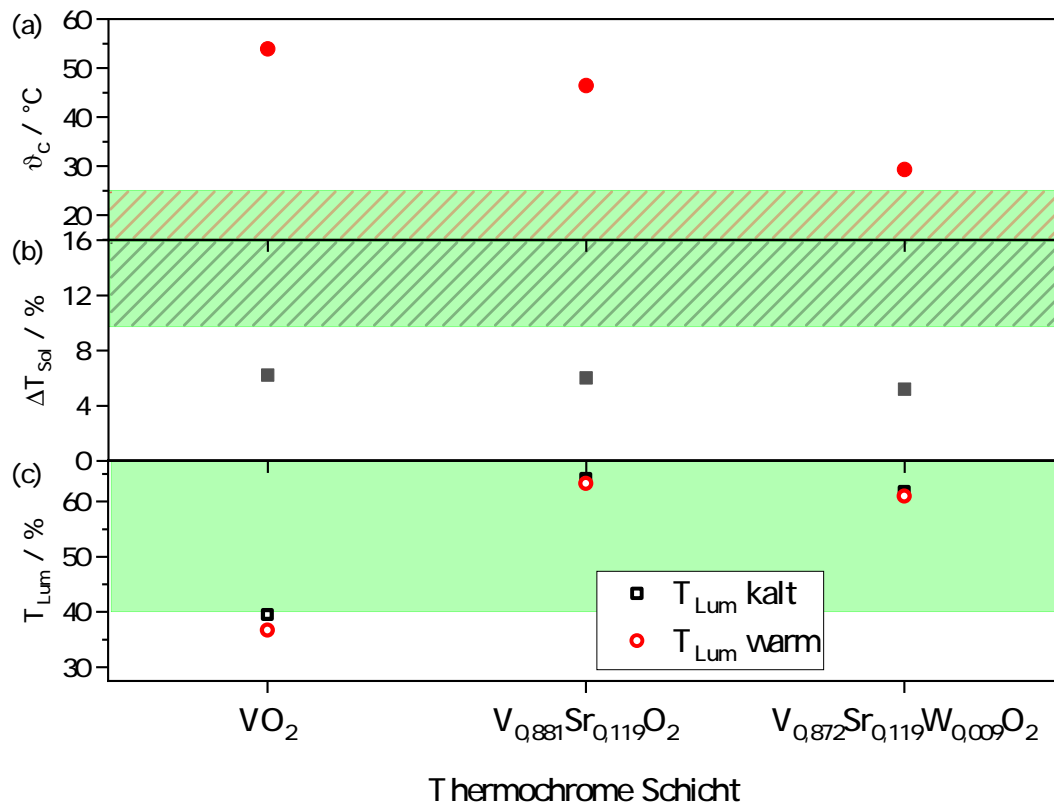


Abbildung 4.1: Einordnung binärer, ternärer und quarternärer thermochromer Schichten anhand der (a) Übergangstemperatur  $\vartheta_c$ , (b) der solaren Transmissionsmodulation  $\Delta T_{\text{Sol}}$  und (c) der Lichttransmission  $T_{\text{Lum}}$ . Die grün hinterlegten Bereiche kennzeichnen die formulierten Anforderungen aus Tabelle 2.7, die Daten für das ternäre  $\text{V}_{0,881}\text{Sr}_{0,119}\text{O}_2$  und das quarternäre  $\text{V}_{0,872}\text{Sr}_{0,119}\text{W}_{0,009}\text{O}_2$  stammen aus [DKPK17].

schichten als intelligente Fensterbeschichtung zu erfüllen. Hierbei ist zu beachten, dass die ternäre und quarternäre Dünnschicht bereits auf einer  $\text{SnO}_2$ -Pufferschicht deponiert wurden, siehe [Die15].

Im folgenden sollen die oben vorgestellten quarternären Schichten weiter verbessert werden, dadurch dass ein Schichtsystem aus Pufferschicht, Funktionsschicht, Antidiffusionsschicht und Antireflexionsschicht aufgebaut und optimiert wird. Es wurde zunächst eine mögliche Vorauswahl für Pufferschichten getroffen und dann wurden die entsprechenden Dünnschichten hergestellt. Im Anschluss wurden diese und weitere Schichten mit Antidiffusionsschichten und Antireflexionsschichten versehen, um weitere Verbesserungen zu erzielen.

### 4.1.1 Pufferschichten

Um eine Auswahl der Pufferschicht und auch des Substrats zu treffen, wurden zunächst verschiedene im Haus schon abgeschiedene und optimierte oxidische Dünnschichten untersucht. In dieser Reihe kamen als Substrat verschiedene Oberflächenorientierungen von Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (a,c,m,r) zum Einsatz. Auf die Substrate wurde dann mittels Ionenstrahlsputterdeposition eine Pufferschicht abgeschieden und im Anschluss die thermochrome Funktionsschicht aus undotiertem  $\text{VO}_2$ . Als Pufferschichten verwendet wurden folgende Dünnschichten:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Bei der Auswahl der verwendeten Schichten ist vor allem die Kristallorientierung maßgeblich. Hier sind mit Rutilstrukturen ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ), kubischen Strukturen ( $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ) und monoklinen Strukturen ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) drei verschiedene Kristallstrukturen gewählt worden, die ein unterschiedliches Potential aufweisen, um die Rutilstruktur der  $\text{VO}_2$ -Hochtemperaturphase zu stabilisieren oder die monokline Phase der  $\text{VO}_2$ -Dünnschicht in der Tieftemperaturphase angepasst zu wachsen. Die kubischen Pufferschichten dienen hauptsächlich dem Vergleich.

Betrachtet man zunächst die Probenreihe mit einer ungefähr 15 nm dünnen Schicht  $\text{TiO}_2$ , so stellt man fest, dass auf allen Substraten ein deutliches Schalten zwischen Raumtemperatur- und Hochtemperaturphase zu sehen ist. Den größten Schalthub bei einer Wellenlänge von 2500 nm erhält man bei der Deposition ohne Pufferschicht auf einem Quarzsubstrat. Die Schalttemperatur kann durch die Wahl des Substrats variiert werden, von 58 °C bei der Wahl von a-Saphir bis zu 68 °C bei r-Saphir. Die Schalttemperaturen wurden dabei aus den in Abbildung 4.2(b) dargestellten, aufgenommenen Hysteresen bestimmt. Dabei ist zu sehen, dass auch die Hysteresebreiten von der Wahl des Substrats abhängen und man somit eine weitere Möglichkeit hat, die Dynamik des Schaltvorgangs zu beeinflussen. Die Werte für die solare Transmission  $T_{\text{Sol}}$  bewegen sich um 40 % für die Raumtemperaturphase und die Änderungen im Bereich von  $\Delta T_{\text{Sol}} \approx 3\%$  bis  $\Delta T_{\text{Sol}} \approx 6\%$ . Damit ist die spezifizierte Änderung von  $\Delta T_{\text{Sol}} \approx 10\%$  bei diesen hergestellten Schichten noch nicht erreicht worden, jedoch können für die Lichttransmission  $T_{\text{Lum}}$  sehr gute Werte im Bereich von 40 % erreicht werden, die für die Anwendung gefordert werden (siehe Tabelle 2.7).

Proben auf der Basis von weiteren Dünnschichten, die hier als Pufferschicht eingesetzt werden können, wurden ebenfalls analysiert. Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen eine Gegenüberstellung aller Eigenschaften der Proben auf Basis der verschiedenen Substrate als eine statistische Auswertung die Darstellung im Boxplot. Dort werden Mittelwert und Median durch die Symbole dargestellt, die angedeutete Box zeigt den Wertebereich an, indem sich die mittleren 50 % der Daten befinden (Quartilabstand). Die untere Grenze schließt die kleinsten 25 % der Daten aus (unteres Quartil) und die obere Grenze die Daten, die größer sind als 75 % der Daten (oberes Quartil). Die sogenannten Antennen begrenzen das 1,5-fache des Quartilabstands, sie enden jeweils an den Messpunkten, die noch innerhalb dieser Spannweite liegen. In Abbildung 4.3 sind Schalthub und Schalttemperatur (beides ausgewertet bei einer Wellenlänge von 2500 nm) der Zweischichtsysteme in Abhängigkeit von Pufferschicht

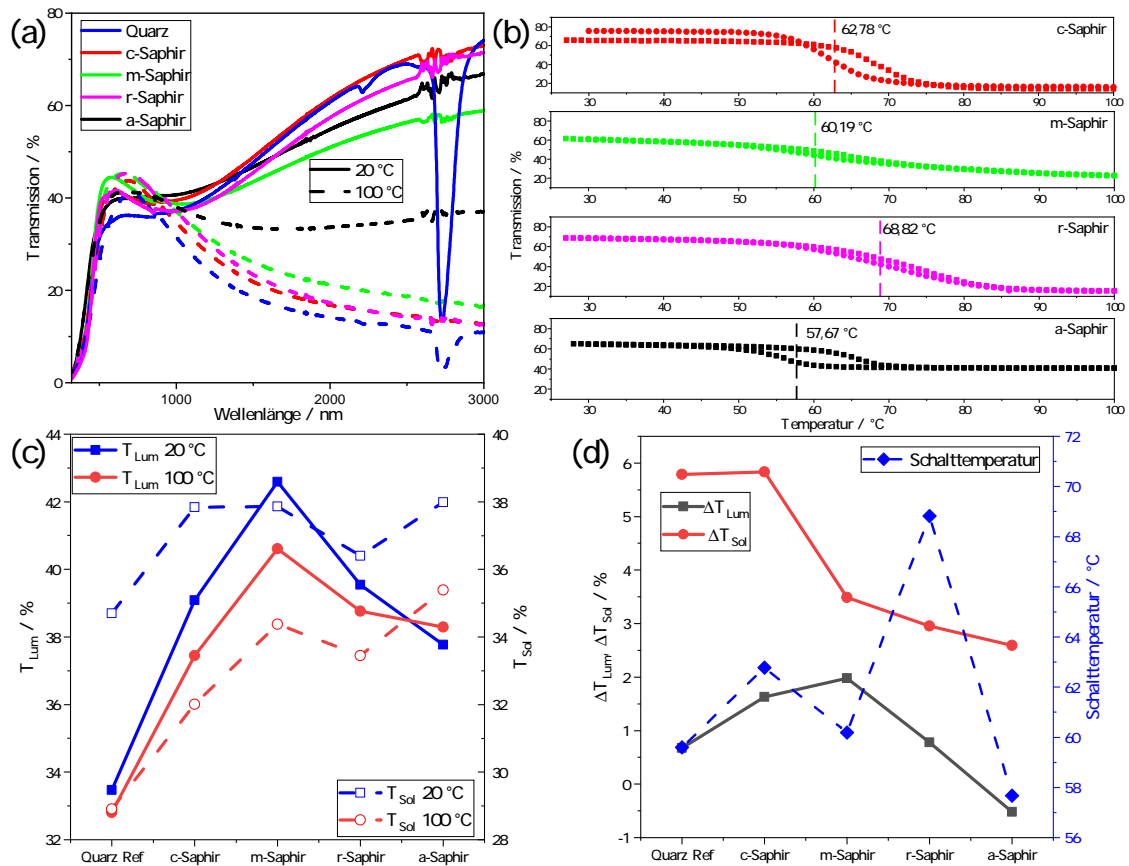


Abbildung 4.2: Beispielhafte Ergebnisse der Auswertungen für die Probenreihe von VO<sub>2</sub> auf Substraten mit Titandioxid als Pufferschicht. (a) Spektrale Transmission bei Raumtemperatur und 100 °C über einen Wellenlängenbereich von 200 nm bis 3000 nm. (b) Transmission bei einer festgelegten Wellenlänge von 2500 nm beim Heizen und Abkühlen der Schichten. (c) Berechnete Werte für die Lichttransmission  $T_{Lum}$  und die solare Transmission  $T_{Sol}$ . (d) Vergleich der aus (b) ermittelten Werte der Schalttemperatur und der Änderungen der Licht- und der solaren Transmission  $\Delta T_{Lum}$  und  $\Delta T_{Sol}$ .

und Substrat dargestellt. Auffällig ist hierbei die größere Streuung des Schalthubs bei MgO und TiO<sub>2</sub> als Pufferschicht, zu erkennen an der Größe der Boxen des Boxplots. Hier ist ein Ausgleich der verschiedenen Oberflächen der getesteten Substrate nicht in dem gewollten Maße möglich, als es bei Betrachtung dieses Parameters nötig wäre. Bei SnO<sub>2</sub> und NiO hingegen können die Pufferschichten scheinbare Unterschiede in den Oberflächenterminierungen der Substrate ausgleichen und führen alle zu einem Schalthub von über 50 %. Proben auf Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Pufferschicht zeigen ein ähnliches Verhalten, jedoch ist der Schalthub für VO<sub>2</sub> auf Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf a-Saphir reduziert auf ungefähr 15 % und fällt als einziger Wert durch sein Verhalten sehr auf. Die Schalttemperatur lässt sich durch die Wahl der Pufferschicht nur wenig

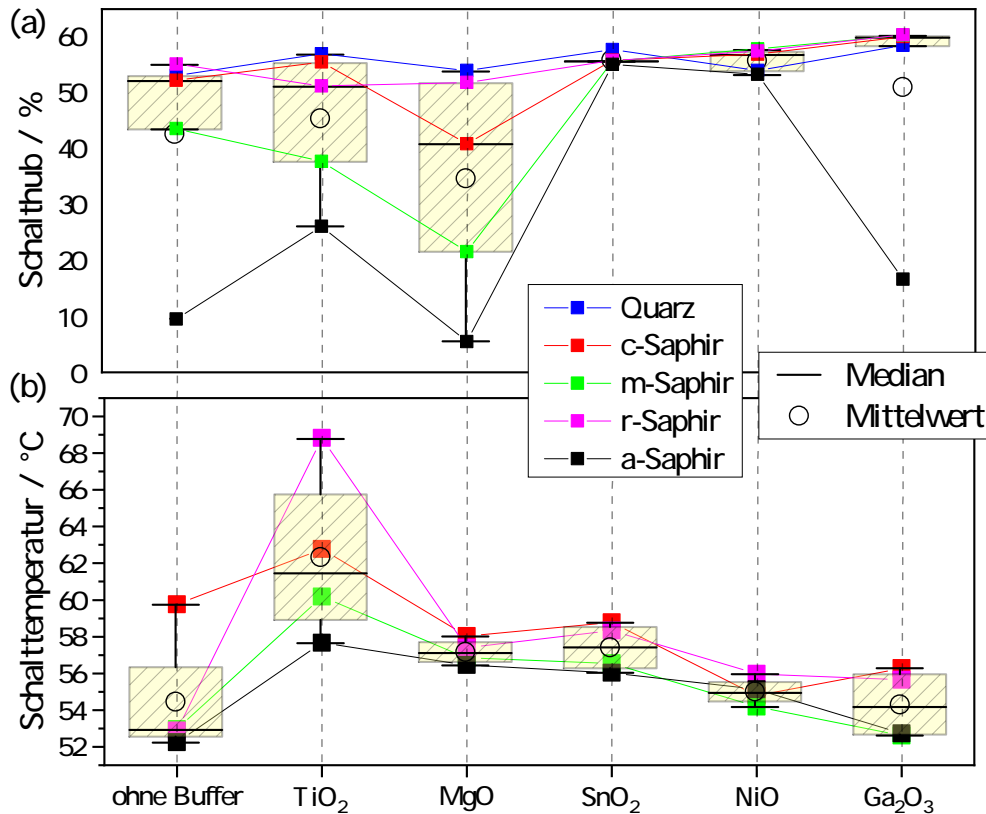


Abbildung 4.3: Vergleich der Ergebnisse von VO<sub>2</sub>-Schichten auf verschiedenen Pufferschichten auf ausgewählten Substraten anhand (a) des Schalthumb bei 2500 nm und (b) der Schalttemperatur, die aus den jeweiligen Hysteresen ermittelt wurde.

beeinflussen. Sie liegt im Durchschnitt aller verglichenen Schichten bei 56,8 °C. Hier erhält man die größte Streuung für VO<sub>2</sub> auf TiO<sub>2</sub> als Pufferschicht. Alle VO<sub>2</sub> Proben auf anderen Pufferschichten weisen eine vergleichsweise geringe Streuung der gemessenen Schalttemperatur auf.

Neben Schalthumb und Schalttemperatur sind die bereits erwähnten weiteren Eigenschaften der Modulation der Funktionsschicht für sichtbares Licht und Sonnenlicht, ausgedrückt durch  $T_{\text{Lum}}$  und  $T_{\text{Sol}}$ , Faktoren, um die Nutzbarkeit der Pufferschichten zu testen. In Abbildung 4.4 sind die Werte der Änderung der Lichttransmission  $\Delta T_{\text{Lum}}$  (4.4(a)) und der solaren Transmission  $\Delta T_{\text{Sol}}$  (4.4(b)) vom Raumtemperaturzustand zum Hochtemperaturzustand dargestellt. Im Vergleich zu einer Funktionsschicht von reinem VO<sub>2</sub> auf den jeweiligen Substraten („pure“) lassen sich auch hier Unterschiede erkennen. VO<sub>2</sub>-Schichten auf TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, NiO und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pufferschichten weisen eine leicht positive Änderung von  $\Delta T_{\text{Lum}}$  auf, was bedeutet, dass die Lichttransmission für den Hochtemperaturzustand der Dünnschicht etwas niedriger ist.

riger ist und somit eine geringe Verschlechterung der optischen Eigenschaften im sichtbaren Bereich stattfindet. Die Unterschiede liegen jedoch bei höchstens 2 %. Sowohl bei den Referenzproben als auch bei MgO als Pufferschicht ergibt sich eine leicht negative Änderung, das heißt, die Werte der Lichttransmission sind im Zustand der höheren Schichttemperatur etwas verbessert gegenüber den Werten bei Raumtemperatur. Dies kann zum Beispiel an einer leichten Verschiebung der Absorptionskante liegen. Die Absolutwerte der Lichttransmission liegen im Bereich von  $32 \% \leq T_{\text{Lum}} \leq 46 \%$  (nicht gezeigt) und erfüllen somit zumindest teilweise die Anforderungen aus Tabelle 2.7.

Für die Modulation der Strahlung verglichen mit dem Sonnenspektrum  $\Delta T_{\text{Sol}}$  werden die besten Werte bei der Verwendung von SnO<sub>2</sub> als Pufferschicht erzielt. Hier beträgt die Änderung im Mittelwert der Proben ungefähr 7 % bei Absolutwerten von  $28 \% \leq T_{\text{Sol}} \leq 39 \%$ , was in der hier vorgestellten Probenserie dem geforderten Wert von  $\Delta T_{\text{Sol}} \geq 10 \%$  am Nächsten liegt. Für Proben mit NiO- und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pufferschichten errechnen sich ähnliche Werte, die nur leicht unterhalb der Werte für VO<sub>2</sub>-Schichten auf SnO<sub>2</sub>-Pufferschichten liegen. Insgesamt erkennt man für Proben mit diesen drei Pufferschichten auch nur eine kleine Streuung in den Werten für  $\Delta T_{\text{Sol}}$ , während die Streuung für VO<sub>2</sub>-Schichten auf TiO<sub>2</sub> und MgO deutlich größer ist. Ebenfalls führen sowohl TiO<sub>2</sub>- als auch MgO-Pufferschichten zu einer geringeren Modulation der solaren Transmission. Das zeigt deutlich, dass eine Anpassung der Kristallstruktur der Pufferschicht an die der VO<sub>2</sub>-Schicht sinnvoll ist. Diese fehlende Anpassung im Falle der kubischen Pufferschichten spiegelt sich in den schlechten optischen Eigenschaften des Gesamtsystems wider.

Die Pufferschicht, die hier als Kandidat getestet werden soll, ist TiO<sub>2</sub>. Dieses bietet sich schon aus prozesstechnischen Gründen an, da in der zur Schichtabscheidung verwendeten Anlage bereits dünne Schichten aus TiO<sub>2</sub> hergestellt wurden und der Prozess etabliert ist. Eine Erarbeitung eines Prozesses mit Teilprozessen in nur einer Anlage ist stets einem Prozess vorzuziehen, der an mehreren Anlagen und mit verschiedenen Herstellungstechniken arbeitet. Des Weiteren bietet TiO<sub>2</sub> als Pufferschicht auch den größten Bereich an Werten für eine Anpassung der Schalttemperatur, welche im Hinblick auf die spätere Anwendung ebenfalls von Bedeutung ist. Weiterhin wurden verschiedene Schichten auf einer SnO<sub>2</sub>-Pufferschicht gewachsen, da hier eine besonders gute Modulation im infraroten Wellenlängenbereich und somit eine gute Modulation des einfallenden Sonnenlichts gegeben ist.

Es wurde eine Vielzahl von quarternären Proben auf TiO<sub>2</sub> und auf SnO<sub>2</sub> hergestellt. In Abbildung 4.5 sind entsprechende Ergebnisse dargestellt, wo die optischen Parameter Schalthub bei 2500 nm (a), Modulation der solaren Transmission  $\Delta T_{\text{Sol}}$  (b) und Lichttransmission  $T_{\text{Lum}}$  (c) verglichen werden. Es erwies sich bei einigen Proben mit geringem Schalthub, also auch bei einem geringen  $\Delta T_{\text{Sol}}$ -Wert, als schwierig, überhaupt Übergangstemperaturen zu bestimmen, da diese Proben kein deutliches Schaltverhalten zeigen. Somit wird die Übergangstemperatur in dieser Übersicht nicht dargestellt. Zusammenfassend ist zu erkennen, dass nur wenige Proben ei-

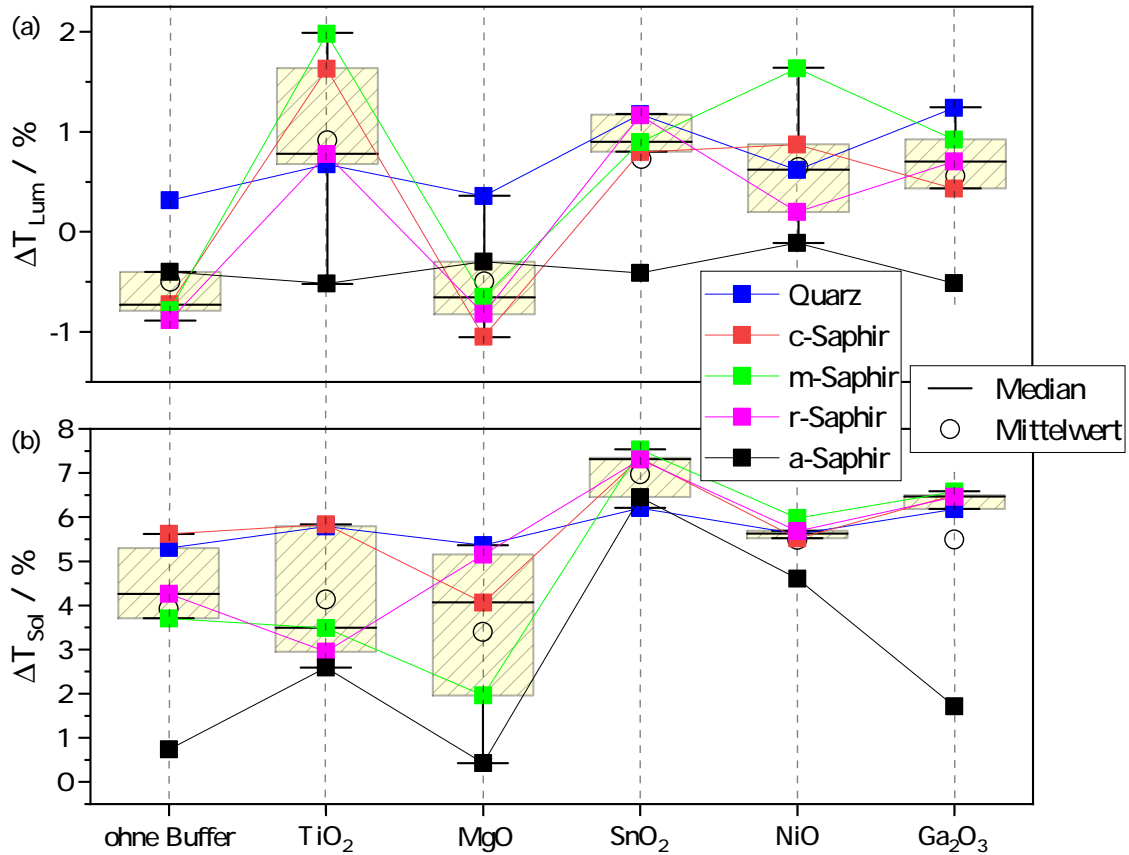


Abbildung 4.4: Vergleich der Eigenschaften von VO<sub>2</sub> abgeschieden auf verschiedenen Pufferschichten auf ausgewählten Substraten anhand der Schalteigenschaften (a)  $\Delta T_{Sol}$  und (b)  $\Delta T_{Lum}$ , welche aus den jeweiligen Spektren ermittelt wurden.

ne hohe solare Modulation zeigen und sich somit für weitere Optimierungsschritte eignen. In Abbildung 4.7 sind zusätzlich zu den schon in Abbildung 4.1 dargestellten, alten Ergebnissen die Ergebnisse für die beste Probe der neuen Probenserie auf einer TiO<sub>2</sub>-Pufferschicht dargestellt. Man kann eine Verbesserung der optischen Eigenschaften erkennen. Diese quarternäre VSrWO<sub>2</sub>-Dünnschicht wurde auf einer TiO<sub>2</sub>-Pufferschicht gewachsen und zeigt eine niedrige Übergangstemperatur von etwa 23 °C, eine solare Modulation von 9 % und eine Lichttransmission von 52 % im kalten und 46 % im warmen Zustand. Die chemische Zusammensetzung wurde mit Hilfe von XPS-Messungen bestimmt zu V<sub>0,912</sub>Sr<sub>0,076</sub>W<sub>0,012</sub>O<sub>2</sub>. Nach der Formel  $\vartheta_c = 327,9 \text{ K} - 0,82 \frac{\text{K}}{\text{at.}\%} \cdot x(\text{Sr}) - 24,7 \frac{\text{K}}{\text{at.}\%} \cdot y(\text{W})$  (aus [DKPK17]) sollte für diese Zusammensetzung die Übergangstemperatur bei  $\vartheta_c = 19,02 \text{ °C}$  liegen, was in guter Übereinstimmung zum gemessenen experimentellen Wert liegt. Ergebnisse der Transmissions- und Hysteresemessungen dieser Dünnschicht werden exemplarisch in Abbildung 4.6 dargestellt.

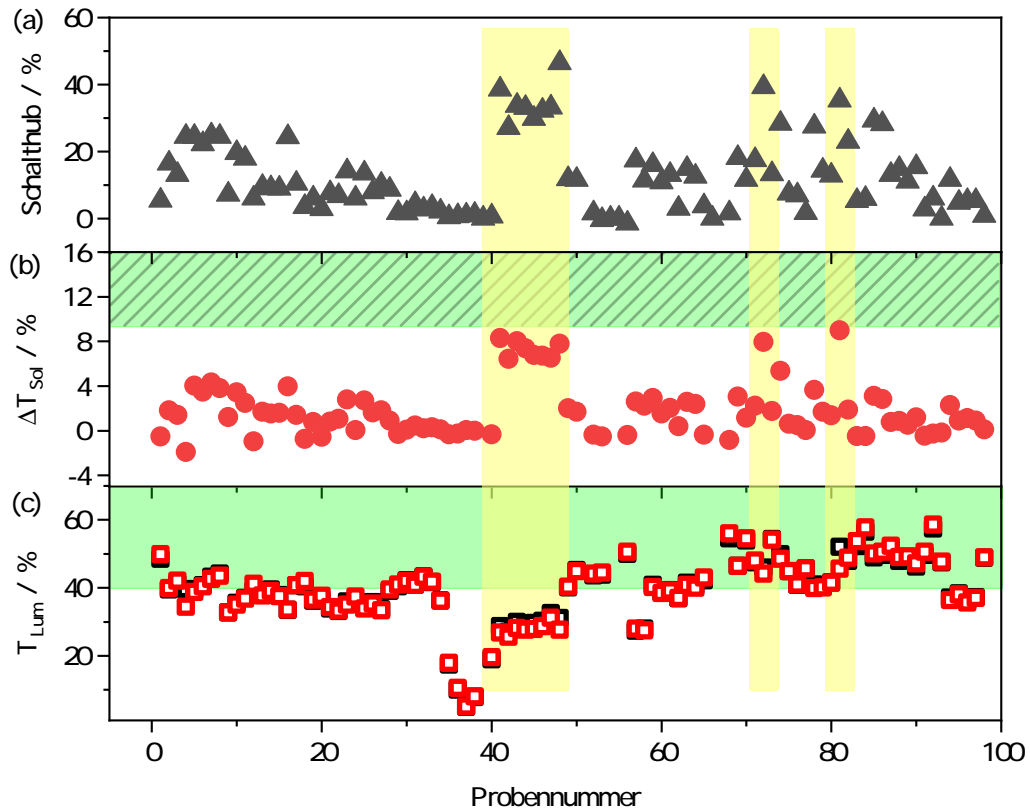


Abbildung 4.5: Vergleich der Ergebnisse an verschiedenen, hergestellten, quarternären VSrWO<sub>2</sub>-Dünnschichten anhand der Parameter Schalhub (a), solare Modulation (b) und Lichttransmission (c). In gelb markiert sind die besten Schichten, welche für weiterführende Untersuchungen eingesetzt werden.

Insgesamt wurden neben dieser Probe mit den besten erzielten Ergebnissen weitere Proben ausgewählt, um sie, wie im nächsten Kapitel dargestellt, als Grundlage für eine Deposition von Antidiffusions- und Antireflexionsschichten zu verwenden. Es zeigt sich aber auch hier, dass die Methode der Kodotierung zwar geeignete Schichten liefern kann, die Streuung der erzielten Ergebnisse im Hinblick auf die optischen Parameter aber sehr hoch ist. Es lässt sich dennoch festhalten, dass eine Verbesserung der Schlüsselparameter zur Beurteilung der Verwendung als thermochrome intelligente Fensterbeschichtung durch die Variation der Komposition bei einer quarternären VSrWO<sub>2</sub>-Dünnschicht erzielt werden konnte.

Depositionen von thermochromem quarternären VSrWO<sub>2</sub> auf SnO<sub>2</sub>-Pufferschichten lieferten keine zufriedenstellenden Eigenschaften und werden aus diesem Grund nicht weiter betrachtet.

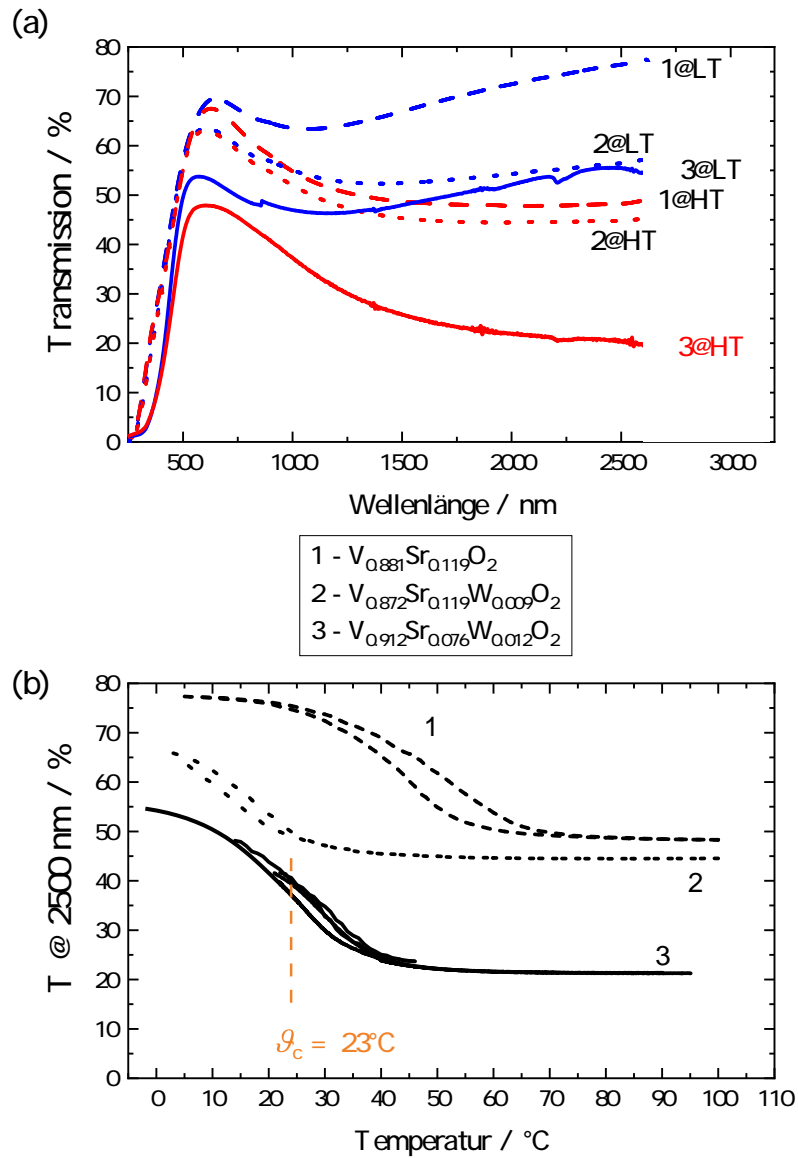


Abbildung 4.6: Ergebnisse der (a) Transmissions- und (b) Hysteresemessung bei 2500 nm für eine quarternäre  $V_{0.912}\text{Sr}_{0.076}\text{W}_{0.012}\text{O}_2$ -Schicht, die sich als Schicht mit den besten optischen Eigenschaften erweist. Zusätzlich sind außerdem noch zwei weitere Messungen an einer ternären und einer quarternären Schicht gezeigt, die aus der Veröffentlichung [DKPK17] stammen.

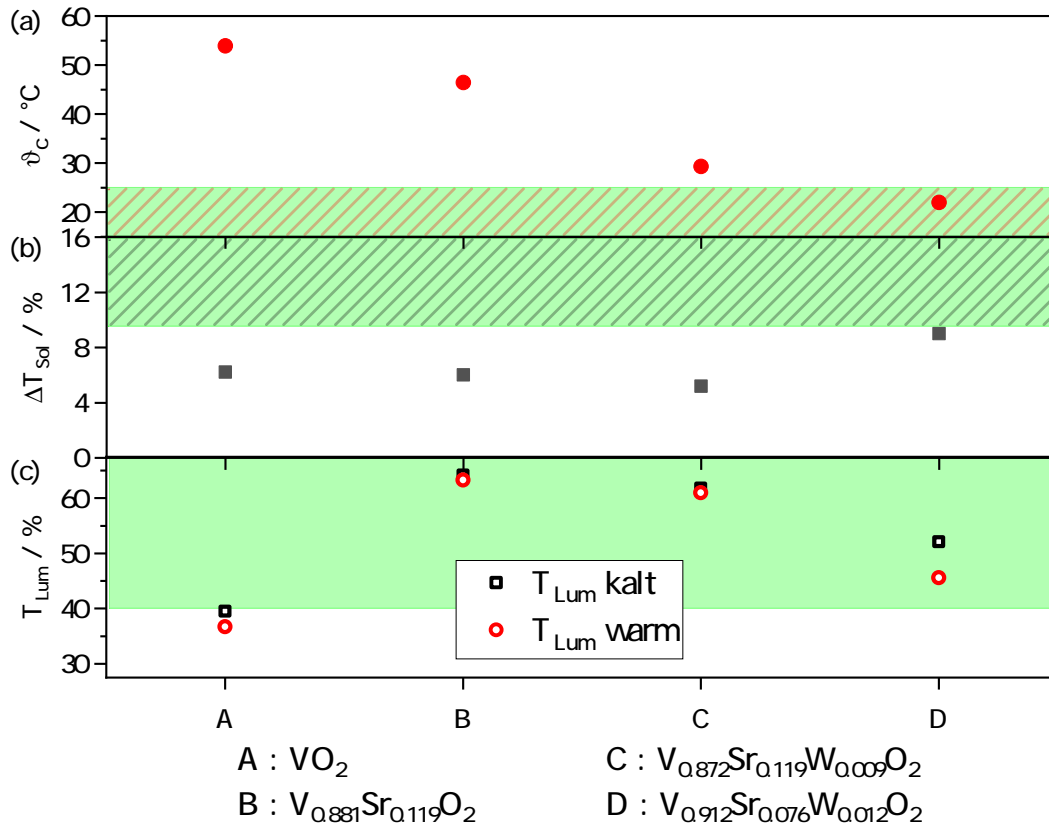


Abbildung 4.7: Einordnung der Ergebnisse an binären, ternären und quaternären thermochromen Schichten anhand der (a) Übergangstemperatur  $\vartheta_c$ , (b) der solaren Transmissionsmodulation  $\Delta T_{Sol}$  und (c) der Lichttransmission  $T_{Lum}$ . Die grün hinterlegten Bereiche kennzeichnen die formulierten Anforderungen aus Tabelle 2.7, die Daten für das ternäre  $V_{0,881}Sr_{0,119}O_2$  (B) und das quaternäre  $V_{0,872}Sr_{0,119}W_{0,009}O_2$  (C) stammen aus [DKPK17]. Das auf einer Pufferschicht aus  $TiO_2$  optimierte  $V_{0,912}Sr_{0,076}W_{0,012}O_2$  (D) zeigt die besten Eigenschaften aller hergestellten Schichten.

#### 4.1.2 Antidiffusionslayer / Schutzschicht

Nach der Herstellung und Optimierung der thermochromen Funktionsschicht wird eine weitere, im Bereich von 15 nm dicke,  $TiO_2$ -Dünnschicht auf den thermochromen Dünnschicht aufgebracht. Diese hat zwei Funktionen:

Möchte man keine weiteren Schichten mehr deponieren, so dient die Schicht als Schutzschicht vor der Oxidation der  $VO_2$ -Oberfläche zu  $V_2O_5$  und zur Passivierung der Oberfläche gegen andere Einflüsse von außen.

Ist geplant, weitere Schichten aufzubringen, zum Beispiel als Antireflexionsschichten, beispielsweise  $MgO$ ,  $SiO_2$  oder  $SnO_2$ , kann es passieren, dass bei deren De-

position ebenfalls eine Oxidation der Funktionsschicht auftritt. Ji et al. [JLNG14] berichten zum Beispiel von einem Verlust der thermochromen Eigenschaften durch Heizprozesse während anderer Depositionen oder durch Feuchtigkeit. Es ist also eine Schutzschicht wünschenswert, die eine Oxidation der VO<sub>2</sub>-basierten Dünnschicht beziehungsweise Diffusion in diese Schicht unterbindet.

Da TiO<sub>2</sub> bereits als Pufferschicht verwendet wird, wurden hier Versuche unternommen, TiO<sub>2</sub> auch als so eine Antidiffusionsschicht zu verwenden. Die Beschichtung findet dabei mit den selben Parametern statt, wie sie für die Pufferschicht gewählt wurden. Außerdem wird weiterhin die IBSD-Analyse verwendet, um die Qualität der deponierten Schichten zu erhalten und einen direkten Plasmakontakt mit der Oberfläche der thermochromen Schicht zu verhindern.

Abbildung 4.8 zeigt Ergebnisse an einer quarternären Dünnschicht mit und ohne Antidiffusionslayer ( $d \approx 14$  nm), die auf ihre optischen Eigenschaften vor und nach der Deposition des zweiten TiO<sub>2</sub>-Dünnschicht untersucht wurde. Vor der Deposition (durchgängige Linien) zeigt das Schichtsystem aus Pufferschicht und funktioneller Schicht einen Schalthub von 30,1 % bei einer Wellenlänge von 2500 nm. Es ergibt sich eine Lichttransmission von  $T_{\text{Lum}} = 29$  % und eine gute solare Modulation von  $\Delta T_{\text{Sol}} = 7,8$  % (a). Die Schalttemperatur liegt bei  $\vartheta_c \approx 30,5$  °C, siehe Abbildung (c). Nach der Deposition einer 14 nm dicken Schicht aus TiO<sub>2</sub> (gestrichelte Linien) fällt zunächst auf, dass sich die Schalttemperatur um 6,2 °C auf  $\vartheta_c \approx 36,7$  °C erhöht, siehe Abb. 4.8(d). Außerdem ändert sich das Transmissionsverhalten des Schichtsystems und weist nun etwas bessere optische Kennzahlen auf. Insgesamt liegt die Transmission im kalten Zustand bei leicht höheren Werten während sich die Transmission im metallischen Zustand nur im sichtbaren Bereich leicht erhöht, was in einer Änderung von  $\Delta T_{\text{Sol}}$  auf 9,2 % und einer Erhöhung von  $T_{\text{Lum}}$  auf 32 % resultiert. Auch der Schalthub bei 2500 nm wird vergrößert auf 38,2 %, siehe Abb. 4.8(a). Betrachtet man das Reflexionsverhalten vor und nach der Deposition in Abbildung 4.8(b) findet man eine Erklärung für diesen Effekt. Auch 14 nm TiO<sub>2</sub> wirken schon reflexionsmindernd in bestimmten Wellenlängenbereichen, in diesem Fall in einem Bereich um 700 nm. Dort ist zu sehen, dass ein Minimum in der Reflexion, was ohne eine TiO<sub>2</sub>-Schicht bei ungefähr 500 nm liegt, zu diesen Wellenlängen verschoben wird. Dafür wird die Reflexion bei 500 nm leicht erhöht. So erklärt sich die leichte Verschiebung der Absorptionskante und des Maximums im Transmissionspektrum sowie die Erhöhung der optischen Kennzahlen der solaren Transmission und der Lichttransmission. Durch die Vergrößerung der festgestellten Übergangstemperatur verfehlt dieses Schichtsystem allerdings die gestellten Anforderungen für eine Verwendung als intelligentes Beschichtungssystem, die eine Temperatur  $\vartheta_c \leq 25$  °C fordern.

Ein ähnlicher Effekt konnte bei einer zweiten behandelten Probe festgestellt werden, siehe Abbildung 4.9(c,d). Auch hier wurde eine 14 nm dünne TiO<sub>2</sub>-Schicht auf die funktionelle thermochrome Schicht deponiert. Als signifikanteste Änderung erweist sich eine Erhöhung der Übergangstemperatur um ungefähr 7 °C. Insgesamt erweist sich dieses Schichtsystem ebenfalls als nicht geeignet für eine Verwendung

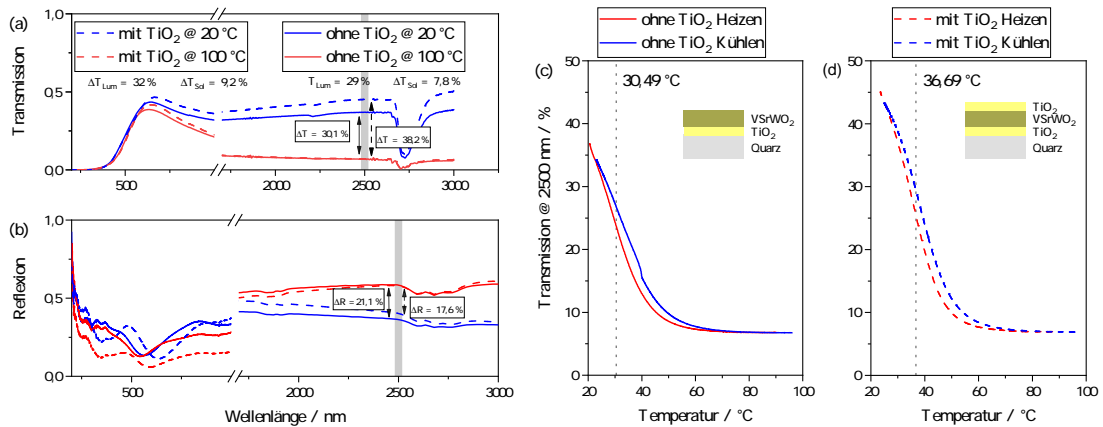


Abbildung 4.8: Vergleich einer optimierten quarternären  $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$ -Dünnschicht auf Quarz ohne Antidiffusionslayer (durchgezogene Linien) mit der gleichen Schicht, auf die ein ungefähr 14 nm dünner Antidiffusionslayer aus  $TiO_2$  deponiert wurde. In (a) und (b) sind die jeweiligen Werte der Transmission und Reflexion für den ungeheizten und geheizten Zustand dargestellt sowie die wichtigsten Parameter, die sich aus diesen Messungen errechnen lassen. (c) und (d) zeigen die temperaturabhängigen Hysteresen und die berechneten Schalttemperaturen.

als intelligente Fensterbeschichtung, da die Werte für  $T_{Lum}$  und  $\Delta T_{Sol}$  bereits die Anforderungen nicht erfüllen und eine Beschichtung mit  $TiO_2$  keine Verbesserung der Werte mit sich bringt. Die Werte sowie die zugehörigen Transmissionsmessungen sind in Abbildung 4.9(a) dargestellt. Ein reflexionsmindernder Einfluss der 14 nm dünnen  $TiO_2$  Schicht kann hier ebenfalls beobachtet werden und wird in diesem Fall nur für den Zustand bei tiefen Temperaturen dargestellt. Die Verschiebung des Minimums der Reflexion von 500 nm zu 700 nm ist in diesem Zustand bereits in Abbildung 4.9(b) gut zu erkennen, weswegen auf eine Messung bei höherer Temperatur verzichtet wurde.

Insgesamt lässt sich hier sagen, dass die Deposition eines Antidiffusionslayers aus einer dünnen  $TiO_2$ -Dünnschicht die optischen Eigenschaften der betrachteten Schichtsysteme beeinflusst. Ein geringer reflexionsmindernder Effekt ist zu erkennen, dieser kann zu einer kleinen Verbesserung der optischen Eigenschaften führen, jedoch überwiegt der Effekt der Erhöhung der Übergangstemperatur, der noch zu diskutieren ist.

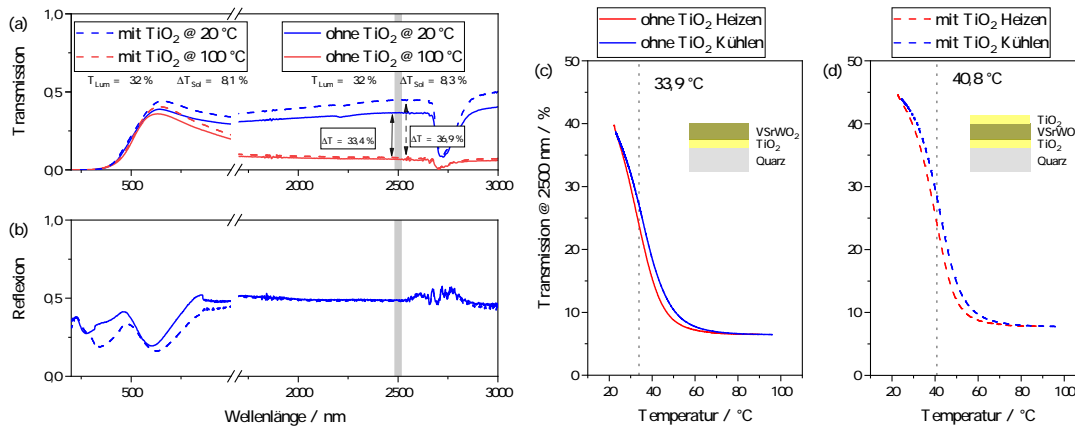


Abbildung 4.9: Vergleich einer optimierten quarternären  $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$ -Dünnschicht auf Quarz ohne Antidiffusionslayer (durchgezogene Linien) mit der gleichen Schicht, auf die ein ungefähr 14 nm dünner Antidiffusionslayer aus  $TiO_2$  deponiert wurde. In (a) und (b) sind die jeweiligen Werte der Transmission und Reflexion für den ungeheizten und geheizten Zustand dargestellt sowie die wichtigsten Parameter, die sich aus diesen Messungen errechnen lassen. (c) und (d) zeigen die temperaturabhängigen Hysteresen und die berechneten Schalttemperaturen.

### 4.1.3 Antireflexionslayer

Um eine weitere Verbesserung der optischen Eigenschaften von binären, ternären oder quarternären thermochromen Dünnschichten zu erzielen, kann eine weitere Schicht auf ein Schichtsystem deponiert werden, welche den Reflexionsgrad des gesamten Schichtsystems vermindern kann. Man spricht von einer Antireflexbeschichtung (AR-Beschichtung). Das Prinzip, welches bei einem Multischichtsystem zum Tragen kommen soll, ist eine destruktive Interferenz der reflektierten Strahlen aufgrund der Gangunterschiede durch die AR-Beschichtung. In einem spezifizierten Wellenlängenbereich, der hier so gewählt wird, dass der sichtbare Bereich des elektromagnetischen Spektrum beeinflusst wird ( $\lambda_0 = 550 \text{ nm}$  als Zentrum), wird die Transmission also maximiert und somit der Wert  $T_{Lum}$  verbessert. Hierbei werden jedoch auch die Bereiche unterhalb und oberhalb der Wellenlänge des sichtbaren Bereichs beeinflusst, im speziellen auch der infrarote Bereich, der das Schaltverhalten bestimmt.

Der Einfluss auf das Reflexionsverhalten wird bestimmt durch die Schichtdicke, den Brechungsindexkontrast zwischen dem umgebenden Medium (hier Luft mit  $n_{Luft} \approx 1$ ) und der darunterliegenden funktionellen thermochromen Schicht. Hierbei ist zu beachten, dass dieser Brechungsindex der thermochromen Schicht von der Temperatur abhängt, also in welchem Zustand (HT oder LT) sich die Schicht befindet. Betrachtet man ein einfaches Modell bestehend aus drei Schichten in der Rei-

henfolge Luft/AR-Beschichtung/VO<sub>2</sub>-Dünnschicht und verwendet die Fresnel'schen Gleichungen ergibt sich für eine maximale Unterdrückung der Reflexion bei einer Wellenlänge  $\lambda_0$  für den Brechungsindex und die Schichtdicke der AR-Schicht

$$n_{\text{AR}}^2 = n_0 n_{\text{VO}_2} \text{ und } d = \frac{\lambda_0}{4n_{\text{AR}}}. \quad (4.1)$$

Hierbei ist  $d$  die Schichtdicke der AR-Schicht und  $n_{\text{AR}}$  deren Brechungsindex bei der Wellenlänge  $\lambda_0$  sowie  $n_{\text{VO}_2}$  der Brechungsindex der VO<sub>2</sub> Schicht bei  $\lambda_0$ . Mit diesen beiden Gleichungen wählt man also das Material der AR-Schicht und dessen Schichtdicke für das gegebene Schichtsystem aus, um die maximale Reflexionsunterdrückung bei der ausgesuchten Wellenlänge  $\lambda_0$  zu erwirken.

Für reines VO<sub>2</sub> sind in der Literatur Werte von  $n_{\text{VO}_2} = 2,95$  für die LT-Phase und  $n_{\text{VO}_2} = 2,53$  für die HT-Phase bei einer Wellenlänge von  $\lambda_0$  beschrieben [KS99, ZBJ15]. Konzentrieren wir uns auf die Hochtemperaturphase und verwenden  $n_{\text{Luft}} = 1$ , so erhalten wir als optimalen Wert für den Brechungsindex  $n_{\text{AR}} = \sqrt{n_{\text{VO}_2, \text{HT}}} \approx 1,59$  der AR-Schicht. Damit können mehrere transparente Materialien in Betracht gezogen werden. Dies sind SiO<sub>2</sub> ( $n_{\text{SiO}_2} = 1,55$ ), MgO ( $n_{\text{MgO}} = 1,64$ ), MgF<sub>2</sub> ( $n_{\text{MgF}_2} = 1,384$ ), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,76$ ) oder TiO<sub>2</sub> ( $n_{\text{TiO}_2} = 2,64$ ) [MLMA16, MLMA17, BHN<sup>+</sup>16, BM14].

Um einen Eindruck der Änderung der Parameter  $T_{\text{Lum}}$  und  $T_{\text{Sol}}$  sowie des thermochromen Schaltens anhand der Modulation der Transmission (Schalthub) bei 2500 nm zu bekommen, zeigt Abbildung 4.10 Kennwerte für verschiedene Materialien als AR-Beschichtung auf thermochromem Vanadiumdioxid, die mit Hilfe des Schichtsimulationspakets *Essential Macleod* [Mac20, Hau20] numerisch simuliert werden.

In Abbildung 4.10 ist zu sehen, dass sich sowohl der theoretische Schalthub als auch die optischen Kenngröße  $T_{\text{Lum}}$  in Bereichen von ungefähr 10 % variieren lassen, während  $|T_{\text{Sol}}|$  gute Werte im Bereich von  $-10$  bis  $-14$  % erreichen kann. Da es sich um eine  $\frac{\lambda}{4}$ -Vergütung handeln soll, wurden die Werte für die Schichtdicke dementsprechend angepasst.

Obwohl sowohl in diesem Vergleich vor allem der simulierte Schalthub für die TiO<sub>2</sub>-Antireflexionsschichten etwas niedriger als bei den anderen Schichten liegt und in der Betrachtung der Brechungsindizes eine Beschichtung aus TiO<sub>2</sub> nicht an den Idealwert heranreicht, wird im weiteren Verlauf TiO<sub>2</sub> als Antireflexionsbeschichtung untersucht. Die Gründe dafür sind die Verwendung einer TiO<sub>2</sub>-Pufferschicht in Rutilstruktur und damit verbunden der bereits etablierte Herstellungsprozess von TiO<sub>2</sub>-Dünnschichten. Dies begrenzt die verwendeten Materialien im kompletten Schichtsystem auf nur zwei unterschiedliche Schichten und ist somit aufgrund einer Kostenreduzierung in einer angestrebten industriellen Massenproduktion zu bevorzugen. Aus Gleichung 4.1 geht außerdem hervor, dass eine TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke von 50 nm bereits eine  $\frac{\lambda}{4}$ -Vergütung erzeugt und somit die Dicke des gesamten Schichtsystems auf einem Wert von  $\leq 120$  nm (Pufferschicht  $\approx 15$  nm, VO<sub>2</sub>  $\approx 50$  nm und AR-Schicht  $\approx 50$  nm) begrenzt werden kann. AR-Schichten aus MgF<sub>2</sub> oder SiO<sub>2</sub>,

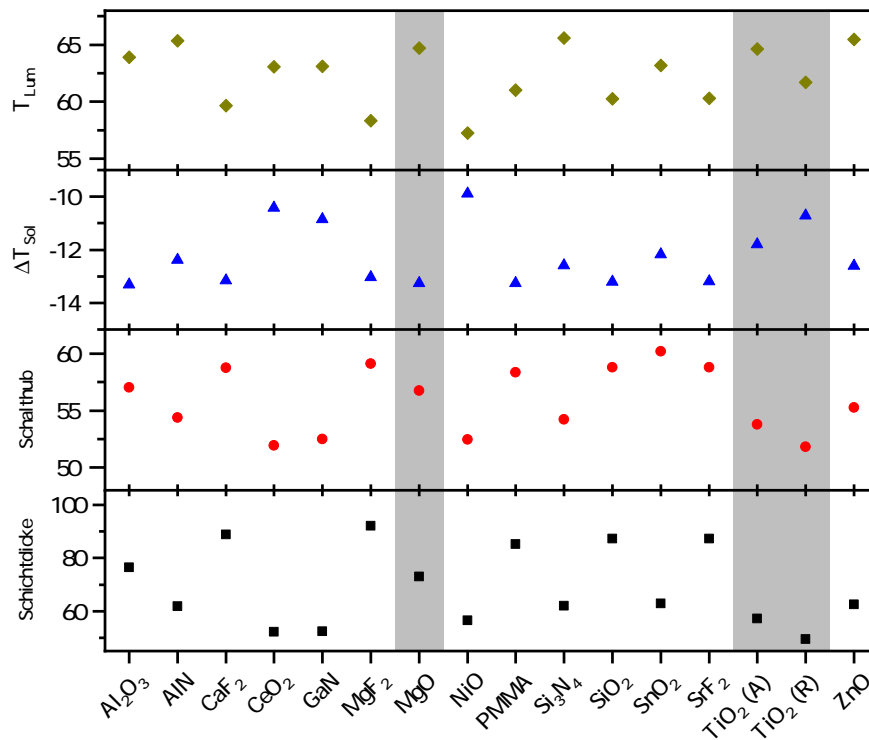


Abbildung 4.10: Darstellung der simulierten optischen Kennwerte verschiedener Materialien für die Verwendung als Antireflexionsschicht. Die Werte wurden mit Hilfe der Software Macleod berechnet, grau eingefärbt sind die oxidischen Dünnschichten, die im weiteren Verlauf genauer betrachtet werden.

die zwar einen besseren Brechungsindex-Kontrast erreichen, weisen deutlich höhere Schichtdicken für eine  $\frac{\lambda}{4}$ -Vergütung auf und würden somit einer ökonomischen Realisierung hinderlich sein.

### Einschub: Erklärung der negativen solaren Transmission der simulierten Schichtsysteme

Die negativen Werte der theoretischen Betrachtung von  $T_{Sol}$  lassen sich durch die im Programm vorhandenen hinterlegten Literaturdaten erklären. Eine Simulation einer 100 nm dünnen Schicht ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Dort ist zu sehen, dass die verwendeten Daten andere Absorptionskanten für kleine Energien liefern, die in Messungen an selbst hergestellten VO<sub>2</sub>-Dünnschichten und auch in aktueller Literatur so nicht zu finden sind. Durch die Verrechnung der gemessenen/simulierten Transmission mit der spektralen Sonneneinstrahlung nach Formel 2.8 wird der experimentelle Wert nicht den tatsächlichen Messungen entsprechend abgebildet. Weiterhin ist an

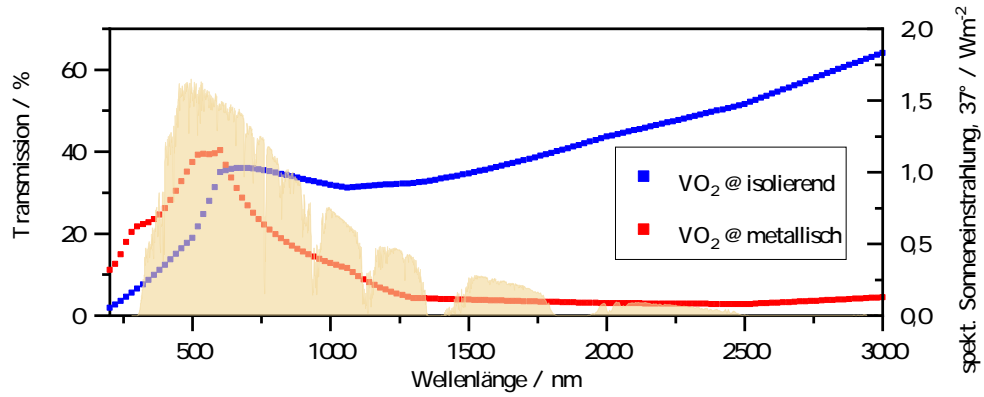


Abbildung 4.11: Mit Hilfe der Software Macleod simulierte  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten in Hoch-(rot) und Tieftemperaturphase (blau) verglichen mit der spektralen Sonneneinstrahlung (AM 1,5) (gelb), die zur Bestimmung der solaren Transmission  $T_{\text{Sol}}$  verwendet wird.

den Datenpunkten zu erkennen, dass die Auflösung mit 20 nm ebenfalls nicht den Messungen mit gewählten Messintervallen von 1 oder 2 nm entspricht.

Deswegen wurden Ellipsometermessungen an reinen und quarternären  $\text{VO}_2$ - beziehungsweise  $\text{VSrWO}_2$ -Dünnschichten durchgeführt. Beispielhaft ist eine Messkurve einer quarternären Dünnschicht in Abbildung 4.12(a) dargestellt. Die Messgrößen  $\Psi$  und  $\Delta$  wurden dabei über den größtmöglichen Wellenlängenbereich gemessen. Anhand dieser Daten konnten mit den in Abschnitt 3.2.2 erläuterten Funktionen angepasst werden und so die Parameter  $n, k$  ermittelt werden. Die erhaltenen Werte für  $n$  und  $k$  zeigen die Abbildungen 4.12(b),(c) in verschiedenen Wellenlängenbereichen. Diese so bestimmten Parameter werden im folgenden als Grundlage für die Simulationen mit *Essential Macleod* verwendet.

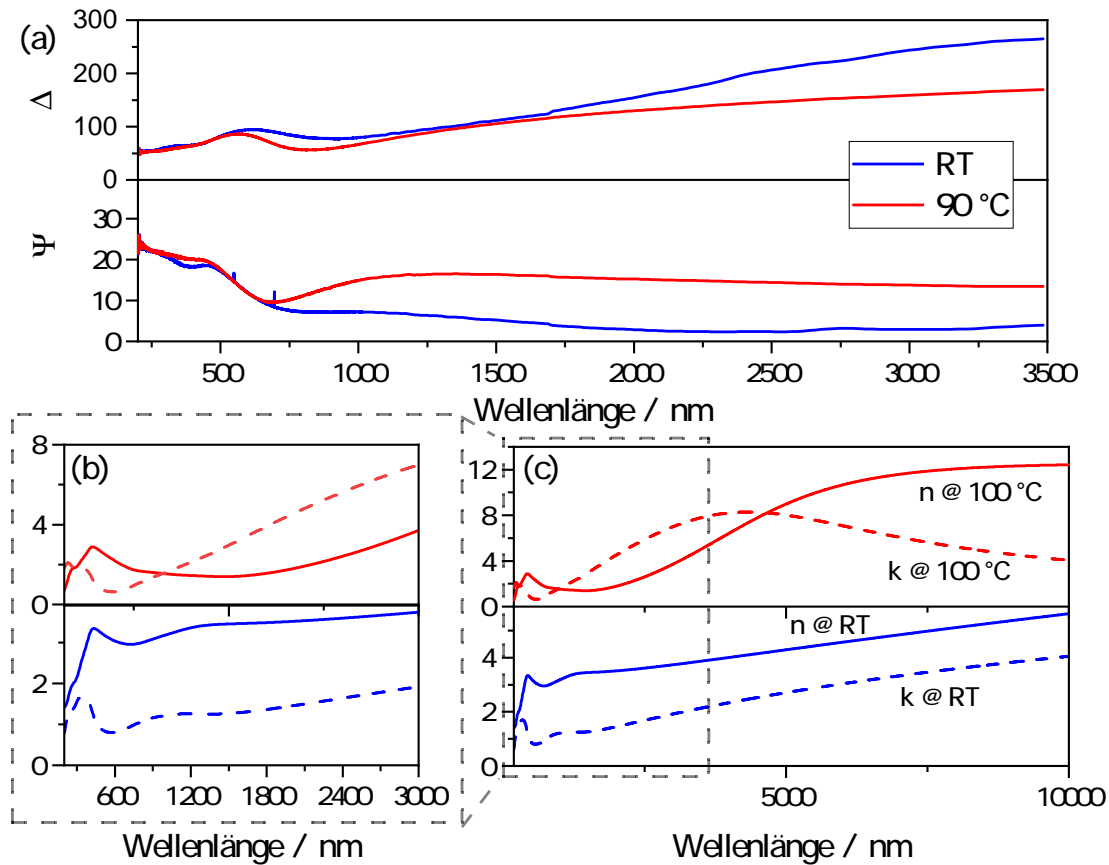


Abbildung 4.12: Werte für  $\Psi$  und  $\Delta$  bestimmt aus Ellipsometriedaten einer quarterwellnigen  $\text{VSrWO}_2$ -Dünnschicht (a) und die damit berechneten Werte für  $n$  und  $k$  bei Raumtemperatur und 100 °C für Wellenlängen bis 10000 nm (c) und detailliert im Bereich von 200 - 3000 nm (b), für den im folgenden Verlauf Simulationen gezeigt werden.

#### 4.1.4 Multischichtsysteme

Nachdem nun die einzelnen Schichten untersucht und auch optimiert wurden, soll eine allumfassende Untersuchung dargestellt werden, die die oben bereits gezeigten Eigenschaften in einem Schichtsystem vereint. Für diese Reihe von Schichtsystemen werden bereits gezeigte Ergebnisse mit anderen Veröffentlichungen verglichen. Dazu wird ein neuer Parameter eingeführt. Begonnen wird mit einer kurzen theoretischen Betrachtung, die auf Annahmen aus Kapitel 4.1.3 und dort durchgeführten Ellipsometriemessungen beruht, nun aber auch auf Pufferschichten aus  $\text{TiO}_2$  angewendet werden soll. Im Anschluss wird die schrittweise Optimierung eines gesamten Schichtsystems dargestellt.

Titandioxid als Pufferschicht hat in seiner Rutilphase die gleiche Kristallstruktur wie das hier als funktionelle Schicht eingesetzte Vanadiumdioxid in der Hochtemperaturphase. Aufgrund dessen und den vorangegangenen Untersuchungen aus Kapitel

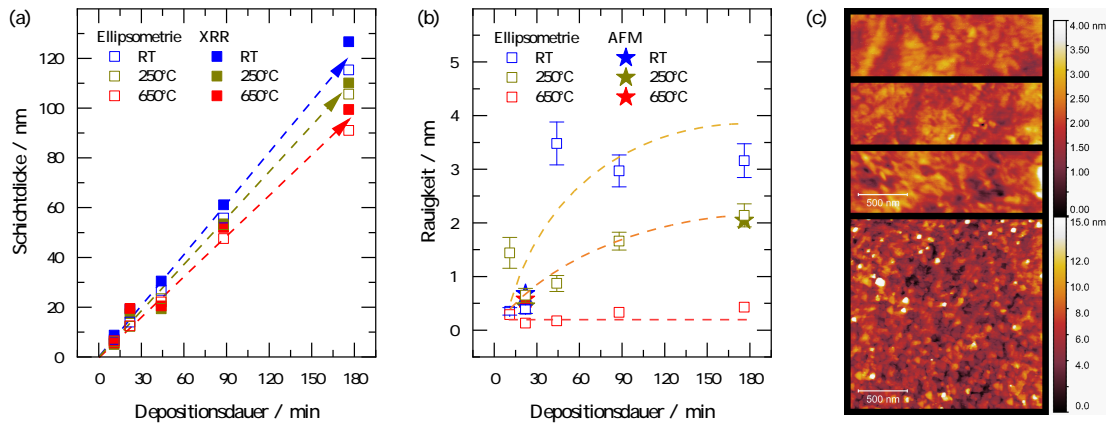


Abbildung 4.13: (a) Bestimmte Schichtdicken der  $\text{TiO}_2$ -Schichten aus Ellipsometrie- und XRR-Messungen. (b) Oberflächenrauigkeiten der  $\text{TiO}_2$ -Schichten bestimmt mit Ellipsometrie- und AFM-Messungen. (c) Dazugehörige AFM-Aufnahmen.

4.1.1 wird es hier bevorzugt eingesetzt und nicht in seiner Anatas-Struktur. Da die Auswirkungen der Deposition eines Antidiffusionslayers minimal erschienen (siehe Kapitel 4.1.2) wird in der weiteren Untersuchung auf die Deposition einer speziellen Antidiffusionsschicht verzichtet, stattdessen wird eine Antireflexionsschicht aufgebracht und untersucht. In dieser Serie wurden drei verschiedenen Herstellungstemperaturen für die Pufferschichten gewählt, jedoch bildet sich lediglich bei einer Temperatur von 650 °C die Rutilphase des  $\text{TiO}_2$  aus. Bei Substrattemperaturen nahe Raumtemperatur (ohne Substratheizung) und 250 °C zeigt sich keine Rutilstruktur. Für alle drei Herstellungstemperaturen steigt die Schichtdicke linear mit der Depositionsdauer an, was eine exakte Deposition unterschiedlicher Schichtdicken erlaubt. Die Rauigkeit der verwendeten Schichten in Rutilstruktur wurde mittels AFM-Untersuchungen und Ellipsometrie bestimmt und beträgt unabhängig von den Schichtdicken etwas 0,5 nm (root-mean-square, rms), siehe Abbildung 4.13.

In Abbildung 4.14(a) ist eine Simulation der Änderung der Transmission bei einer Wellenlänge von 2500 nm durch ein Schichtsystem in Abhängigkeit der Schichtdicken von  $\text{TiO}_2$  in Rutilstruktur als Pufferschicht ( $x$ -Achse) und  $\text{VO}_2$  als funktionelle Schicht ( $y$ -Achse) dargestellt. Hierbei wird die Modulation  $\Delta T_{2500}$  bei Raumtemperatur und höherer Temperatur (oberhalb der Phasenübergangstemperatur) in der eingblendeten Farbskala dargestellt. Die Simulation wurde wie eingangs beschrieben mit Hilfe des Programms MacLeod erstellt und die eingelesenen  $n$ - und  $k$ -Werte stammen aus Ellipsometriemessungen (Dispersionsrelation in Abbildung 4.15 an den

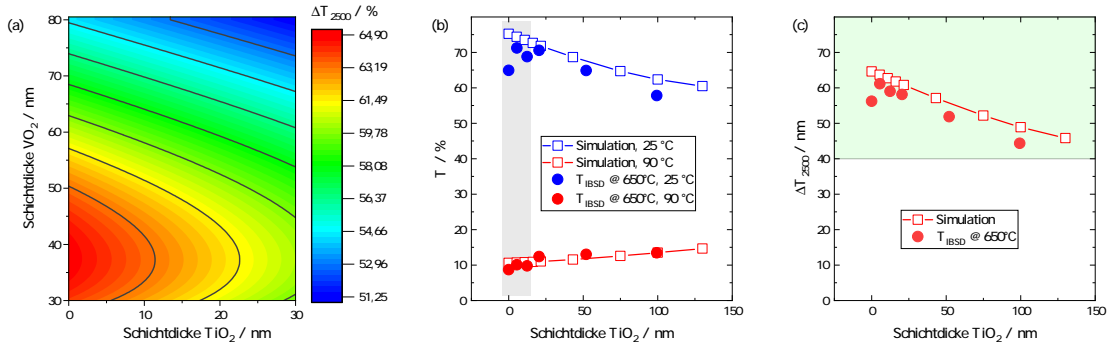


Abbildung 4.14: (a) Simulierte Modulation der Transmission  $\Delta T_{2500}$  für verschiedene Schichtdicken funktioneller thermochromer Schicht (VO<sub>2</sub>) auf der  $y$ -Achse und Pufferschicht (TiO<sub>2</sub>) auf der  $x$ -Achse. (b) Darstellung der Transmission bei  $\lambda = 2500$  nm in Hoch- (rot) und Raumtemperaturphase (blau) für eine 45 nm dicke VO<sub>2</sub>-Schicht in Abhängigkeit der Schichtdicke der TiO<sub>2</sub>-Pufferschicht in Simulation und Experiment. (c) Dazugehörige experimentelle und simulierte Werte von  $\Delta T_{2500}$  in Abhängigkeit der TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke.

hergestellten Schichten, siehe auch Abbildung 4.12. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass bei einer Schichtdicke des VO<sub>2</sub> im Bereich von 35 – 45 nm die größte Modulation  $\Delta T_{2500}$  zu erwarten ist. Die folgenden Untersuchungen verwenden VO<sub>2</sub>-Dünnschichten im Bereich dieser ungefähr 45 nm, da bei der Deposition der funktionellen VO<sub>2</sub>-Schicht mit der Technik der Sputterdeposition eine gewisse Schichtdicke notwendig ist, um geschlossene Filme zu wachsen.

Weiterhin ist in der Simulation zu erkennen, dass eine TiO<sub>2</sub>-Pufferschicht  $\Delta T_{2500}$  immer reduziert, weswegen hier ein gewisser Kompromiss notwendig ist, da die Pufferschicht in ihrer Rutilstruktur auch die Kristallqualität des VO<sub>2</sub> verbessern kann. Aus diesem Grund werden die Pufferschichten in Schichtdicken bis zu 130 nm abgeschieden und untersucht. Abbildung 4.14(b) zeigt die experimentellen Werte der Transmission bei 2500 nm der untersuchten Schichtsysteme in der Raumtemperatur- und Hochtemperaturphase (20 °C, 100 °C) und die dazugehörigen Werte der Simulation, die daraus berechnete Modulation  $\Delta T_{2500}$  wird in Abbildung 4.14(c) bezogen auf die TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke dargestellt. Insgesamt ist zu erkennen, dass Experiment und Simulation eine gute Übereinstimmung zeigen. Unterhalb einer Schichtdicke von 15 nm weichen die experimentellen Ergebnisse allerdings von den Simulationen ab, somit ist eine optimale Schichtdicke der TiO<sub>2</sub>-Dünnschicht bei ungefähr 15 nm zu sehen und die folgenden Untersuchungen einer Kodotierung der funktionellen VO<sub>2</sub>-Dünnschicht werden auf Pufferschichten von 15 nm TiO<sub>2</sub>, die mittels Ionenstrahlsputterdeposition hergestellt werden, durchgeführt.

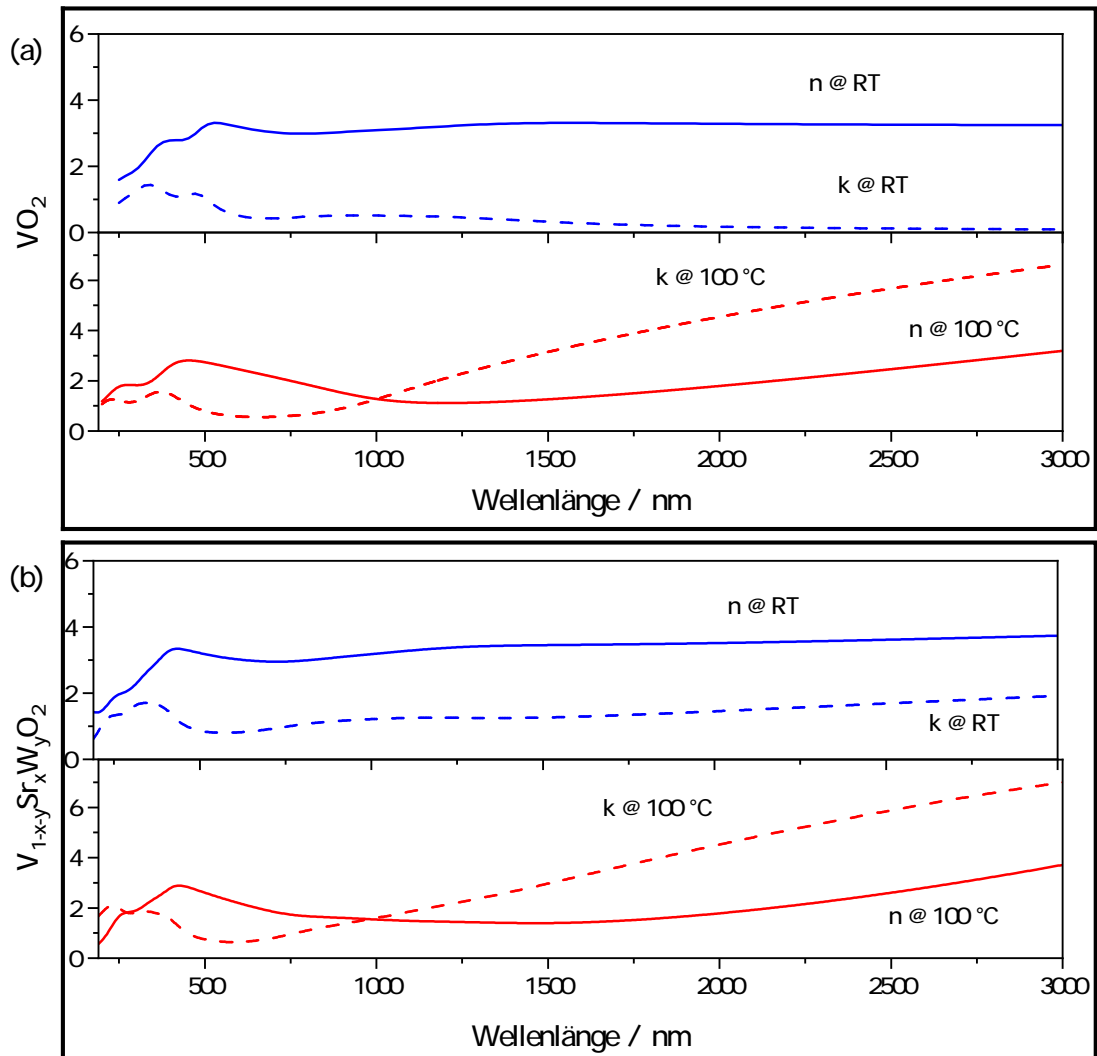


Abbildung 4.15: Dispersionsrelationen des Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizienten  $k$  für beide Phasen, Rutilstruktur ( $100\text{ °C}$ ) und monokline Struktur ( $20\text{ °C}$ ) extrahiert aus Ellipsometriemessungen für binäres  $\text{VO}_2$  und quaternäres  $\text{V}_{0,912}\text{Sr}_{0,076}\text{W}_{0,012}\text{O}_2$ . Siehe hierzu auch Abbildung 4.12.

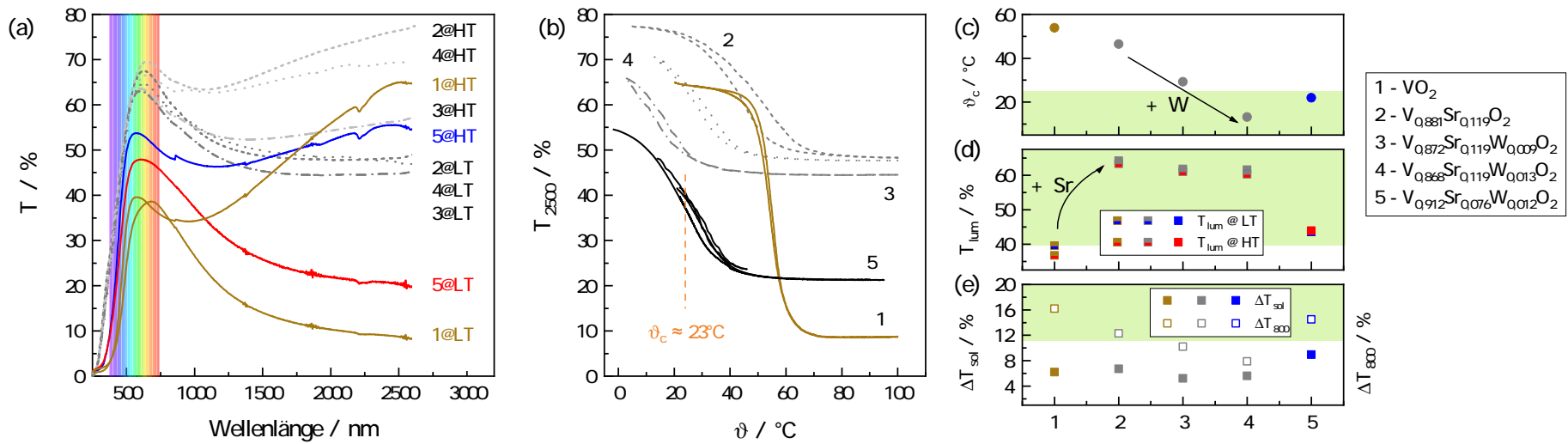


Abbildung 4.16: (a) Vergleich von aufgenommenen Transmissionspektren für quaternäres  $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$ , ternäres  $V_{1-x}Sr_xO_2$  und binäres  $VO_2$  in beiden Temperaturzuständen. (b) Hysteresekurven der erwähnten Schichten bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 2500$  nm. (c-e) Vergleich der aus (a) und (b) berechneten Werte für Übergangstemperatur  $\vartheta_c$ , Lichttransmission  $T_{lum}$ , Modulation der solaren Transmission  $\Delta T_{sol}$  und des neu eingeführten Parameters  $\Delta T_{>800}$  zur Beurteilung der Modulation im infraroten Spektralbereich. In grün hinterlegt sind die jeweiligen Wertebereiche, die spezifiziert wurden als Ziel für die Verwendung der Schichten als intelligente thermochrome Fensterbeschichtungen.

In Abbildung 4.16 werden die Ergebnisse an 5 verschiedenen dotierten thermochromen Schichtsystemen, bestehend aus Pufferschicht und funktioneller Schicht, dargestellt und deren optische Eigenschaften analysiert. Dazu werden Ergebnisse einer ternären  $V_{1-x}Sr_xO_2$ -, drei quarternären thermochromen  $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$ -Schichten miteinander verglichen und außerdem einer reinen  $VO_2$ -Dünnschicht als Referenz dargestellt. Die per XPS ermittelten Stöchiometrien sind in der Abbildung selbst mit angegeben. Die Ergebnisse an den Proben mit den Stöchiometrien  $V_{0,881}Sr_{0,119}O_2$ ,  $V_{0,872}Sr_{0,119}W_{0,009}O_2$  und  $V_{0,868}Sr_{0,119}W_{0,013}O_2$  stammen dabei aus der eingangs erwähnten Veröffentlichung [DKPK17]. Die Schichten wurden auf  $SnO_2$ -Pufferschichten abgeschieden, zeigen jedoch gleiche Trends und dienen zur Einordnung der hier im Folgenden betrachteten Probe mit der Stöchiometrie  $V_{0,912}Sr_{0,076}W_{0,012}O_2$  auf  $TiO_2$ . Diese Schicht zeigt eine höhere Transmission als die Referenzschicht aus reinem  $VO_2$  der selben Schichtdicke auf  $TiO_2$ . Die Erhöhung der Transmission im sichtbaren Spektralbereich ist auf die Dotierung mit Strontium zurückzuführen (siehe Abb. 4.16(a)). Die Modulation bei 2500 nm ist allerdings etwas geringer für die quarternäre Schicht. Hysteresemessungen in Abb. 4.16(b) der beiden Proben zeigen außerdem, dass eine Dotierung mit Wolfram die Übergangstemperatur deutlich absenken kann, bei der betrachteten Probe mit einer Zusammensetzung von  $V_{0,912}Sr_{0,076}W_{0,012}O_2$  wird eine Übergangstemperatur von  $\vartheta_c \approx 23$  °C erreicht. Vergleicht man diese Resultate mit den Ergebnissen aus [DKPK17] lässt sich sagen, dass diese beiden Effekte unabhängig von der Wahl der Pufferschicht,  $TiO_2$  oder  $SnO_2$ , zu beobachten sind. Der in der obigen Publikation hergeleitete Zusammenhang zwischen Dotierkonzentration und Übergangstemperatur

$$\vartheta_c = 54,75 \text{ °C} - 0,82 \text{ °C/at. \%} \times x(\text{Sr}) - 24,7 \text{ °C/at. \%} \times y(\text{W}) \quad (4.2)$$

liefert hier einen Wert von  $\vartheta_c = 19,02$  °C, welcher in der Nähe des experimentellen Wertes von 23 °C liegt. Betrachtet man die Kriterien beziehungsweise Kennzahlen, die bereits in Kapitel 2.3 dargestellt wurden, erhält man die in Abbildung 4.16(c-e)) dargestellten Ergebnisse für die Übergangstemperatur  $\vartheta_c$ , die Lichttransmission  $T_{lum}$  und die Änderungen der solaren Transmission  $\Delta T_{sol}$ . In der Abbildung sind die als Ziel definierten Bereiche grün hinterlegt. Des Weiteren wird hier ein weiterer Parameter definiert, der die Transmission im infraroten Spektralbereich darstellen kann. Dazu wird die solare Strahlung im Intervall von 800–2500 nm als Referenzstrahlung für die gemessene Transmission verwendet, ähnlich wie bei der solaren Transmission  $T_{sol}$ :

$$T_{>800} = \frac{\int_{0,8\mu m}^{2,5\mu m} T(\lambda)S(\lambda)d\lambda}{\int_{0,8\mu m}^{2,5\mu m} S(\lambda)d\lambda}. \quad (4.3)$$

Es zeigt sich, dass sich die Trends der Dotierung mit Sr und W auch in den hier untersuchten Parametern widerspiegeln und die quarternäre Schicht mit der Stöchiometrie  $V_{0,912}Sr_{0,076}W_{0,012}O_2$  auf der optimierten  $TiO_2$ -Schicht die besten Werte erreicht. Lediglich die solare Transmission  $\Delta T_{sol}$  ist etwas zu niedrig mit  $\Delta T_{sol} = 9,0$  %, im Vergleich zu den anderen Schichten aber als deutlich erhöht anzusehen. Diese

Verbesserung ist auf die deutliche Erhöhung der Transmission und damit die Erhöhung der Modulation der Transmission bei 2500 nm zurückzuführen. Die Modulation  $\Delta T_{2500}$  beträgt hier 35,22 % im Vergleich zu 28,20 % bei der  $V_{0,872}Sr_{0,119}W_{0,009}O_2$ -Dünnschicht auf  $SnO_2$ .

Um die Verbesserung dieser Eigenschaften besser darzustellen, kann die oben beschriebene Größe  $T_{>800}$  verwendet werden und sogar noch erweitert werden um die Modulation, also die Veränderung durch den Übergang von Hochtemperatur(HT)- zu Niedertemperaturphase (LT),  $\Delta T_{>800} = T_{>800,LT} - T_{>800,HT}$ . Für die  $V_{0,872}Sr_{0,119}W_{0,009}O_2$ -Dünnschicht ergibt sich ein Wert von  $\Delta T_{>800} = 10,2 \%$  und für die  $V_{0,912}Sr_{0,076}W_{0,012}O_2$ -Dünnschicht auf der optimierten  $TiO_2$ -Schicht  $\Delta T_{>800} = 14,5 \%$ . In Abbildung 4.16(e)) ist ein Vergleich für alle hier diskutierten Schichten dargestellt und es ist zu erkennen, dass die optimierte Schicht die besten Eigenschaften aufweist, wenn man diesen Parameter der Modulation im infraroten Spektralbereich betrachtet.

Insgesamt lässt sich hier feststellen, dass ein Kompromiss notwendig ist zwischen den Parametern  $T_{lum}$  und  $\Delta T_{sol}$ , um die Schichtzusammensetzung und -dicken zu bestimmen, die am geeignetsten für eine Anwendung als intelligente Fensterbeschichtung sind. Es ist allerdings zu erwarten, dass eine Erweiterung der Multischichtstruktur um eine weitere Schicht, die Antireflexionsschicht, eine weitere Verbesserung des Parameters  $T_{lum}$  mit sich bringen wird. Diese Verbesserung kann insofern Abhilfe schaffen, dass die Einschränkungen der gegenläufigen Trends von  $T_{lum}$  und  $\Delta T_{sol}$  abgeschwächt werden. Damit kann es möglich werden, alle Werte der drei Schlüsselparameter in einen Bereich zu bringen, der eine Nutzung als intelligente Fensterbeschichtung erlaubt. Eine Antireflexionsbeschichtung (AR-Beschichtung), aufgebracht auf die funktionelle  $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$ -Dünnschicht, würde die Reflexion des Schichtsystems durch destruktive Interferenz in einem ausgewählten Wellenlängenbereich, wie zum Beispiel dem des sichtbaren Lichts, verringern. Damit würde sich die Transmission in diesem Bereich verbessern und somit  $T_{lum}$  verbessert werden können.

Im Abschnitt 4.1.3 wurde die Funktionsweise von Antireflexionsschichten nach den Fresnel'schen Gleichungen (4.1) bereits erläutert und verschiedene Materialien ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MgF_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  und andere, siehe Abbildung 4.10), die zum Einsatz kommen können diskutiert. Aufgrund der bereits etablierten Verwendung und des etablierten Prozesses wurde sich hier für  $TiO_2$  mit einer Schichtdicke von 50 nm entschieden. Diese soll im weiteren Verlauf verwendet werden.

In Abbildung 4.17 werden simulierte Spektren der Transmission (a-d), Reflexion (e-i) für verschiedene Multischichtsysteme in Hochtemperatur- (rot) und Niedertemperaturzustand (blau) dargestellt. Dafür wurden die Dispersionsrelationen für die optischen Konstanten der verwendeten Dünnschichten aus der Macleod Datenbank ( $TiO_2$ ) verwendet sowie experimentelle Daten (Ellipsometriemessungen, siehe Kapitel 4.1.3) für die eigens hergestellten  $VO_2$ - und  $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$ -Dünnschichten. In Abbildung 4.17(a) wird mit der simulierten Transmission einer reinen  $VO_2$ -Schicht auf einem Quarz-Substrat begonnen. Die Schichtdicke wird hier mit 45 nm

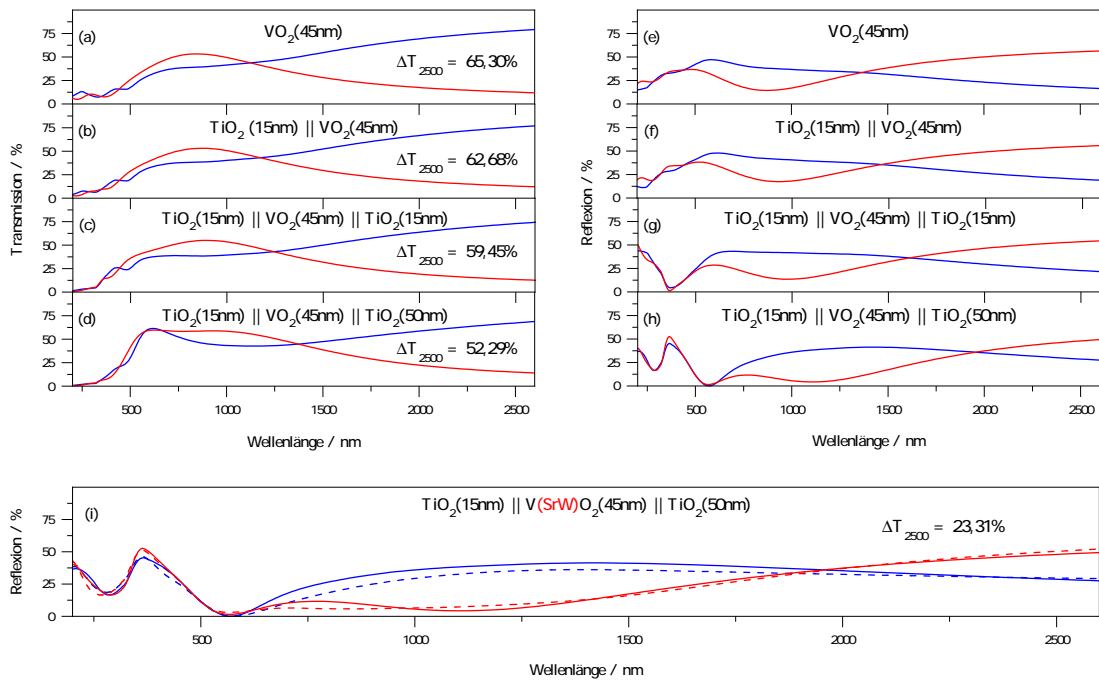


Abbildung 4.17: Mit der Essential Macleod Software simulierte Spektren der Transmission (a-d) und Reflexion (e-h) für die in den Abbildungen genannten Schichtsysteme. In blau ist der monokline Zustand (Raumtemperatur) und in rot der Rutilizustand (Hochtemperatur) gezeigt. (i) Vergleich der simulierten Spektren der Reflexion von binärem  $\text{VO}_2$  (durchgezogene Linien) und quarternärem  $\text{V}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{W}_y\text{O}_2$  (gestrichelte Linien) in einem Multischichtsystem.

angenommen, da dies in den vorherigen Simulationen (siehe oben) als optimale Schichtdicke bestimmt wurde. Fügt man nun sukzessive die weiteren Komponenten hinzu und erstellt das Schichtsystem, sieht man zunächst, dass die Pufferschicht bestehend aus 15 nm dickem  $\text{TiO}_2$  keinen sichtbaren Effekt oder eine Änderung der Transmission hervorruft, siehe Abb. 4.17(b). Somit ändern sich auch die Parameter  $T_{\text{lum}}$  und  $\Delta T_{\text{sol}}$  nur um ungefähr 2 %. Weiterhin ist zu sehen, dass die experimentellen Messungen aus Abbildung 4.16 qualitativ gut wiedergegeben werden. Die quantitative Abweichung in den absoluten Werten wird verursacht durch Abweichungen der experimentell hergestellten Schichten vom als ideal angenommenen Dünnschicht der Simulation, zum Beispiel Rauigkeiten an den Grenzschichten, Porosität in der gesputterten Schicht selbst oder einer Oxidation der  $\text{VO}_2$ -Oberfläche. Nach dem Hinzufügen einer weiteren Schicht  $\text{TiO}_2$  mit 15 nm Schichtdicke (Abb. 4.17(c)) ändert sich die Transmission sehr. Bei einer Wellenlänge von ungefähr 420 nm entsteht ein relatives Maximum in der Transmission der LT-Phase. Mit weiterer Erhöhung der Schichtdicke der Antireflexionsschicht auf 50 nm zeigt sich dieses Maximum deutlicher ausgeprägt und verschiebt wie erwartet zu höheren Wellenlängen in den

sichtbaren Spektralbereich. Hiermit wird also  $T_{\text{lum}}$  erheblich verbessert. Vergleicht man das Dreischichtsystem  $\text{TiO}_2$  (15 nm) /  $\text{VO}_2$  (45 nm) /  $\text{TiO}_2$  (50 nm) mit der  $\text{VO}_2$  Einzelschicht (45 nm), ist diese deutliche Verbesserung zu sehen. Der Wert für  $T_{\text{lum}}$  steigt von 25,19 % auf 48,94 % bei Temperaturen unterhalb der Übergangstemperatur und von 33,17 % auf 52,56 % bei Temperaturen darüber. Betrachtet man die dazugehörigen Spektren der Reflexion, wird der Effekt der AR-Schicht sogar noch deutlicher erkennbar, siehe Abbildung 4.17(e-h).

Die Maxima in den Transmissionsspektren für 15 nm und 50 nm  $\text{TiO}_2$  als AR-Schicht zeigen sich in den Reflexionsspektren durch Minima. Die Reflexion fällt dort auf 0 % ab, wie es in der Theorie zu erwarten war. Damit wird deutlich, dass eine Beschichtung mit 50 nm  $\text{TiO}_2$  als sehr gute Antireflexionsschicht für sichtbares Licht wirkt, dessen Zentrum bei  $\lambda_0 = 500$  nm liegt. Allerdings wird auch das Transmissionsspektrum im infraroten Spektralbereich beeinflusst, wenn man diese Decksicht auf das Schichtsystem aufbringt. Dies führt zu Änderungen in den oben beschriebenen Parametern zur Beurteilung der Verwendbarkeit des gesamten Schichtsystems als intelligente Fensterbeschichtung. Insbesondere  $\Delta T_{\text{sol}}$  wird hierbei negativ beeinträchtigt, wie an den Abbildungen 4.17 (a-h) bereits zu erkennen ist. Der Schnittpunkt der Reflexions- beziehungsweise Transmissionskurven beider Phasen (bei hoher und niedriger Temperatur des Schichtsystems) verschiebt sowohl in der Transmission als auch in der Reflexion zu höheren Wellenlängen, wenn man die  $\text{TiO}_2$ -Deckschicht aufbringt. Diese Verschiebung bewirkt eine Reduzierung in der Modulation der Transmission  $\Delta T_{2500}$  von 65 % (reine  $\text{VO}_2$ -Schicht) zu 52 % für das Multischichtsystem. Für  $\Delta T_{\text{sol}}$  kann das selbe Verhalten festgestellt werden.

Als letzten Punkt dieser Untersuchung wurde die Stöchiometrie der thermochromen Funktionsschicht variiert und somit der Einfluss dieser auf das Multischichtsystem überprüft. Abbildung 4.17(i) zeigt die simulierte Reflexion einer  $\text{V}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{W}_y\text{O}_2$ -Dünnschicht im Multischichtsystem (gestrichelte Linie) im Vergleich zur reinen  $\text{VO}_2$ -Schicht im Multischichtsystem (durchgezogene Linie) für die jeweiligen Temperaturzustände in rot (hohe Temperatur) und blau (niedrige Temperatur). Obwohl sich die Dispersionsrelationen der optischen Konstanten  $k$  und  $n$  für beide Phasen unterscheiden, ist der durch die unterschiedliche Stöchiometrie hervorgerufene Unterschied in der Reflexion eher klein verglichen zur Änderung durch die AR-Schicht selbst. Aus diesem Grund lässt sich vorläufig sagen, dass die Schlussfolgerungen der Simulation des Schichtsystems mit reinem  $\text{VO}_2$  auf ein Multischichtsystem mit  $\text{V}_{0,912}\text{Sr}_{0,076}\text{W}_{0,012}\text{O}_2$  als aktives thermochromes Material in guter Näherung übertragen werden können. Dennoch ist die Optimierung der solaren Transmission hier nicht unkompliziert durchzuführen, da auch die Parameter im infraroten Spektralbereich beeinflusst werden. Trotzdem bietet das Dreischichtsystem weitere Freiheitsgrade für die Einstellung der definierten Schlüsselparameter.

Um diese theoretischen Ergebnisse zu verifizieren, wurde eine 50 nm dicke  $\text{TiO}_2$ -Deckschicht auf quarternärem  $\text{V}_{0,920}\text{Sr}_{0,076}\text{W}_{0,004}\text{O}_2$  abgeschieden und der Unterschied vor und nach der Deposition untersucht. Einer sehr hohen Änderung der Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich von ungefähr 40 zu 60 % steht eine sehr geringe Änderung im infraroten Spektralbereich ( $\lambda > 1200$  nm) entgegen,

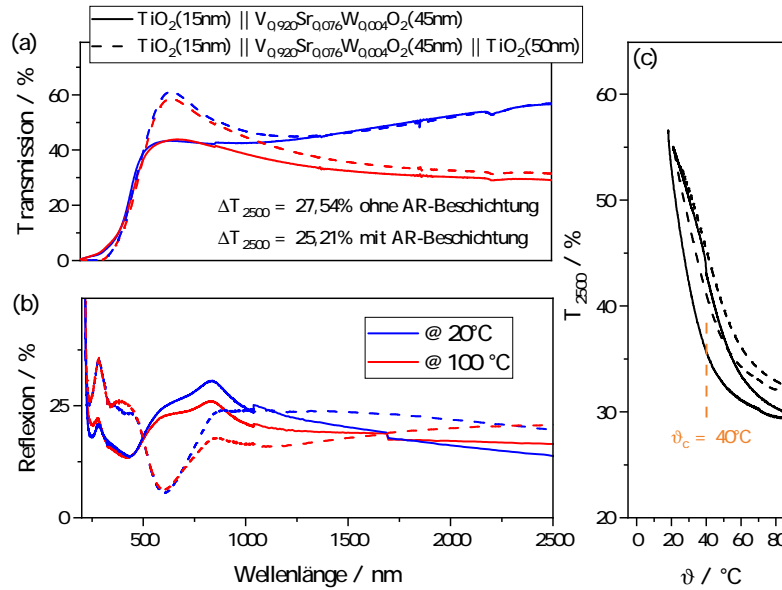


Abbildung 4.18: (a) Transmission und (b) Reflexion eines experimentell hergestellten Schichtsystems mit einer 45 nm dicken thermochromen  $\text{V}_{0,920}\text{Sr}_{0,076}\text{W}_{0,004}\text{O}_2$  Dünnschicht auf 15 nm  $\text{TiO}_2$  Pufferschicht mit (gestrichelte Linie) und ohne (durchgehende Linie) 50 nm  $\text{TiO}_2$  Antireflexionsbeschichtung. Dazugehörige Hysterese der Transmission bei einer Wellenlänge von 2500 nm für beide Proben bei Temperaturen zwischen 20 °C und 100 °C.

siehe Abbildung 4.18(a). Die Lichttransmission steigt von 41 % (ohne AR-Schicht) auf 50 % (mit AR-Schicht) in der Hochtemperaturphase und von 40 % (ohne AR-Schicht) auf 48 % (mit AR-Schicht) in der Tieftemperaturphase. Gleichzeitig wird  $\Delta T_{2500}$  um 2 % reduziert und  $\Delta T_{\text{sol}}$  um 0,4 %, was einer sehr geringen Änderung entspricht. Der oben eingeführte Parameter  $\Delta T_{>800}$  zeigt jedoch einen ungewollten Effekt, da er sich von 8 % auf 6 % reduziert. Die Simulation sagt hier allerdings eine größere Reduzierung voraus.

Abbildung 4.18(b) zeigt die zugehörigen experimentellen Reflexionsmessungen, die eine gute Übereinstimmung im sichtbaren elektromagnetischen Spektrum aufweisen. Das in der Theorie vorhergesagt Minimum bei  $\lambda = 550$  nm ist deutlich ausgeprägt zu erkennen für das Multischichtsystem (gestrichelte Linien), während es im Fall ohne AR-Schicht nicht zu erkennen ist (durchgehende Linie). Dies erklärt wiederum die Erhöhung der Transmission aus Abbildung 4.18(a) und damit die erwähnte Erhöhung der Lichttransmission. Im Gegensatz dazu, kann man eine starke Abweichung zwischen Theorie und Experiment für Wellenlängen  $\lambda > 1000$  nm erkennen. Der Einfluss auf die Parameter im infraroten Bereich ist im Experimentellen weniger negativ ausgeprägt, als in der Simulation vorhergesagt. Man kann dieses Ergebnis damit erklären, dass das experimentell hergestellte Multischichtsystem nicht dem

idealen Fall entspricht, der simuliert wurde. Im Experimentellen treten zusätzlich Effekte wie Rauigkeit an den multiplen Grenzflächen oder Porositäten der gesputterten Schichten auf.

Die temperaturabhängige Hysterese der Transmission bei  $\lambda = 2500$  nm für beide Proben (ohne AR-Schicht: durchgehende Linie, mit AR-Schicht: gestrichelte Linie) wird in Abbildung 4.18(c) dargestellt. Hieraus lässt sich klar ablesen, dass die Übergangstemperatur  $\vartheta_c$  durch die Deposition einer Antireflexionsschicht nicht beeinflusst wird. Sie liegt hier in beiden Fällen bei  $\vartheta_c \approx 40$  °C.

Die experimentellen Daten zeigen deutlich, dass die optischen Eigenschaften eines Multischichtsystems mit einer funktionellen thermochromen  $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$ -Dünnschicht durch das Hinzufügen einer Antireflexionsschicht aus  $TiO_2$  verbessert werden können. Dies wird ebenfalls deutlich, wenn man die Parameter betrachtet, die zur Beurteilung der Einsatzmöglichkeit als thermochrome intelligente Fensterbeschichtung herangezogen werden. Im Einzelnen werden  $T_{sol}$  und  $T_{lum}$  deutlich erhöht, der Parameter  $\Delta T_{sol}$  nur leicht abgeschwächt und  $\vartheta_c$  ist praktisch nicht betroffen.

Zusammenfassend wurden in dieser Untersuchung also Multischichtsysteme, bestehend aus den drei Schichten  $TiO_2$  (Wachstumsschicht),  $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$  (thermochrome Schicht),  $TiO_2$  (Antireflexionsschicht) auf Quarzglassubstraten betrachtet und deren potentielle Eignung als Beschichtung für thermochrome intelligente Fenster bewertet. Durch Variation der Schichtdicken wurde ein weiterer Freiheitsgrad gefunden, der es erlaubt, die Eigenschaften der Multischichtsysteme einzustellen, um die einschlägigen Kennzahlen zu optimieren. Insbesondere bietet die hiermit erworbene Abstimmbarkeit des gesamten Systems Ansatzpunkte, um die enge Korrelation zwischen den optischen Parametern  $T_{sol}$ ,  $T_{lum}$  und  $\Delta T_{sol}$  zu überwinden, die ansonsten eine simultane Erfüllung der vorgegebenen Spezifikationen verhindert. Weiterhin hat die Struktur des Multischichtsystems keine Auswirkung auf die Schalttemperatur, welche ausschließlich durch die Stöchiometrie der thermochromen quarternären Schicht bestimmt wird. Die optimierte Struktur besteht aus einer 45 nm dicken Funktionsschicht  $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$  auf einer 15 nm dicken Wachstumsschicht aus  $TiO_2$  in Rutilstruktur. Im infraroten Spektralbereich wird hier die höchste Modulation der Transmission erhalten und somit erreicht der Parameter  $\Delta T_{sol}$  den besten Wert. Als Antireflexionsschicht im sichtbaren Spektralbereich wird ein 50 nm dicker  $TiO_2$ -Dünnschicht auf der thermochromen Schicht verwendet. Dieser verbessert den Parameter  $T_{lum}$  signifikant, während  $\Delta T_{sol}$  nahezu erhalten bleibt. Das optische Design sollte hier sehr vorsichtig optimiert werden, da sowohl die optischen Eigenschaften im sichtbaren als auch im infraroten Spektralbereich beeinflusst werden. Bei der Einbettung der quarternären thermochromen  $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$ -Schicht in ein Dreischichtsystem existieren verschiedene Gehalte an Sr ( $x$ ) und W ( $y$ ), mit denen prinzipiell die entsprechenden Anforderungen an intelligente Beschichtungen erfüllt werden können. Das Zusammenspiel der Stöchiometrie mit dem optischen Design der Wachstums- und Antireflexionsschichten gewährt weiteren Spielraum für Verbesserungen. Ein besseres Verständnis von  $x$  (Sr-Gehalt) im Zusammenspiel mit der AR-Schicht im sichtbaren elektromagnetischen Spektrum kann zum Beispiel den Wert der Lichttransmission  $T_{lum}$  verbessern, während  $\Delta T_{sol}$  oberhalb der spezi-

fizierten Untergrenze gehalten werden kann. Einer weiteren Optimierung bedarf es außerdem in der Hochskalierung solcher (Drei-... Multi-)Schichtsysteme für die Verwendung auf großen Substraten für die Massenherstellung. Hierbei ist typischerweise ein Trade-Off zwischen Leistungsfähigkeit und ökonomischer als auch ökologischer Aspekte erforderlich. Aus ökologischer Sicht kommen hier vor allem Mg und F in Betracht, die die Elemente Sr und W als Dotierstoffe ersetzen könnten und als nicht-kritisch im Sinne der Verfügbarkeit betrachtet werden. Die größte technische Herausforderung besteht in der bereits erwähnten Übertragung der Sputterprozesse auf großflächige Substrate, da hier sowohl die Art des Sputterprozesses als auch das Substrat (Floatglas anstelle von Quarzglas) gewechselt werden müssen. Die Homogenität der abzuscheidenden Schichten selbst muss dabei gewährleistet sein. Darüberhinaus müssen auch die Zusammensetzung der quartnerären Schicht und die Schichtdicke konstant gehalten werden, um räumliche Variationen des optischen Eindrucks und des Schaltvermögens zu verhindern. Weiterhin ist es vorteilhaft die Depositionstemperatur reduzieren zu können, um Energie- und Produktionskosten einzusparen. Allerdings wird sich eine Reduzierung der Depositionstemperatur auch auf die strukturelle Qualität der Schichten auswirken und somit die thermochromen Effekte beeinflussen. Diese Punkte umfassen eine Liste an technologischen Herausforderungen, die in der weiteren Behandlung dieser Themen berücksichtigt und überwunden werden müssen. Es bleiben so zwar technische Fragen, aus physikalischer Sicht kann aber festgestellt werden, dass die hier vorgestellten Schichtsysteme vielversprechende Ansätze liefern, um eine thermochrome intelligente Fensterbeschichtung basierend auf dem Funktionsmaterial  $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$  zu verwirklichen.

## 4.2 Untersuchung von Ti-dotiertem VO<sub>2</sub>

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurde bereits erwähnt, dass auch in der aktuellen Forschung immer noch über die Ursprünge des thermochromen Übergangs im Vanadiumdioxid diskutiert wird. Um den strukturellen Übergang festzustellen, können XRD- oder XAFS-Messungen [YZS<sup>+</sup>10] verwendet werden. Auch Raman-Spektroskopie eignet sich und kann die vielfältigen polymorphen Phasen des V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Systems detektieren [SDMG19]. Anders hingegen lässt sich der elektronische Übergang, der durch den Ansatz der Mott-Theorie beschrieben werden kann, zum Beispiel durch optische Transmissionsmessungen oder temperaturabhängige Messungen des Widerstands nachweisen. Des Weiteren können Elektronen und Photoelektronenspektroskopie verwendet werden, genauso wie „Pump Probe“-Messungen, die zusätzlich die metastabile monokline M2-Phase nachweisen können [LKZ<sup>+</sup>14, CTS<sup>+</sup>01, WHX<sup>+</sup>14, LWH<sup>+</sup>17]. Die Untersuchung des Phasenübergangs kann aber auch aus der Perspektive einer Dotierung und der damit verbundenen Änderungen des thermochromen Verhaltens so hergestellter Dünnschichten untersucht werden. Ein Versuch die Entkopplung des Mott- und des Peierls-Mechanismus nachzuweisen, wurde von Wu et al. [WFL<sup>+</sup>15] durch die Dotierung von VO<sub>2</sub> mit Ti unternommen. Es konnte gezeigt werden, dass strukturelle Störungen der Ti<sup>4+</sup>-Ionen im Kristallgitter zu lokalen Rutilstrukturen führen können, welche dort mit XAFS-Messungen nachgewiesen werden konnten. Der Ansatz einer Ti-Dotierung erweist sich als nützlich, da diese einen relativ geringen Einfluss auf die Übergangstemperatur von etwa  $+1 \frac{\text{K}}{\text{at.}\%}$  hat [KOYT21]. Dahingegen liegt die Dotiereffizienz für Wolfram zum Beispiel mit  $-23 \frac{\text{K}}{\text{at.}\%}$  [BCM<sup>+</sup>99, DKPK17] in einem höheren Bereich. Somit liegen mögliche Übergangstemperaturen im Bereich von 300 K und eine höhere Dotierung mit Titan verschiebt die Übergangstemperatur nicht in einen Bereich, in dem Messungen bei Raumtemperatur und bis 100 °C den Phasenübergang nicht mehr detektieren können. Aus diesem Grund werden im Weiteren mit Titan dotierte Dünnschichten untersucht und eine neue Methode zum Nachweis des strukturellen Phasenübergangs vorgestellt. Es ist anzumerken, dass in diesem Kapitel die Übergangstemperatur mit  $T_c$  bezeichnet wird, um Verwechslungen mit den gemessenen Übergangstemperaturen aus dem vorherigen und nachfolgenden Kapitel zu vermeiden.

Wie bereits in den Grundlagen erwähnt, sind die monoklinen und die Rutilstrukturen des VO<sub>2</sub> eng miteinander verwandt. Es existieren zwei Modifikationen der monoklinen VO<sub>2</sub>-Struktur, die so genannte M1- und M2-Phase, die im Zusammenhang mit dem MIT von VO<sub>2</sub> und VO<sub>2</sub>-basierten Materialien eine Rolle spielen [ZCL<sup>+</sup>21]. Wie wir in der Diskussion von Abbildung 4.36 und Abbildung 4.37 sehen werden, werden wir mit der M1-Phase konfrontiert sein und die M2-Phase als Zwischenphase in der Nähe des MIT nicht beobachten. Daher wird sich im weiteren Verlauf auf die strukturelle Beziehung zwischen der M1- und der R-Phase von VO<sub>2</sub> konzentriert. Die Rutil-Einheitszelle ist halb so groß wie die monokline Einheitszelle der M1-Phase, der Grund dafür wurde bereits in den Grundlagen zum Materialsystem erklärt. Der strukturelle Phasenübergang geht mit dem Übergang von isolierendem zu metallischem Verhalten einher. Die isolierende M2-Phase (die häufig in Proben vorkommt,

die uniaxial entlang der monoklinen  $a$ -Achse gedehnt wurden oder im Falle einer  $p$ -Dotierung) weist zwei deutlich unterschiedliche Vanadium-Untergitter auf. In dem einen Untergitter sind die Vanadiumatome entlang der monoklinen  $a$ -Achse gepaart, aber nicht gekippt, und in dem anderen Untergitter sind sie senkrecht zur  $a$ -Achse gekippt, aber ungepaart [ABC<sup>+</sup>12, Cha73, MMRD72, GM99].

In diesem Kapitel sollen nun die Untersuchungen an Ti-dotierten VO<sub>2</sub>-Schichten dargestellt werden. Diese Schichten wurden an der *Hubei University* in Wuhan unter Leitung von Prof. Dr. Yunbin He hergestellt. Die Herstellung erfolgte per gepulster Laserdeposition (PLD, engl. Pulsed Laser Deposition) und die Schichten wurden während des Depositionsprozesses mit verschiedenen Anteilen an Titan dotiert.

Als Substrat wurde ein TiO<sub>2</sub> (110) Einkristall verwendet, als Target keramisches VO<sub>2</sub>. Zu Beginn der Deposition wird das Substrat auf 750 °C für 10 Minuten erhitzt, der Druck in der Depositionskammer beträgt dabei ungefähr  $5 \times 10^{-4}$  Pa. Danach wurde die Temperatur auf 600 °C verringert und die Deposition wurde durchgeführt mit einem KrF Excimer Laser (*Lambda Physik COMPEX PRO 205F*) der Wellenlänge 248 nm bei einer Energie von 600 mJ und einer Pulsrate von 5 Hz. Als Reaktivgas wurde hochreiner Sauerstoff verwendet, der Arbeitsdruck betrug während der Deposition 1 Pa. Die Wachstumsrate der Dünnschichten lag bei ungefähr  $8 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ . Zur Dotierung wurde ein Stück reines Titanblech auf dem Target befestigt. Durch Variaton der Größe des Titanblechs kann man den Dotiergehalt beeinflussen. Für die Untersuchungen wurden, zusätzlich zum undotierten VO<sub>2</sub>-Dünnschicht, Schichten mit Titangehalten von 1,0 %, 2,5 %, 3,3 %, 4,0 %, 5,3 % und 8,6 % hergestellt. Die dotierten Schichten haben eine Schichtdicke von ungefähr 300 nm, die über die Depositionsdauer bestimmt wurde, die undotierte Schicht ist 90 nm dick.

#### 4.2.1 SIMS- und XPS-Messungen

Um ein Dotierprofil erkennen zu können, wurden mithilfe der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS, engl. Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy), wie in Kapitel 3.2.3 bereits erwähnt, Messungen durchgeführt. Hierbei wurde zum Vergleich eine reine VO<sub>2</sub>-Referenzprobe sowie eine weitere dotierte Probe betrachtet. Um Informationen über die Dotierkonzentration zu erhalten, wurden beide Proben außerdem mit Photoelektronenspektroskopie (XPS, siehe Kapitel 3.2.3) untersucht.

In Abbildung 4.19 ist das Tiefenprofil der Referenzprobe, einer VO<sub>2</sub>-Dünnschicht auf einem TiO<sub>2</sub> (110) Substrat nach der Deposition ohne weitere Heizschritte dargestellt. Bis zu einer Sputtertiefe von 150 nm ist deutlich zu sehen, dass die Zählrate der V<sup>+</sup>-Ionen sehr hoch ist, während ein Signal von Ti<sup>+</sup>-Ionen bei einer Zählrate von weniger als 10 liegt. Erreicht man die Grenzfläche zwischen dünner Schicht und Substrat, so steigt das rot dargestellte Ti<sup>+</sup>-Signal stark an, während das Signal der V-Ionen aus der dünnen Schicht sinkt. Eine Dotierung der VO<sub>2</sub>-Dünnschicht liegt hier also nicht vor.

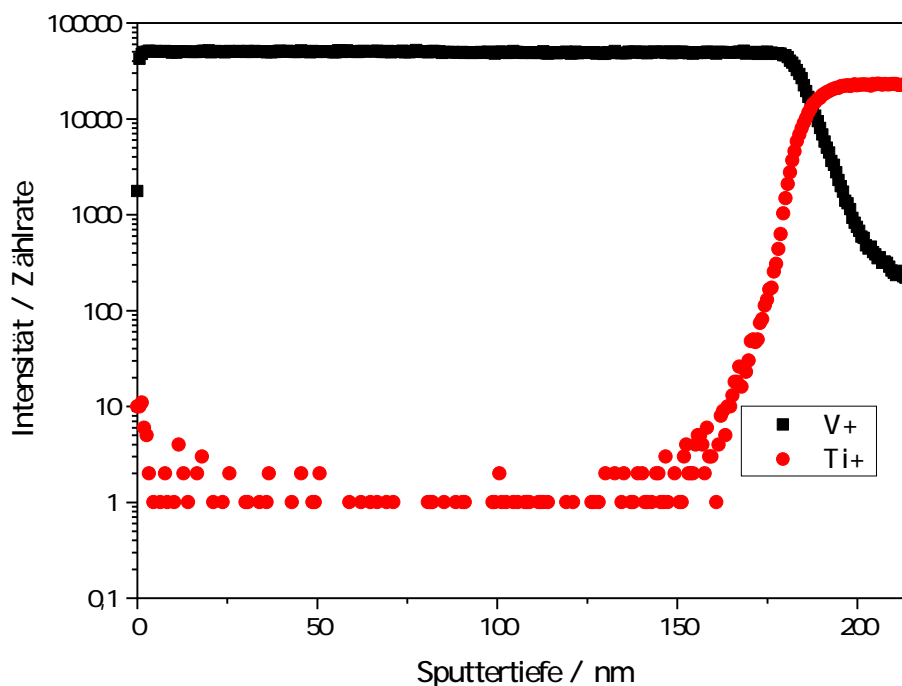


Abbildung 4.19: TOF-SIMS-Messung der undotierten Referenzprobe, gezeigt ist ein Tiefenprofil, in dem die Intensität der  $V^+$ - und  $Ti^+$ -Ionen gegen die Sputtertiefe aufgetragen wurde. Es konnte keine Dotierung der  $VO_2$ -Dünnschicht nachgewiesen werden, da die Intensität des  $Ti^+$ -Signals erst beim Erreichen der Grenzfläche signifikant ansteigt.

Nachdem man eine gleich hergestellte Schicht nun, wie oben beschrieben, einer Temperaturnachbehandlung im Ultrahochvakuum unterzieht, kann man mit Hilfe der in Abbildung 4.20 dargestellten Messung erkennen, dass bereits direkt zu Beginn der Messung ein erhöhtes Signal der  $Ti^+$ -Ionen vorhanden ist. Erreicht man bei dieser Probe die Grenzfläche bei einer Schichtdicke des  $VO_2$ -Dünnschicht von etwa 400 nm, so ist deutlich zu erkennen, dass die Intensitäten des  $V^+$ - und des  $VO$ -Signals stark sinken und nun die  $TiO^+$ - und  $Ti^+$ -Signale, welche vom Substrat stammen, ansteigen und bei einer konstanten Intensität sättigen. Das Signal des gesputterten  $VO_2$  nimmt weiterhin stark ab, geringe Restsignale könnten vom Rand des Sputterkraters stammen, eine Dotierung des  $TiO_2$ -Substrats mit Vanadium-Atomen kann ausgeschlossen werden.

Durch die durchgeführten TOF-SIMS-Messungen konnte also nachgewiesen werden, dass der oben beschriebene Prozess zweier Heizschritte nach der Deposition der Proben zu einer Dotierung der  $VO_2$ -Dünnschicht mit Titan aus dem Substrat führt. Um die Dotierkonzentration zu bestimmen, wurde im Folgenden eine XPS-

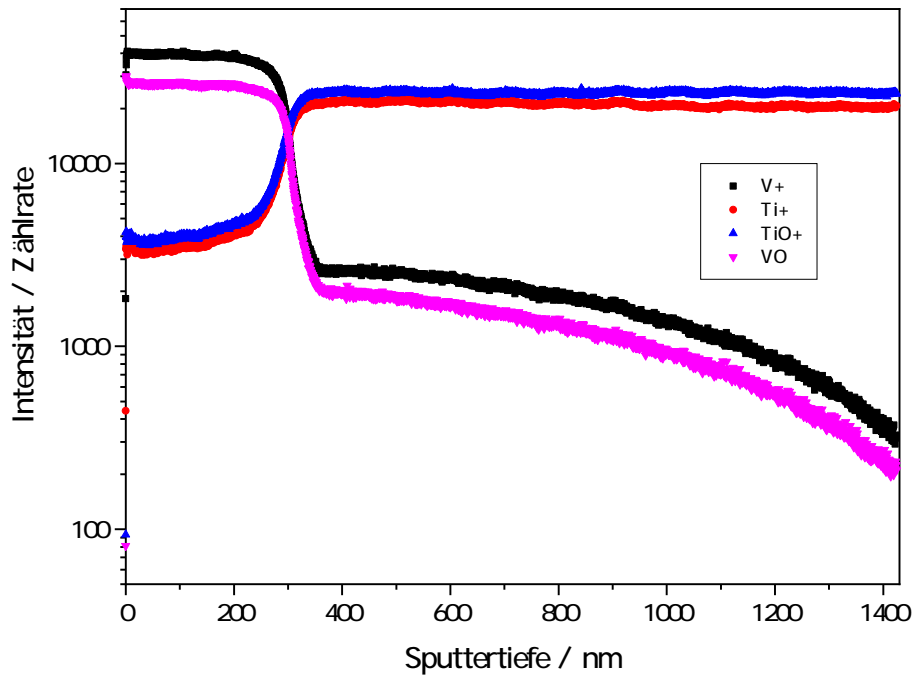


Abbildung 4.20: TOF-SIMS-Messung einer  $\text{VO}_2$ -Dünnschicht nach der Temperaturbehandlung. Die SIMS-Signale der  $\text{VO}_2$ -Dünnschicht weisen  $\text{Ti}^+$ -Ionen und  $\text{TiO}^+$ -Ionen schon an der Oberfläche bis zu einer Sputtertiefe von ungefähr 400 nm auf. Ab dem „Durchspattern“ der Grenzfläche ist eine sinkende Intensität der  $\text{V}^+$ -Ionen und  $\text{VO}^+$ -Ionen zu beobachten.

Messung durchgeführt.

Abbildung 4.21 zeigt XPS-Übersichtsmessungen der betrachteten Proben und Feinstrukturmessungen in den Bereichen, in denen die V 2p-Signale des  $\text{VO}_2$  (4.21(b)) und Ti 2p-Signale des  $\text{TiO}_2$  (4.21(c)) für Konzentrationsbestimmungen und im Folgenden für die Bestimmung der Dotierprofile verwendet wurden.

Anhand der unbehandelten Referenzprobe kann auch hier deutlich nachgewiesen werden, dass sich kein Titan in der Dünnschicht befindet (Abbildung 4.22). An der Oberfläche der Schicht ist zunächst eine erhöhte Sauerstoffkonzentration bei niedrigerem Vanadiumgehalt festzustellen, dies ist auf Verunreinigungen an der Oberfläche zurückzuführen, eine Bildung von  $\text{V}_2\text{O}_5$  ist ebenfalls nicht komplett auszuschliessen. Bereits nach dem ersten Sputterschritt stabilisieren sich aber die V 2p- und O 1s-Signale und das dem Substrat zugeordnete Ti 2p-Signal kann nicht nachgewiesen werden. Erst nach einer Ätzzeit von ca 2000 s steigt das Ti-Signal an, während das V 2p-Signal im gleichen Verhältnis abnimmt. Nach weiteren 1000 s Sputterzeit ist

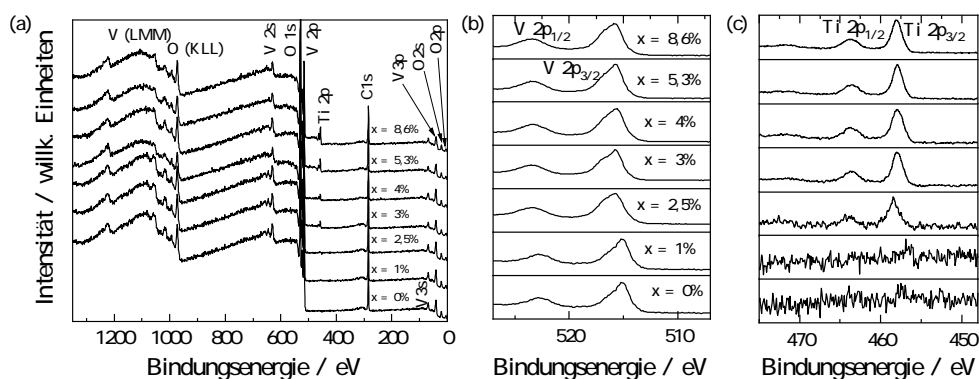


Abbildung 4.21: XPS-Messungen der  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichten: (a) XPS-Übersichtsmessung, (b) Feinstrukturmessungen des V 2p-Signals und (c) Feinstrukturmessung des Ti 2p-Signals.

die Grenzfläche durchdrungen und kein V 2p-Signal mehr erkennbar. Nun liegen nur noch O 1s- und Ti 2p-Signale des Substrats vor.

Betrachtet man die Schicht, die laut oben erwähnten TOF-SIMS-Messungen durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung mit Titan aus dem  $\text{TiO}_2$ -Substrat dotiert wurde, lässt sich ein Titan-Gehalt bestimmen, der bereits in der Oberfläche der Schicht vorliegt zu Beginn der Ätzung. Das Ti 2p-Signal stabilisiert sich bei einem Mittelwert der Konzentration von ungefähr 4 at.% im Bereich der Ätzzeit von 200 - 3200 s, danach erreicht man die Grenzschicht Dünnschicht/Substrat und die Titankonzentration steigt an. Die Vanadiumkonzentration, die aus dem V 2p-Signal errechnet wird, liegt bei einem konstanten Wert von ungefähr 30 at.% bis sie dann beim Erreichen der Grenzfläche kontinuierlich sinkt.

Mit den beiden Messungen an Referenz- und wärmebehandelter Probe konnte sowohl gezeigt werden, dass eine Diffusion der Titanatome aus dem Substrat in die Dünnschicht stattfindet, als auch die Konzentration von Titan im  $\text{V}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschicht bestimmt werden.

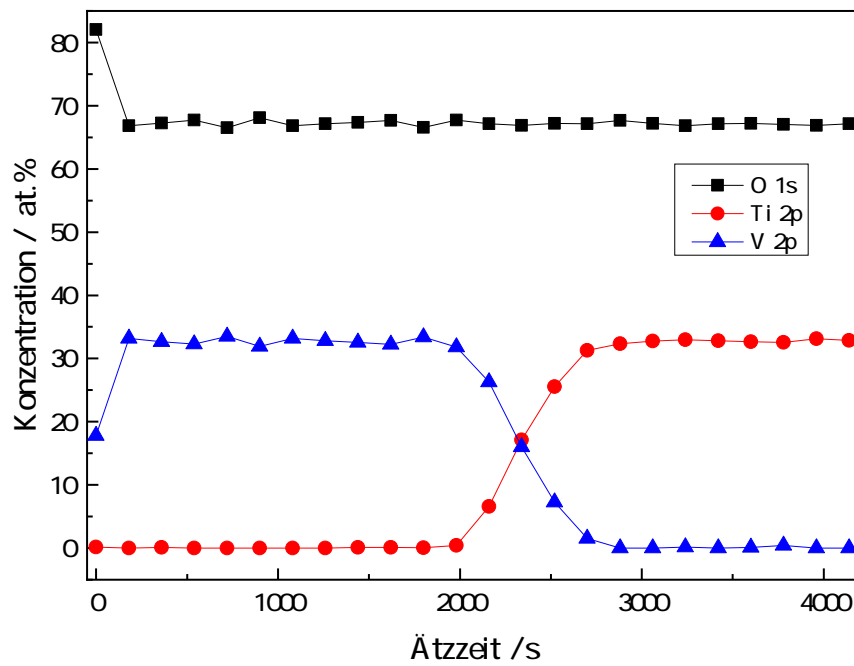


Abbildung 4.22: XPS-Messung der unbehandelten Probe. Vergleichbar zur oben erwähnten TOF-SIMS-Messung ist auch hier keine Dotierung der VO<sub>2</sub>-Dünnschicht zu beobachten.

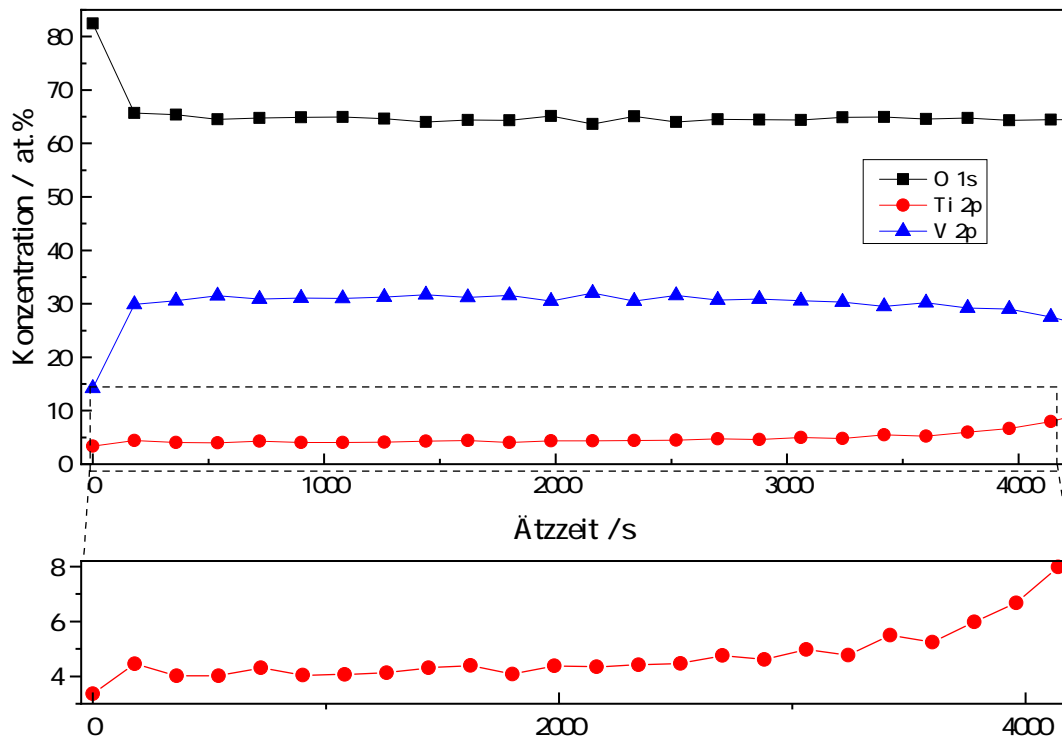


Abbildung 4.23: XPS-Messung der nachträglich temperaturbehandelten Probe. Vergrößert dargestellt ist die Konzentration des Ti im Verlauf der Messung. Diese liegt, vergleichbar zu den SIMS-Messungen, bei einigen Prozent im VO<sub>2</sub>-Dünnsfilm und steigt langsam an bis hin zum Erreichen der Grenzfläche Dünnsfilm/Substrat, dort wurde die Messung beendet.

## 4.2.2 Transmission und Schaltverhalten

Nachdem in Abschnitt 4.2.1 gezeigt wurde, dass es gelungen ist, eine VO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit Titan zu dotieren, können nun optische und elektrische Eigenschaften der Dünnschicht untersucht werden. Optische Messungen wurden, wie in Kapitel 3.2.1 behandelt, durchgeführt und die Ergebnisse sind in Abbildung 4.24 und 4.25 dargestellt.

Eine Messung der Transmission über den Wellenlängenbereich von 200 bis 3000 nm zeigt, dass beide Proben das für VO<sub>2</sub> und dotierte VO<sub>2</sub>-Dünnschichten bereits bekannte Schaltverhalten zeigen. Bei Raumtemperatur (schwarz) verhalten sich beide Proben im infraroten Wellenlängenbereich durchlässig, da die Proben aber mit einer Schichtdicke von bis zu 400 nm sehr dick hergestellt wurden, sind sie im sichtbaren Spektrum nicht transparent sondern zeigen eine geringe Transmission von 10 bis 15 %. Erhitzt man die Schichten auf 100 °C (rot), so zeigt sich, dass die Transmission im infraroten Bereich bei fast 0 % liegt. Es ist also eindeutig zu erkennen, dass die Proben die bekannten Schalteigenschaften besitzen. Die etwas erhöhten Werte der mit Titan dotierten Probe der Transmission von einem Wert von ungefähr 5% lässt sich erklären durch die sehr geringe Größe des Substrats. Hier wurde nicht der gesamte Strahlengang des UV-VIS-NIR-Spektrometers abgedeckt und somit konnte ein geringer Anteil der eingehenden Strahlung auf den Detektor eintreffen, ohne Substrat und dünne Schicht vorher zu passieren.

Weiterhin wurden die Schalttemperaturen mit Hilfe von optischen Hysterese-messungen bei 2500 nm bestimmt. Führt man diese Messungen durch, so erhält man zwei scharfe Hysterese-kurven (siehe Abbildung 4.25) für die jeweiligen Proben und eine Schalttemperatur von ungefähr 47 °C für die undotierte Schicht.

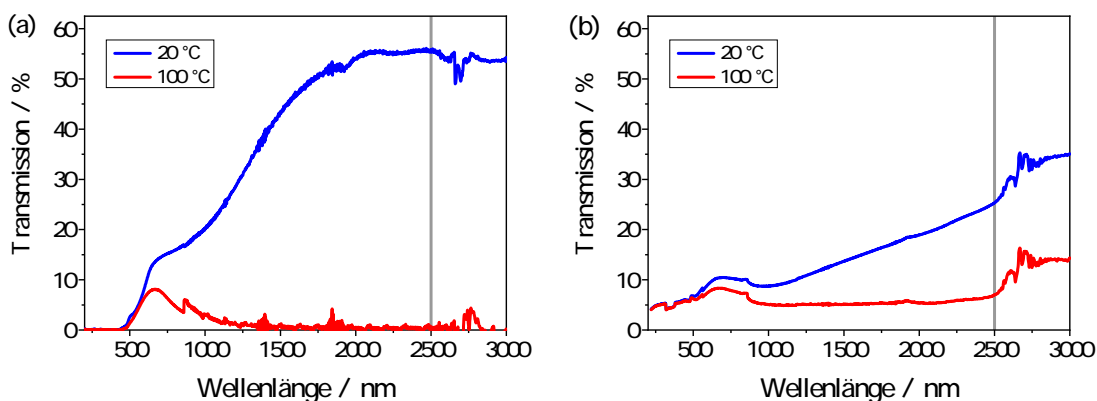


Abbildung 4.24: Wellenlängenabhängige Transmission der Referenzprobe (a) und der dotierten Probe (b). Die Transmission wird jeweils gemessen bei Raumtemperatur (blau) und 100 °C (rot). Bei  $\lambda = 2500$  nm (grau markiert) wurden Hysterese-messungen durchgeführt.

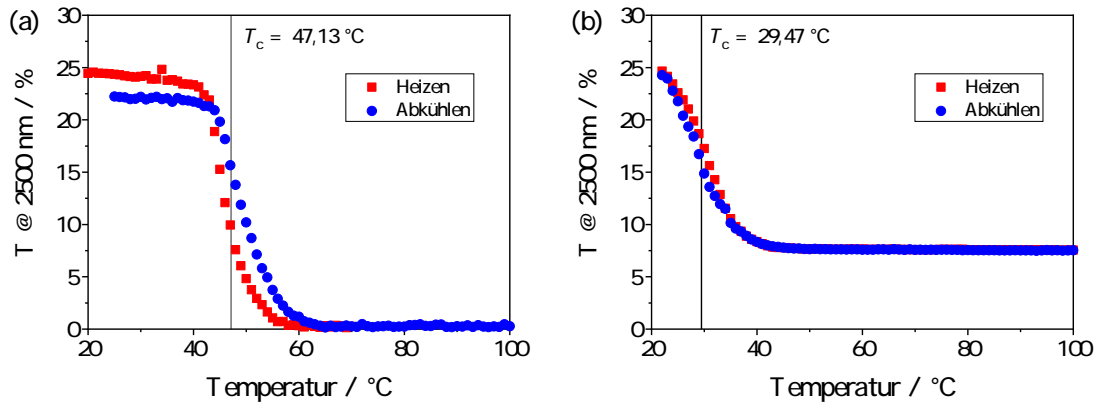


Abbildung 4.25: Temperaturabhängige Hysterese der Referenzprobe (a) und der dotierten Probe (b) bei einer festen Wellenlänge von 2500 nm im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C. Rote Datenpunkte wurden beim Heizen der Probe gemessen, blaue Datenpunkte bei der entsprechenden Temperatur während des Abkühlens.

Die mit Titan dotierte Schicht zeigt eine Hysterese, die mit einer ähnlichen Steigung im Übergang verläuft, jedoch schon bei einer Übergangstemperatur von ungefähr 29,5 °C ihren Wendepunkt erreicht und somit eine deutlich reduzierte Übergangstemperatur aufweist. Es ist außerdem zu beobachten, dass die Sättigung der Transmission im unteren Temperaturbereich hier noch nicht endgültig erreicht ist. Es konnte hier keine Messung von Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur von ungefähr 20 °C durchgeführt werden, jedoch ist anhand des Verlaufs der Hysterese zu erwarten, dass eine Sättigung sofort auftreten muss, da die Werte der Transmission, entnommen aus Abbildung 4.24, rechts, bei 2500 nm auch hier im Bereich von ungefähr 25 % liegen.

Um diese niedrige Übergangstemperatur zu bestätigen, wurde weiterhin eine Hall-Messung durchgeführt und der Verlauf des spezifischen Widerstands über einen größeren Temperaturbereich bestimmt. Der elektrische Widerstand der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur wurde mit Hilfe einer linearen Vier-Kontakt-Geometrie und einer Probenheizung gemessen. Als Kontakte wurden entweder Wolframkarbid- oder Stahlnadeln mit einem Durchmesser von 0,5 mm verwendet. Die auf die Nadeln ausgeübte Gesamtkraft betrug etwa 5 bis 16 N. Der Abstand zwischen den Sonden betrug  $(1 \pm 0,01)$  mm. Die Widerstandsmessungen wurden im Autoranging-Modus durchgeführt. Die Heizrate betrug  $39,9 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ .

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Widerstandsmessungen an allen  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Schichten auf (110)  $\text{TiO}_2$  mit unterschiedlichem  $x$  sind in Abbildung 4.26 dargestellt. Der Widerstand wird als Funktion der Probentemperatur beim Aufheizen (rote Datenpunkte) und Abkühlen (blaue Datenpunkte) gemessen. Die Widerstandskurven aller Proben weisen einen stufenförmigen Anstieg mit abnehmender

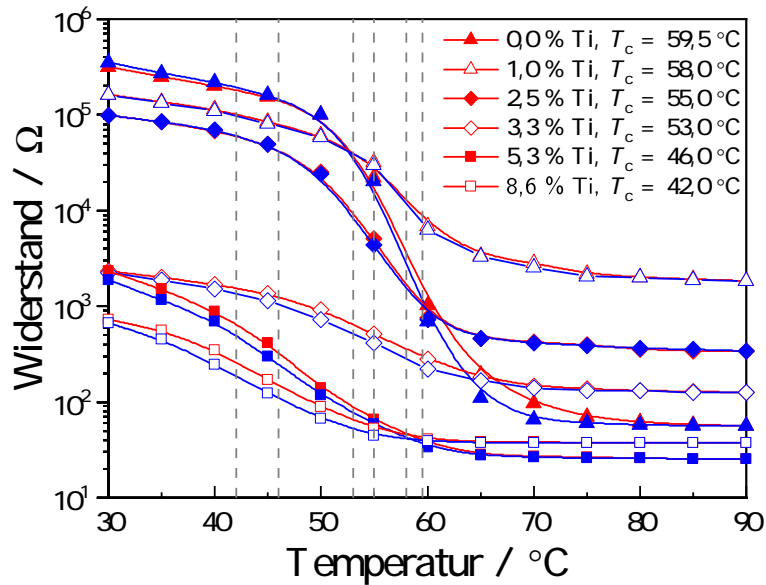


Abbildung 4.26: Temperaturabhängige Messungen des elektrischen Widerstands aller  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichten auf (110)- $\text{TiO}_2$  Substrat in Rutilstruktur für verschiedene Ti-Gehalte  $x$ , die einen stufenartigen Anstieg bei sinkender Temperatur zeigen, was spezifisch für den Metall-Isolator-Übergang (MIT) ist.

Temperatur auf. Dieser stufenförmige Sprung im Widerstand entspricht dem MIT. Der Widerstand ist in der metallischen Phase aufgrund der Anwesenheit von freien Ladungsträgern gering. Die freien Ladungsträger verschwinden, wenn das  $\text{VO}_2$  isolierend wird [DKPK17]. Daher steigt der Widerstand abrupt. Die Temperatur, bei der der sprunghafte Anstieg auftritt, ist ein Maß für die Phasenübergangstemperatur  $T_c$  des MIT (in der Abbildung durch die gestrichelten vertikalen Linien gekennzeichnet). Die Übergangstemperatur  $T_c$  sinkt mit zunehmendem Ti-Gehalt  $x$  der  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichten. Die Werte liegen im Vergleich zu der Übergangstemperatur, die aus den optischen Messungen bestimmt wurde, etwas höher. Der Temperaturunterschied von 10 °C lässt sich begründen durch die unterschiedlichen Positionen der Temperatursensoren relativ zur Probe bei der Messung. Während bei den optischen Messungen direkt auf der Dünnschicht die Temperatur gemessen wird, befindet sich der Temperatursensor im Messaufbau zur Hall-Messung im Probenhalter selbst. Auch wenn man den Probenhalter langsam heizt, wird sich die Temperatur der Dünnschicht nicht sofort bei der gleichen Temperatur befinden, sondern eine gewisse Zeit verstreichen, bis sich ein stationärer Zustand einstellt und der Temperaturgradient zur Probe minimal wird.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass für die mit Titan dotierte Vanadiumdioxid-Dünnschicht ein Schaltverhalten nachgewiesen werden konnte, welches vergleichbar ist zu Ergebnissen der undotierten Referenzschicht. Die Schalttemperatur konnte mit

Hilfe von optischen und elektrischen Messungen bestimmt werden und liegt in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 40 °C. Jedoch ergibt sich hier eine Dotiereffizienz von ungefähr  $-2,05 \frac{\text{K}}{\text{at.}\%}$  welche zum einen eine Senkung der Übergangstemperatur verursacht und zum anderen betragsmäßig höher liegt als der in der Literatur angegebene Wert von  $+1 \frac{\text{K}}{\text{at.}\%}$  [KOYT21].

### 4.2.3 Temperaturabhängige XRD-Messungen

Die in Kapitel 4.2.1 und 4.2.2 erhaltenen Ergebnisse zeigen zum einen, dass eine Dotierung der VO<sub>2</sub>-Dünnschichten mit Titan erreicht werden kann und zum anderen, dass ein Schalten der Proben zwischen Hoch- und Niedertemperaturphase, beziehungsweise der MIT, mit Hilfe von optischen und elektrischen Messungen nachgewiesen werden kann. Im Folgenden sollen nun die strukturellen Eigenschaften der hergestellten Proben untersucht werden. Dazu wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen und an zwei verschiedenen Aufbauten, wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben, durchgeführt.

In den vorangegangenen Kapiteln wurden jeweils eine undotierte Referenzprobe und eine mit ungefähr 4 at.% Titan dotierte Schicht verglichen. Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurden weitere Proben mit Titangehalten von 1 at.%, 2,5 at.%, 3,3 at.%, 5,3 at.% und 8,6 at.% hergestellt und hier zur Bestimmung ihrer Kristallstruktur untersucht.

Abbildung 4.27 zeigt Röntgendiffraktogramme, die bei verschiedenen Temperaturen von 30 bis 90 °C unter Winkeln von  $55^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$  aufgenommen wurden, exemplarisch für eine Dünnschichtprobe mit einer Dotierung von 1 at.% Ti. Dabei stellt der Reflex bei 56,7 ° das Signal des (110)-TiO<sub>2</sub> Substrats dar (berechnet nach Schossberger [Sch42], von materialsproject.org), der Reflex bei ungefähr 59,1 ° stammt vom verwendeten Heizeraufbau und der dort verwendeten Probenhalterung (AlN (110)) und die beiden relevanten Reflexe des VO<sub>2</sub> in monokliner oder Rutilstruktur liegen bei  $2\Theta = 57,165^\circ$  (Rutilstruktur, (220)) [Rog93] und  $2\Theta = 57,425^\circ$  (monokline Struktur, (402)) [LK70].

Für diese Probe ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Temperatur eine strukturelle Umwandlung von monokliner Struktur zu Rutilstruktur zur Folge hat. Der monokline Reflex bei  $2\Theta = 57,425^\circ$  ist hier zu Beginn schon leicht zu größeren Winkeln verschoben, was zum Beispiel durch eine Verspannung durch das Wachstum auf dem (110)-TiO<sub>2</sub> Substrat erklärbar ist. Dieser Reflex verschwindet bei hohen Temperaturen beginnend im Bereich von ungefähr 65 °C und der Reflex des VO<sub>2</sub> in seiner Rutilphase bei  $2\Theta = 57,165^\circ$  steigt deutlich in seiner Intensität. Substrat- und Probenhalter-Reflex bleiben unverändert.

Erhöht man die Dotierkonzentrationen, so beobachtet man die in Abbildung 4.28 dargestellten Diffraktogramme. Bis zu einer Dotierung mit 5,3 at.% Ti kann man den strukturellen Übergang der Dünnschichten für hohe Temperaturen deutlich erkennen. Für die Probe mit einer Dotierkonzentration von 8,6 at.% Titan lässt sich diese Aussage allerdings nicht mehr aufrecht erhalten. Bei niedrigen Temperaturen

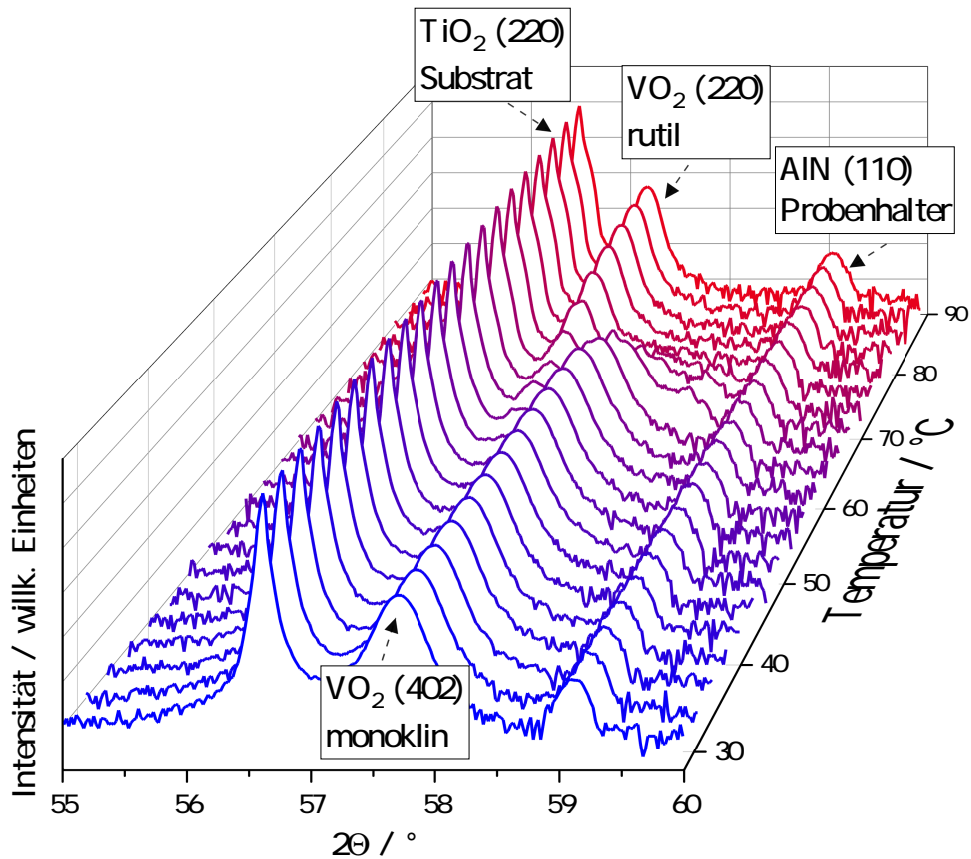


Abbildung 4.27: Röntgendiffraktogramme einer VO<sub>2</sub>-Schicht, die mit 1 at.% Ti dotiert wurde, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen. Die relevanten Reflexe sind laut Literaturwerten zugeordnet.

zeigt sich kein deutlich ausgebildeter Reflex, wie er für die monokline Kristallstruktur des VO<sub>2</sub> in den vorherigen Messungen zu sehen war. Lediglich eine Veränderung der Intensität eines Reflexes, der bei ungefähr  $2\theta = 57,2^\circ$  liegt, lässt sich feststellen. Ein klarer Übergang, so wie er im Kapitel 4.2.2 auch für diese Probe mit hoher Dotierung festgestellt wurde, ist hier nicht zu detektieren.

Diese Beobachtungen lassen sich bestätigen, wenn man die Intensitäten der beiden Reflexe für eine monokline (402) Orientierung und eine (220) Orientierung für die Rutilstruktur bei verschiedenen Temperaturen aufträgt, dies ist in Abbildung 4.29 dargestellt für vier dotierte Proben mit Titan-Gehalten von 2,5 bis 8,6 %. Nur in der niedrig dotierten Probe kann bei annähernd gleichen Intensitäten der beiden Reflexe ein Übergang von monokliner zur Rutilphase festgestellt werden. Dieser Übergang ist auch bei einer Dotierung mit 3,3 % noch sichtbar, jedoch nimmt die Intensität des monoklinen Reflexes bereits stark ab. Schon für eine Dotierung von 5,3 % Titan ist nur noch eine sehr geringe Intensität des monoklinen Reflexes festzustellen und die Rutilphase zeigt bereits bei niedrigen Temperaturen eine hohe Intensität. Ein Phasenübergang ist nicht mehr deutlich aufzulösen. Auch bei der höher dotierten

Probe mit 8,6 % Ti ist dieser Trend zu beobachten, ein struktureller Phasenübergang ist nicht zu detektieren.

Damit stellt sich eine Frage, die die grundlegende Erscheinung des Übergangs von Isolator zu Metall im thermochromen VO<sub>2</sub> betrifft. Die Vermutung liegt nahe, dass mit dieser Dotierkonzentration eine Entkopplung der beiden Mechanismen erreicht werden konnte, die den Phasenübergang beschreiben. Da in der strukturellen Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie keine Hinweise für einen strukturellen Übergang gefunden wurde und die Dünnschicht sich bereits bei niedrigen Temperaturen in einer Rutilstruktur zu befinden scheint, könnte hier ein reiner Mott-Übergang vorliegen, denn in den optischen und elektrischen Messungen zeigte die Probe mit 8,6 % Ti einen Phasenübergang.

Um diese These aufrecht zu erhalten oder zu widerlegen, müssen hier also weitere Messungen durchgeführt werden und weitere Untersuchungsmethoden eingesetzt werden, um einen eventuell doch vorhandenen Phasenübergang detektieren zu können, der mit Hilfe temperaturabhängiger XRD-Messungen nicht belegt werden kann.

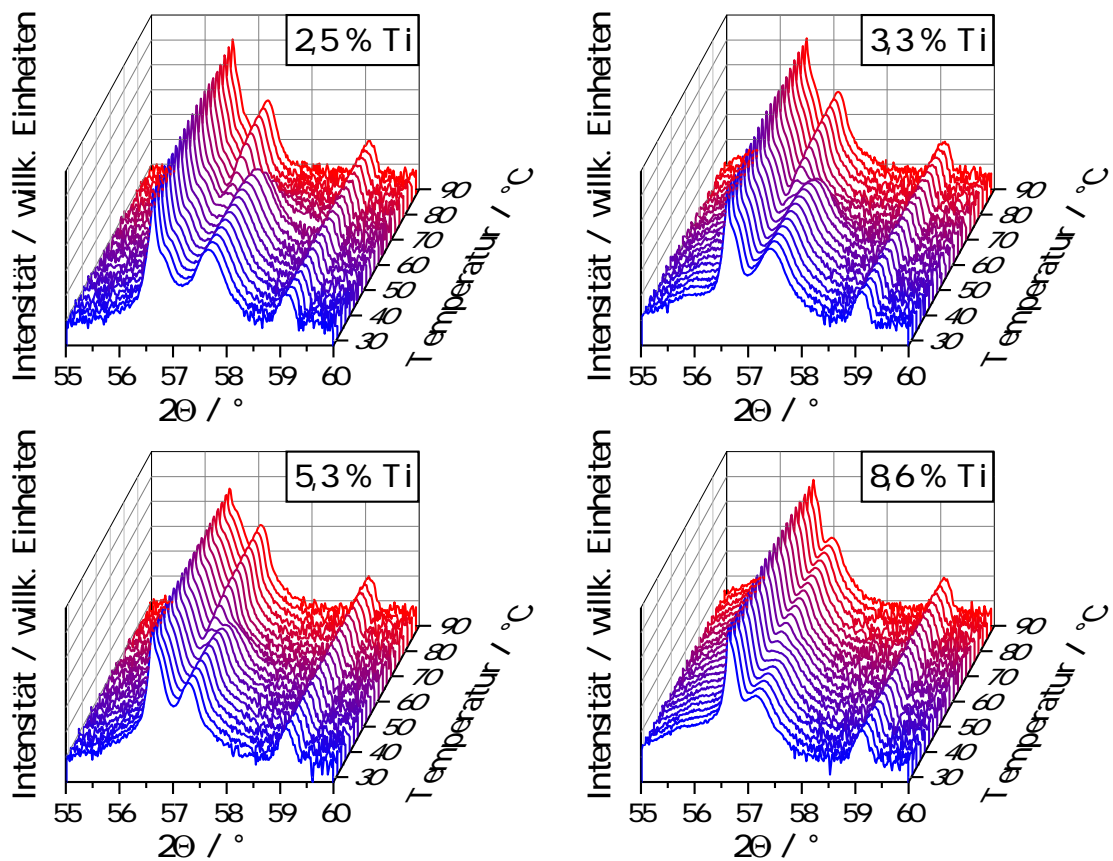


Abbildung 4.28: Röntgendiffraktogramme verschieden dotierter  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, um den strukturellen Übergang von monokliner Phase bei niedrigen Temperaturen zur Rutilphase bei höheren Temperaturen nachzuweisen.

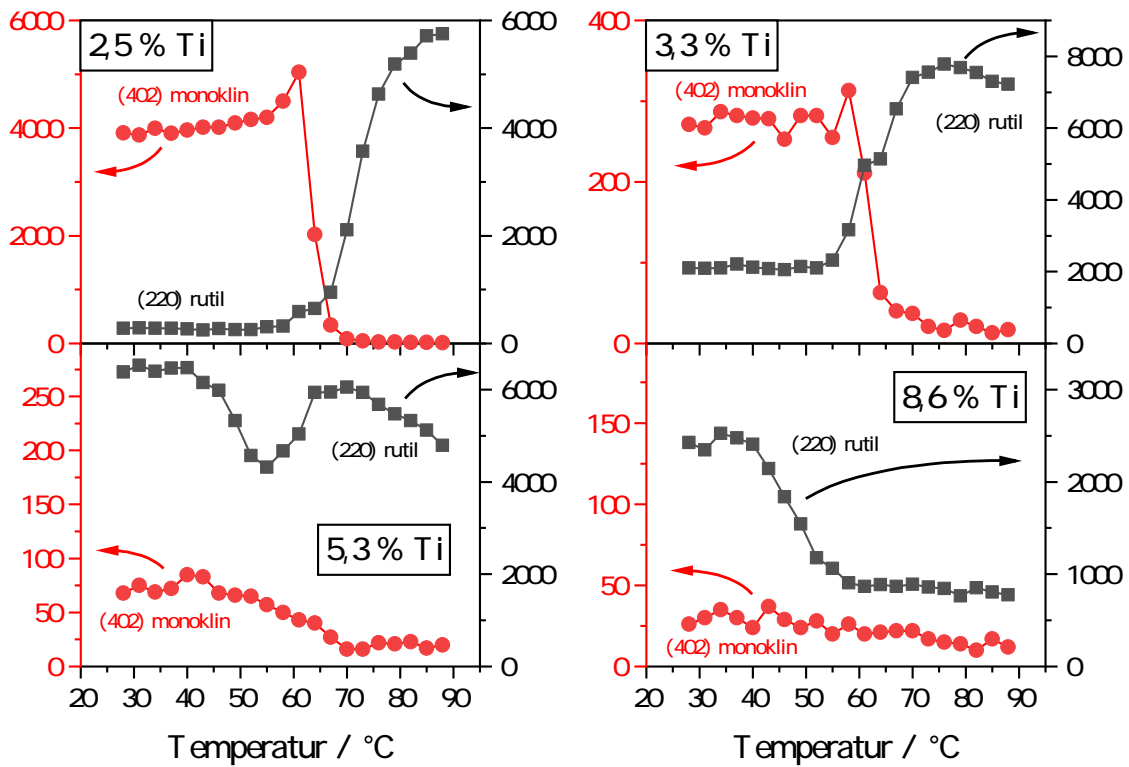


Abbildung 4.29: Intensität der XRD-Reflexe für monoklines  $\text{VO}_2$  (rote Kreise) und  $\text{VO}_2$  in Rutilstruktur (schwarze Quadrate), entnommen aus den Diffraktogrammen aus Abbildung 4.28, in Abhängigkeit von der Temperatur für vier verschiedene Ti-Dotiergehalte.

## 4.2.4 Raman-Spektroskopie

Da die durchgeführten XRD-Messungen keine eindeutige Zuordnung der strukturellen Eigenschaften der hergestellten Dünnschichten erlauben, sollen hier die durchgeführten polarisationsabhängigen Raman-Messungen eine weitere Möglichkeit aufzeigen, eine Zuordnung der beiden Phasen zu Rutilphase und monokliner Phase vorzunehmen. Dafür wurden Messungen, wie im Abschnitt zur Raman-Spektroskopie erklärt, durchgeführt und mit Hilfe der theoretischen Betrachtungen zur Polarisationsabhängigkeit des im Raman-Prozess gestreuten Lichts (Abschnitt 3.2.4) verglichen, um einen Rückschluss auf die strukturellen Eigenschaften der mit unterschiedlichen Titangehalten dotierten Schichten ziehen zu können.

Abbildung 4.30 zeigt zunächst Raman Messungen unterschiedlicher Referenzproben, um die an den Dünnschichten gemessenen Schwingungsmoden korrekt zuordnen zu können. Im unteren Graphen (rot) ist als Referenz eine Messung der verwendeten (110)-TiO<sub>2</sub> Substrate in Rutilstruktur dargestellt. Erkennbar sind drei Schwingungsmoden bei 238 cm<sup>-1</sup>, 447 cm<sup>-1</sup> und 612 cm<sup>-1</sup>, außerdem sind Referenzlinien bei 141 cm<sup>-1</sup> und 826 cm<sup>-1</sup> eingezeichnet, welche aus der Literatur bekannt sind, aber hier nur in sehr geringer Intensität gemessen wurden. Eine Zuordnung der Ramanverschiebungen zu den entsprechenden Schwingungsmoden ist in Tabelle 4.2 gegeben. Zum Vergleich ist in schwarz ein Raman Spektrum einer undotierten VO<sub>2</sub>-Dünnschicht als weitere Referenz zu sehen. Diese wurde auf c-Saphir als Substrat abgeschieden und lediglich eine Schwingungsmode bei 748 cm<sup>-1</sup> ist dem Substrat zuzuordnen. Alle anderen Signale stammen von der Dünnschicht und werden gemäß Tabelle 4.1, entnommen aus der Arbeit von Shvets et al. [SDMG19], Schwingungsmoden des monoklinen Systems zugeordnet. Zu erwähnen ist hier, dass die beiden Moden bei 224 cm<sup>-1</sup> und 393 cm<sup>-1</sup> Ramanstreuung zweiter Ordnung des Typs A<sub>g</sub> + B<sub>g</sub> zugeordnet werden. Die obere Messung (blau) zeigt dann eine reine VO<sub>2</sub>-Dünnschicht auf dem im folgenden verwendeten und im unteren Teil als Referenz dargestellten (110)-TiO<sub>2</sub> Substrat in Rutilstruktur. Hier sind deutlich die Substratmoden zu erkennen, welche mit roten Referenzlinien markiert wurden. Alle anderen Schwingungsmoden können somit der VO<sub>2</sub>-Schicht zugeordnet werden.

Zusätzlich zur Messung an den Referenzproben bei Raumtemperatur, wurde eine undotierte Schicht bei verschiedenen Temperaturen im Bereich des Phasenübergangs vermessen, da sich dort eine Veränderung der Schwingungsmoden zeigen sollte, die außerdem reversibel ist und somit eine strukturelle Phasenänderung nachweisen kann. Hierzu wurde die Temperaturstage von *Linkam* als Probenhalter verwendet und verschiedene konstante Temperaturen zwischen 0 und 80 °C durch eine Kühlung mit Stickstoff und eine Widerstandsheizung eingestellt. Der Farbverlauf von blau zu rot und wieder zu blau stellt die unterschiedlichen Temperaturen dar. Bei Temperaturen unterhalb von 60 °C sind die Vibrationsmoden zu sehen, die auch

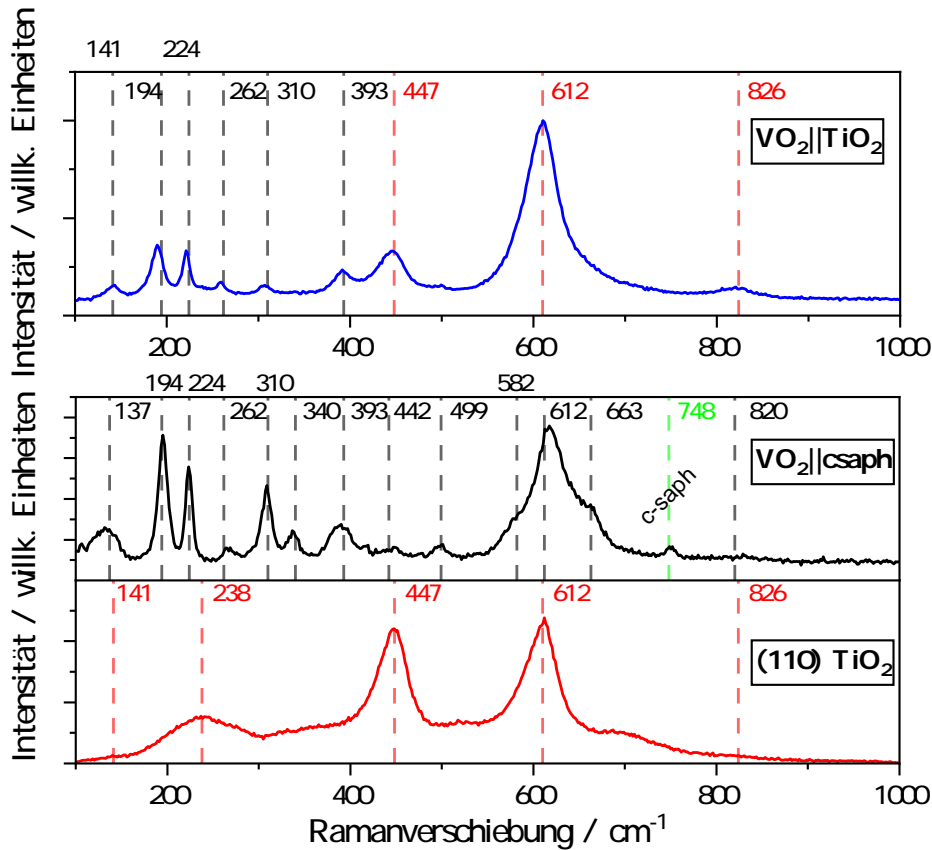


Abbildung 4.30: Raman-Spektroskopie an einem (110)-TiO<sub>2</sub> Substrat in Rutilphase (rot), einer undotierten VO<sub>2</sub>-Dünnschicht auf c-Saphir (schwarz) und einer VO<sub>2</sub>-Dünnschicht auf (110)-TiO<sub>2</sub> Substrat (blau). Die Referenzlinien stammen aus den Tabellen 4.1 und 4.2.

in Abbildung 4.30 erkennbar sind. Jedoch werden die Intensitäten auch bei 40 bis 50 °C schon geringer und eine Umwandlung von monokliner zur Rutilphase, im Zuge des thermochromen Effekts, findet statt. Die Schwingungsmoden in der metallischen Rutilphase von VO<sub>2</sub> sind sehr schwach und stark verbreitert, deswegen sind die Raman-Spektren der Dünnschicht oberhalb der Phasenübergangstemperatur im wesentlichen durch Substratmoden (graue Referenzlinien) bestimmt. Eine Erhöhung der Temperatur auf 80 °C zeigt keine weitere Veränderung, der Isolator-Metall-Übergang (IMT) ist abgeschlossen. Kühlt man die Probe danach wieder ab und nimmt bei den entsprechenden Temperaturen nochmals die Raman-Spektren auf, zeigt sich, dass der Übergang reversibel ist und bei Temperaturen unterhalb von 60 °C wieder die Schwingungsmoden des monoklinen, isolierenden VO<sub>2</sub> auftauchen. Die Intensität der Moden nimmt zu und erreicht wieder das Niveau der Ausgangsmessungen bei 0 °C. Hiermit konnte zum einen der thermochrome Effekt überprüft werden und zum anderen wurden nochmals die Position der Substratmoden bestätigt, da diese über den gesamten Temperaturbereich deutlich zu sehen

Ramanverschiebung / $\text{cm}^{-1}$	Kristallstruktur	Mode
137	monoklin	$A_g$
194	monoklin	$A_g$
310	monoklin	$A_g$
340	monoklin	$A_g$
499	monoklin	$A_g$
612	monoklin	$A_g$
663	monoklin	$A_g$
143	monoklin	$B_g$
262	monoklin	$B_g$
442	monoklin	$B_g$
484	monoklin	$B_g$
582	monoklin	$B_g$
820	monoklin	$B_g$
224	monoklin	$A_g + B_g$
393	monoklin	$A_g + B_g$
240	rutil	
390	rutil	
510	rutil	$A_{1g}$
625	rutil	

Tabelle 4.1: Ramanmoden von  $\text{VO}_2(\text{M})$  und  $\text{VO}_2(\text{R})$  entnommen aus [SDMG19].

Ramanverschiebung / $\text{cm}^{-1}$	Kristallstruktur	Mode
141	rutil	$B_{1g}$
238	rutil	
447	rutil	$E_g$
612	rutil	$A_{1g}$
826	rutil	$B_{2g}$

Tabelle 4.2: Ramanmoden von  $\text{TiO}_2$  nach [PFD67, BGA68, BE82].

sind.

In Abbildung 4.32 sind nun Raman-Messungen gezeigt, die an unterschiedlich dotierten  $\text{Ti:VO}_2$ -Dünnschichten durchgeführt wurden. Dabei wird außerdem noch unterschieden zwischen paralleler 4.32(a) und senkrechter 4.32(b) Polarisation der Messung gegenüber dem einfallenden Licht. Ist im Folgenden von senkrechter oder paralleler Polarisation die Rede, ist hiermit immer gemeint, dass die Messung der

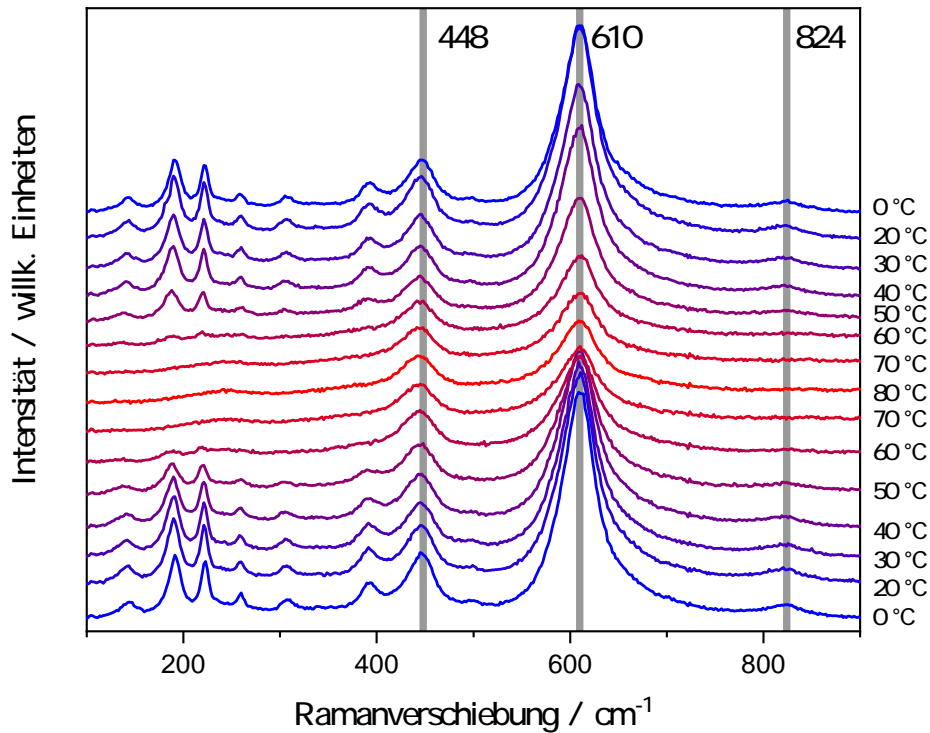


Abbildung 4.31: Temperaturabhängige Raman-Spektroskopie an einer  $\text{VO}_2$ -Dünnschicht auf (110)  $\text{TiO}_2$ . Die Temperatur wurde von 0 auf 80 °C erhöht und danach wieder gesenkt. Die Referenzlinien zeigen drei Schwingungsmoden des Substrats. Die Probe konnte nicht ausgerichtet werden, somit kann keine Polarisation  $\alpha$  angegeben werden.

Polarisation des gestreuten Lichtes senkrecht oder parallel zu der linearen Polarisation des eingestrahlten Lichtes durchgeführt wird. An der Anzahl und der Position der Schwingungsmoden ist zu erkennen, dass eine Dotierung mit Titan kaum einen Einfluss auf das Raman-Spektrum hat. Auch der Wechsel zwischen senkrecht und parallel polarisiertem Licht zeigt, dass das allgemeine Erscheinungsbild der Spektren mit steigender Ti-Dotierung keine signifikanten Änderungen hervorbringt. Da das Licht jedoch unterschiedlich auf die Proben fällt, ergeben sich bei der Betrachtung der beiden Graphen unterschiedliche erlaubte Schwingungen/Übergänge und somit eine unterschiedliche Anzahl an Schwingungsmoden. Auch in dieser Betrachtung ist ersichtlich, dass die Schwingungsmoden des Substrats bei  $448 \text{ cm}^{-1}$ ,  $610 \text{ cm}^{-1}$  und  $824 \text{ cm}^{-1}$  bei allen Proben auftreten. Somit sind die eventuell dort oder in unmittelbarer Umgebung liegenden Schwingungsmoden des  $\text{VO}_2$  nicht geeignet, um deren polarisationsabhängige Ramanstreuung zu untersuchen.

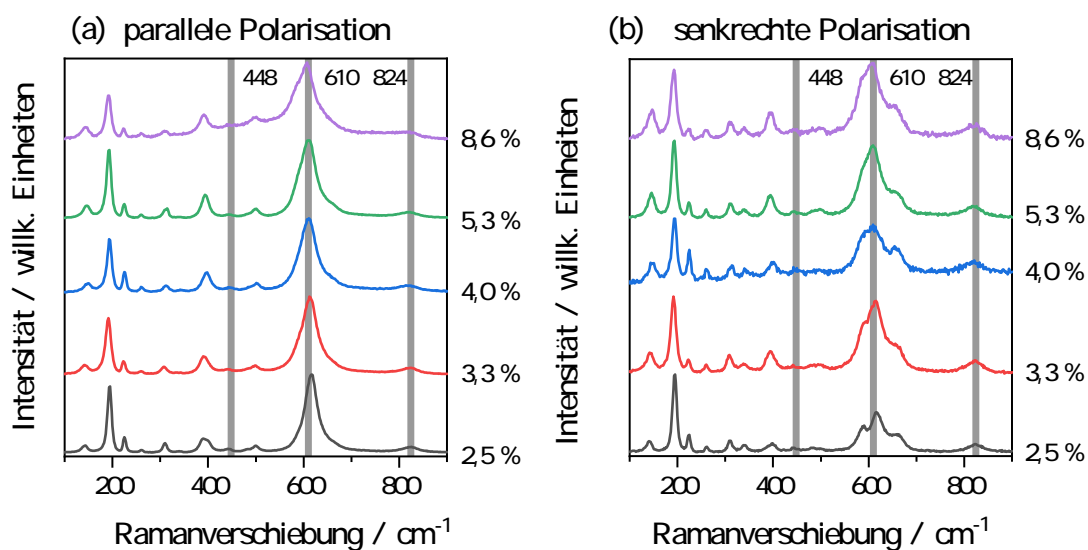


Abbildung 4.32: Aufgenommene Ramanspektren verschieden dotierter VO<sub>2</sub>-Dünnschichten bei paralleler (a) und senkrechter (b) Polarisationsgeometrie.

Für die folgenden Untersuchungen mit der polarisationsabhängigen Raman-Spektroskopie an den unterschiedlich dotierten Ti:VO<sub>2</sub>-Dünnschichten ist es zunächst notwendig, die Orientierungen der Proben eindeutig zu bestimmen und somit eine einheitliche Startpolarisierung festzulegen. Dafür wurden die Schwingungsmoden des TiO<sub>2</sub>-Substrats in Rutilstruktur verwendet. Abbildung 4.33, und im späteren Verlauf auch Abbildung 4.42, zeigt, dass die Intensitäten der Raman-Moden des TiO<sub>2</sub>-Substrats der abgeleiteten Winkelabhängigkeit folgen. Da diese Schichten in einer bekannten Kristallstruktur vorliegen, kann die theoretische Polarisationsabhängigkeit mit den gemessenen Werten verglichen werden. Insbesondere haben wir die Winkelabhängigkeit  $I_{B_{2g}}^{\parallel}(\alpha) \propto d^2 \sin^4(\alpha)$  der B<sub>2g</sub>-Mode von TiO<sub>2</sub> in Rutilstruktur bei 824 cm<sup>-1</sup>, die eine 180 °-Periodizität für parallele Polarisationen aufweist, verwendet, um die Orientierung der *c*-Achse ( $\pm z$ -Richtung) in der Ebene des (110)-TiO<sub>2</sub> Substrats für jede Probe zu bestimmen. Die entsprechenden Messungen wurden auf der Rückseite des Substrats durchgeführt. Der Grund dafür ist, dass sich die von der Schicht und dem Substrat stammenden Signale in den Spektren der Vorderseite, auf der die Ti<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-Dünnschicht aufgebracht ist, überlagern können.

Zunächst wurden alle polarisationsabhängigen Messungen durchgeführt und die Spek-

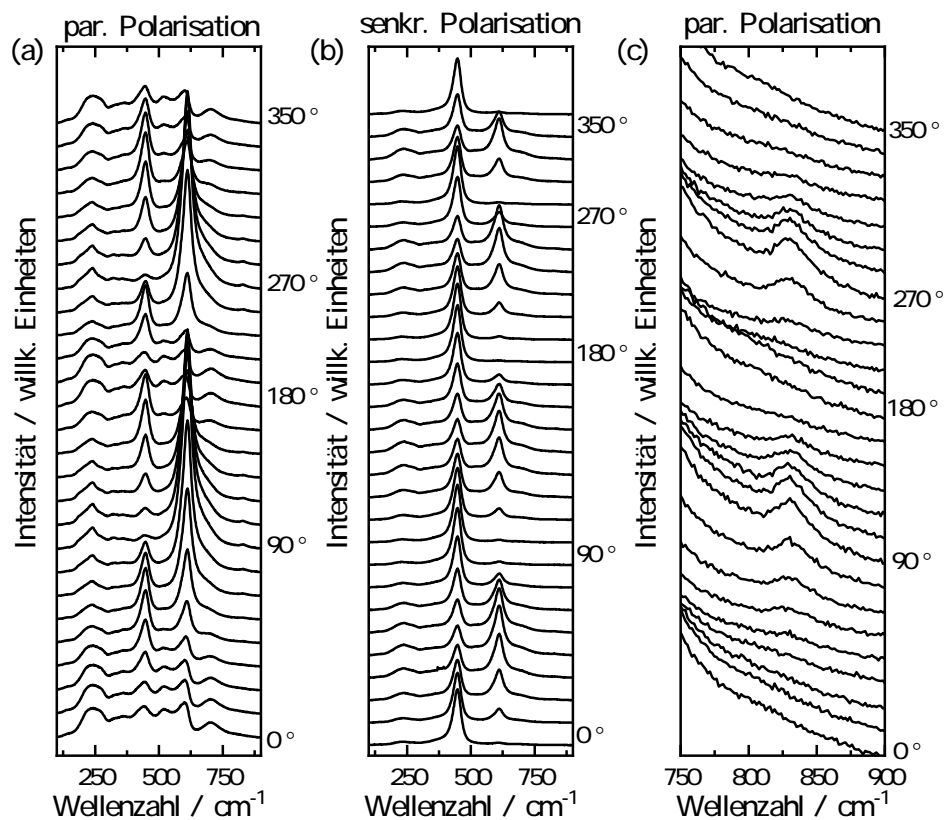


Abbildung 4.33: Winkelabhängige Ramanpektren des (110)-TiO<sub>2</sub> Substrats in Rutilstruktur bei Raumtemperatur und in Rückstreugeometrie bei (a) paralleler und (b) gekreuzter Polarisation. (c) Ramanmessungen, die die 180 ° Periodizität der B<sub>2g</sub>-Mode bei 824 cm<sup>-1</sup> zeigen.

tren entsprechend der Orientierung des Polarisators einem Winkel zugeordnet. Alle aufgenommenen Spektren zur undotierten Dünnschicht sind in Abbildung 4.34(a) dargestellt. Wie bereits erwähnt ist die Abhängigkeit der Schwingungsmode bei 824 cm<sup>-1</sup> des (110) Substrats in Rutilstruktur aber hinlänglich bekannt [PFD67, BGA68, BE82] und so kann mit einer genaueren Betrachtung der Intensitäten dieser Peaks als Funktion des Winkels bei bekannter Oberfläche des Substrats, der (110)-Ebene, die c-Achsenorientierung reproduzierbar gefunden werden. Abbildung 4.34(b) zeigt eine Vergrößerung dieses Messbereiches aus dem die Intensitäten bestimmt werden und in Abbildung 4.34(c) gegen den Polarisatorwinkel aufgetragen werden können (schwarz). Anhand der  $\sin^4(\alpha)$ -Abhängigkeit (B<sub>2g</sub>-Mode) der Intensität für parallele Polarisation, siehe Tabelle 4.4, lässt sich eine 180 °-Symmetrie feststellen mit Minima bei 0,  $\pi$ , und  $2\pi$ . Exemplarisch ergibt sich für die hier betrachtete Probe (undotiert) ein Versatz um  $\Delta = 20^\circ$  (rot). Analog wurde für alle

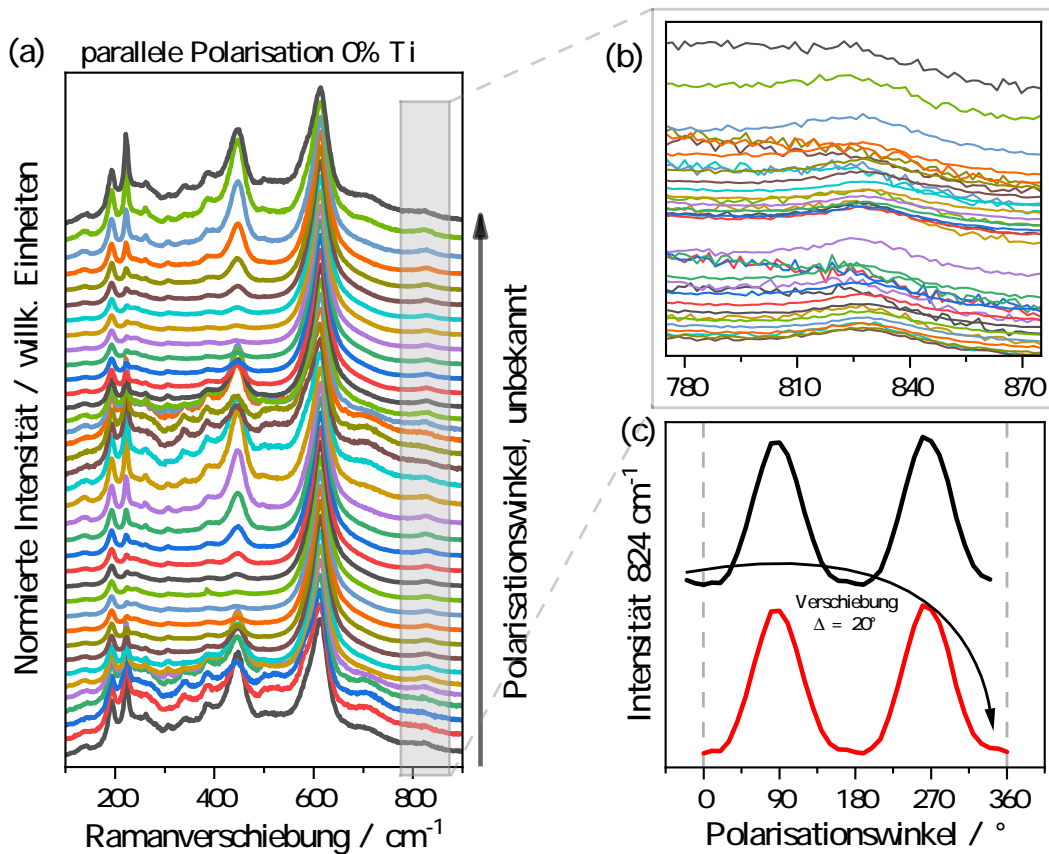


Abbildung 4.34: (a) Polarisationsabhängige Ramanspektren bei parallel polarisierter Messung und unbekanntem Polarisationswinkel für die Probe, die nicht dotiert wurde. In (b) wird der Bereich der Ramanverschiebung von  $775 \text{ cm}^{-1}$  bis  $875 \text{ cm}^{-1}$  vergrößert dargestellt, dort liegt eine Schwingungsmode des  $\text{TiO}_2$ -Substrats. (c) Abhängigkeit der Schwingungsmode bei  $824 \text{ cm}^{-1}$  vom Polarisationswinkel wie gemessen (schwarz) und anhand der theoretischen Polarisationsabhängigkeit verschoben (rot).

Messungen diese Orientierung bestimmt und somit konnten die polarisationsabhängigen Messungen vergleichbar aufgetragen werden und auf die Abhängigkeit der  $\text{VO}_2$ -Schwingungsmoden untersucht werden. Im Folgenden werden also alle Winkel  $\alpha$ , die die Winkelabhängigkeiten der Raman-Spektren der  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Schichten kennzeichnen, in Bezug auf die Orientierung der  $c$ -Achse des Substrats angegeben. Leider können wir mit diesem Ansatz nicht zwischen den Richtungen  $[001]$  und  $[00\bar{1}]$  unterscheiden (siehe auch Abbildung 3.5). Exemplarisch wird in Abb. 4.34 nur das Vorgehen an der Schicht gezeigt, die nicht mit Titan dotiert wurde. Zusammenfassend zeigt Abbildung 4.35 alle bei Raumtemperatur aufgenommenen Ramanspektren in paralleler und gekreuzter Polarisation mit verschiedenen Ti-Gehalten  $x$  bei

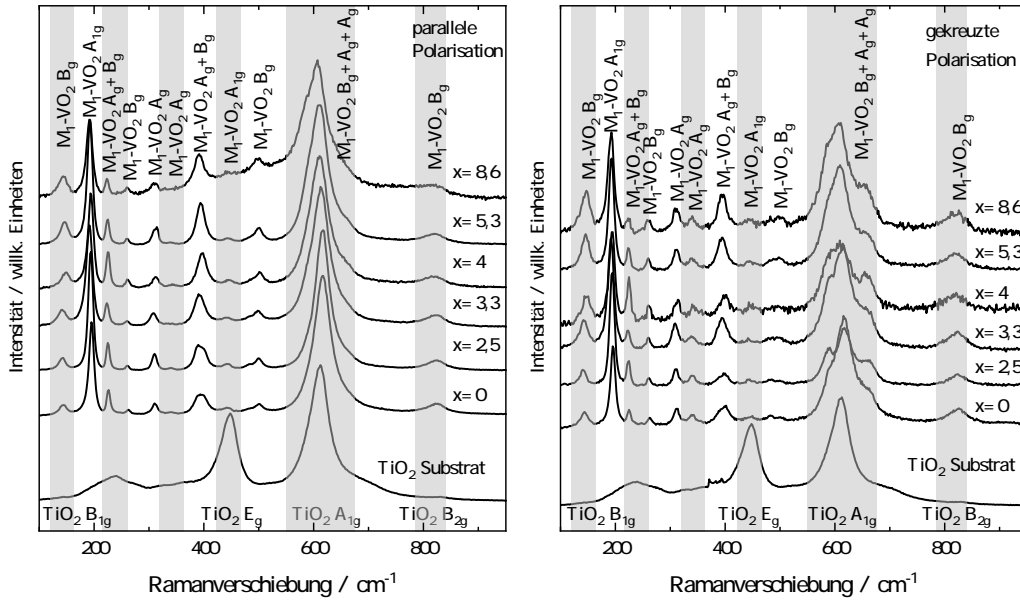


Abbildung 4.35: Ramanspektren von  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichten mit verschiedenen Ti-Gehalten  $x$  bei gleicher Orientierung  $\alpha = 0^\circ$  des Substrats bei paralleler (links) und gekreuzter (rechts) Polarisation.

der ermittelten Orientierung  $\alpha = 0^\circ$  des  $\text{TiO}_2$ -Substrats.

Abbildung 4.36 zeigt Ansichten der Einheitszelle von  $\text{R-VO}_2$  (rechts) und der entsprechenden Hälfte der Einheitszelle von  $\text{M1-VO}_2$  (links), jeweils entlang der  $\vec{c}_r$ -Achse der Rutilstruktur ( $\parallel$  kartesische Koordinate  $z$ ) und der entsprechenden monoklinen  $\vec{a}_m$ -Achse ( $\parallel$  kartesische Koordinate  $x'$ ). Die Ansichten der beiden Kristallstrukturen unterstreichen nochmals, dass bei der Phasenumwandlung nur eine geringe Verschiebung der Atome stattfindet. Die Gitterkonstanten und Gitterwinkel der zwei kristallinen  $\text{VO}_2$ -Phasen sind stark korreliert. Die entsprechenden Daten für die M1-Phase und für die Rutilphase von  $\text{VO}_2$  sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Wir werden diese Transformation bei der Analyse der Winkelabhängigkeit der Raman-Signale der  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Proben bei Raumtemperatur verwenden. Weitere Informationen über die Beziehungen zwischen den verschiedenen verwendeten kartesischen Koordinatensystemen sind in den Grundlagen (Kapitel 3.2.4) zu finden.

In Kapitel 2.1.1 wurde bereits der Zusammenhang der Anzahl der Atome in der Einheitszelle, der Kristallsymmetrien und der daraus resultierenden Raman-aktiven Schwingungsmoden beschrieben.

Abbildung 4.36(b) zeigt nochmals bereits erwähnte  $\theta - 2\theta$  XRD-Messungen, die bei Raumtemperatur von einer  $\text{VO}_2$ -Dünnschicht mit 2,5 % Ti auf einem (110)- $\text{TiO}_2$  Substrat und von einem unbehandelten Substrat als Referenz aufgenommen wurden.

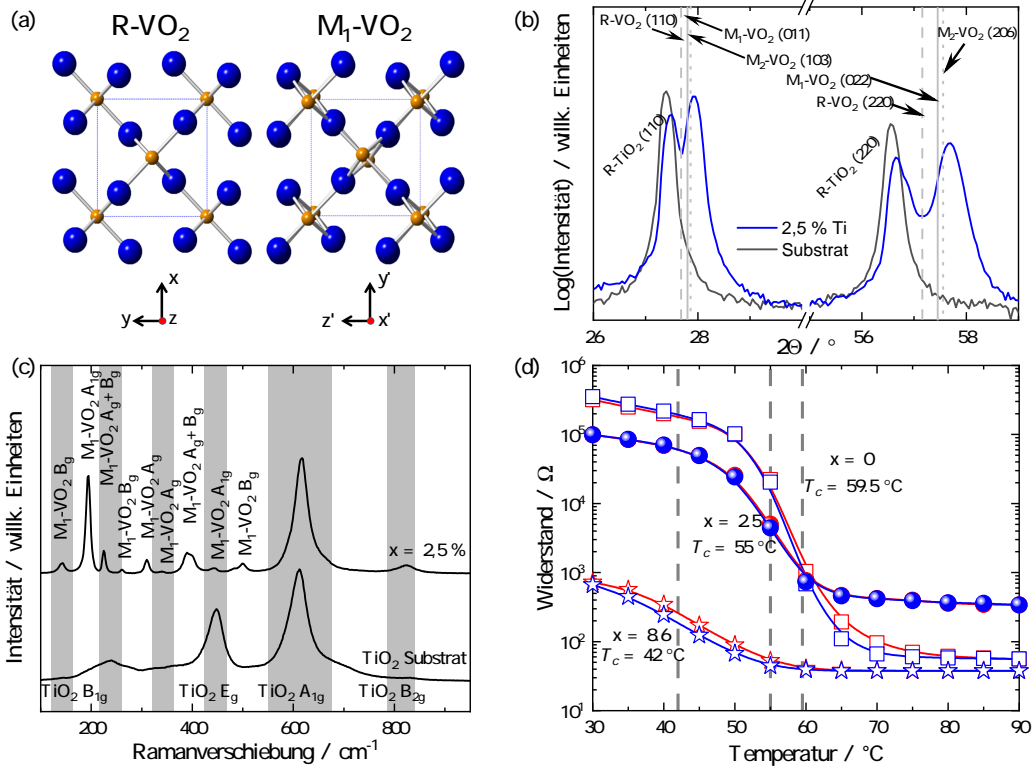


Abbildung 4.36: (a) Einheitszelle von R-VO<sub>2</sub> (links) und die entsprechende Hälfte der Einheitszelle von M<sub>1</sub>-VO<sub>2</sub> (rechts), gesehen entlang der  $\vec{c}_r$ -Achse der Rutilstruktur ( $\parallel$  kartesische Koordinate  $z$ ) bzw. der entsprechenden monoklinen  $\vec{a}_m$ -Achse ( $\parallel$  kartesische Koordinate  $x'$ ). (b)  $\theta - 2\theta$ -XRD-Messungen eines VO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit 2,5 % Ti, der auf einem (110)-TiO<sub>2</sub> Substrat abgeschieden wurde, und des unbehandelten Substrats, beide aufgenommen bei Raumtemperatur. Der  $\theta - 2\theta$ -Scan des Dünnschicht zeigt Signale zusätzlich zu denen des TiO<sub>2</sub>-Substrats, die entweder dem R-VO<sub>2</sub> oder dem M<sub>1</sub>-VO<sub>2</sub> zugeordnet werden können. (c) Raumtemperatur-Raman-Spektrum eines VO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit 2,5 % Titangehalt. Die Spektralbereiche, in denen Signale des TiO<sub>2</sub>-Substrats die Raman-Signale des Ti<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-Dünnschicht beeinflussen können, sind durch einen grauen Hintergrund gekennzeichnet. Zusätzliche Raman-Banden, die eindeutig den A<sub>g</sub>- und B<sub>g</sub>-Moden des M<sub>1</sub>-VO<sub>2</sub>:Ti zugeordnet werden können, sind angegeben. (d) Temperaturabhängige elektrische Widerstandsmessungen von drei Ti<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-Dünnschichten auf einem (110)-TiO<sub>2</sub> Substrat mit verschiedenen Ti-Gehalten  $x$ , die einen stufenartigen Anstieg mit abnehmender Temperatur zeigen, was auf den MIT hindeutet.

M1 [LK70]	M2 [Cha73]	rutil [MMRD74]
$\mathbf{a}_{M1} = 5,7517 \text{ \AA}$	$\mathbf{a}_{M2} = 9,083 \text{ \AA}$	$\mathbf{a}_R = 4,5546 \text{ \AA}$
$\mathbf{b}_{M1} = 4,5378 \text{ \AA}$	$\mathbf{b}_{M2} = 5,7763 \text{ \AA}$	$\mathbf{b}_R = 4,5546 \text{ \AA}$
$\mathbf{c}_{M1} = 5,3825 \text{ \AA}$	$\mathbf{c}_{M2} = 4,4532 \text{ \AA}$	$\mathbf{c}_R = 2,8514 \text{ \AA}$
$\alpha_{M1} = 90^\circ$	$\alpha_{M2} = 90^\circ$	$\alpha_R = 90^\circ$
$\beta_{M1} = 122,646^\circ$	$\beta_{M2} = 91,30^\circ$	$\beta_R = 90^\circ$
$\gamma_{M1} = 90^\circ$	$\gamma_{M2} = 90^\circ$	$\gamma_R = 90^\circ$
$V_{M1} = 118,2899 \text{ \AA}^3$	$V_{M2} = 237,20 \text{ \AA}^3$	$V_R = 59,15020 \text{ \AA}^3$

Tabelle 4.3: Gitterparameter für monokline M1-, M2- und R-VO<sub>2</sub>-Einheitszellen. Die Daten stammen von Longo und Kierkegaard (M1-Struktur, 4 Atome pro Einheitszelle), von Eyert (M2-Struktur, 8 Atome pro Einheitszelle), und von McWhan (Rutilstruktur). Die fett gedruckten Achsen sind parallel zueinander und geben die Richtung an, in der die Ausrichtung der oktaedrischen Ketten erfolgt.

Der  $\theta - 2\theta$ -Scan des Ti<sub>0,025</sub>V<sub>0,975</sub>O<sub>2</sub>-Dünnschicht zeigt in beiden Bereichen ein zusätzliches Signal zu dem des TiO<sub>2</sub>-Substrats. Die von der Ti<sub>0,025</sub>V<sub>0,975</sub>O<sub>2</sub>-Dünnschicht ausgehenden Signale befinden sich bei 27,75° beziehungsweise 57,35°. Die Kristallstrukturen des TiO<sub>2</sub>-Substrats, der M1-, M2- und der R-Struktur des kristallinen VO<sub>2</sub>:Ti-Dünnschicht sind sehr ähnlich. So kann das XRD-Signal bei 27,75° neben dem des TiO<sub>2</sub>-Substrats entweder von der Beugung der (110)-Ebenen des R-VO<sub>2</sub> oder der (011)-Ebenen des M1-VO<sub>2</sub> oder einem entsprechenden Beugungsreflex des M2-VO<sub>2</sub> herrühren. Das gleiche gilt für das Signal bei 57,35°, was durch Beugung zweiter Ordnung resultiert. Die  $\theta - 2\theta$ -Messung allein erlaubt es uns also nicht, zu unterscheiden, ob die VO<sub>2</sub>:Ti-Signale auf die M1-Phase, die M2-Phase, die R-Phase oder das Vorhandensein einer Mischphase dieser VO<sub>2</sub>-Phasen zurückzuführen sind, insbesondere dann, wenn Verspannungen in den Filmen vorhanden sind oder der Film eine VO<sub>2</sub>-basierte Legierung ist.

Die Zuordnung ist bei den Raumtemperatur-Raman-Spektren der VO<sub>2</sub>:Ti-Dünnschichten auf (110)-TiO<sub>2</sub> Substrat eindeutig. Abbildung 4.36(c) zeigt ein Raman-Spektrum aufgenommen bei Raumtemperatur einer VO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit 2,5 % Titan. Auf den ersten Blick scheint das Raman-Spektrum von den Raman-Signalen des TiO<sub>2</sub>-Substrats in Rutilstruktur dominiert zu werden, da es Ein-Phononen-Raman-Signale bei 143, 447, 612 und 826 cm<sup>-1</sup> aufweist, die der B<sub>1g</sub>-, E<sub>g</sub>-, A<sub>1g</sub>- beziehungsweise B<sub>2g</sub>-Mode zugeordnet wurden [PFD67, BGA68, BE82]. Zusätzliche, breitere Moden, die bei 235 cm<sup>-1</sup> und zwischen 320 und 360 cm<sup>-1</sup> zentriert sind, können auch in Raman-Spektren des TiO<sub>2</sub> in Rutilphase auftreten. Ihr Ursprung ist nicht ganz klar; sie könnten durch strukturelle Umordnung verursacht sein oder auf gemischte Moden, das heißt auf Raman-Prozesse höherer Ordnung, zurückzuführen sein [BE82]. Alle Bereiche, in denen TiO<sub>2</sub>-Raman-Signale zum Spektrum beitragen können, sind im Diagramm grau unterlegt. Im Raman-Spektrum bei Raumtempe-

ratur sind jedoch mehrere zusätzliche scharfe Raman-Signale außerhalb der grauen Bereiche des Diagramms zu erkennen, zum Beispiel die markanten Moden bei 194 und 224  $\text{cm}^{-1}$  sowie eine Reihe kleinerer Signale im Bereich bis 600  $\text{cm}^{-1}$ . Ein Vergleich mit Spektren aus der Literatur zeigt, dass diese Moden zur M1-Phase von  $\text{VO}_2$  gehören [SS17, UBCR17, SC71, BKK<sup>+</sup>22]. Die Moden bei 137, 194, 310, 340, 499, 612 und 663  $\text{cm}^{-1}$  von M1- $\text{VO}_2$  wurden  $A_g$ -Phononen zugeschrieben, während die Moden bei 143, 262, 442, 484, 582 und 821  $\text{cm}^{-1}$  zur  $B_g$ -Symmetrie gehören. Die Signale bei 224 und 393  $\text{cm}^{-1}$  können der Raman-Streuung zweiter Ordnung vom Typ  $A_g + B_g$  zugeordnet werden. Das bedeutet, sie beinhalten Beiträge von beiden Moden. Es ist jedoch zu beachten, dass nicht alle Zuordnungen eindeutig sind und zwischen verschiedenen Arbeiten variieren, wie Shibuya und Sawa [SS17] betonen. Wie bereits erwähnt, besitzt die M2-Phase von  $\text{VO}_2$  nach der Gruppentheorie die gleiche Anzahl von Raman-aktiven Moden. Die Ausprägung dieser Moden der  $A_g$ - und  $B_g$ -Repräsentation ist jedoch etwas unterschiedlich. Aus der Gruppentheorie ergeben sich 10  $A_g$ - und 8  $B_g$ -Moden. Noch wichtiger ist, dass sich die experimentell beobachteten Raman-Verschiebungen und -Intensitäten dieser Moden stark von denen unterscheiden, die für die M1-Phase berichtet wurden, was die leicht unterschiedliche Anordnung der  $\text{VO}_2$ -Struktureinheiten innerhalb der beiden monoklinen Einheitszellen widerspiegelt. So ist zum Beispiel der deutliche Peak bei 389  $\text{cm}^{-1}$  in der M2-Phase nicht vorhanden, stattdessen tritt ein anderes Signal bei 435  $\text{cm}^{-1}$  auf. Außerdem ist die starke Mode bei 612  $\text{cm}^{-1}$  im Vergleich zur M1-Phase um etwa 40  $\text{cm}^{-1}$  blau verschoben [ABC<sup>+</sup>12, MADC<sup>+</sup>08].

Wir gehen nun über zu der Diskussion der experimentellen Beweise für den MIT in den  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichten auf (110)- $\text{TiO}_2$  Substraten. Die temperaturabhängigen Widerstandsmessungen von drei ausgewählten  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Schichten auf (110)  $\text{TiO}_2$  mit unterschiedlichem  $x$  sind nochmals in Abbildung 4.36(d) dargestellt. Wie oben bereits erwähnt, weisen die Widerstandsmessungen aller Proben einen stufenförmigen Anstieg mit abnehmender Temperatur auf. Dieser stufenförmige Sprung im Widerstand zeigt den MIT. Die Phasenübergangstemperatur  $T_c$  des MIT ist in der Abbildung durch die gestrichelten vertikalen Linien gekennzeichnet. Die Abbildungen 4.37(a,b) zeigen Serien von  $\theta - 2\theta$ -Messungen von  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  mit Ti-Gehalten  $x$  von 2,5 % und 5,3 % als Funktion der Temperatur zwischen 30 und 90 °C und im  $2\theta$ -Bereich von 55 bis 58,5 °. In der Reihe der  $\theta - 2\theta$ -Spuren werden Merkmale erwartet, die den Signalen der (220) R- $\text{TiO}_2$ -, der R- $\text{VO}_2$ - (220) sowie der entsprechenden (022) M1- $\text{VO}_2$ -Ebenen entsprechen. Beide Serien von XRD-Spuren zeigen eine Veränderung des Aussehens in Abhängigkeit von der Temperatur, was einem Wechsel von einem (022) M1- $\text{VO}_2$ -Reflex bei höheren  $2\theta$ -Werten zum R- $\text{VO}_2$  (220)-Reflex bei etwas niedrigeren Werten entspricht. Es ist anzumerken, dass für beide Proben ein Temperaturbereich existiert, in dem sowohl die charakteristischen Reflexe der R- als auch der M1-Phase von  $\text{VO}_2$  für alle Probentemperaturen in diesem Bereich zu beobachten sind. Die Temperatur beziehungsweise der Temperaturbereich, in dem dieser Strukturübergang zu beobachten ist, nimmt mit zunehmendem Ti-Gehalt  $x$  ab. Allerdings wird der Strukturübergang bei den tempera-

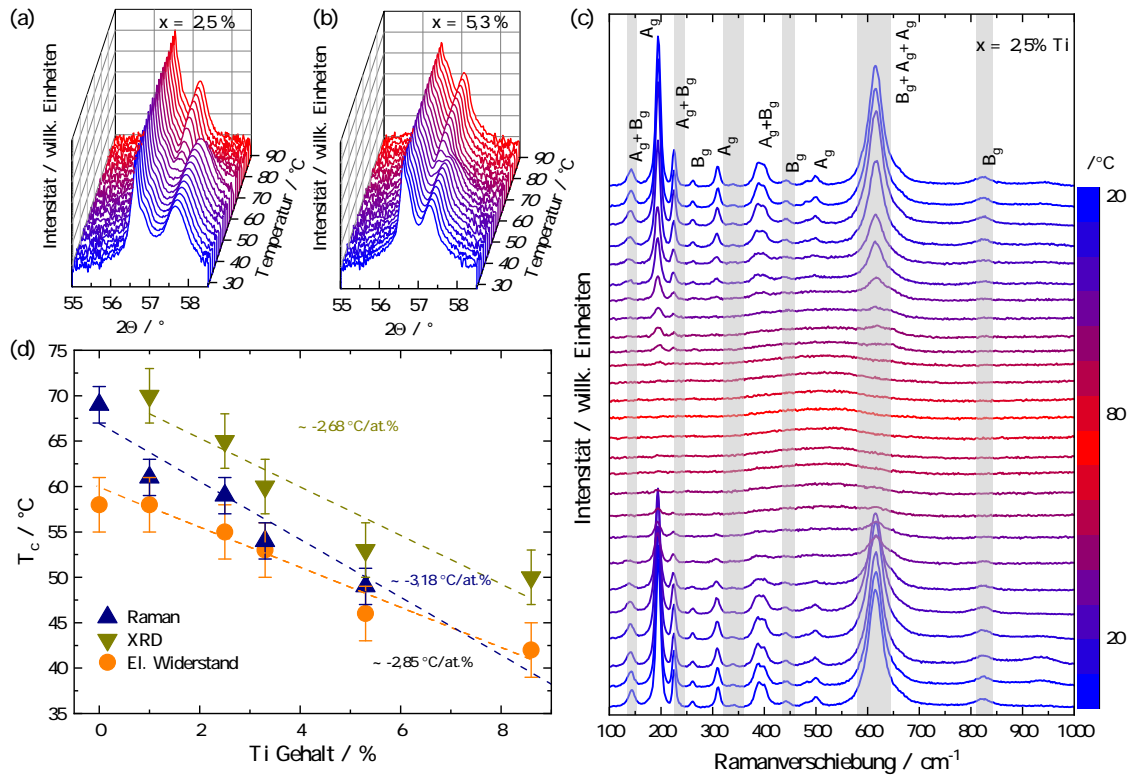


Abbildung 4.37: (a),(b) Serien von  $\theta - 2\theta$ -Scans als Funktion der Temperatur zwischen 30 und 90 °C für  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  mit  $x = 2,5\%$  bzw.  $5,3\%$ . (c) Reihe von Raman-Spektren einer  $\text{Ti}_{0,025}\text{V}_{0,975}\text{O}_2$ -Dünnschicht auf  $\text{TiO}_2$ -Substrat im Temperaturbereich zwischen 20 und 90 °C, wo der strukturelle Phasenübergang stattfindet. (d) Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur  $T_c$  vom Ti-Gehalt  $x$ . Die  $T_c$ -Werte werden durch Analyse von temperaturabhängigen Messungen des Widerstands, von  $\theta - 2\theta$ -XRD-Messungen und von Raman-Spektren bestimmt.

turabhängigen XRD-Messungen mit zunehmendem  $x$  weniger deutlich, da sich die Reflexe der R- und M1-Phase einander annähern.

Anzeichen für den strukturellen Phasenübergang sind auch in Messungen von Raman-Spektren zu beobachten, die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden. Als Beispiel zeigt Abbildung 4.37(c) eine Reihe von Raman-Spektren der  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschicht mit  $x = 2,5\%$ , die im Temperaturbereich zwischen 20 und 55 °C aufgenommen wurden. Mit steigender Temperatur nehmen die Moden der M1- $\text{VO}_2$ -Phase in ihrer Intensität ab und verschwinden dann. Wenn die Temperatur wieder sinkt, erscheinen die Moden der M1-Phase wieder. Das reversible Verhalten der Intensitäten der Moden der M1-Phase in Abhängigkeit von der Temperatur spiegelt den strukturellen Phasenübergang von der M1-Phase zur R-Phase des

$\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschicht wider. Wir beobachten keine Anzeichen für eine Umwandlung der M1-Phase in die M2-Phase. Die Raman-Moden des  $\text{TiO}_2$ -Substrats bleiben im gesamten Temperaturbereich beobachtbar, werden aber deutlich schwächer, wenn das darauf abgeschiedene  $\text{VO}_2$  in die metallische Phase übergeht. Die Raman-Moden der Hochtemperaturphase von  $\text{VO}_2$  sind nur schwer zu erkennen, beginnen aber in einigen der Proben oberhalb von  $T_c$  zu erscheinen (für weitere Einzelheiten siehe Diskussion zu Abbildung 4.39). Auch hier findet der Phasenübergang in einem Temperaturbereich statt und nicht abrupt bei einem bestimmten Temperaturwert, das heißt, wir bestimmen den entsprechenden Wert für die Phasenübergangstemperatur  $T_c$  in der Mitte dieses Bereichs.

Es ist erwähnenswert, dass der Temperaturbereich, in dem der Phasenübergang bei einer Messung auftritt, für alle verwendeten Methoden, das heißt temperaturabhängige Widerstandsmessungen, Raman-Spektroskopie und XRD, ungefähr gleich ist. Außerdem beobachten wir bei den elektrischen Messungen keine Anzeichen in den entsprechenden Hysteresemessungen, die auf zwei stattfindende Phasenübergänge, d. h. M1-M2-R, hinweisen würden. Der übliche Ansatz für die Messungen besteht darin, den Temperaturbereich, in dem der Übergang stattfindet, in einen einzigen Wert für die Phasenübergangstemperatur  $T_c$  der Probe zu bestimmen. Dies ist jedoch aus verschiedenen Gründen mit Unsicherheiten behaftet. Zum Beispiel können bei inhomogenen dünnen Schichten verschiedene Teile des Probenvolumens den Phasenübergang bei etwas unterschiedlichen Temperaturen durchlaufen. Außerdem wird die Inhomogenität der dünnen Schicht mit verschiedenen Methoden unterschiedlich untersucht. Bei Transmissionsmessungen einer dünnen Schicht entlang der Wachstumsrichtung ist beispielsweise der Einfluss von absorbierenden Schichten nahe der Oberfläche größer als bei Schichten, die sich tiefer im Inneren des Dünnschichtfilms befinden. Im Gegensatz dazu wird bei Messungen des elektrischen Transports die Bildung eines hochleitenden Perkolationspfades in der Schichtebene untersucht. Dies bedeutet, dass der Ansatz, der gewählt wird, um die experimentelle Gegebenheit, die mit einer bestimmten Methode in dem interessierenden Temperaturbereich erhalten wurde, in einen einzelnen  $T_c$ -Wert zu bestimmen, spezifisch für die Methode ist. Bei elektrischen Messungen wird der  $T_c$ -Wert definiert, indem die Temperaturwerte bestimmt werden, die den Minima der ersten Ableitungen des Logarithmus zur Basis 10 der Widerstandskurven in Bezug auf die während des Aufheizens und Abkühlens gemessene Temperatur entsprechen, und ihr Mittelwert gebildet wird [LLT<sup>+</sup>23]. Ein  $T_c$ -Wert wird aus den temperaturabhängigen Raman-Spektren extrahiert, indem die Abhängigkeit der Raman-Intensität der Moden von der Temperatur auf Intensität von Null extrapoliert und der Schnittpunkt mit der Abszisse als  $T_c$ -Wert genommen wird. Bei den XRD-Messungen bestimmen wir als  $T_c$ -Wert die Mitte des Temperaturbereichs, in dem die XRD-Reflexe beider Phasen sichtbar sind. Es liegt auf der Hand, dass der Unterschied zwischen den  $T_c$ -Werten, die mit den verschiedenen Methoden ermittelt wurden, umso geringer ist, je kleiner der Temperaturbereich ist, in dem der Übergang stattfindet.

Abbildung 4.37(d) vergleicht die  $T_c$ -Werte, die sich aus den spezifischen experimen-

tellen Ergebnissen der drei Methoden ergeben. Die drei Abhängigkeiten von  $T_c$  vom Ti-Gehalt  $x$  zeigen einen klaren Trend, der unabhängig von der für die Untersuchung des Phasenübergangs verwendeten Methode ist, das heißt, die  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichten auf (110)  $\text{TiO}_2$  zeigen eine Verringerung von  $T_c$  mit zunehmendem  $x$ . Alle Dünnschichtproben durchlaufen einen strukturellen Phasenübergang von der M1-Phase zur R-Phase mit steigender Temperatur, ohne die dazwischenliegende monokline M2-Phase zu durchlaufen. Diese Ergebnisse unterscheiden sich von denen, die für stöchiometrisches kristallines  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Volumenmaterial bekannt sind. Der Unterschied wird durch eine unbeabsichtigte Dotierung mit Sauerstoffleerstellen aufgrund einer energetisch bedingten Migration der Leerstellen vom Substrat in die dünne Schicht verursacht [LSH<sup>+</sup>20, LLT<sup>+</sup>23]. Darüber hinaus trägt auch die Verringerung der Verspannung der Kristallstruktur mit zunehmendem  $x$  zum abnehmenden Trend von  $T_c$  mit  $x$  bei. Beide Effekte zusammen sind offenbar stärker als der erwartete Anstieg von  $T_c$  aufgrund der Legierung selbst [FZL<sup>+</sup>12].

Als nächstes werden nun die Polarisations- und Winkelabhängigkeit der Raman-Signale der  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichten und des  $\text{TiO}_2$ -Substrats bei Raumtemperatur (unterhalb von  $T_c$ ) und bei 80 °C (oberhalb von  $T_c$ ) analysiert, um die strukturellen Eigenschaften der Niedertemperatur- und Hochtemperaturphase der Dünnschichten weiter zu bewerten. Insbesondere werden die epitaktische Beziehung zwischen den Gittern der Nieder- und Hochtemperaturphase der  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Schichten und denen des  $\text{TiO}_2$ -Substrats untersucht. (Außerdem wurden auch XRD- $\phi$ -Scans verwendet, um die epitaktischen Beziehungen zu bestimmen, siehe Abbildung 4.38.)

Zu diesem Zweck verwenden wir die kartesischen Koordinaten  $(x, y, z)$  des  $\text{TiO}_2$ -Substrats in seiner Rutilstruktur als Bezugssystem. Die  $z$ -Achse der Rutilstruktur liegt in der Ebene des (110) Substrats. In der verwendeten Rückstreugeometrie sind die Richtungen des einfallenden Lichts und des Raman-Streulichts parallel zur Rutil-[110]<sub>r</sub>-Richtung und die linearen Polarisierungen liegen in der (110)<sub>r</sub>-Ebene. Wir bezeichnen den Winkel zwischen der linearen Polarisation des einfallenden Laserlichts und der  $z$ -Achse der Rutilstruktur mit  $\alpha$ . Der Winkel  $\alpha$  wird bei den winkelabhängigen Raman-Messungen variiert. Solche winkelabhängigen Messungen wurden durchgeführt, indem das gestreute Raman-Licht entweder mit einer Polarisation parallel oder senkrecht zur Polarisation des einfallenden Lasers detektiert wurde. Nimmt man die bekannten Raman-Tensoren  $\mathfrak{R}$  der Rutilstruktur (zum Beispiel aus Referenz [Sch02]), so erhält man die Raman-Intensitäten der Moden, die zu den vier irreduziblen Darstellungen gehören, gemäß

$$I(\alpha) \propto \left| \vec{e}_{\text{det}}^{\text{T}}(\alpha) \cdot \mathfrak{R} \cdot \vec{e}_{\text{exc}}(\alpha) \right|, \quad (4.4)$$

wobei  $\vec{e}_{\text{det}}^{\text{T}}(\alpha)$  und  $\vec{e}_{\text{exc}}(\alpha)$  die Einheitsvektoren entlang der Polarisationsrichtung der detektierten gestreuten Strahlung und der eingehenden anregenden Strahlung sind. Die erhaltenen Winkelabhängigkeiten sind in Tabelle 4.4 für parallele und gekreuzte Polarisierungen des einfallenden Laserlichts und des rückgestreuten Raman-Lichts

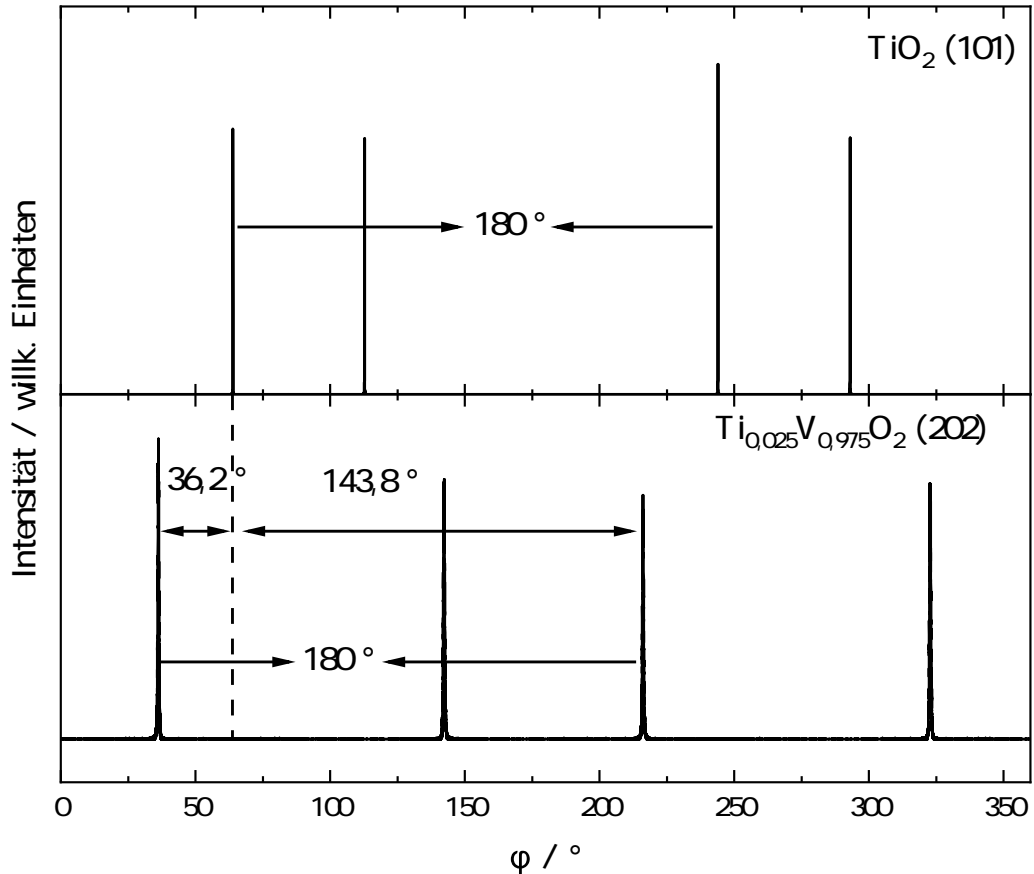


Abbildung 4.38: Beispielhafte XRD- $\phi$ -Scan-Messung eines  $\text{Ti}_{0,025}\text{V}_{0,975}\text{O}_2$ -Dünnschicht und des zugehörigen  $\text{TiO}_2$ -Substrats in Rutilstruktur. Die  $\phi$ -Scans wurden für  $\text{Ti}_{0,025}\text{V}_{0,975}\text{O}_2$  (202) ( $2\theta = 70,59^\circ$ ,  $\chi = 52,18^\circ$ ) und  $\text{TiO}_2$  (101) in Rutilstruktur ( $2\theta = 36,085^\circ$ ,  $\chi = 67,48^\circ$ ) aufgenommen. Das Auftreten von 4 Reflexionspeaks im  $\phi$ -Scan des  $\text{Ti}_{0,025}\text{V}_{0,975}\text{O}_2$ -Dünnschicht deutet auf das Vorhandensein von 2 äquivalenten Kristalldomänen hin, die entlang [010] durch  $180^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Zusammen mit den  $2\theta$ -Scans ergibt sich die folgende epitaktische Beziehung:  $\text{M1-VO}_2$  (011)//  $\text{TiO}_2$  (110) und  $\text{M1-VO}_2$  010//  $\text{TiO}_2$  010.

angegeben. Die Herleitung wird in Kapitel 3.2.4 ausführlich beschrieben. Wie bereits zuvor erwähnt und in den Abbildungen 4.34 und 4.33 dargestellt wurde eine Ausrichtung beziehungsweise Zuordnung der gemessenen Winkel unter Verwendung der bekannten Abhängigkeit der  $B_{2g}$ -Mode des  $\text{TiO}_2$ -Substrats  $I_{B_{2g}}^{\parallel}(\alpha) \propto d^2 \sin^4(\alpha)$  (siehe Tabelle 4.4) vorgenommen. Alle Winkel  $\alpha$ , die die Winkelabhängigkeiten der Raman-Spektren der  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Schichten kennzeichnen, werden in Bezug auf die

Raman-Mode	Parallele Polarisation	gekreuzte Polarisation
A <sub>1g</sub>	$a^2 \sin^4(\alpha) + 2ab \sin^2(\alpha) \cos^2(\alpha) + b^2 \cos^4(\alpha)$	$(a^2 - 2ab + b^2) \sin^2(2\alpha)$
B <sub>1g</sub>	$c^2 \sin^4(\alpha)$	$\frac{1}{4}c^2 \sin^2(2\alpha)$
B <sub>2g</sub>	$d^2 \sin^4(\alpha)$	$\frac{1}{4}d^2 \sin^2(2\alpha)$
E <sub>g</sub>	$e^2 \sin^2(2\alpha)$	$e^2 \cos^2(2\alpha)$

Tabelle 4.4: Winkelabhängigkeiten der Raman-Intensität von Moden verschiedener irreduzibler Darstellungen für Raman-Messungen in Rückstreugeometrie an der (110)-Ebene eines Rutilkristalls für linear polarisiertes einfallendes Licht und Messung des rückgestreuten Raman-Signals in parallelen und gekreuzten Polarisierungen. Der Winkel  $\alpha$  bezeichnet den Winkel zwischen der  $z$ -Richtung der Rutilstruktur und der einfallenden Polarisation, die Parameter  $a, b, c, d$  bezeichnen Matrixelemente.

Orientierung der  $c$ -Achse des Substrats angegeben. Abbildung 4.39 zeigt zwei Serien von Raman-Spektren einer  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschicht mit  $x = 2, 5 \%$  als Funktion des Winkels  $\alpha$ , aufgenommen bei  $80^\circ\text{C}$ . Diese Dünnschicht ist so dick, dass bei den Messungen bei  $T > T_c$  keine oder nur sehr schwache Signale des (110)- $\text{TiO}_2$  Substrats zu beobachten sind. Die  $c$ -Achse des (110)- $\text{TiO}_2$  Substrats wurde durch entsprechende winkelabhängige Raman-Messungen bei  $T < T_c$  an der Rückseite des (110)- $\text{TiO}_2$  Substrats wie oben beschrieben bestimmt. Das linke und das rechte Diagramm in der Abbildung entsprechen den Messungen in paralleler beziehungsweise gekreuzter Polarisationsgeometrie. Schilbe hat als einziger in einer Veröffentlichung über das R- $\text{VO}_2$ -Raman-Spektrum berichtet [Sch02]. Er untersuchte einen  $\text{VO}_2$ -Einkristall und konnte vier breite Raman-Signale (ungefähre Linienbreite von  $100\text{ cm}^{-1}$ ) bei  $240, 390, 510$  und  $625\text{ cm}^{-1}$  feststellen. In der Annahme einer Übereinstimmung mit den vier Raman-Signalen von strukturell äquivalenten  $\text{TiO}_2$ -Rutilmoden ordnete er den Raman-Signalen bei  $240, 390, 510$  und  $625\text{ cm}^{-1}$  die irreduziblen Darstellungen  $\text{B}_{1g}, \text{E}_g, \text{A}_{1g}$  und  $\text{B}_{2g}$  zu. In beiden Serien der winkelabhängigen Raman-Spektren der Hochtemperaturphase der  $\text{Ti}_{0,025}\text{V}_{0,975}\text{O}_2$ -Dünnschicht beobachten wir zwei klare Signale, eine starke Mode bei  $520\text{ cm}^{-1}$  und eine schwächere Mode bei  $390\text{ cm}^{-1}$ , die sich etwas mit der Mode bei  $520\text{ cm}^{-1}$  überlappt und bei gekreuzten Polarisierungen besser sichtbar ist. Beide Moden weisen in beiden Polarisierungen eine deutliche Winkelabhängigkeit auf. Die von Schilbe berichteten Raman-Moden bei etwa  $240\text{ cm}^{-1}$  und  $625\text{ cm}^{-1}$  sind ebenfalls erkennbar, aber wegen des starken Hintergrunds zu schwach, um die Winkelabhängigkeit ihrer Intensität eindeutig zu diskutieren. Abbildung 4.40 zeigt die Winkelabhängigkeit der Intensitäten der beiden starken Moden für beide Polarisationsgeometrien zusammen mit Funktionen, die an die erwarteten Winkelabhängigkeiten für die Rutilstruktur gemäß Tabelle 4.5 angefügt sind, das heißt, die Fitfunktionen der  $\text{A}_{1g}$ -Symmetrie entsprechen der  $520\text{ cm}^{-1}$ -Mode und die der  $\text{E}_g$ -Symmetrie entsprechen der  $390\text{ cm}^{-1}$ -Mode. Es können drei Schlussfolgerungen gezogen werden. Erstens: Die Zuordnung

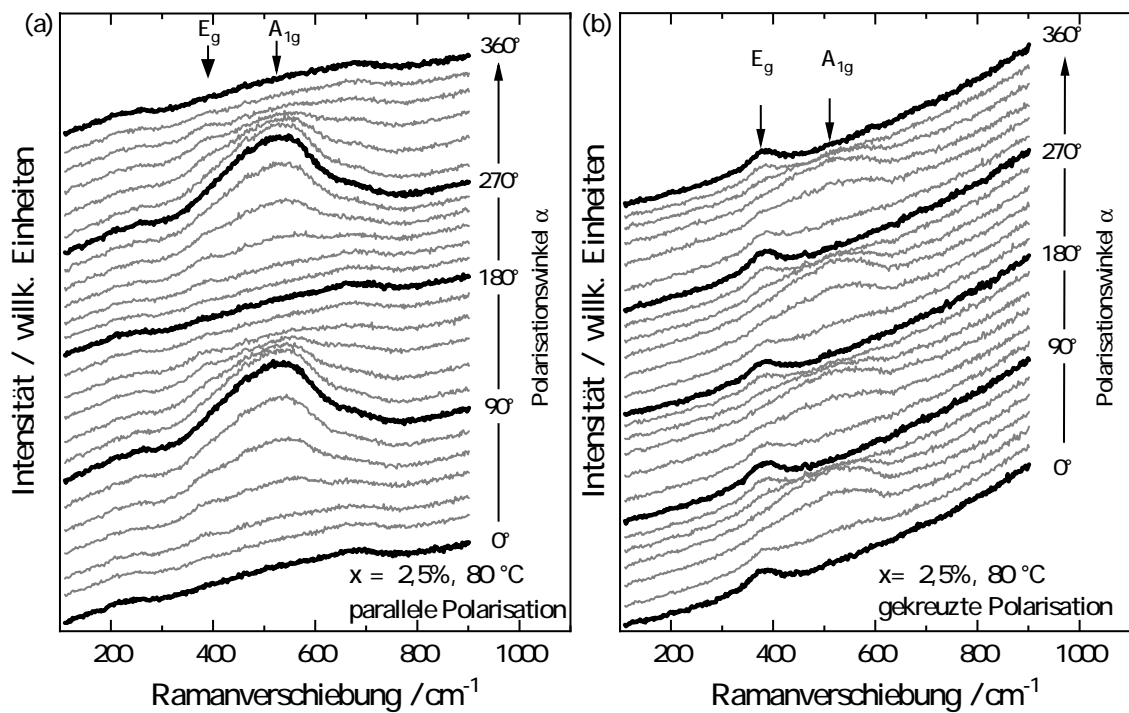


Abbildung 4.39: Winkelabhängige Raman-Spektren einer  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschicht mit  $x = 2,5 \%$  gemessen bei  $T = 80 \text{ °C} > T_c$  für (a) parallele und (b) gekreuzte Polarisation.

der irreduziblen Darstellungen zu diesen beiden Moden durch Schilbe ist korrekt. Zweitens: Die Hochtemperaturphase der hergestellten  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichten ist tatsächlich die Rutilphase. Und drittens wächst die Einheitszelle der  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschicht in ihrer Rutilstruktur pseudomorph auf dem (110)- $\text{TiO}_2$  Substrat in Rutilstruktur, also kann sie durch dasselbe Koordinatensystem  $(x, y, z)$  beschrieben werden wie das kristalline  $\text{TiO}_2$ -Substrat.

Abbildung 4.41 zeigt die beiden Messungen der winkelabhängigen Raman-Spektren für die parallele und gekreuzte Polarisationsgeometrie des  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschicht mit  $x = 2,5 \%$  in seiner M1-Phase bei niedriger Temperatur. Wie bereits erwähnt, ermöglicht die Identifizierung von  $\alpha = 0 \text{ °C}$  (oder  $180 \text{ °C}$ ) auf der Grundlage der Winkelabhängigkeit der  $\text{TiO}_2$ -Raman-Peaks, die Winkelabhängigkeit der M1-Raman-Signale der  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschicht mit der Orientierung der  $c$ -Achse des  $\text{TiO}_2$ -Substrats in Rutilstruktur in Einklang zu bringen. Aus der Analyse von Abbildung 4.42 und Abbildung 4.45 oben kennen wir die epitaktische Beziehung zwischen  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschicht in der Hochtemperaturphase (Rutilphase) und dem

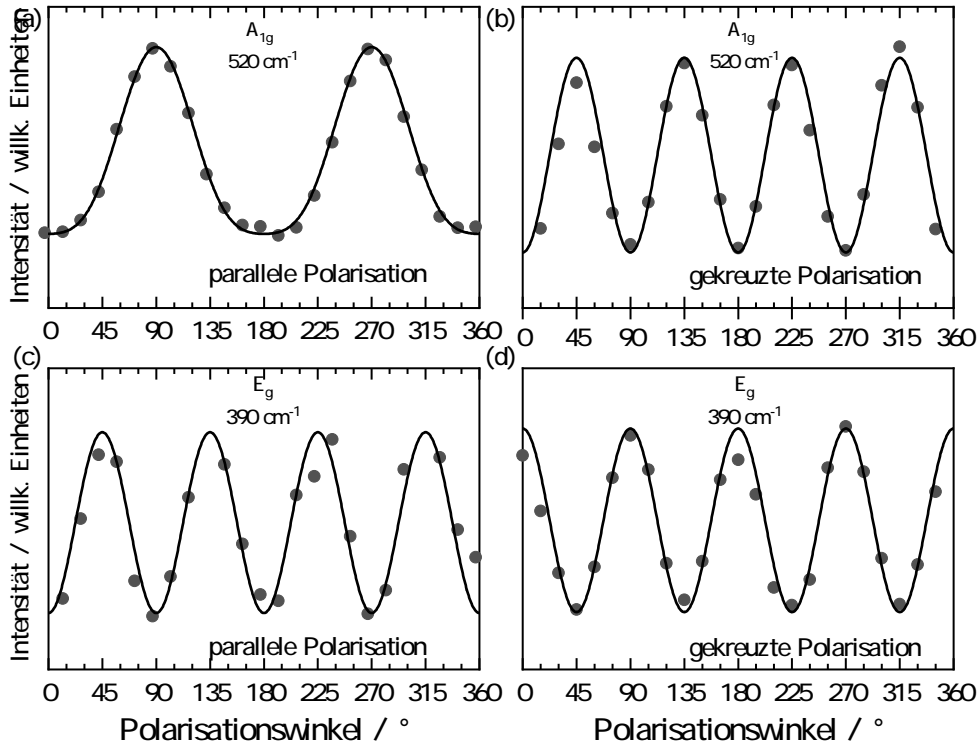


Abbildung 4.40: Winkelabhängigkeiten der Intensitäten für die  $A_{1g}$ -Mode bei  $520 \text{ cm}^{-1}$  und die  $E_g$ -Mode bei  $390 \text{ cm}^{-1}$  einer  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschicht in Rutilstruktur mit  $x = 2,5 \%$  für parallele (a) und gekreuzte (b) Polarisation. Die Intensitäten der Moden sind für den Hintergrund korrigiert und an die erwarteten Winkelabhängigkeiten für eine Rutilstruktur gemäß Tabelle 4.4 angepasst. Die Symbole stellen die experimentellen Daten und die durchgezogenen Linien die angepassten Kurven dar.

kristallinem Substrat. Darüber hinaus können wir bei der Herleitung der Winkelabhängigkeit der Raman-Moden der irreduziblen  $A_g$ - und  $B_g$ -Darstellungen der M1-Phase davon ausgehen, dass die Beziehungen zwischen den kartesischen Koordinatensystemen der Einheitszellen der M1-Phase des Dünnschichtfilms und des  $\text{TiO}_2$ -Substrats in Rutilphase (äquivalent zu denen der R-Phase des dünnen Films) den in den Gleichungen 3.20 - 3.23 beschriebenen Transformationen folgen, die für Volumenkristalle aufgestellt wurden. Daraus ergibt sich die folgende Gleichung zur Ableitung der Winkelabhängigkeit der Raman-Moden der  $180^\circ$ -Domänen der M1-Phase eines  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichtfilms als Funktion des oben definierten Drehwinkels  $\alpha$  als:

$$I(\alpha) \propto \left| \vec{e}_{\text{det}}^T(\alpha) \cdot \mathfrak{T}_i^{-1} \cdot \mathfrak{R}' \cdot \mathfrak{T}_i \cdot \vec{e}_{\text{exc}}(\alpha) \right|, \quad (4.5)$$

wobei  $\mathfrak{T}_i$  die Transformationsmatrix aus Gleichung 3.23 ist und  $\mathfrak{R}'$  der jeweilige

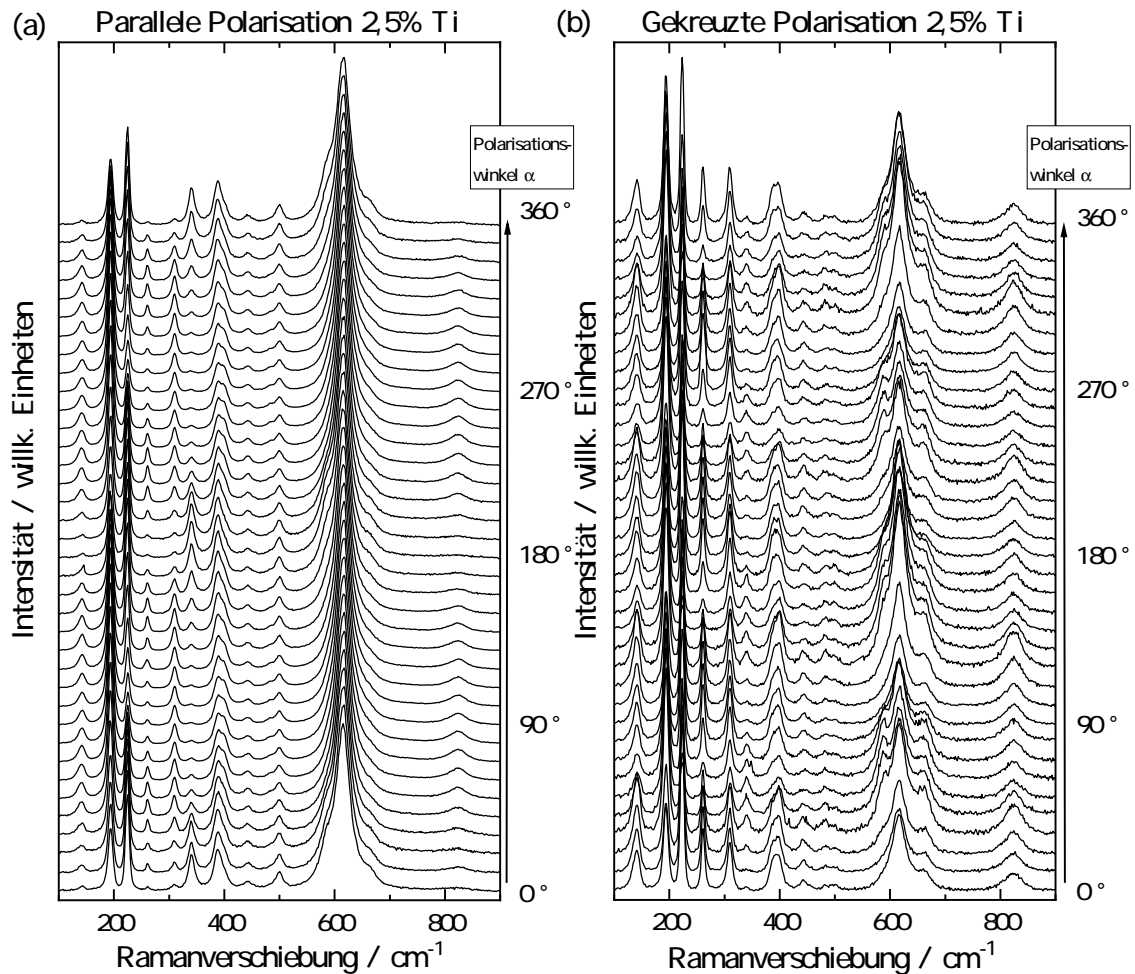


Abbildung 4.41: Winkelabhängige Ramanpektren der  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschicht mit  $x = 2,5\%$  für parallele (a) und gekreuzte (b) Polarisation bei Raumtemperatur ( $T < T_c$ ). Extra markiert sind die Spektren, die bei  $\alpha = 0^\circ$  ( $360^\circ$ ),  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$  aufgenommen wurden.

Ramantensor der irreduziblen Darstellung des monoklinen Kristallgitters aus Ref. [Sch02]. Die charakteristischen Winkelabhängigkeiten für Moden, die den irreduziblen  $A_g$ - und  $B_g$ -Darstellungen entsprechen, sind in Tabelle 4.5 für die beiden Arten der Domänen angegeben. Einzelheiten zur Herleitung der Formeln finden sich in Kapitel 3.2.4.

Im Folgenden werden die M1-Moden diskutiert, welche am stärksten ausgeprägt sind und sich nicht oder nur schwach mit den Raman-Moden des  $\text{TiO}_2$ -Substrats überlagern. Die Überprüfung dieser Voraussetzung ist einfach, wenn man sich die temperaturabhängigen Raman-Daten in Abbildung 4.37(c) ansieht, die eindeutig die Raman-Moden der M1-Phase zeigen, die nur schwach von den Substratmoden

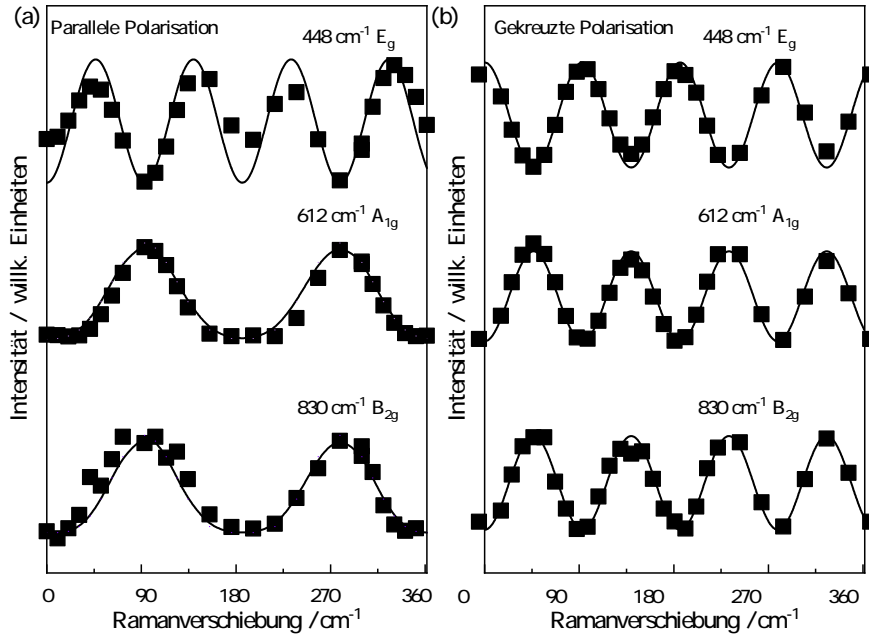


Abbildung 4.42: Winkelabhängigkeiten der Intensitäten für E<sub>g</sub>-, A<sub>1g</sub>- und B<sub>2g</sub>-Moden bei 448 cm<sup>-1</sup>, 612 cm<sup>-1</sup> und 830 cm<sup>-1</sup> von Ti<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-Dünnschichten auf (110)-TiO<sub>2</sub> Substrat in Rutilstruktur für parallele (links) und gekreuzte (rechts) Polarisation. Die Intensitäten sind über den Hintergrund korrigiert, die Anpassung wurde gemäß Tabelle 4.4 für Kristallstrukturen in Rutilphase vorgenommen.

beeinflusst werden. Wir werden die Moden der M1-Phase bei 143 cm<sup>-1</sup>, 194 cm<sup>-1</sup>, 262 cm<sup>-1</sup>, 310 cm<sup>-1</sup>, 340 cm<sup>-1</sup> und 443 cm<sup>-1</sup>, die der Ein-Phonon-Raman-Streuung entsprechen, im Detail analysieren. Außerdem wird auch das Signal bei 224 cm<sup>-1</sup> betrachtet, das einem Zwei-Phononen-Raman-Prozess entspricht und Beiträge von A<sub>g</sub> + B<sub>g</sub> enthalten sollte.

Abbildung 4.43 zeigt die Winkelabhängigkeit der Intensität von drei B<sub>g</sub>-Moden für die parallele und gekreuzte Polarisationsgeometrie und Proben mit unterschiedlichem  $x$ . Es handelt sich um die Moden bei etwa 142 cm<sup>-1</sup>, 260 cm<sup>-1</sup> und 443 cm<sup>-1</sup>. Zunächst ist es wichtig, zu beachten, dass die Ausdrücke für  $I_{B_g}^{\parallel i}(\alpha)$  für  $i = 1, 2$  als Summe höherer Potenzen von  $\sin^2(\alpha)$  (unter Verwendung der Identität  $\sin^2(\alpha) = 1 - \cos(2\alpha)$ ) und  $\sin(2\alpha)$  ausgedrückt werden können. Dementsprechend gilt  $I_{B_g}^{\parallel i}(\alpha = 0) = 0$  für beide Domänen in dieser Polarisationskonfiguration. Es ist zu erkennen, dass die Raman-Intensität aller drei B<sub>g</sub>-Moden diese Bedingung bei  $\alpha = 0$  für alle  $x$  erfüllt. Die Winkelabhängigkeiten aller drei Moden in paralleler Polarisationsgeometrie

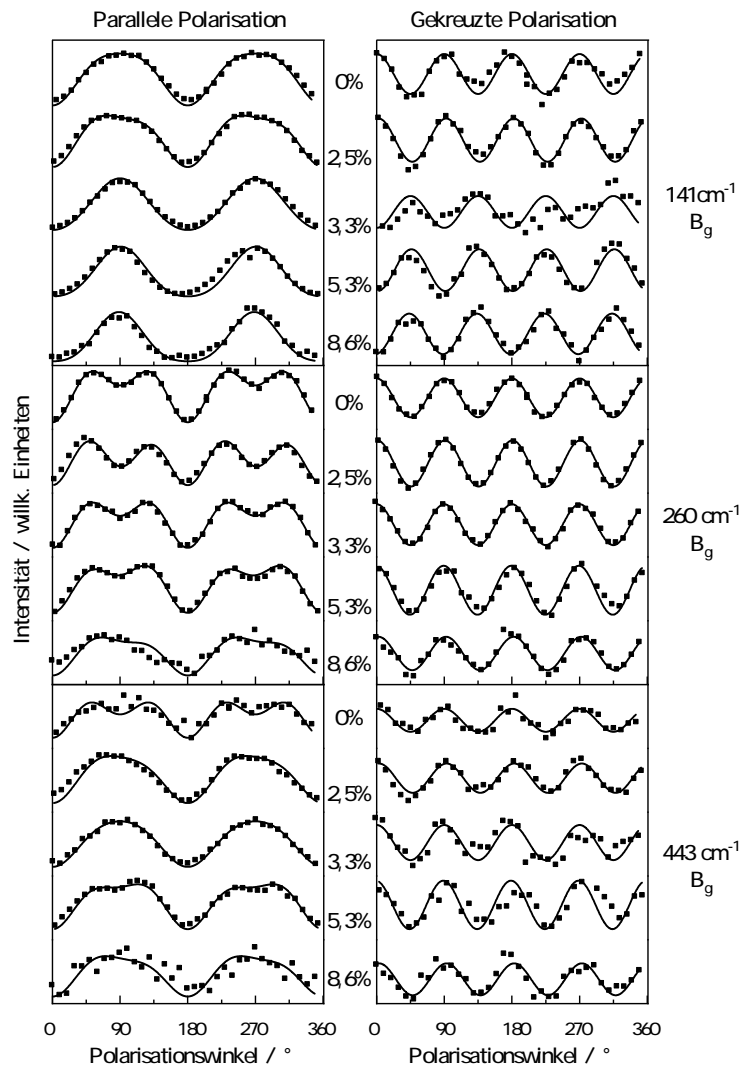


Abbildung 4.43: Winkelabhängigkeiten der Intensitäten für drei  $B_g$ -Moden von  $Ti_xV_{1-x}O_2$ -Dünnschichten in der M1-Phase auf (110)- $TiO_2$  Substrat in Rutilstruktur für parallele (links) und gekreuzte (rechts) Polarisation. Proben mit  $x = 0\%$ ,  $2,5\%$ ,  $3,3\%$ ,  $5,3\%$ ,  $8,6\%$  wurden untersucht. Die Ergebnisse der  $B_g$ -Moden bei  $141\text{ cm}^{-1}$ ,  $260\text{ cm}^{-1}$  und  $443\text{ cm}^{-1}$  sind von oben nach unten dargestellt. Symbole stellen die experimentellen Daten und die durchgezogenen Linien die angepassten Kurven dar, die Anpassung wurde gemäß Tabelle 4.5 vorgenommen.

Raman-Mode	Winkelabhängigkeit
$A_g^{\parallel 1}$	$\left  \frac{1}{4}(2a + b + c) + \frac{1}{4}(2a - b - c) \cdot \cos(2\alpha) + \frac{d}{\sqrt{2}} \cdot \sin(2\alpha) \right ^2$
$A_g^{\times 1}$	$\left  \frac{1}{4}(b + c - 2a) \cdot \sin^2(2\alpha) + \frac{d}{\sqrt{2}} \cdot \cos(2\alpha) \right ^2$
$A_g^{\parallel 2}$	$\left  \frac{1}{4}(2a + b + c) + \frac{1}{4}(2a - b - c) \cdot \cos(2\alpha) - \frac{d}{\sqrt{2}} \cdot \sin(2\alpha) \right ^2$
$A_g^{\times 2}$	$\left  \frac{1}{4}(b + c - 2a) \cdot \sin^2(2\alpha) - \frac{d}{\sqrt{2}} \cdot \cos(2\alpha) \right ^2$
$B_g^{\parallel 1}$	$\left  \frac{f}{2}(1 - \cos(2\alpha)) + \frac{e}{\sqrt{2}} \cdot \sin(2\alpha) \right ^2$
$B_g^{\times 1}$	$\left  \frac{f}{2} \sin(2\alpha) + \frac{e}{\sqrt{2}} \cdot \cos(2\alpha) \right ^2$
$B_g^{\parallel 2}$	$\left  \frac{f}{2}(1 - \cos(2\alpha)) - \frac{e}{\sqrt{2}} \cdot \sin(2\alpha) \right ^2$
$B_g^{\times 2}$	$\left  \frac{f}{2} \sin(2\alpha) - \frac{e}{\sqrt{2}} \cdot \cos(2\alpha) \right ^2$

Tabelle 4.5: Winkelabhängigkeiten der Raman-Intensität von Moden verschiedener irreduzibler Darstellungen für Raman-Messungen in Rückstreugeometrie von  $Ti_xV_{1-x}O_2$ -Dünnschichten in M1-Phase auf (110)- $TiO_2$  Substraten in Rutilstruktur für linear polarisiertes anregendes Licht und Messung des rückgestreuten Raman-Signals in parallelen ( $\parallel$ ) und gekreuzten ( $\times$ ) Polarisierungen. Der Winkel  $\alpha$  bezeichnet den Winkel zwischen der  $z$ -Richtung der Rutilstruktur und der einfallenden Polarisierung, die Parameter  $a, b, c, d, e, f$  bezeichnen Matrixelemente. 1 und 2 kennzeichnen die Domänen vom Typ 1 und 2. Die Ergebnisse stimmen mit denen von Shibuya und Sawa überein [SS17]

trie besitzen eine  $180^\circ$ -Periodizität, während in gekreuzter Polarisationsgeometrie eine  $90^\circ$ -Periodizität beobachtet wird. Die Winkelabhängigkeit der drei dargestellten  $B_g$ -Moden unterscheidet sich jedoch erheblich. Die Mode bei  $142 \text{ cm}^{-1}$  zeigt eine Einzelpeak-Struktur, während die Mode bei  $260 \text{ cm}^{-1}$  eine Doppelpeak-Struktur aufweist, die sich alle  $180^\circ$  wiederholt. Die Mode bei  $142 \text{ cm}^{-1}$  zeigt ein gemischtes Verhalten, also für einige  $x$  die Doppelpeak-Struktur für andere die Einzelpeak-Struktur. In der gekreuzten Polarisationsgeometrie ist die Situation etwas anders. Die Moden bei  $260 \text{ cm}^{-1}$  und  $443 \text{ cm}^{-1}$  zeigen maximale Intensität bei  $\alpha = 0$ , während die Winkelabhängigkeit der Mode bei  $142 \text{ cm}^{-1}$  im Falle der beiden Proben mit niedrigem  $x$  ein Maximum bei  $\alpha = 0$ , aber ein Minimum für die Proben mit anderem  $x$  aufweist. Dies ist zunächst etwas überraschend, ergibt sich aber einfach aus unterschiedlichen Verhältnissen  $e:f$  der Tensormatrixelemente  $e$  und  $f$  oder leichten Variationen in den Anteilen der Domänen vom Typ 1 und 2 innerhalb des Laserspots, wie wir weiter unten sehen werden. Die Winkelabhängigkeiten aller untersuchten  $B_g$ -Moden variieren nur wenig mit dem Ti-Gehalt  $x$  der  $Ti_xV_{1-x}O_2$ -Dünnschichten, was darauf hindeutet, dass die Variation der Tensorelemente  $e$  und  $f$  mit dem Ti-Gehalt  $x$  im Bereich zwischen  $0\%$  und  $8,6\%$  eher gering ist.

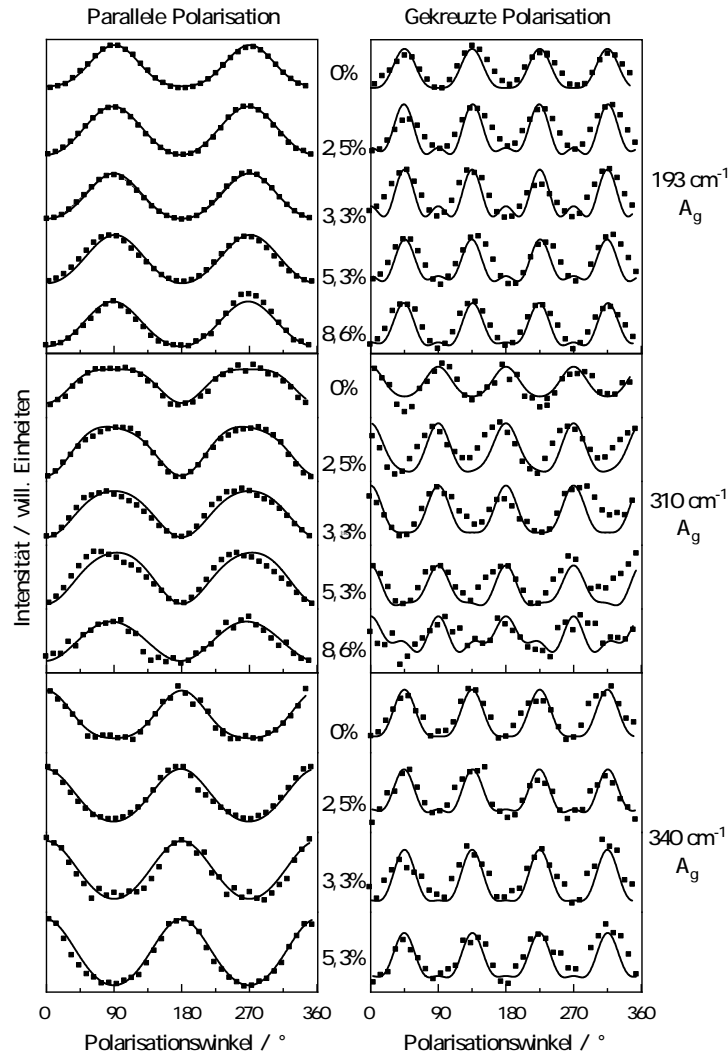


Abbildung 4.44: Winkelabhängigkeiten der Intensitäten für drei aussagekräftige  $A_g$ -Moden von  $Ti_xV_{1-x}O_2$ -Dünnschichten in der M1-Phase auf (110)- $TiO_2$  Substrat in Rutilstruktur für parallele (links) und gekreuzte (rechts) Polarisation. Proben mit  $x = 0 \%$ ,  $2,5 \%$ ,  $3,3 \%$ ,  $5,3 \%$ ,  $8,6 \%$  wurden untersucht. Die Ergebnisse der  $A_g$ -Moden bei  $193 \text{ cm}^{-1}$ ,  $310 \text{ cm}^{-1}$  und  $340 \text{ cm}^{-1}$  sind von oben nach unten dargestellt. Symbole stellen die experimentellen Daten und die durchgezogenen Linien die angepassten Kurven dar, die Anpassung wurde gemäß Tabelle 4.5 vorgenommen. Es ist zu beachten, dass die  $A_g$ -Moden nicht gegen Null gehen, das heißt, in den Diagrammen wird die Variation der Intensität mit dem Drehwinkel hervorgehoben, um die Entwicklung mit dem Ti-Gehalt  $x$  zu verdeutlichen.

Abbildung 4.44 zeigt ähnliche Plots der Raman-Intensitäten von drei  $A_g$ -Moden der  $Ti_xV_{1-x}O_2$ -Dünnschichten als Funktion von  $x$  für beide Polarisationsgeometrien. Es ist zu beachten, dass die Intensität einer  $A_g$ -Mode zwischen 0 und  $360\text{ cm}^{-1}$  nicht auf Null gehen muss. Die Winkelabhängigkeit der Intensität der drei Moden bei paralleler Polarisation weist ebenfalls eine  $180^\circ$ -Symmetrie auf. Das Gleiche gilt für die Geometrie mit senkrechter Polarisation, jedoch mit einer dominanten  $90^\circ$ -periodischen Komponente. Die Maxima der Winkelabhängigkeit der Intensität bei paralleler Polarisation liegen ungefähr bei  $90^\circ$  für die Moden bei  $193\text{ cm}^{-1}$  und  $310\text{ cm}^{-1}$ , während das Maximum bei  $0^\circ$  für die Mode bei  $340\text{ cm}^{-1}$  liegt. Außerdem zeigt die Mode bei  $310\text{ cm}^{-1}$  eine  $180^\circ$ -periodische Doppelpeak-Struktur, während die beiden anderen Moden einen  $180^\circ$ -periodischen Einzelpeak aufweisen. In der gekreuzten Polarisationskonfiguration zeigt die Winkelabhängigkeit der Intensität der Mode bei  $310\text{ cm}^{-1}$  Maxima bei  $0^\circ$  ( $360^\circ$ ),  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$ , während die der beiden anderen Moden bei diesen Winkeln Minima aufweisen. Diese Unterschiede sind auf die unterschiedlichen Korrelationen zwischen den Tensorelementen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  der Raman-Tensoren der drei Moden zurückzuführen (siehe unten). Außerdem treten wie bei den  $B_g$ -Moden nur geringe Variationen in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt  $x$  auf.

Im Folgenden wird die Winkelabhängigkeit der Intensitäten der sechs Raman-Moden anhand der in Tabelle 4.5 angegebenen Ausdrücke für die beiden auftretenden  $180^\circ$ -Domänen analysiert. Die Formeln in der Tabelle zeigen, dass die Winkelabhängigkeiten einer Mode für die beiden Arten von  $180^\circ$ -Domänen unterschiedlich sind (siehe auch Abbildung 4.45 und Abbildung 4.46, obere Diagramme). In der Tat stellen wir für alle sechs Moden fest, dass die Abhängigkeit ihrer Raman-Intensität vom Winkel  $\alpha$  weder durch die Gleichungen für Typ-1- noch für Typ-2-Domänen angepasst werden kann. Daher wird angenommen, dass die für die Intensitäten der Moden abgeleiteten Winkelabhängigkeiten stark von den Anteilen  $\lambda$  und  $(1 - \lambda)$  der beiden Domäentypen innerhalb des Laserspots abhängen (siehe auch Abbildung 4.45 und Abbildung 4.46, untere Grafiken). Um unsere Annahme weiter zu untermauern, haben wir die Winkelabhängigkeit der Raman-Intensitäten der  $B_g$ - und  $A_g$ -Moden in Abbildung 4.43 und 4.44 für jede Probe mit den folgenden Funktionen angepasst:

$$I_{B_g}^{\parallel\text{tot}}(\alpha) = \lambda \cdot I_{B_g}^{\parallel 1}(\alpha) + (1 - \lambda) \cdot I_{B_g}^{\parallel 2}(\alpha) \quad (4.6)$$

$$I_{B_g}^{\times\text{tot}}(\alpha) = \mu \left[ \lambda \cdot I_{B_g}^{\times 1}(\alpha) + (1 - \lambda) \cdot I_{B_g}^{\times 2}(\alpha) \right] \quad (4.7)$$

$$I_{A_g}^{\parallel\text{tot}}(\alpha) = \lambda \cdot I_{A_g}^{\parallel 1}(\alpha) + (1 - \lambda) \cdot I_{A_g}^{\parallel 2}(\alpha) \quad (4.8)$$

$$I_{A_g}^{\times\text{tot}}(\alpha) = \mu \left[ \lambda \cdot I_{A_g}^{\times 1}(\alpha) + (1 - \lambda) \cdot I_{A_g}^{\times 2}(\alpha) \right], \quad (4.9)$$

wobei  $\lambda$  und  $(1 - \lambda)$  die Anteile der Domäne 1 beziehungsweise 2 innerhalb des vom Laserspots untersuchten Volumens bezeichnen. Diese Anteile sollten für alle Moden der gleichen Probe gleich sein, da die zugrundeliegende Serie von Ramanspektren an gleichen Positionen auf der Probe aufgenommen wurde und die Winkelabhängigkeit

der Moden aus dieser Serie stammt. Die Tensorelemente einer bestimmten Mode müssen für parallele und gekreuzte Polarisationsgeometrie gleich sein, können aber für verschiedene Moden unterschiedlich sein, selbst wenn sie die gleiche Darstellung haben, zum Beispiel die drei untersuchten  $B_g$ - oder  $A_g$ -Moden. Der Faktor  $\mu$  berücksichtigt leichte Unterschiede in der Messgenauigkeit des Raman-Systems zwischen der parallelen und der gekreuzten Polarisationsgeometrie und wird als freier Parameter verwendet. Die Ergebnisse der Anpassung sind als durchgezogene Linien in Abbildung 4.43 und Abbildung 4.44 dargestellt und bestätigen, dass in den Schichten bei Raumtemperatur tatsächlich beide Arten von Domänen vorhanden sein müssen. In den Abbildungen 4.45 und 4.46 wird außerdem gezeigt, dass die Winkelabhängigkeit der  $A_g$ - und  $B_g$ -Moden tatsächlich von den Anteilen  $\lambda$  und  $(1 - \lambda)$  der beiden Domärentypen innerhalb des Laserspots abhängt. Für alle Proben liegen die Werte von  $\lambda$  im Bereich zwischen 0,45 und 0,55. Dies deutet erstens darauf hin, dass die Domänen viel kleiner als die Größe des Laserspots sein müssen, und zweitens, dass sich beide Arten von Domänen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit beim Abkühlen der dünnen Schicht nach Abschluss des Sputterprozesses bilden. Außerdem ist zu erkennen, dass die Korrelationen zwischen den Raman-Tensor-Elementen für verschiedene Raman-Moden derselben Darstellung unterschiedlich sind. Diese Unterschiede sind größer als die Variation der Tensorelemente für dieselbe Raman-Mode als Funktion von  $x$ , wie in den Tabellen 4.6 und 4.7 zu sehen ist. Mit anderen Worten: Der Einbau von Titan beeinflusst das Verschiebungsmuster und die Bindung zwischen den Atomen, die an einer bestimmten Gitterschwingung beteiligt sind, nur geringfügig. Die normierten Tensorelemente, die wir für binäres  $\text{VO}_2$  auf (110)  $\text{TiO}_2$  bestimmt haben, stimmen gut mit denen überein, die von Shibuya und Sawa für  $\text{VO}_2$  auf (110)  $\text{MgF}_2$  ermittelt wurden, insbesondere wenn man die Unterschiede im Substrat (110)  $\text{MgF}_2$  gegenüber (110)  $\text{TiO}_2$  und in der Anregungslaserwellenlänge 539 nm gegenüber 515 nm berücksichtigt. Die jeweiligen Werte für die Fitparameter  $\frac{f}{e}$  oder  $A = 2 - a$ ,  $B = b + c$  und  $D = \sqrt{2} \cdot d$  für  $B_g$  und  $A_g$ , die unter Verwendung der normierten Tensorelemente von Shibuya und Sawa diskutiert wurden, sind in Tabelle 4.7 in Klammern angegeben.

Es ist erwähnenswert, dass die Winkelabhängigkeit der Intensität der Mode bei  $224 \text{ cm}^{-1}$  (nicht gezeigt) sowohl in paralleler als auch in gekreuzter Polarisationskonfiguration eine  $90^\circ$ -Periodizität aufweist. Diese Winkelabhängigkeiten können mit den Gleichungen 4.6 - 4.9 für eine  $A_g$ - oder  $B_g$ -Mode allein nicht zufriedenstellend angepasst werden. Sie können jedoch durch die Summe der Gleichungen für eine  $A_g$ - und eine  $B_g$ -Mode angepasst werden, das heißt, sie können durch eine Darstellung beschrieben werden, die beide irreduziblen Darstellungen enthält. Diese Eigenschaft ist typisch für Raman-Streuung zweiter Ordnung, bei der Moden mit entgegengesetztem  $k$ -Vektor beitragen. Insgesamt stimmen unsere Ergebnisse für die Moden in der M1-Phase, die wir im Detail untersucht haben, perfekt mit der Zuordnung von Shibuya und Sawa [SS17] überein.

		0 % Ti	2,5 % Ti	3,3 % Ti
$\lambda$		0,50	0,53	0,50
B <sub>g</sub> 141 cm <sup>-1</sup>	$\frac{f}{e}$	1,09(1,2)	1,06	1,65
B <sub>g</sub> 160 cm <sup>-1</sup>	$\frac{f}{e}$	0,61(0,50)	0,50	0,66
B <sub>g</sub> 443 cm <sup>-1</sup>	$\frac{f}{e}$	0,64(0,57)	1,02	1,17
A <sub>g</sub> 193 cm <sup>-1</sup>	A : B : D	0,20:1:0,25 (0,37:1:0,18)	0,36:1:0,43	0,37:1:1,10
A <sub>g</sub> 310 cm <sup>-1</sup>	A : B : D	0,32:1:1,16 (0,20:1:0,51)	0,32:1:1,03	0,38:1:0,86
A <sub>g</sub> 340 cm <sup>-1</sup>	A : B : D	6,49:1:1,33 (3,7:1:0,21)	2,4:1:0,84	1,62:1:0,27

Tabelle 4.6: Korrelationen zwischen den Tensorelementen  $e$  und  $f$  der B<sub>g</sub>-Moden bei 141 cm<sup>-1</sup>, 260 cm<sup>-1</sup> und 443 cm<sup>-1</sup> für verschiedene  $x$  sowie für die Tensorelemente  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  der A<sub>g</sub>-Moden bei 193 cm<sup>-1</sup>, 310 cm<sup>-1</sup> und 340 cm<sup>-1</sup>. Wir definieren  $A = 2 - a$ ,  $B = b + c$ , und  $D = \sqrt{2} \cdot d$ . Der Parameter  $\lambda$  bezeichnet den Anteil der Domänen des Typs 1 innerhalb des Laserspots,  $(1 - \lambda)$  den Anteil der Domänen des Typs 2.

		5,3 % Ti	8,6 % Ti
$\lambda$		0,48	0,54
B <sub>g</sub> 141 cm <sup>-1</sup>	$\frac{f}{e}$	2,16	2,60
B <sub>g</sub> 160 cm <sup>-1</sup>	$\frac{f}{e}$	0,74	0,88
B <sub>g</sub> 443 cm <sup>-1</sup>	$\frac{f}{e}$	0,90	0,99
A <sub>g</sub> 193 cm <sup>-1</sup>	A : B : D	0,35:1:0,45	0,37:1:0,32
A <sub>g</sub> 310 cm <sup>-1</sup>	A : B : D	0,31:1:0,92	0,57:1:0,51
A <sub>g</sub> 340 cm <sup>-1</sup>	A : B : D	2,15:1:0,6	nicht erkennbar im Spektrum

Tabelle 4.7: Korrelationen zwischen den Tensorelementen  $e$  und  $f$  der B<sub>g</sub>-Moden bei 141 cm<sup>-1</sup>, 260 cm<sup>-1</sup> und 443 cm<sup>-1</sup> für verschiedene  $x$  sowie für die Tensorelemente  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  der A<sub>g</sub>-Moden bei 193 cm<sup>-1</sup>, 310 cm<sup>-1</sup> und 340 cm<sup>-1</sup>. Definitionen wie in Tabelle 4.6.

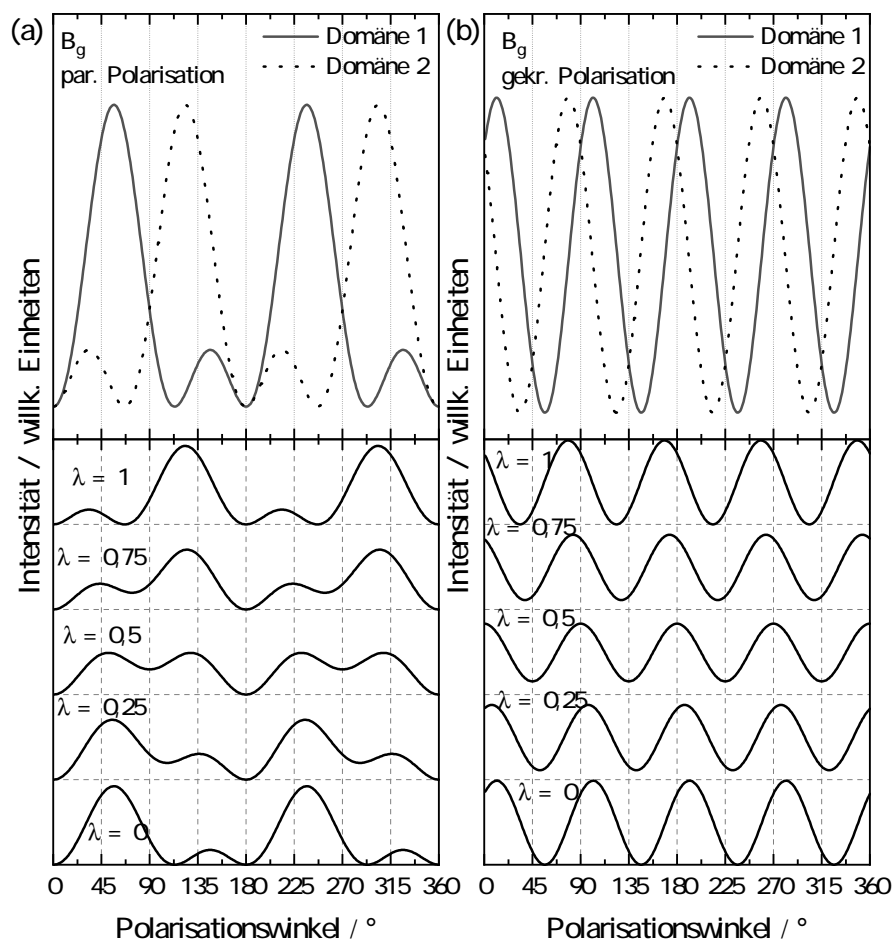


Abbildung 4.45: Berechnete Winkelabhängigkeiten der  $B_g$ -Raman-Mode für verschiedene Anteile der beiden Domänen  $\lambda$  und  $(1 - \lambda)$  im Laserspot. Die Abhängigkeiten zwischen den Tensorelementen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  entsprechen denen von  $B_g$ -Moden bei  $260 \text{ cm}^{-1}$  für  $x = 0 \%$ . Die Ergebnisse für parallele und gekreuzte Polarisationen sind jeweils links und rechts dargestellt. Obere Diagramme: Winkelabhängigkeit der Intensität für die beiden Domänentypen. Untere Diagramme: Variation der Winkelabhängigkeit der Modenintensität für verschiedene  $\lambda$ , wobei  $\lambda = 0$  und  $\lambda = 1$  dem Vorhandensein von Domänen nur des Typs 1 beziehungsweise nur des Typs 2 entspricht.

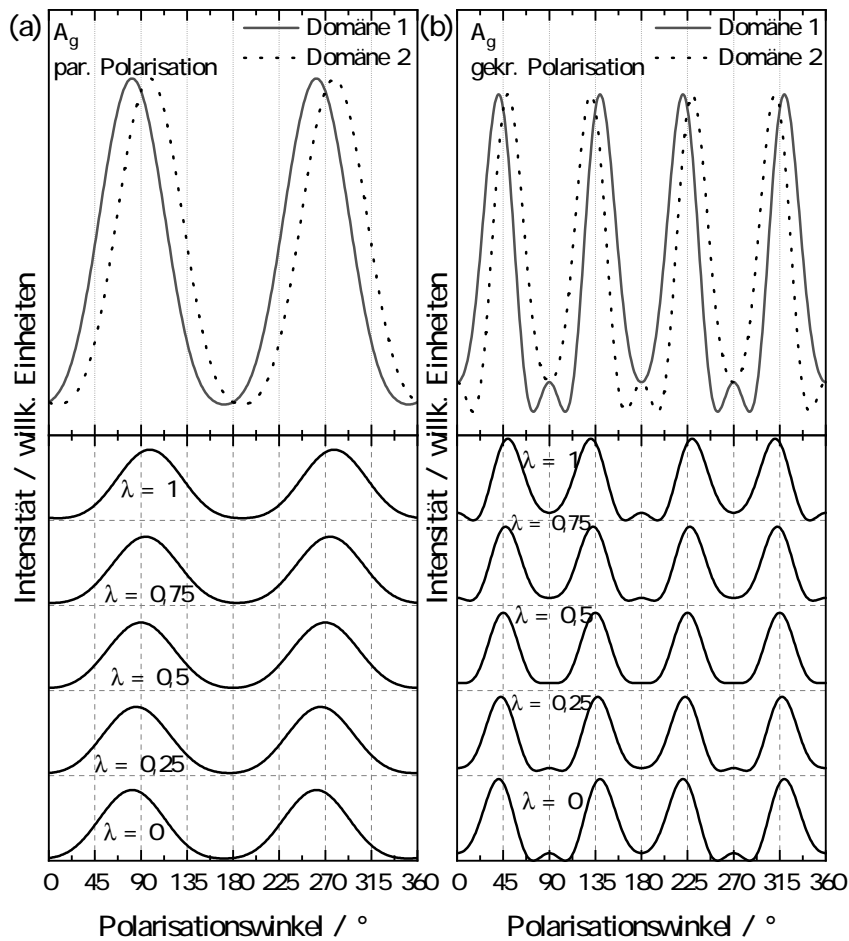


Abbildung 4.46: Berechnete Winkelabhängigkeiten der A<sub>g</sub>-Raman-Mode für verschiedene Anteile der beiden Domänen  $\lambda$  und  $(1 - \lambda)$  im Laserspot. Die Abhängigkeiten zwischen den Tensorelementen  $e$  und  $f$  entsprechen denen von A<sub>g</sub>-Moden bei 193 cm<sup>-1</sup> für  $x = 0$  %. Die Ergebnisse für parallele und gekreuzte Polarisationen sind jeweils links und rechts dargestellt. Obere Diagramme: Winkelabhängigkeit der Intensität für die beiden Domärentypen. Untere Diagramme: Variation der Winkelabhängigkeit der Modenintensität für verschiedene  $\lambda$ , wobei  $\lambda = 0$  und  $\lambda = 1$  dem Vorhandensein von Domänen nur des Typs 1 beziehungsweise nur des Typs 2 entspricht.

Um die Bildung von  $180^\circ$ -Domänen weiter zu bestätigen, wird eine sorgfältige Untersuchung von drei  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichten in der M1-Phase bei niedriger Temperatur mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.47 in den Diagrammen (a) bis (c), (d) bis (f) und (g) bis (i) für den undotierten dünnen Film mit  $x = 0\%$ , den mit  $x = 4,7\%$  und den Dünnschicht mit  $x = 8,6\%$  dargestellt. TEM-Querschnitte der drei Proben sind links in der Abbildung in den Diagrammen (a), (d) und (g) abgebildet. In der Mitte sind die entsprechenden Beugungsmuster in (b), (e) und (h) dargestellt. Die Dunkelfeldbilder, die den in den Beugungsmustern angegebenen Beugungspunkten zugeordnet sind, sind rechts abgebildet. Die Dunkelfeldbilder aller drei Proben zeigen zwei Domänenorientierungen, die einer monoklinen M1-Phase der dünnen Schichten zugeordnet werden können und eine Spiegelsymmetrie ( $180^\circ$ ) aufweisen. Die rot und blau gefärbten Bereiche zeigen  $[011]_m$ - und  $[0\bar{1}\bar{1}]_m$ -Orientierungen, die zufällig über das gesamte Dünnschichtvolumen verteilt sind, somit stimmen die Ergebnisse hervorragend mit der Interpretation der Raman-Daten in Abbildung 4.43 und 4.44 überein. Diese Ergebnisse stimmen auch mit anderen TEM-Ergebnissen überein, die von Zheng et al. [ZCL<sup>+</sup>21] an vergleichbaren  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten durchgeführt wurden.

Es wurden die kristallinen Phasen von  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichten auf (110)- $\text{TiO}_2$  Substraten in der Rutilstruktur bestimmt, die an dem strukturellen Phasenübergang beteiligt sind, der mit dem MIT für  $x$  bis zu  $8,6\%$  einhergeht. Für alle  $x$ -Werte ist die isolierende Niedertemperaturphase in der monoklinen M1-Phase zu finden und die metallische Hochtemperaturphase ist in der Rutilphase zu finden, wie im n-dotierten  $\text{VO}_2$ -Volumenmaterial. Es können keine Anzeichen für eine M2-Zwischenphase beobachtet werden. Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem des stöchiometrischen kristallinen  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Volumenmaterials. Es lässt sich durch die Bildung von Sauerstofffehlstellen in den  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichten erklären, die durch das  $\text{TiO}_2$ -Substrat ausgelöst werden. Die n-Typ-Dotierung durch die Leerstellen bestimmt in erster Linie das Verhalten des MIT der Schichten und wirkt den erwarteten Effekten aufgrund der substratbedingten Verspannung in dünnen Filmen und der Legierung mit Ti entgegen. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass sorgfältig durchgeführte Raman-spektroskopische Untersuchungen ein leistungsfähiges Instrument zur Bestimmung der epitaktischen Beziehungen zwischen der Niedertemperatur- und der Hochtemperaturphase der abgeschiedenen  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnschichten und dem  $\text{TiO}_2$ -Substrat sind. Das von Schilbe für Einkristalle berichtete charakteristische Raman-Spektrum von  $\text{VO}_2$  in Rutilstruktur wird bestätigt und es wird bewiesen, dass die Zuordnung der vier Raman-Moden zu den irreduziblen Darstellungen der tetragonalen Symmetrie korrekt ist. Eine sorgfältige Analyse von Serien winkel- und polarisationsabhängiger Raman-Spektren der Raman-Moden der M1-Phase zeigt deutlich, dass sich  $180^\circ$ -Domänen der M1-Phase ausbilden, die jeweils eine definierte Beziehung zum Rutilgitter aufweisen. Beide Domärentypen treten mit etwa der gleichen Wahrscheinlichkeit auf. Darüber hinaus bestätigt die Analyse die von Shibuya und Sawa berichtete Zuordnung der M1-Moden zu den irreduziblen Darstel-

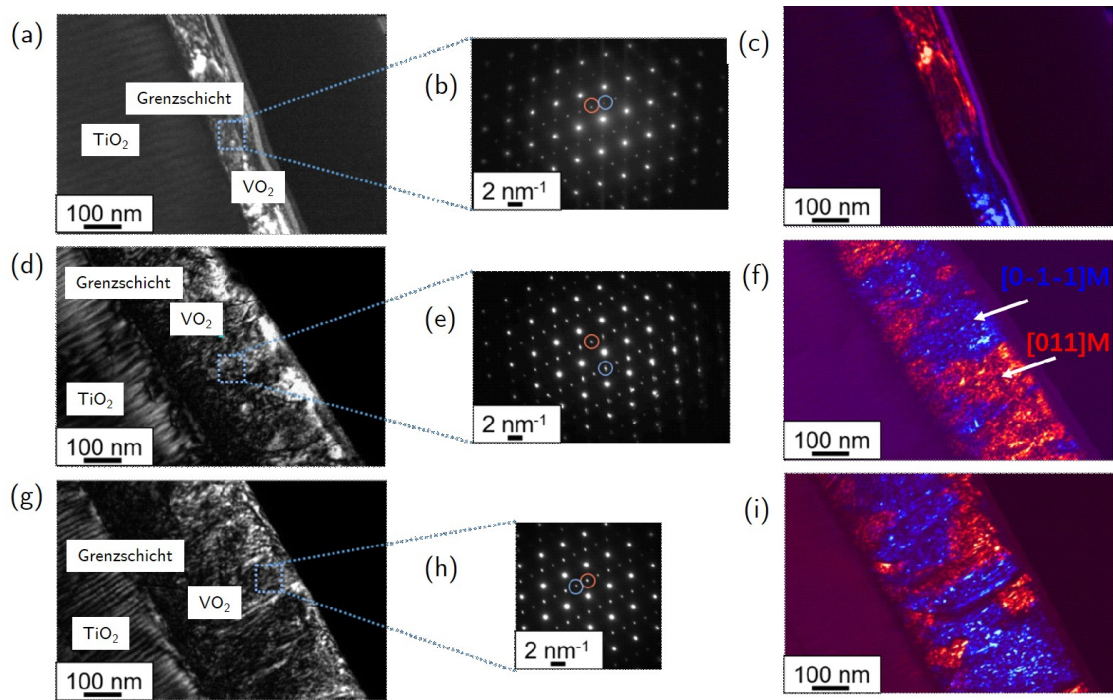


Abbildung 4.47: Ergebnisse von Transmissionselektronenmikroskop-Untersuchungen eines (a-c) undotierten  $\text{VO}_2$ -Dünnsfilms, eines (d-f) dotierten  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnsfilms mit  $x = 4,7\%$  und eines (g-i) dotierten  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ -Dünnsfilms mit  $x = 8,6\%$ . Die Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen von Querschnittsflächen der drei Proben sind links abgebildet, die entsprechenden Beugungsmuster, die in den angegebenen Bereichen aufgenommen wurden in der Mitte, und die entsprechenden Dunkelfeldbilder rechts. Die Dunkelfeldbilder bestätigen die Bildung von  $180^\circ$ -Domänen. Die beiden Typen von Domänen sind in den Dunkelfeldbildern durch Rot und Blau Farben dargestellt, was auf laterale Größen der Domänen von ungefähr 100 nm hindeutet.

lungen für monokline Symmetrie. Darüber hinaus stellen wir fest, dass die Identität einer bestimmten Schwingungsmode, die sich in ihren Raman-Tensor-Elementen widerspiegelt, durch den Einbau von Ti in  $\text{VO}_2$  nur schwach beeinflusst wird. Die Auswirkung der Ti-Inkorporation auf die Tensorelemente einer spezifischen Schwingung ist im Vergleich zu den Variationen zwischen den Tensorelementen von Schwingungen, die dieselbe irreduzible Darstellung bei konstantem  $x$  teilen, als marginal zu bezeichnen. All diese Ergebnisse stimmen hervorragend mit den entsprechenden TEM- und XRD-Analysen überein. Es ist festzustellen, dass die Fähigkeit der Raman-Spektroskopie, tiefere strukturelle Informationen über dieses Schichtensystem binärer Oxide zu liefern, enorm ist und in einigen Fällen mit der Fähigkeit einer Standard-XRD-Analyse vergleichbar ist oder diese sogar übertrifft. Die starke

Auswirkung, die das Vorhandensein von umgebenden Schichten auf die Eigenschaften von VO<sub>2</sub>-basierten Schichten in Bauelementen haben kann, erfordert gründliche Untersuchungen der Veränderung der Schichteigenschaften. Solche Informationen sind für das Verständnis der zugrundeliegenden mikroskopischen Prozesse und damit für die Optimierung des Betriebs der Bauelemente unerlässlich. Diese Studie unterstreicht, dass die Raman-Spektroskopie als nicht-invasive Technik ein geeignetes Werkzeug für diesen Zweck ist. Als nicht-invasives Werkzeug hat sie das Potenzial, während oder nach dem Wachstum der im Bauelement verwendeten Schichtstrukturen, während des Prozesses der Bauelementherstellung sowie während des Betriebs des Bauelements eingesetzt zu werden. Auf diese Weise kann diese Methode wertvolle Erkenntnisse über die Bauelementstrukturen liefern.

Die Herstellung von Ti:VO<sub>2</sub>-Dünnschichten mittels PLD mit verschiedenen Titankonzentrationen hat also ein Modellsystem geliefert, das zunächst den Anschein erweckte, eine Trennung von struktureller und elektronischer Zustandsänderung zu zeigen. Der thermochrome Effekt konnte durch Transmissions- und Hallmessungen nachgewiesen werden, die Übergangstemperatur verschiebt sich mit der Erhöhung des Titangehalts zu niedrigeren Temperaturen. Die Dotiereffizienz liegt bei  $-2,05 \frac{\text{K}}{\text{at.}\%}$  und widerspricht dem in der Literatur angegebene Wert von  $+1 \frac{\text{K}}{\text{at.}\%}$  [KOYT21], was sich auf die Diffusion von als n-Dotierung wirkender Sauerstoffleerstellen aus dem TiO<sub>2</sub>-Substrat in die Schicht zurückführen lässt.

Mit der experimentellen polarisationsabhängigen Raman-Spektroskopie und dem Vergleich mit theoretisch berechneten Intensitäten repräsentativer Schwingungsmoden konnte die mittels XRD und TEM bestimmte epitaktische Beziehung zwischen kristalliner Ti<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-Schicht und kristallinem TiO<sub>2</sub>-Substrat bestätigt werden. In ihrer Tieftemperaturphase bei ungefähr 20 °C liegen sowohl die undotierten, die mit Ti niedrig dotierten als auch die hoch dotierten Dünnschichten in einer monoklinen Phase vor. Dies konnte durch reine XRD-Aufnahmen nicht festgestellt werden, dort war der strukturelle Übergang nicht komplett nachzuweisen bei einer hohen Konzentration von Titan in der Dünnschicht.

Diese Schwierigkeiten lassen auf verschiedene Stärken und Schwächen der beiden Methoden, XRD und Raman-Spektroskopie, schließen. Zum einen besitzen beide Kristallstrukturen von den Atompositionen vergleichbare Einheitszellen, obwohl sich das Volumen von  $V_{\text{mono}} \approx 118 \text{ \AA}^3$  und  $V_{\text{rut}} \approx 59 \text{ \AA}^3$  (die Phasenänderung bewirkt eine Verdopplung des Volumens der Einheitszelle, da die monokline a-Achse zur doppelten c-Achse der Rutilstruktur  $a_{\text{m}} = 2c_{\text{r}}$  wird) um einen Faktor 2 unterscheidet. Die Positionen der Atome in Wachstumsrichtung ändern sich beim Phasenübergang von monokliner Phase zur Rutilphase, also nur sehr gering (siehe Abbildung 2.2). In XRD-Messungen wird nur der statische Zustand der Proben vermessen und die Raumgruppen und Symmetrien bestimmen die Lage und Intensität der Röntgenreflexionen. Somit kann es vorkommen, dass geringe Änderungen in der Kristallstruktur keinen signifikanten Unterschied in den Röntgenreflektrometriemessungen hervorrufen. Dagegen werden bei der Raman-Spektroskopie die Gitterschwingungen, also der dynamische Zustand, untersucht und hier sind die in der Einheitszelle

liegenden Atome verantwortlich für die erlaubten Schwingungsmoden und deren Intensitäten. Da sich die Anzahl der Atome in der Einheitszelle ändert (6 V-Atome und 16 O-Atome in monokliner Phase beziehungsweise 9 V-Atome und 6 O-Atome in Rutilphase) und somit die Anzahl der erlaubten Übergänge, kann der Phasenübergang hier besser detektiert werden. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit vorangegangenen Untersuchungen am  $\text{Sn}_x\text{O}_y$ -System. Auch dort wurden Unterschiede bei der Identifikation der Phasen mittels XRD-Messungen und Raman-Spektroskopie in Verbindung mit *ab initio* Rechnungen festgestellt [EBR<sup>+</sup>17]. Die Rutilphase des  $\text{VO}_2$  besitzt die gleiche Symmetrie wie die  $\text{SnO}_2$ -Phase (Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ) und die monokline Phase des  $\text{VO}_2$  ist vergleichbar mit den identifizierten Zwischenphasen  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  in der Raumgruppe  $P2_1/c$ .

Damit zeigt sich, dass die polarisationsabhängige Raman-Spektroskopie als weiteres Werkzeug zur Bestimmung der Kristallstruktur von reinen und dotierten  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten dienen kann und Schwächen anderer Methoden, wie der Röntgendiffraktometrie, ausgleichen kann. Ergänzend ist die Methode vergleichbar schnell, nichtinvasiv und benötigt keine hochenergetische Strahlung wie zum Beispiel EXAFS- (engl. Extended X-ray Absorption Fine Structure) oder XANES- (engl. X-ray Absorption Near-Edge structure Spectroscopy) Messungen [YZS<sup>+</sup>10, WFL<sup>+</sup>15] oder Röntgendiffraktometrie. Optimiert durch die zusätzliche Möglichkeit einer temperatur- und polarisationsabhängigen Messung könnte auch der Rutilzustand der Proben untersucht werden und somit eine eventuelle Entkopplung von strukturellem und elektronischem Übergang nachgewiesen werden. Neueste Untersuchungen zeigen, dass der Isolator-Metall-Übergang (IMT) und der strukturelle Phasenübergang (SPT) nicht simultan erfolgen [HPY<sup>+</sup>21]. Die Frage, ob es einen eigenständigen Mott-Hubbard- (IMT) oder Peierls- (SPT) Übergang geben kann, kann nicht beantwortet werden, ohne verschiedene Messmethoden anzuwenden. Die hier vorgestellte Methode kann dazu beitragen, die Verbindung zwischen Mott-Hubbard-Übergang und Peierls-Übergang, die den thermochromen Effekt hervorrufen, genauer zu betrachten.

## 4.3 Herstellung von planaren Linsen für THz-Strahlung

Ein bereits oben erwähntes sehr interessantes Forschungsfeld eröffnet die Entwicklung und Nutzbarmachung der Terahertzstrahlung. Im Abschnitt Grundlagen wurde diskutiert, welche Technologien davon profitieren können und welche Weiterentwicklungen noch nötig sind. Einen großen Beitrag dazu sollen Metaoberflächen leisten, da sie es möglich machen, elektromagnetische Strahlung gezielt zu manipulieren. Mit der Nutzung von thermochromen VO<sub>2</sub>-Dünnschichten wird es möglich, aktiv schaltbare flache Linsen herstellen zu können, um THz-Strahlung gezielt zu beeinflussen. Die im folgenden vorgestellten Entwicklungen wurden in enger Zusammenarbeit mit der *Capital Normal University* und dem dortigen *Beijing Key Lab for Metamaterials and Devices, Beijing Advanced Innovation Center for Imaging Technology, Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics Ministry of Education* unter der Leitung von Prof. Dr. Yan Zhang in Peking erarbeitet. In diesem Kapitel wird die Übergangstemperatur mit  $\vartheta_t$  bezeichnet, um Verwechslungen mit den in den vorigen Kapiteln bestimmten Übergangstemperaturen zu vermeiden..

### 4.3.1 Wahl des Substrats und Optimierung der Schichtdicke

Zu Beginn der Untersuchungen wurden VO<sub>2</sub>-Dünnschichten auf verschiedenen Substraten hergestellt und ihre Eigenschaften bezüglich der Modulation von THz-Strahlung im beabsichtigten Bereich von Frequenzen bis 2 THz untersucht.

Als Substrate wurden Quarz, c-Saphir und r-Saphir verwendet. Aus den obigen Überlegungen zur Wahl einer Pufferschicht und den Erkenntnissen, dass eine TiO<sub>2</sub>-Pufferschicht für eine bessere kristalline Struktur des VO<sub>2</sub>-Dünnschicht sorgen und somit eine bessere Leitfähigkeit im metallischen Zustand erwartet werden kann [PSW<sup>+</sup>20], wird auch TiO<sub>2</sub> in Betracht gezogen. Peterseim et al. [PDDP16] untersuchten zum Beispiel auch Saphir als Substrat und dessen Einfluss auf die optischen Eigenschaften von purem VO<sub>2</sub>.

In Abbildung 4.48 sind Ergebnisse von temperaturabhängigen Terahertz-Zeitdomänenspektroskopischen Messungen (THz-TDS) an vier verschiedenen Proben zum Vergleich dargestellt. Es werden in (a,b,c,d) jeweils für drei verschiedene Temperaturen die gemessenen THz-Pulse in nA dargestellt und in (e,f,g,h) sind temperaturabhängig die Amplituden des elektrischen Feldes für verschiedene Frequenzen der THz-Strahlung gezeigt. Diese Messungen sollen exemplarisch darstellen, wie die verschiedenen Proben untersucht wurden. In Abbildung 4.49 sind in diesem Zusammenhang wichtige Parameter der Probe, nämlich die Transmission, die Modulation sowie die extrahierte und Ladungsträgerdichte der vermessenen Proben für verschiedene Schichtdicken und Substrate dargestellt.

Abbildung 4.48(a,e) zeigen Ergebnisse für die standardmäßig hergestellte 100 nm dicke VO<sub>2</sub>-Schicht deponiert direkt auf c-Saphir als Substrat. Man kann erkennen, dass sich sowohl das gemessene Signal als auch die Amplitude der elektrischen Fel-

der in Abhängigkeit der Temperatur ändert. Bei einer Temperatur unterhalb der Übergangstemperatur zeigt sich ein deutliches THz-Signal und die Amplitude liegt bei ungefähr 1,3 bei einer Frequenz von ungefähr 0,5 THz. Erhöht man die Temperatur auf eine Temperatur von 80 °C wird die Amplitude deutlich schwächer und liegt nur noch im Bereich von 0,8. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 100 °C bewirkt eine weitere Senkung der Amplitude auf 0,5. Es zeigt sich also eine temperaturabhängige Hysterese für die Amplitude des THz-Signals, die Modulation beträgt insgesamt 60,2 % (Abb. 4.49(b)).

Mit der Verwendung einer 10 nm dicken TiO<sub>2</sub>-Pufferschicht (Abb. 4.48(b,f)) steigert sich die Amplitude des Signals auf mehr als 1,5, die Schalteigenschaften bleiben für die verschiedenen Temperaturen erhalten und es ergibt sich eine Modulation von 61,9 %, wobei die Amplitude bei 100 °C im ähnlichen Bereich liegt, wie bei der vorangegangenen Probe ohne Pufferschicht.

Um zu überprüfen, ob TiO<sub>2</sub> als Substrat aufgrund der oben erläutert etwas verbesserten Eigenschaften in Frage kommt, wurde eine weitere 100 nm dicke VO<sub>2</sub>-Schicht auf einem (110)-orientiertem TiO<sub>2</sub>-Substrat abgeschieden und untersucht. Die Ergebnisse der THz-TDS-Messungen sind in Abbildung 4.48(c,g) dargestellt und zeigen allerdings, dass ein reines TiO<sub>2</sub>-Substrat das Schalten der thermochromen VO<sub>2</sub>-Dünnschicht im THz-Bereich unterdrückt. Alle Messungen liegen übereinander, es ist keine Modulation zu erkennen, im Gegensatz zu früher vorgestellten Proben (Abschnitt 4.2), welche ein deutliches Schaltverhalten im sichtbaren Bereich aufweisen.

Anhand der so gewonnenen Erkenntnisse wurde eine Erhöhung der Schichtdicke des thermochromen VO<sub>2</sub>-Dünnschicht diskutiert und eine 400 nm dicke VO<sub>2</sub>-Schicht auf c-Saphir mit einer 10 nm dicken Pufferschicht aus TiO<sub>2</sub> hergestellt. Dieses Schichtsystem wurde ebenfalls vermessen und die Ergebnisse sind in Abbildung 4.48(d,h) gezeigt. Man kann hier erkennen, dass ein deutliches Schaltverhalten vorliegt. Zwar ist die Amplitude im Tieftemperaturzustand mit maximal 1,5 etwas niedriger als bei dünneren Schichten aus 4.48(b,f), aber die Modulation ist insgesamt größer, da für den metallischen Zustand des VO<sub>2</sub> die Amplitude nahezu auf Null absinkt. Hier wird eine hohe Modulationstiefe von 93,4 % erreicht.

Betrachtet man alle vermessenen Proben im Vergleich, so wird deutlich, dass hiermit die beste Modulationstiefe erreicht werden kann. Alle anderen Proben, die hier nicht weiter im Detail diskutiert werden sollen, sind in Abbildung 4.49 aber zum Vergleich mit aufgenommen.

Durch die THz-TDS-Messungen konnten außerdem noch, wie im Folgenden erklärt, noch Beweglichkeit und Ladungsträgerdichte im metallischen Zustand bestimmt werden. Diese beiden Größen sollen ebenfalls betrachtet werden.

Über die beiden transmittierten elektrischen Felder  $\tilde{E}_{\text{VO}_2+\text{Substrat}}(\omega)$  und  $\tilde{E}_{\text{Substrat}}(\omega)$  kann die komplexe Leitfähigkeit  $\tilde{\sigma}(\omega)$  mit dem Brechungsindex  $n$  des Substrats im THz-Frequenzbereich und der Schichtdicke  $d$  des VO<sub>2</sub>-Dünnschicht sowie dem Wellenwiderstand des Vakuums (impedance of free space)  $Z_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} = \mu \cdot c_0$  in Bezug

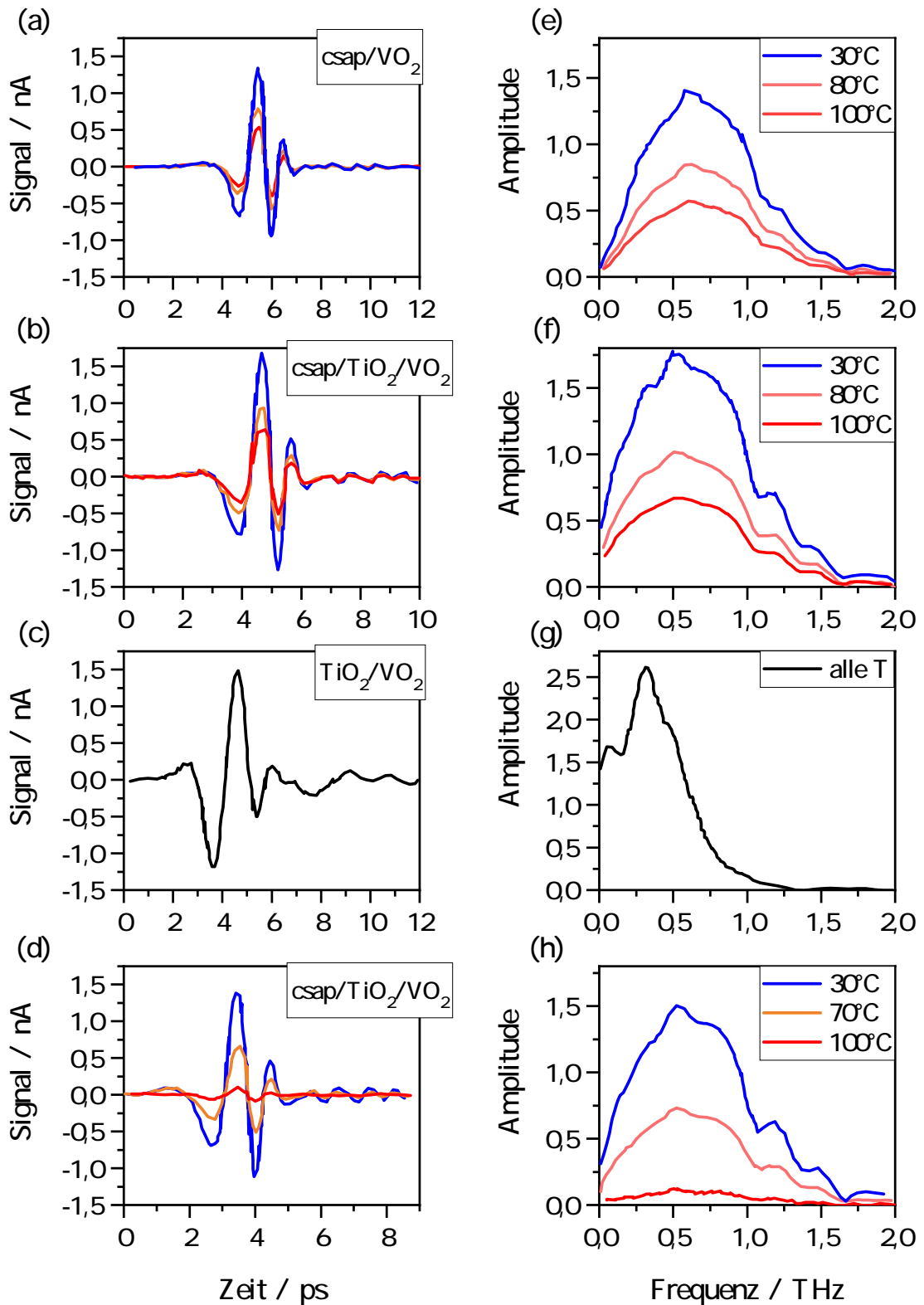


Abbildung 4.48: THz-TDS-Ergebnisse für (a,e) 100 nm VO<sub>2</sub> auf c-Saphir, (b,f) 100 nm VO<sub>2</sub> auf 10 nm TiO<sub>2</sub> auf c-Saphir, (c,g) 100 nm VO<sub>2</sub> auf TiO<sub>2</sub> (110)-Substrat, (d,h) 400 nm VO<sub>2</sub> auf 10 nm TiO<sub>2</sub> auf c-Saphir.

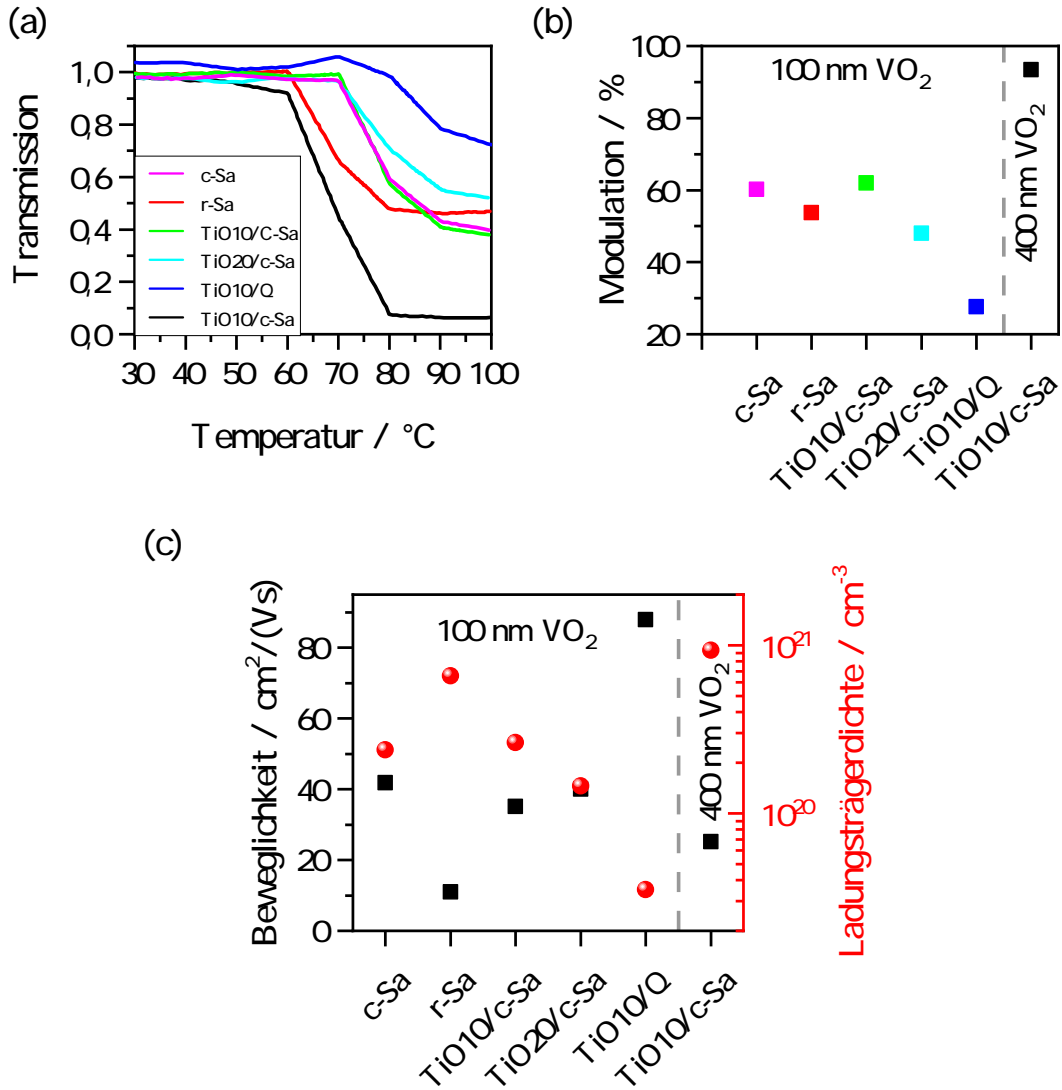


Abbildung 4.49: THz-Transmission aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen (a). Modulation der angegebenen Proben entnommen aus Teil (a) in (b). Berechnete Ladungsträgerbeweglichkeit und Ladungsträgerdichte der vermessenen Dünnschichtproben (c).

gesetzt werden:

$$\frac{\tilde{E}_{\text{VO}_2+\text{Substrat}}(\omega)}{\tilde{E}_{\text{Substrat}}(\omega)} = \frac{1+n}{1+n+Z_0\tilde{\sigma}(\omega)d}. \quad (4.10)$$

Für die komplexe elektrische Leitfähigkeit gilt

$$\tilde{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i\epsilon_0\omega(\tilde{\epsilon} - 1) \quad (4.11)$$

und

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (4.12)$$

nach dem Drude-Modell. Mit einer linearen Anpassung der experimentellen Daten bei 100 °C an das Drude-Modell können Plasmafrequenz  $\omega_p$  und Streurrate  $\Gamma$  bestimmt werden und mit

$$\Gamma = \frac{e}{\mu m^*} \text{ und } \omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^*} \quad (4.13)$$

die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  und die Ladungsträgerkonzentration  $N$  berechnet werden. Hierbei ist die effektive Masse  $m^* = 2m_e$  und  $\epsilon_{\infty} = 9$  für die VO<sub>2</sub>-Schichten. Das Vorgehen ist graphisch in Abbildung 4.50 für Messungen an einer 100 nm dicken VO<sub>2</sub>-Schicht direkt deponiert auf einem c-Saphir-Substrat gezeigt (vgl. Abbildung 4.48(a,e)). Die errechneten Werte der Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration für alle Proben finden sich in Abbildung 4.49(c). Dort zeigt sich, dass die Beweglichkeiten für VO<sub>2</sub>-Dünnschichten deponiert auf c-Saphir im Bereich von ungefähr  $40 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  liegen. Verwendet man eine TiO<sub>2</sub>-Pufferschicht mit einer Schichtdicke von 14 nm, so steigt die Ladungsträgerdichte leicht an (TiO<sub>10</sub>/c-Sa), während die Beweglichkeit leicht absinkt. Verdoppelt man die Schichtdicke der Pufferschicht (TiO<sub>20</sub>/c-Sa), erhält man eine Beweglichkeit von  $40 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  und eine Ladungsträgerkonzentration von  $1,5 \times 10^{20} \frac{1}{\text{cm}^3}$ . Quarz als Substrat liefert eine sehr hohe Beweglichkeit mit  $88 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , jedoch liegt hier eine geringe Ladungsträgerkonzentration von  $3,5 \times 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}$  vor. Eine auf r-Saphir deponierte Schicht weist eine deutlich schlechtere Beweglichkeit im Bereich von  $15 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  auf, bei einer vergleichsweise hohen Ladungsträgerkonzentration von  $6,5 \times 10^{20} \frac{1}{\text{cm}^3}$ . Lediglich eine Erhöhung der Schichtdicke des thermisch schaltenden VO<sub>2</sub>-Dünnschicht auf 400 nm zeigt eine höhere Ladungsträgerkonzentration von  $9,3 \times 10^{20} \frac{1}{\text{cm}^3}$ . Die Beweglichkeit bei dieser auf c-Saphir und einer 14 nm dünnen Pufferschicht deponierten Dünnschicht liegt hier bei  $25 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ .

Vergleicht man die berechneten Werte mit den Modulationstiefen in Abbildung 4.49(a,b), so kann man schließen, dass eine hohe Ladungsträgerkonzentration auch hohe Modulationstiefen liefert und umgekehrt niedrige Ladungsträgerkonzentrationen mit hohen Beweglichkeiten (Probe TiO<sub>10</sub>/Q) eher eine geringe Modulation aufweisen.

Als Fazit aus den oben beschriebenen Erkenntnissen lässt sich sagen, dass zum einen eine Erhöhung der Schichtdicke die Modulationstiefe und somit die Funktionalität der designierten THz-Linsenstrukturen steigern kann. Eine gleichzeitige Verwendung einer Pufferschicht aus TiO<sub>2</sub> in seiner Rutilstruktur auf c-Saphir sorgt weiterhin, wie auch in Kapitel 4.1.1 beschrieben, für eine Verbesserung der Schichtqualität und somit für verbesserte Schalteigenschaften, wie es in Abbildung 4.49(a,b) zu sehen ist. Somit wurden für die kommenden Untersuchungen die Grundlagen geschaffen. Folgendes Schichtsystem wurde als am besten für die nachfolgende Strukturierung ausgewählt: c-Saphir als Substrat, eine Pufferschicht aus TiO<sub>2</sub> in Rutilstruktur mit einer Schichtdicke von 14 nm, VO<sub>2</sub>-Funktionsschicht mit einer Schichtdicke von  $\geq 400$  nm.

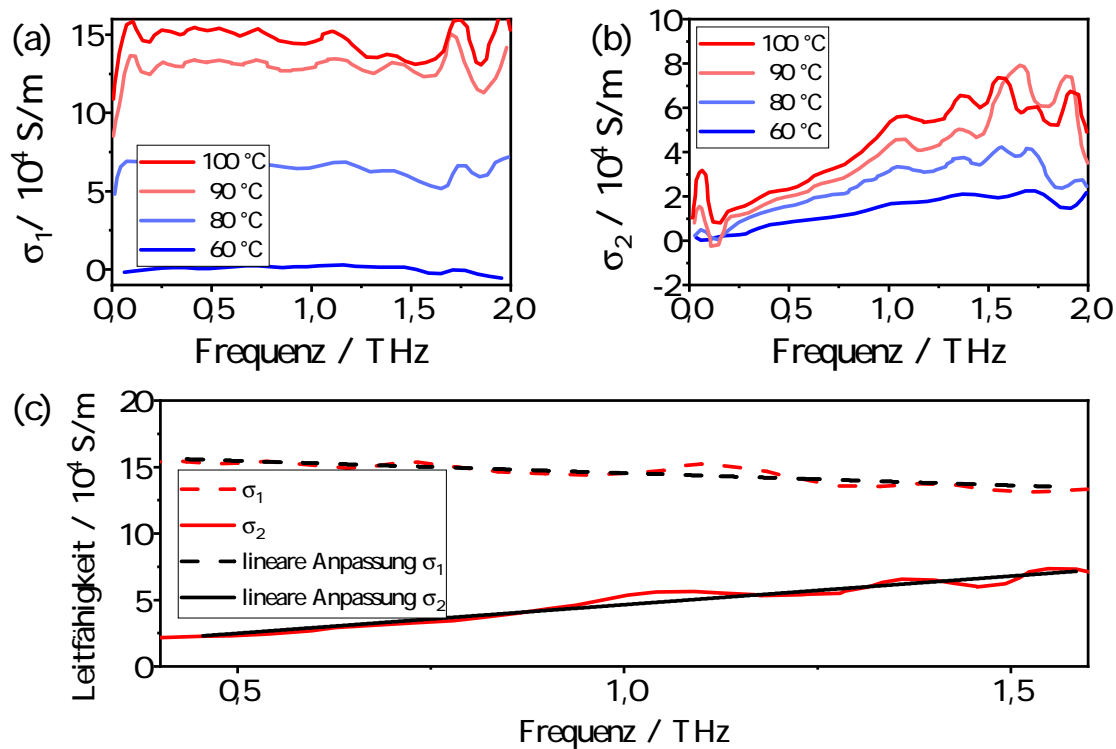


Abbildung 4.50: (a,b) Komplexe Leitfähigkeiten der Probe mit 100 nm VO<sub>2</sub> direkt deponiert auf c-Saphir bei 100 °C berechnet mit Gleichung 4.10. (c) Lineare Anpassung der beiden komplexen Leitfähigkeiten zur Bestimmung der Beweglichkeit und Ladungsträgerkonzentration nach den Gleichungen 4.12 und 4.13.

### 4.3.2 Optimierung der Prozessierung

Nach der Festlegung des geeigneten Schichtsystems, wurde die Mikrostrukturierung der dünnen VO<sub>2</sub>-Schichten optimiert. Als Design dienten dabei Anordnungen von c-förmigen Resonatoren, die an der CNU simuliert wurden und im Mikro- und Nanostrukturierungslabor der JLU Gießen umgesetzt wurden, wie in Kapitel 2.5.3 erläutert und dargestellt. Das Prozessschema und die verwendeten Methoden wurden schon im Abschnitt 3.1.2 und dort in Abbildung 3.2 näher erläutert. Erste Versuche der Mikrostrukturierung lieferten Ergebnisse, die noch nicht die gewünschte Modulation der THz-Strahlung zeigten. Es wurde vermutet, dass die nominelle Dicke des für den Trockenätzschritt als Maske dienenden Fotolacks ma-P 1215 nicht ausreichend war und somit ab einer gewissen Ätzzeit bereits das hergestellte VO<sub>2</sub> abgetragen wurde.

Ein durchgeführter Vergleich der Ätzraten des Ionenstrahlätzens bei den in Tabelle 3.3 dargestellten Ätzparametern zeigt, dass die Ätzrate von den gesputterten VO<sub>2</sub>-Dünnschichten bei ungefähr  $6,7 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$  liegt (in Vorversuchen bestimmt, siehe [min]) und die Ätzrate des ma-P 1215 bei  $27,5 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$  (in Vorversuchen bestimmt, siehe [min]).

Es handelt sich um Argonionen, die mit einer Energie von 700 eV bei einer angelegten Stromstärke von 30 mA senkrecht auf die Probe auftreffen.

Aus der sogenannten Schleuderkurve des Belackungsprozesses (engl. „spincurve“) entnimmt man eine Schichtdicke von 1,5  $\mu\text{m}$  bei einer Umdrehungszahl von 3000 rpm [spi]. Somit erweist sich der Fotolack ma-P 1215 als nicht geeignet, um eine Maskierung über die komplette Ätzzeit des ungefähr 1  $\mu\text{m}$  dicken  $\text{VO}_2$ -Dünnsfilms zu gewährleisten und Ausdünnung sowie eine Schädigung der  $\text{VO}_2$ -Oberfläche unter der ursprünglichen Maskierung erscheinen möglich. Dadurch werden die Schalteigenschaften der funktionalen Schicht beeinflusst und es kommt zu keiner vollständigen Fokussierung der THz-Strahlung. Aus diesem Grund wurde für die nachfolgenden Proben ein anderer Fotoresist, AZ 125 nXT 10A, verwendet, welcher in Kapitel 3.1.2 vorgestellt wurde.

Wie oben bereits gezeigt, verbessert eine Pufferschicht aus  $\text{TiO}_2$  die Modulationseigenschaften des  $\text{VO}_2$ , weswegen auch in den folgenden Strukturen eine solche, mit der Technik des Ionenstrahlspüterns hergestellte ungefähr 14 nm dicke Pufferschicht verwendet wird. Die  $\text{VO}_2$ -Funktionsschicht wurde mittels konventionellem RF-Magnetronspütern hergestellt, die Schichtdicke beträgt 1  $\mu\text{m}$ . Die Strukturierung der Funktionsschicht erfolgte subtraktiv durch einen Fotolithographieschritt mit einer Belichtungszeit des Negativresists AZ 125 nXT 10A von 171 s nachdem der Negativresist zuvor mit 1600 rpm für 125 s aufgeschleudert wurde. Nach der Belackung wurde der strukturierte Lack für 10 min bei 140 °C wärmebehandelt. Zur Entwicklung wurden die Proben für 60 s in der Entwicklerlösung AZ 856 MIF geschwenkt.

Die so erhaltene Strukturierung wurde wieder als Ätzmaske im darauffolgenden Trockenätzschritt mit der oben erwähnten Anlage verwendet. Um eine Schädigung des Lacks durch Überhitzung zu vermeiden, wurden die Ätzschritte mit einer Dauer von 20 min durchgeführt, auf welche Ätzpausen von 20 min folgten. Die Schritte wurden so lange wiederholt, bis das nicht mit der Ätzmaske bedeckte  $\text{VO}_2$  komplett entfernt wurde. Nachdem die nicht benötigte Schicht abgetragen wurde, konnte als letzter Schritt die Ätzmaske mit dem Remover „Technistrip“ entfernt werden.

Auf diese Weise wurden zwei verschiedene Metaoberflächen erzeugt, die auf der Verwendung der in Kapitel 2.5.3 beschriebenen Ringresonatoren basieren. Zum einen eine Metastruktur, die eine Modulation eines THz-Signals zu vier Fokuspunkten in einem vorgesehenen Abstand erzeugt und zum anderen einen Struktur, die einen Airy-Strahl generiert. In Abbildung 4.51 ist ein Beispiel eines solchen hergestellten Modulatorarrays gezeigt. Die Funktion wird im nächsten Abschnitt untersucht.

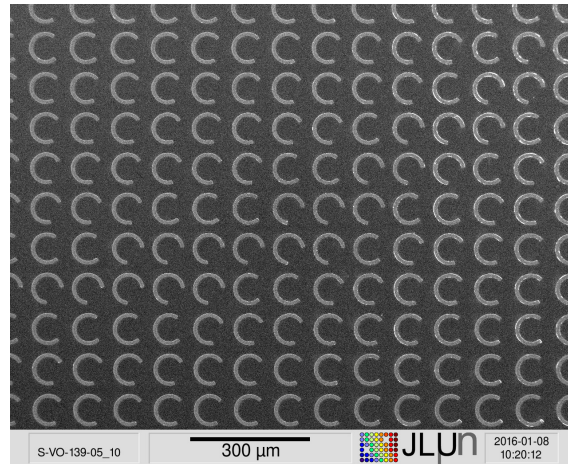


Abbildung 4.51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Modulatorarrays aus C-Resonatoren bestehend aus einer  $\text{VO}_2$ -Dünnschicht.

### 4.3.3 Prozessierung von funktionierenden Linsen in unterschiedlichen Designs

Folgende Untersuchungen stammen aus der gemeinsamen Veröffentlichung „*Thermally switchable terahertz wavefront modulators based on the insulator-to-metal transition of vanadium dioxide*“ [WHG<sup>+</sup>19].

Die hier hergestellten Linsen aus Resonatoren in c-Form wurden bereits in Kapitel 2.5.3 dargestellt und erklärt, die Geometrien entsprechen denen, die in Tabelle 2.8 aufgelistet sind.

Die Ergebnisse in Abbildung 4.52 zeigen, dass die hergestellten Linsenstrukturen bei einer Temperatur von  $20\text{ }^\circ\text{C}$  in der berechneten Fokusebene, die 8 mm von der Ebene des Eintreffens entfernt liegt, bei einer Strahlung mit einer Frequenz von  $0,8\text{ THz}$  eine im Durchmesser 4 mm große punktförmige Intensitätsverteilung erzeugt (Abb. 4.52(a)). Erhöht man die Temperatur der Metastruktur im Strahlengang, kann man nun ein Schaltverhalten erkennen. Bei einer Erhöhung auf  $70\text{ }^\circ\text{C}$  wird die Intensitätsverteilung nun von der THz-Linse beeinflusst und man detektiert vier Fokuspunkte die quadratisch angeordnet sind und jeweils 2 mm voneinander entfernt sind, siehe Abbildung 4.52(b). Im Vergleich zu vorherigen Versuchen konnten hier also zum ersten Mal funktionierende fokussierende Terahertz-Metastrukturen erzeugt werden.

In Abbildung 4.52(c) wird die Intensität der Terahertzstrahlung in der Fokusebene untersucht und zwei laterale Schnitte in  $x$ -Richtung betrachtet, die jeweils in  $y$ -Richtung auf der Höhe der erzeugten Fokuspunkte liegen, mit der Simulation verglichen. Die Simulation (gestrichelt) zeigt zwei deutliche Gauß-Peaks, welche von den experimentellen Daten reproduziert werden. Alle Signale sind jeweils auf ihren Maximalwert normiert. Es ist zu sehen, dass die Maxima der experimentellen Daten etwas verschoben sind, die beiden Punkte in negativer  $x$ -Richtung etwas hin zum Ursprung, die beiden Fokuspunkte in positiver  $x$ -Richtung weisen ebenfalls Maxi-

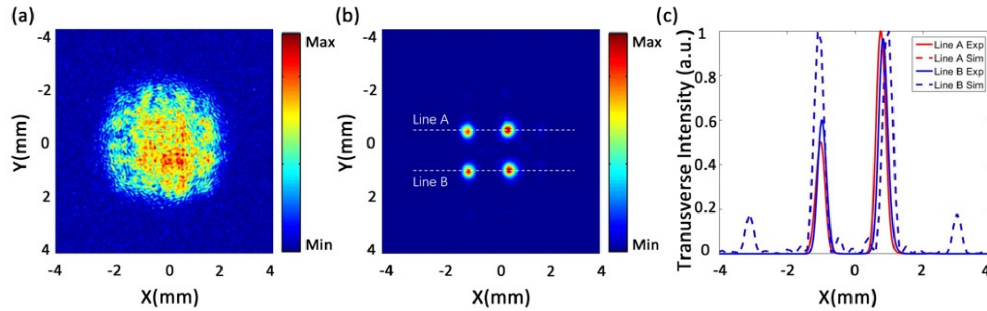


Abbildung 4.52: Intensitätsverteilung der THz-Strahlung in der Fokusebene (8 mm) bei 20 °C (a) und 70 °C (b). Transversale Intensität der beiden in (b) gekennzeichneten Linien A und B im Vergleich mit der Simulation, die der Mikrostrukturierung der Metastrukturen zugrundeliegt. Nachgedruckt mit Genehmigung von [WHG<sup>+</sup>19] © Optical Society of America.

ma auf, die zum Ursprung hin verschoben sind. An der transversalen Intensität kann man außerdem eine erhöhte Intensität der beiden Fokuspunkte bei ungefähr +0,8 mm verglichen zur Intensität der Signale bei -0,9 mm feststellen. Die örtliche Verschiebung der Fokuspunkte und die ungleiche Intensitätsverteilung weisen hier auf eine leichte Verkippung der Probe im Strahlengang hin. Weitere Einflüsse können hier aber auch nicht homogene Schichtdicken der VO<sub>2</sub>-Funktionsschicht oder während der Mikroprozessierung entstandene Inhomogenitäten in der Metastruktur, zum Beispiel bei der Auftragung des Lacks oder durch das Ionenstrahlätzen, sein.

Da die Funktionsfähigkeit der Linse innerhalb der Simulation auf eine Frequenz von 0,8 THz optimiert wurde, soll außerdem auch getestet werden, inwieweit unterschiedliche Frequenzen ebenfalls moduliert werden können. Dazu wurde, wie in Abbildung 4.53(a-h) dargestellt, der Einfluss der Metastrukturen im metallischen Zustand auf Strahlung mit Frequenzen von 0,3 THz, 0,5 THz, 0,8 THz und 1,2 THz untersucht. Um die Funktionsfähigkeit hier beurteilen zu können, wird neben den Intensitätsverteilungen in der Fokusebene (Abb. 4.53(a-d)) auch die Intensität entlang der Fokuspunkte in die  $z$ -Richtung betrachtet (Abb. 4.53(e-h)). Hier konnte anhand der durchgeführten Messungen gezeigt werden, dass die Metastrukturen im kompletten Bereich von 0,3 bis 1,2 THz eine Modulation der Strahlung hervorrufen. Beobachtet man in der  $xy$ -Ebene bei 8 mm (4.53(a-d)) eine Erhöhung der Intensität bis zu den Maximalwerten bei 0,8 THz und bei 1,2 THz wiederum eine verringerte Intensität, kann man in der  $yz$ -Ebene die Verschiebung der Fokusebene beobachten. Bei 0,3 THz liegt der Fokus bei wenigen Millimetern und wird dann schrittweise verschoben, erreicht bei 0,8 THz die simulierten Maximalwerte bei  $z = 0,8$  mm und liegt bei 1,2 THz bei  $z > 10$  mm. Ein weiterer Effekt, der auftritt, ist eine Erhöhung der Fokusslänge, welche ebenfalls in den Abbildungen 4.53(e-h) sukzessive zunimmt.

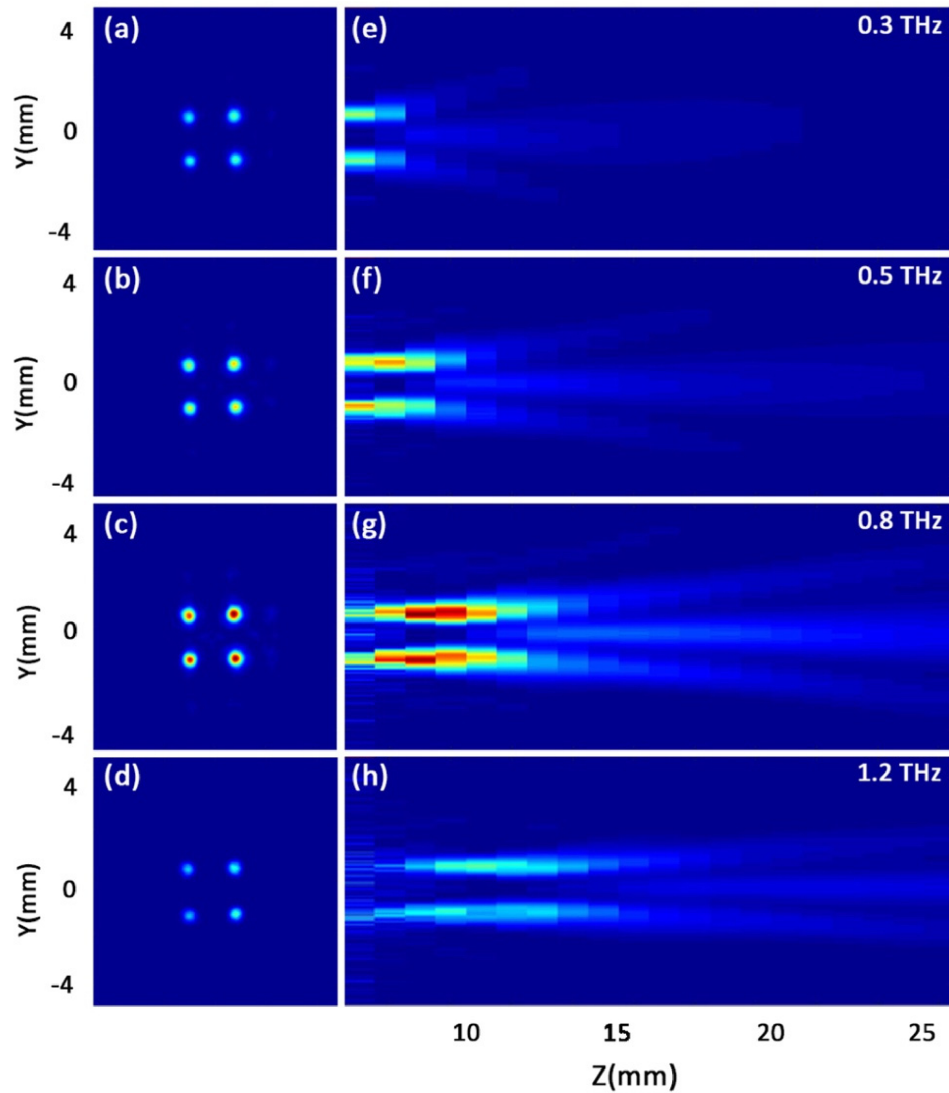


Abbildung 4.53: Intensitätsverteilung der THz-Strahlung in der  $xy$ -Ebene im Abstand von 8 mm in der Fokusebene (a-d) für verschiedene THz-Frequenzen. Die Abbildungen (e-h) zeigen die zugehörigen Intensitäten entlang der Fokuspunkte in  $z$ -Richtung. Die Metastrukturen befinden sich dabei im metallischen Zustand, die Temperatur beträgt 70 °C. Nachgedruckt mit Genehmigung von [WHG<sup>+</sup>19] © Optical Society of America.

Als Vergleichsgröße kann hier eine weitere Größe verwendet werden, die sogenannte Beugungseffizienz, die definiert ist als das Verhältnis der vom Bauteil gebeugten Strahlung zur eingehenden Strahlung. Sie liegt bei einer Frequenz von 0,3 THz bei 9 %, steigt auf 19 % bei 0,5, erreicht ihr Maximum, wie bei der Auswahl des Designs

berechnet, mit 44 % bei der Operationsfrequenz von 0,8 THz und sinkt danach wieder auf 9 % bei 1,2 THz. Somit ist auch anhand dieser Ergebnisse klar zu sehen, dass Simulation und Experiment übereinstimmende Ergebnisse liefern und die hergestellten Metastrukturen auf der Grundlage des Isolator-Metall-Übergangs von VO<sub>2</sub> als aktive thermisch schaltbare Linsen für THz-Strahlung im Bereich von 0,3-1,2 THz verwendet werden können.

Als weitere THz-Metaoberfläche wurde eine Struktur hergestellt, die nach den

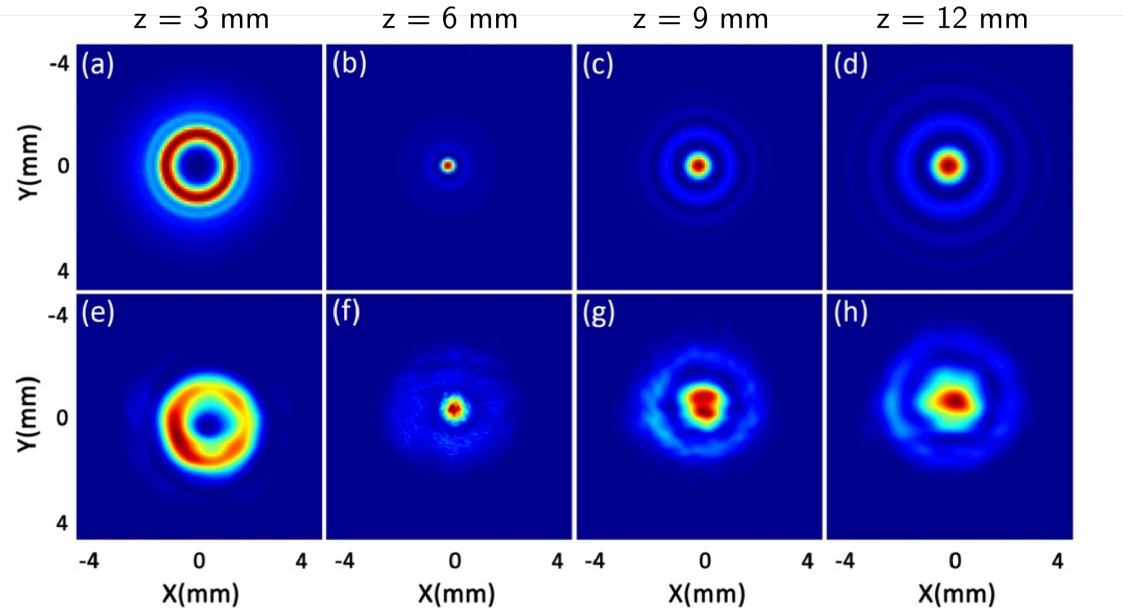


Abbildung 4.54: Vergleich von Simulation (a-d) und experimentellen Daten (e-h) der Intensitätsverteilung von THz-Strahlung mit einer Frequenz von 0,8 THz nach dem Durchgang durch eine VO<sub>2</sub>-Metastruktur, die einen Airy-Strahl erzeugt. Die gezeigten Intensitäten in der  $xy$ -Ebene wurden aufgenommen bei  $z = 3, 6, 9, 12$  mm. Nachgedruckt mit Genehmigung von [WHG<sup>+</sup>19] © Optical Society of America.

durchgeführten Simulationen (von der CNU) ebenfalls unter Verwendung von verschieden angeordneten c-förmigen Resonatoren einen sogenannten “Airy Strahl”, erzeugt. Hierfür wurden insgesamt 32 verschiedene Resonatorgeometrien verwendet (siehe Tabelle 2.8). In Abbildung 4.54 kann man sofort erkennen, dass eine Funktionsfähigkeit gegeben ist: Die experimentell gemessenen Intensitätsverteilungen an verschiedenen Punkten nach dem Durchgang der Strahlung durch die Linse bei einer Temperatur von 70 °C (e-h) lassen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Intensitäten in den darüber abgebildeten Simulationen (a-d) erkennen. Der Punkt des modulierten THz-Strahls, bei dem die höchste Fokussierung auftritt, liegt sowohl im Experiment als auch in der Simulation bei  $z = 6$  mm.

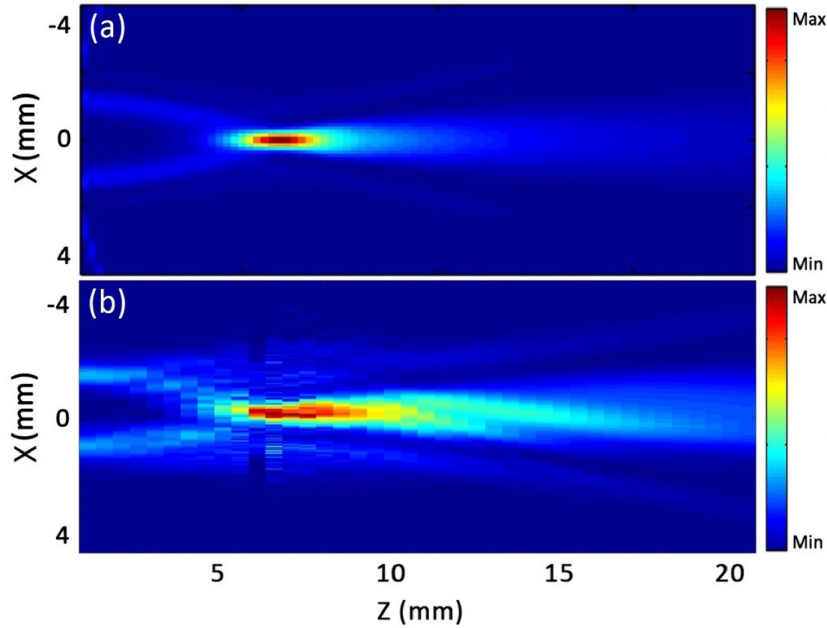


Abbildung 4.55: Intensitätsverteilung der bereits in Abbildung 4.54 gezeigten Metastruktur in der  $xz$ -Ebene für  $0 \text{ mm} \leq z \leq 20 \text{ mm}$  in Simulation (a) und Experiment (b). Nachgedruckt mit Genehmigung von [WHG<sup>+</sup>19] © Optical Society of America.

Auch in Abbildung 4.55 wird deutlich, dass Simulation (a) und Experiment (b) in guter Übereinstimmung sind. Dort ist die Intensität in der Ausbreitungsrichtung ( $xz$ -Ebene) der THz-Strahlung nach dem Durchgang durch die Metastruktur dargestellt. Die Beobachtung der Fokussierung bei  $z = 6 \text{ mm}$  wird auch hier gefestigt und im weiteren Verlauf des THz-Strahls kann man eine Ausbreitung des Strahls analog zu einem nicht beugenden Bessel-Strahl erster Ordnung („first-order non-diffractive Bessel beam“) erkennen, so wie es auch in der Simulation zu sehen ist.

Zusammengefasst lässt sich also hier sagen, dass es gelungen ist, aus einer zugrundeliegenden Simulation auf der Basis von c-förmigen Resonatoren eine Metastruktur bestehend aus einer VO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit Hilfe von Mikrostrukturierungsverfahren herzustellen und die Funktionsfähigkeit nachzuweisen. Die beiden hergestellten Resonatorarrays erlauben eine Manipulation von Amplitude und Phase der eingehenden THz-Strahlung genau dann, wenn sich die c-förmigen Resonatoren in ihrem metallischen Zustand ( $T > \vartheta_t$ ) befinden. Beide Modulatoren beeinflussen den THz-Strahl in ihrem ausgeschalteten Zustand (bei  $20 \text{ °C} < \vartheta_t$ ) nicht. Somit ist eine dynamische Kontrolle der THz-Strahlung für beide Metastrukturen möglich, was für die Entwicklung von aktiv modulierten THz-Geräten in der Zukunft von großer Bedeutung ist. Der strukturelle Phasenübergang beinhaltet jedoch nur geringe mikroskopische Änderungen der Bindungslängen zwischen benachbarten Atomen der

VO<sub>2</sub>-Dünnschicht. Dieser mikroskopische Prozess ist nicht nur reversibel, sondern auch sehr schnell. Er findet auf einer Zeitskala von einigen hundert Femtosekunden statt. Die Herausforderung bei den verwendeten Materialien besteht nun darin, VO<sub>2</sub>-Dünnschichten zu verwenden, die auch auf der mesoskopischen Skala homogen sind (zum Beispiel eine scharfe Korngrößenverteilung aufweisen oder eine homogene Verspannung durch das Substrat oder Pufferschichten erfahren), da sowohl die Übergangstemperatur als auch das Hystereseverhalten von solchen mesoskopischen Größen beeinflusst werden.

#### 4.3.4 Verwendung von dotiertem V<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> und Linsensysteme

Nachdem gezeigt werden konnte, dass es möglich ist, funktionierende planare Linsen aus Terahertz-Resonatoren auf Basis von VO<sub>2</sub>-Dünnschichten herzustellen, sollen die Möglichkeiten für weitere schaltbare planare Linsen betrachtet werden. Eine Dotierung mit Wolfram geht mit einer Senkung der Übergangstemperatur einher und somit können über unterschiedliche Wolframgehalte planare Metastrukturen mit unterschiedlichen Schalttemperaturen hergestellt werden.

Versuche zur Herstellung solcher Resonatoren aus V<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> wurden im Rahmen eines Studienprojekts und einer von mir betreuten Bachelorarbeit, verfasst von Janine Lorenz [Lor19], unternommen und sollen im Folgenden zusammengefasst werden. Das Vorgehen unterteilte sich in zwei Schritte, da als erstes überprüft werden musste, ob eine Verwendung der in den obigen Kapiteln gefundenen Rezepte auch zur Mikrostrukturierung von V<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> zu vergleichbaren Ergebnissen führt. Danach wurden die Metastrukturen auf ihre Funktionsfähigkeit hinsichtlich einer Modulation von THz-Strahlung untersucht.

Erste Versuche, dotierte Dünnschichten mittels Sputterdeposition unter Verwendung eines V<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>-Targets mit einem Gehalt von 99 at.% Vanadium und 1 at.% Wolfram der Firma *Kurt J. Lesker* herzustellen, wurden mit den optimierten und etablierten Parametern unternommen und zeigten ein thermochromes Schalten, wie es von vorherigen Untersuchungen bereits bekannt ist.

Entsprechende Ergebnisse sind in Abbildung 4.56(a) dargestellt. Hierzu wurde eine Referenzschicht auf c-Saphir deponiert und anschließend optisch vermessen. Die spektrale Transmission der W-dotierten Schicht im Inset zeigt das thermochrome VO<sub>2</sub>-Dünnschichten entsprechende Verhalten. Bei Raumtemperatur ist die Transmission im infraroten Spektralbereich hoch und bei 100 °C reduziert. Die niedrige Transmission im sichtbaren Bereich ist mit der erhöhten Schichtdicke zu erklären, die für die Anwendung als THz-Resonator erfahrungsgemäß im Bereich 1 µm liegen muss. Die Hysterese der Transmission, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 2500 nm, zeigt ebenfalls das typische Schaltverhalten thermochromer VWO<sub>2</sub>-Dünnschichten und die Analyse der beiden Hysteresezweige beim Erwärmen und Abkühlen ergibt eine kritische Temperatur von ungefähr 35 °C. Die kritische Temperatur  $\vartheta_t$  kann mit der in [DKPK17] angegebenen Dotierabhängigkeit für reine Wolframdotierung mit  $\vartheta_t = 327,9\text{K} - 12,6 \frac{\text{K}}{\text{at.}\%} \cdot x(\text{W})$  berechnet werden, dabei ist

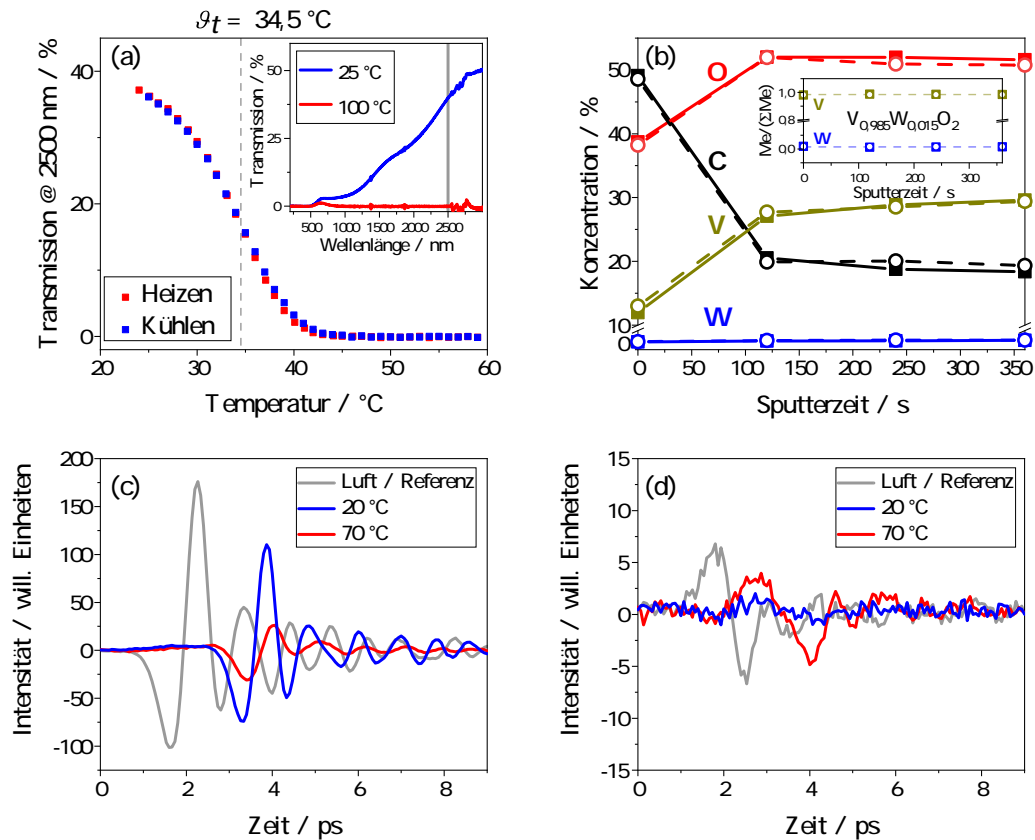


Abbildung 4.56: Charakterisierung einer  $V_{1-x}W_xO_2$ -Dünnschicht für die Anwendung als Metastruktur. (a) Hysteresemessung einer  $V_{1-x}W_xO_2$ -Dünnschicht bei 2500 nm, die Schalttemperatur beträgt  $34,5^\circ\text{C}$ . Im Inset ist die Transmission der Dünnschicht im spektralen Bereich von 200 nm - 3000 nm bei niedriger und hoher Temperatur gezeigt. Ein thermochromes Schaltverhalten ist zu erkennen. (b) XPS-Messungen zweier Dünnschichten, die in einem zeitlichen Abstand von 27 h Plasmazeit hergestellt wurden. Es ergibt sich keine signifikante Änderung der Konzentrationen, die chemische Zusammensetzung wurde zu  $V_{0,985}W_{0,015}O_2$  bestimmt (siehe Inset). (c) THz-Transmission in  $x$ -Richtung der Polarisation  $E_{xx}$  bei zwei verschiedenen Temperaturen sowie zum Vergleich eine Referenz-Luftmessung. (d) THz-Transmission in  $y$ -Richtung der Polarisation  $E_{xy}$  bei zwei verschiedenen Temperaturen sowie zum Vergleich eine Referenz-Luftmessung.

$x(W)$  der Wolframgehalt der Dünnschichten. Um zu untersuchen, wie viel Wolfram durch den Sputterprozess in der Dünnschicht verbleibt, wurden XPS-Messungen durchgeführt. Die erste Messung zu Beginn der Depositionen und die zweite Messung nach einer gewissen Prozessanzahl, um präferentielle Sputterprozesse, die bei

der längeren Verwendung des Targets auftreten könnten, zu erkennen. Abbildung 4.56(b) zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Dort ist zu erkennen, dass sich bereits nach wenigen Sputterschritten ein Gleichgewicht der Konzentrationen einstellt. Der W-Gehalt bewegt sich im Bereich um 1 %, was dem Gehalt des Targets nahe kommt. Außerdem ist zu sehen, dass die beiden Dünnschichten keinen signifikanten Unterschied in den Konzentrationen aufweisen. Die Ergebnisse an der Dünnschicht, welche zuerst hergestellt wurde, sind mit ausgefüllten Quadraten dargestellt, die der Schicht, die im zeitlichen Abstand von insgesamt 1620 min Plasmazeit (18 Depositionen, je 90 min) deponiert wurde, mit unausgefüllten Kreisen. Referenziert man die Konzentrationen aufeinander, das heißt, man bildet die Quotienten  $\frac{W}{W+V}$  und  $\frac{V}{W+V}$ , erhält man im Mittel über die beiden Proben und jeweils 3 Messungen (ohne Oberfläche) eine chemische Zusammensetzung von  $V_{0,985}W_{0,015}O_2$ . Verwendet man nun die oben erwähnte Formel der Dotierabhängigkeit von  $\vartheta_t$ , erhält man mit  $x(W) \approx 1,5 \text{ at.}\%$  eine Übergangstemperatur von  $\vartheta_t \approx 35,9 \text{ }^\circ\text{C}$ , welche in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Übergangstemperatur  $\vartheta_t \approx 34,5 \text{ }^\circ\text{C}$  ist. Somit lässt sich sagen, dass die Sputterdepositionen von einem vorab dotierten  $V_{0,99}W_{0,01}$ -Target Dünnschichten liefert, die thermochrome Eigenschaften aufweisen. Um für eine Verwendung als schaltbare THz-Metastruktur auf Basis von C-Resonatoren geeignet zu sein, muss die Dünnschicht außerdem eine ausreichend hohe Transmission im THz-Spektralbereich aufweisen und eine ausreichende Modulation der Strahlung in ihren beiden Zuständen bei niedrigen und hohen Temperaturen. Zur Überprüfung wurden diese Referenzschichten in dieser Hinsicht vermessen und die Ergebnisse sind ebenfalls in den Abbildungen 4.56 dargestellt. In (c) ist dabei die Messung in  $E_{xx}$ -Richtung zu sehen, also bei eingehender Polarisierung in  $x$ -Richtung und detektierter Polarisierung ebenfalls in  $x$ -Richtung. Eine Modulation zwischen niedriger und hoher Temperatur ist deutlich erkennbar. Dahingegen ist bei der Messung in  $E_{xy}$ -Richtung, also bei Detektion der Polarisierung in  $y$ -Richtung, die Intensität sehr gering, eine Modulation der THz-Strahlung aber im Grundsatz noch erkennbar. Auch im Hinblick auf die Modulationseigenschaften der  $V_{1-x}W_xO_2$ -Dünnschicht im THz-Spektralbereich scheint deren Eignung für die Prozessierung von schaltbaren c-förmigen THz-Metastrukturen gegeben zu sein. Dieses Schichtmaterial ist geeignet, die Schalttemperatur im Vergleich zu undotierten  $VO_2$ -Dünnschichten deutlich zu verschieben.

Zunächst werden als Basis für weitere Prozessierungsschritte die Ätzraten von  $V_xW_{1-x}O_2$  mit Ätzraten verschiedener Fotolacke verglichen. Für reines  $VO_2$  wurde eine Ätzrate von  $6,7 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$  festgestellt (vgl. Kapitel 4.3.2). Durch eine Dotierung mit Wolfram ergibt sich eine Senkung der Ätzrate auf  $5 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$ . Da angestrebt wird, eine Schichtdicke der funktionellen Schicht von einigen hundert Nanometern bis zu  $1 \mu\text{m}$  zu erhalten, erweist sich maP-1215 als nicht verwendbar. Denn die Ätzrate ist so hoch, dass eine Beschädigung der funktionellen  $V_xW_{1-x}O_2$ -Dünnschicht auftreten würde, da die schützende Lackschicht bereits nach ungefähr 50 Minuten komplett entfernt ist, während die ungeschützte  $V_xW_{1-x}O_2$ -Dünnschicht eine Ätzzeit von 200 Minuten benötigen würde, um bei einer Startschichtdicke von  $1 \mu\text{m}$  komplett bis zum Substrat zu ätzen. Dies ist in Abbildung 4.57 dargestellt. Aus dieser Abbildung lässt

Schicht	Zeit / s, Umdrehungen / rpm	Schichtdicke / nm	Ätzrate / $\frac{\text{nm}}{\text{min}}$
VO <sub>2</sub>	-	-	6,7
V <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	-	-	5
maP1215	30, 3000	1500	27,5
AZ 125 nxT 10A	12, 2600	14200	66,7
AZ 125 nxT 10A	30, 2600	12300	23,5
AZ 125 nxT 10A	50, 2600	20700	17,6
AZ 125 nxT 10A	12, 3400	13500	37,5
AZ 125 nxT 10A	30, 3400	10100	26,3
AZ 125 nxT 10A	50, 3400	3260	21,3

Tabelle 4.8: Vergleich der Ätzraten und Schichtdicken verschiedener Lacke und funktioneller Schichten

sich erkennen, dass auch eine Lackschicht bestehend aus dem Lack AZ 125 nxT 10A in einer bestimmten Zeit und unter einer bestimmten Drehzahl aufgeschleudert werden muss, um die Mindestanforderung einer Bedeckung über die komplette Ätzzeit des funktionellen Materials zu erfüllen. Dabei ist zu beachten, dass die Aufschleuderprozedur für diesen Lack aus mehreren Sequenzen besteht (siehe Abschnitt 3.1.2 und Tabellen 3.4 und 3.5) und hier nur die schichtdefinierende Sequenz betrachtet wird, während alle anderen Sequenzen gemäß den Herstellerangaben durchgeführt werden. Als geeignet erweisen sich Aufschleuderzeiten von 12 s und 30 s bei einer Drehzahl von 3400 rpm (blau) und Aufschleuderzeiten von 30 s und 50 s bei einer Drehzahl von 2600 rpm (dunkelgelb). Die jeweiligen y-Achsenabschnitte in Abbildung 4.57 geben außerdem die erzielten und gemessenen Lackschichtdicken wieder. Alle Werte werden in Tabelle 4.8 gezeigt.

Für die weitere Prozessierung werden eine Schleuderdauer von 30 s und eine Umdrehungszahl von 3400 rpm gewählt. Die Gesamtzeit der Belackung beträgt dann 89 s (siehe Tabelle 3.5).

Außerdem wurden Auflösungsstests mit diesen Parametern und einer Auflösungsteststruktur in Verbindung mit der Strukturierung auf V<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> durchgeführt. Hier wurde die Belichtungszeit zwischen 180 und 300 s variiert. Diese Versuche zeigen, dass die Auflösung zwischen 8,8 µm bei einer Belichtungszeit von 200 s und 22,1 µm bei einer Belichtungszeit von 300 s liegt. Somit ist die Auflösung ausreichend, um die Resonatorstrukturen zu präparieren, die Abmessung der Öffnungen der Resonatoren kann allerdings an die Grenzen des festgestellten Auflösungsvermögens heranreichen. Nichtsdestotrotz wurden einige Linsenstrukturen hergestellt und auf ihre Funktionsfähigkeit untersucht.

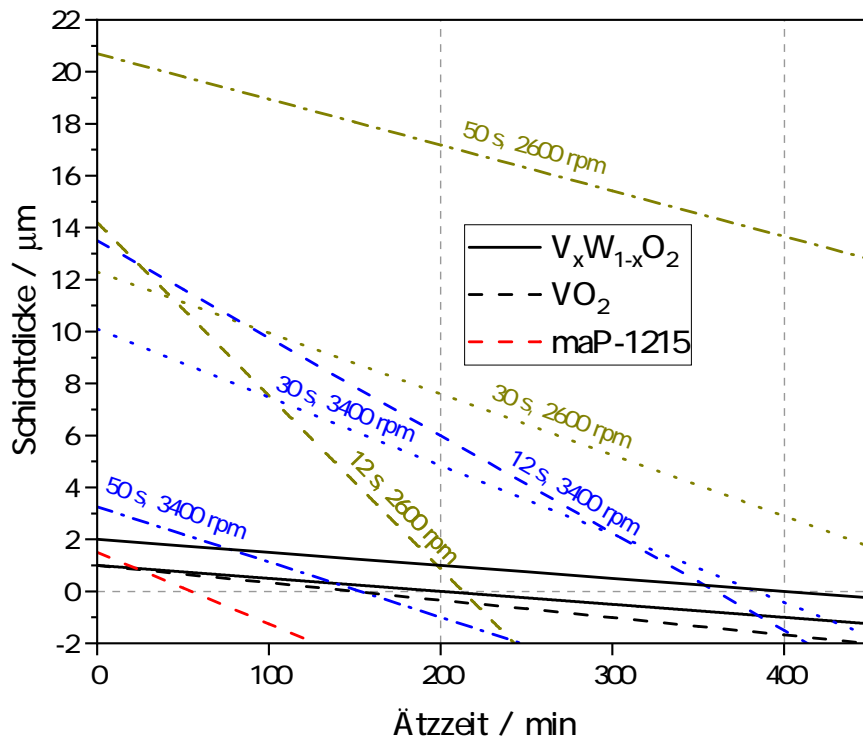


Abbildung 4.57: Vergleich von Schichtdicken nach bestimmten Prozessdauern während des Ionenstrahlätzens verschiedener Lackschichten. Die dunkelgelben und blauen Daten zeigen verschieden prozessierte (Dauer des Aufschleudervorgangs in s und Drehzahl in rpm) AZ 125 nxT 10A Lackschichten. Zum Vergleich sind sowohl  $\text{VO}_2$ - (schwarz, gestrichelt) und  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ - (schwarz, durchgehend) Dünnschichten als auch eine Lackschicht bestehend aus dem Positivlack maP-1215 (rot, gestrichelt) gezeigt.

In Abbildung 4.58 ist eine Linsenstruktur gezeigt, die einen Fokuspunkt der THz-Strahlung auf einer Fokusebene in 10 mm Abstand von der Linse erzeugen soll. Eine komplette Ansicht der Linse in (a) nach dem letzten Ätzschritt und anschließender Entfernung der Ätzmaske (bestehend aus AZ 125 nxT 10 A Fotolack) zeigt, dass der Strukturübertrag nicht gleichmäßig ist. Teilabbildung (b) zeigt eine Stelle der Linse vergrößert, die eine gleichmäßige Strukturierung aufweist. Um die Auflösung einzelner Resonatoren beurteilen zu können, wird Abbildung 4.58(c) herangezogen. Dort ist zu erkennen, dass die Resonatoren, die dort abgebildet sind, eine sehr gute Strukturübertragung aufweisen. Die Ringe und auch die Öffnungen werden gemäß der Maske übertragen. Die THz-Imaging-Messung in Abbildung 4.58(d)

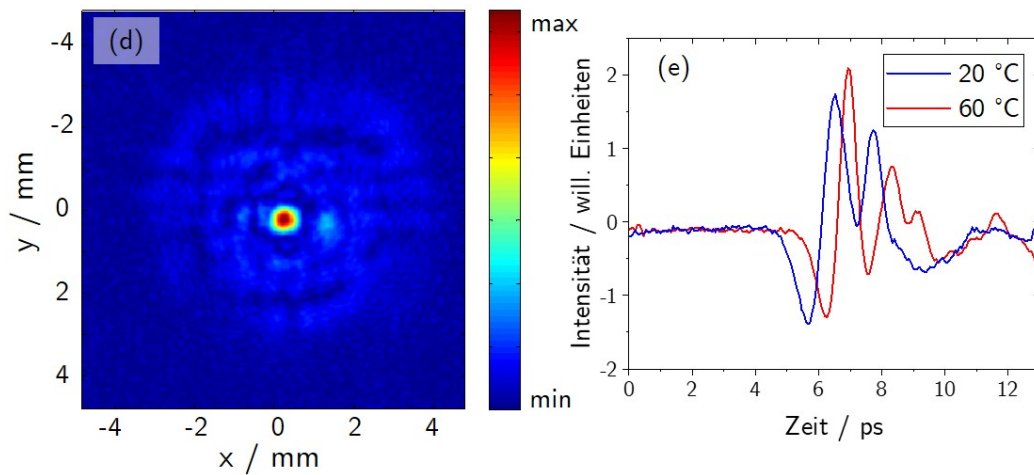
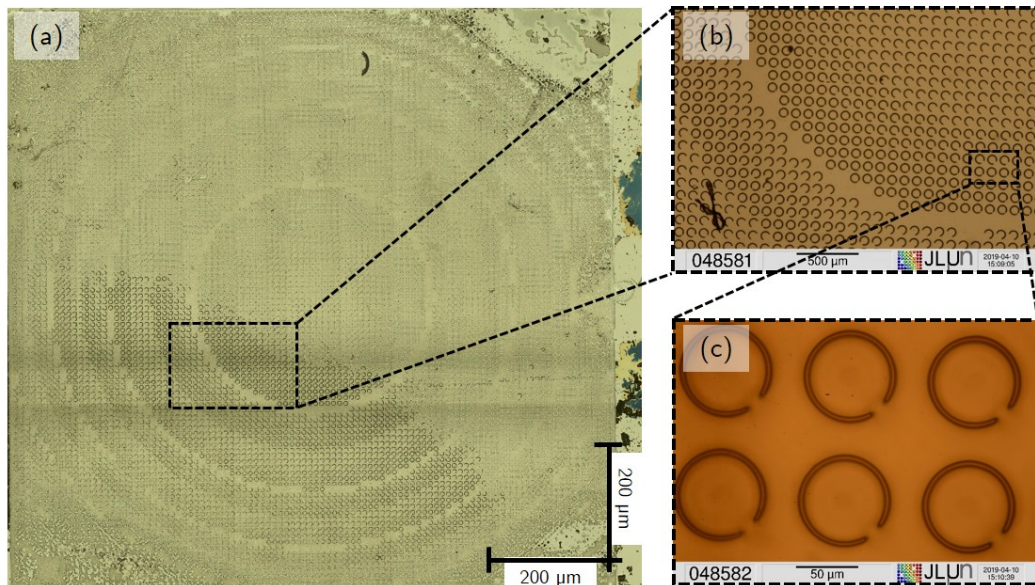


Abbildung 4.58: (a), (b), (c): Mikroskopaufnahmen einer prozessierten Linse auf Basis von  $V_{1-x}W_xO_2$  mit  $x = 1\%$ , bei der der AZ 125 nxT Lack verwendet wurde. (d): Terahertz Imaging Aufnahme bei einer Temperatur von über  $60\text{ }^\circ\text{C}$  die eine deutliche Fokussierung der THz-Strahlung zeigt. (e) THz-Zeitdomänenspektrum bei Raumtemperatur und  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Eine Modulation wurde erreicht, die Modulationstiefe ist allerdings sehr gering.

zeigt außerdem, dass eine Fokussierung der Strahlung in der Mitte der vermessenen Fläche stattfindet. Jedoch wird auch Strahlung transmittiert, die nicht im Fokuspunkt liegt. Außerdem ist die Intensität der Strahlung in einem Bereich von  $30\%$  Transmission einzuordnen, während im Vergleich dazu die Transmission der aus reinem  $VO_2$  hergestellten Resonatoren (vgl. Abb. 4.52) bei  $60\%$  liegt. Zusätzlich zur

Imaging-Aufnahme wurden außerdem THz-TDS-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, um die Modulation deutlicher zu messen. Alle folgenden THz-TDS-Messungen zeigen dabei die Messung der  $x$ -Komponente  $E_{xx}$  der modulierten Strahlung. Das eingehende THz-Signal ist in  $x$ -Richtung polarisiert und deswegen wird hier die Änderung des Signals betrachtet. Da die Modulation aber auch die  $y$ -Richtung der Polarisation bedingt, wird diese ebenfalls getrennt aufgenommen, der Übersichtlichkeit halber aber nicht dargestellt. Die Messungen der  $E_{xy}$ -Komponente sind ausführlicher in der Arbeit von Janine Lorenz dargestellt [Lor19]. In Abbildung 4.58(e) ist zu sehen, dass sich die THz-Signale für zwei verschiedene Temperaturen unterhalb und oberhalb der Übergangstemperatur des mit Wolfram dotierten Dünnschicht, welche bei ungefähr  $34\text{ }^\circ\text{C}$  liegt, eine Änderung des Signals ergibt. Diese Änderung ist jedoch auch als gering einzustufen, wenn man die Modulation mit der in den vorigen Abbildungen (4.48) zu Dünnschichten bestehend aus reinem  $\text{VO}_2$  vergleicht.

Da unter der Verwendung des AZ 125 nxT 10A Lackes in Verbindung mit einer Wolframdotierung der funktionellen thermochromen Schicht, vergleichbar zur Verwendung einer reinen  $\text{VO}_2$ -Dünnschicht, keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden konnten, soll hier ein weiterer entwickelter Mikrostrukturierungsprozess kurz vorgestellt werden. Auf der Basis einer Fotolithographie mit maP 1215 als Positivresist und unter der Verwendung von Negativmasken kann durch Hinzufügen eines weiteren Strukturierungsschrittes das vermeintlich bessere Auflösungsvermögen nutzbar gemacht werden. Hierfür wird Titan als Ätzmaske auf die funktionelle Schicht mit Hilfe eines thermischen Aufdampfvorgangs und eines anschließenden Lift-off Schrittes aufgetragen. Titan hat eine zu den Lacken vergleichbare Ätzrate von  $29\frac{\text{nm}}{\text{min}}$  und sollte diese ersetzen können. Der gesamte Ablauf dieses Mikrostrukturierungsprozesses ist im Abschnitt 3.1.2 in Abbildung 3.3 gezeigt. Titan eignet sich außerdem sehr gut als Ätzmaske für das Ionenstrahlätzen, da ein Verbrennen des Lackes nicht vorkommt und somit keine Ätzpausen zur Abkühlung der Proben durchgeführt werden müssen. Die Ätzrate von  $29\frac{\text{nm}}{\text{min}}$  ist aber ungefähr 6 mal so hoch wie die vorher bestimmte Ätzrate des  $\text{V}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_2$ -Dünnschicht. Es wird also eine ausreichend dicke Ti-Schicht als Ätzmaske benötigt. Im Folgenden werden zwei ausgewählte Resonatorstrukturen auf ihre Prozess- bzw Strukturqualität und ihre Funktionsfähigkeit für den Einsatz als Modulatoren für THz-Strahlung untersucht.

In Abbildung 4.59 zeigen die Mikroskopaufnahmen in (a), (b) und (c) eine sehr saubere und gelungene Strukturübertragung, die c-Resonatoren wurden mit einer hohen Auflösung in das  $\text{V}_{0,99}\text{W}_{0,01}\text{O}_2$  übertragen, selbst kleinste Öffnungen sind, wie in (c) zu sehen, übertragen worden und auch dort sind die Kanten sauber abgebildet. Die THz-Imaging-Messung in Abbildung 4.59(d) weist jedoch keine Fokussierung der THz-Strahlung auf. Die Modulation, die in der THz-TDS-Messung (e) für die beiden Temperaturen unterhalb und oberhalb der Übergangstemperatur gemessen wurde, zeigt ebenfalls, dass keine signifikante Änderung der Intensität und der Signalform. Somit reicht eine erfolgreiche Strukturierung nicht als Qualitätsmerkmal aus, um gut modulierende Strukturen zu erzeugen. Auch hier spielt die Dicke der funktio-

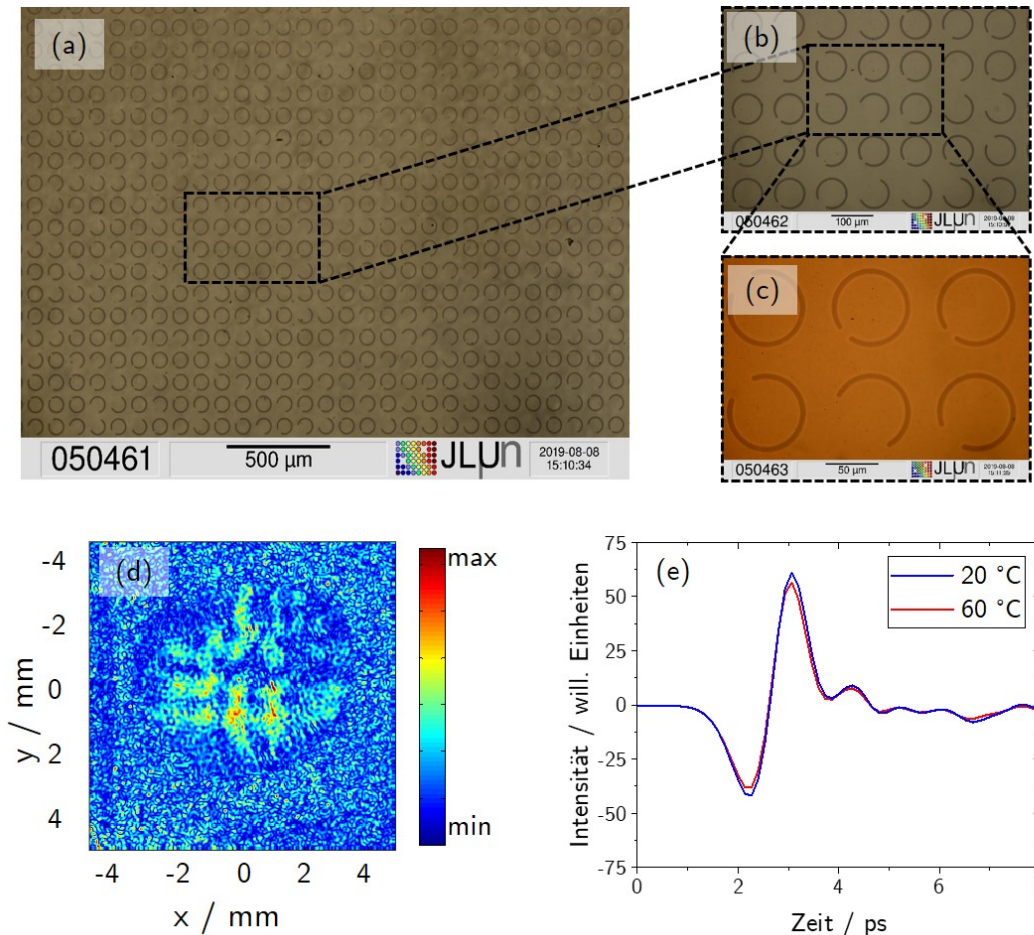


Abbildung 4.59: (a), (b), (c): Mikroskopaufnahmen einer prozessierten Linse aus  $V_{1-x}W_xO_2$  mit  $x = 1\%$ , bei der maP1215 Resist und Titan als Ätzmaske verwendet wurden. (d): Terahertz-Imaging-Aufnahme bei einer Temperatur von über  $60\text{ °C}$ , die keine Fokussierung der THz-Strahlung zeigt. (e) THz-Zeitdomänenspektrum bei Raumtemperatur und  $60\text{ °C}$ . Eine ausreichende Modulierung wurde nicht erreicht.

nellen thermochromen Schicht eine Rolle. Die Prozessierung der Probe lässt darauf schließen, dass die  $V_{0,99}W_{0,01}O_2$ -Schicht während des Ionenstrahlätzens ebenfalls abgetragen wurde, da die Ti-Ätzmaske in diesen ersten Versuchen nicht dick genug aufgebracht werden konnte.

Eine weitere Resonatorstruktur ist in Abbildung 4.60 zu sehen. Dort wurde allerdings der Ansatz verfolgt, eine inverse Resonatorstruktur herzustellen. Die  $V_{0,99}W_{0,01}O_2$ -Dünnschicht wird also flächig durch die Titan-Ätzmaske geschützt und nur die Bereiche, in denen bei allen vorherigen Strukturen die Resonatoren entstehen, wurden hier weggeätzt. Inverse Strukturen besitzen den Vorteil, dass sie eine größere aktive Fläche besitzen, die noch dazu zusammenhängend ist. Aufgrund der nicht signifikanten Modulation in Abbildung 4.59, der aber vorhandenen Modulation von  $V_{0,99}W_{0,01}O_2$ -

Dünnschichten in Abbildung 4.56, erwartet man hier deutliche Unterschiede in der Funktionsfähigkeit der Metastrukturen. Dazu wurde auf der angefertigten Maske eine Negativstruktur verwendet. Die Teilabbildungen 4.60(a)-(c) lassen hier eine vergleichbar sehr gute Strukturübertragung erkennen. Jedoch wird auch hier keine Fokussierung der THz-Strahlung erreicht, was in Abbildung 4.60(d) in der Imaging-Aufnahme gezeigt wird. Ebenfalls keine signifikante Modulation ist in den THz-TDS-Messungen in Abbildung 4.60 abzulesen. Ähnlich wie bei der Struktur, die oben vorgestellt wurde (Abb. 4.59) ist auch hier prozessbedingt eine Ausdünnung und Beschädigung der  $V_{0,99}W_{0,01}O_2$ -Schicht als Grund für die geringe Modulationsfähigkeit der Metastruktur zu vermuten, da auch hier die Schichtdicke der Titan-Ätzmaske in der Nachbetrachtung nicht ausreichend war, um die Dünnschicht während des kompletten Ätzprozesses zu schützen.

Es lässt sich also festhalten, dass der etablierte Strukturierungsprozess für undotiertes  $VO_2$  aufgrund kleinerer Ätzraten für eine Dünnschicht aus  $V_{0,99}W_{0,01}O_2$  an seine Grenzen stößt und somit ein abweichender Strukturierungsprozess erarbeitet werden muss. Durch diverse Voruntersuchungen konnten Resonatorstrukturen hergestellt werden, die einer optischen Beurteilung nach eine erfolgreiche Strukturübertragung aufweisen. Jedoch konnten die THz-Imaging-Messungen keine komplette Fokussierung zeigen, die Modulierung der THz-Transmission stellte sich in THz-TDS-Messungen als sehr gering dar. Im Gegensatz dazu zeigten unbehandelte  $V_{0,99}W_{0,01}O_2$ -Dünnschichten eine höhere Modulation. Somit sind diese Dünnschichten prinzipiell geeignet, um aktive thermisch schaltbare THz-Metastrukturen herzustellen, es bedarf aber einer weiteren Optimierung des Herstellungsprozesses, um eine Reduzierung der Schichtdicke und Schädigung der Oberfläche der Resonatoren aus  $V_{0,99}W_{0,01}O_2$  zu vermeiden.

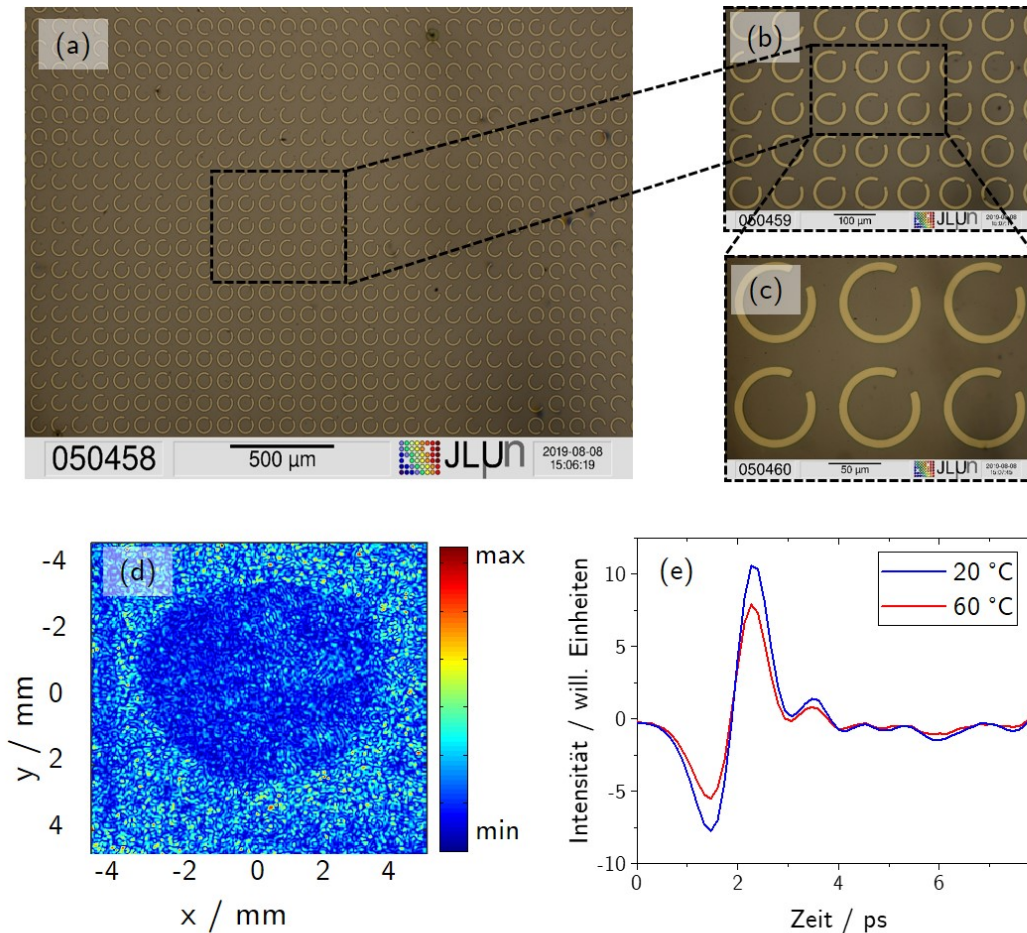


Abbildung 4.60: (a), (b), (c): Mikroskopaufnahmen einer prozessierten inversen Linse aus  $V_{1-x}W_xO_2$ , bei der maP1215 Resist und Titan als Ätzmaske verwendet wurden. (d): Terahertz-Imaging-Aufnahme bei einer Temperatur von über  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , die keine Fokussierung der THz-Strahlung zeigt. (e) THz-Zeitdomänenspektrum bei Raumtemperatur und  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Eine ausreichende Modulierung wurde nicht erreicht.

Weitere Überlegungen führen zu einer Kombination aus zwei Schichten von strukturierten Metastrukturen auf Grundlage von  $VO_2$  und  $V_{0,99}W_{0,01}O_2$ . Eine schematische Darstellung einer solchen kombinierten doppelseitigen Linse ist in Abbildung 4.61 zu sehen. Hier werden auf einem Substrat auf beiden Seiten Resonatorstrukturen aufgebracht, die durch die unterschiedliche Zusammensetzung der Dünnschichten bei unterschiedlichen Temperaturen den strukturellen Übergang des thermochromen  $V(W)O_2$  von halbleitend zu metallisch vollziehen und somit bei Temperaturen zwischen den beiden Übergangstemperaturen nur eine Seite der Gesamtstruktur aktiv geschaltet wird. Erhöht man die Temperatur so, dass auch die Schalttemperatur der zunächst inaktiven Seite erreicht wird, kann eine zweite Modulation der THz-

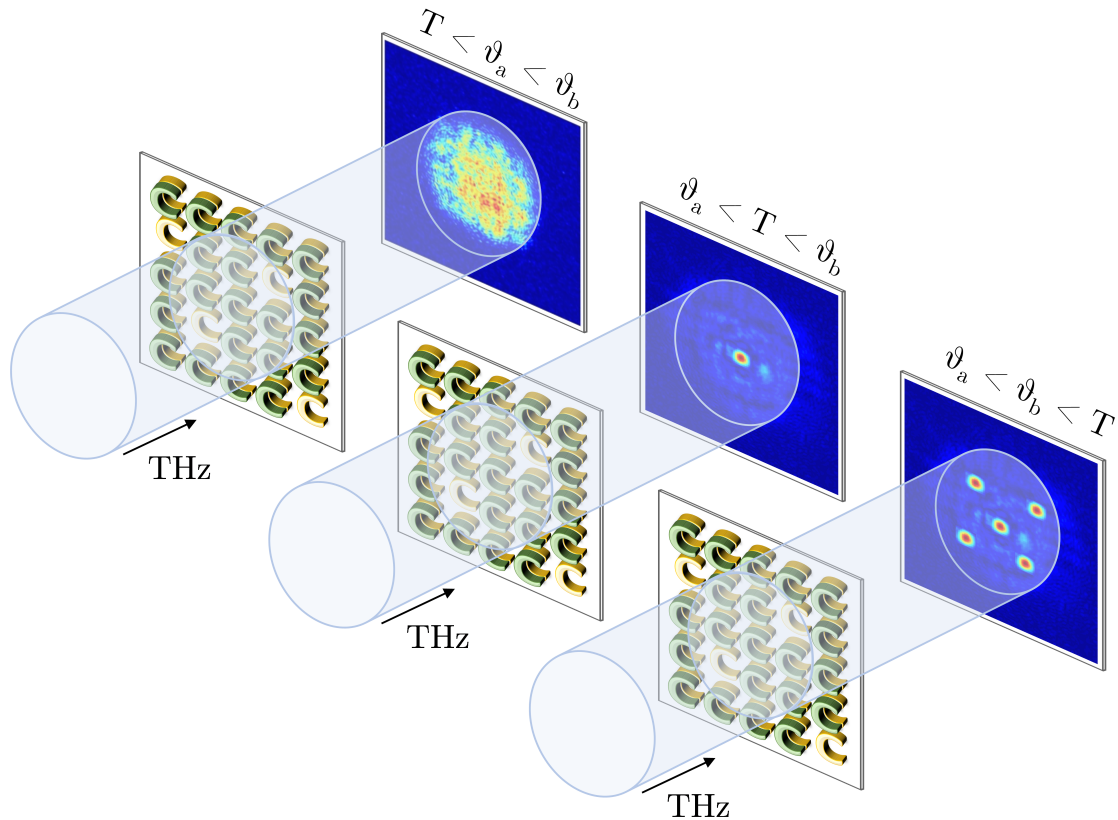


Abbildung 4.61: Schematische Darstellung der Funktion einer doppelseitig schaltbaren THz-Metastruktur. Im ersten Fall  $T < \vartheta_a < \vartheta_b$  sind beide Seiten der Struktur im halbleitenden Modus und es erfolgt keine Modulation der THz-Transmission. Erhöht man die Temperatur im Fall  $\vartheta_a < T < \vartheta_b$ , geht Seite a in den metallischen Modus über und die THz-Strahlung wird in einem Fokus fokussiert. Erreicht man eine Temperatur  $\vartheta_a < \vartheta_b < T$ , wird auch Seite b der Struktur aktiv und es ergibt sich eine zusätzliche Fokussierung auf weitere Fokuspunkte. Abbildung übernommen von J. Lorenz.

Transmission zugeschaltet werden. Dafür müssen aber die Simulationen der Resonatorstrukturen angepasst werden und gegebenenfalls neue Strukturen berechnet werden, um die Kombination der beiden Strukturen zu berücksichtigen. Des Weiteren ist eine möglichst genaue Positionierung der Masken in der Fotolithographie nötig, um die beiden Seiten eines aktiv thermisch schaltbaren doppelseitigen THz-Modulators aneinander auszurichten. Theoretische Untersuchungen wurden zum Beispiel von Serebryannikov et al. [SLVO22] durchgeführt und zeigen das Potential solcher Linsenstrukturen mit mehreren Schichten und damit verbunden mehreren Schaltzuständen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, die bereits angestellten Untersuchungen an dem thermochromen Material Vanadiumdioxid zu vertiefen und neue Anwendungsgebiete zu erschließen sowie die Grundlagen des Metall-Halbleiter-Übergangs weiter zu untersuchen. Diese drei Punkte konnten behandelt werden und bilden den Rahmen der hier vorgestellten Ergebnisse.

Eine Optimierung der optischen Eigenschaften von dotierten Vanadiumdioxid-Dünnschichten konnte im Kapitel 4.1 nachgewiesen werden. Aufbauend auf der Dotierung mit Strontium und Wolfram wurden die Dotiergehalte nochmals optimiert und somit wurden Schichten hergestellt, deren optische Eigenschaften die Anforderungen an eine Verwendung als intelligente Fensterbeschichtung erfüllen. Weiterhin wurde der Effekt von verschiedenen Pufferschichten untersucht, um ein verbessertes kristallines Wachstum zu fördern und gleichzeitig die optischen Eigenschaften nicht negativ zu beeinflussen. Mit  $\text{TiO}_2$  wurde ein geeigneter Kandidat gefunden, der gleichzeitig auch als Antidiffusionslayer dienen kann. Diese Schicht in einem Multischichtsystem soll eine Oxidation der Funktionsschicht verhindern und außerdem auch atomare Diffusion aus oder in nachträglich deponierten Antireflexionsschichten ausschließen. Auch als Antireflexionsschicht konnten vielversprechende Dünnschichten gefunden werden und die Reflexion somit vermindert werden. Insgesamt lässt sich also sagen, dass diese Untersuchungen einen weiteren Schritt in Richtung einer Kommerzialisierung von thermochromen intelligenten Fensterbeschichtungen geleistet haben. Ergänzend wurde damit begonnen, mit Hilfe eines Programms zur Simulation der optischen Eigenschaften von Dünnschichten und Multischichtsystemen weitere Parameter wie Schichtdicken und Schichtabfolge zu optimieren. Hierzu wurden auch erstmals Ellipsometriemessungen eingesetzt und die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  extrahiert, um die hergestellten Dünnschichten mit ihren Eigenschaften in der Simulation als Grundlage zu verwenden. Diese Untersuchungen sollen die Grundlage für weitere Optimierungen bilden und ein „up-scaling“ auf industrielle Maße ermöglichen.

Der zweite Abschnitt der Auswertung befasst sich mit  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten, die für die Untersuchung des Übergangsmechanismus mit Titan dotiert wurden. Diese Schichten zeigten in ersten Untersuchungen zwar, dass sie gemäß des thermochromen Effekts eine reversible Änderung der Transmission und elektrischen Leitfähigkeit durchlaufen, allerdings in strukturanalytischen Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie konnte bei hochdotierten Proben (zum Beispiel 8,6 at.% Titangehalt) keine Änderung der Kristallstrukturen nachgewiesen werden. Es wurde zunächst vermutet, dass hier ein rein elektronischer Mott-Übergang stattfindet, entkoppelt vom Peierls-Übergang, der eine Strukturänderung als Grundlage für den thermochromen

Effekt postuliert. Um die Hypothese zu prüfen, wurden temperatur- und polarisationsabhängige Raman-Messungen durchgeführt. Theoretische Überlegungen auf Basis der unterschiedlichen Kristallstrukturen der involvierten Phasen liefern unterschiedliche Polarisationsabhängigkeiten. Es konnte durch den Vergleich der experimentellen Messungen mit den theoretischen Rechnungen nachgewiesen werden, in welcher Kristallstruktur die vorliegenden Proben gewachsen wurden. Eine Ausrichtung der Polarisation wurde hier unter Zuhilfenahme der Schwingungsmoden der  $\text{TiO}_2$ -Substrate in Rutilstruktur vorgenommen. In diesem Rahmen konnte mit den Untersuchungen nachgewiesen werden, dass es sich bei den  $\text{Ti:VO}_2$ -Dünnschichten in der Raumtemperaturphase um Filme mit einer monoklinen Kristallstruktur handelt. Die Hypothese, dass bei hohen Ti-Konzentrationen ein reiner Mott-Übergang vorliegt, konnte widerlegt werden. Weitere Untersuchungen unter der Verwendung der Technik der Transmissionselektronenmikroskopie konnten die Ergebnisse der Raman-Untersuchungen bestätigen.

Als Methode zur schnellen und nichtinvasiblen Untersuchung der Kristallstruktur von thermochromen dotierten  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten konnte somit die polarisationsabhängige Ramanspektroskopie erarbeitet und vorgestellt werden. Sie kann als weiteres Instrument dienen, um die gegenseitigen Beziehungen von elektronischem Mott- und strukturellem Peierls-Übergang weitergehend zu untersuchen und dabei Probleme vermeiden, die zum Beispiel durch relativ große atomare Einheitszellen entstehen, die sich bei einer temperaturbedingten Änderung der Phase nur in geringen Verschiebungen der Atome in Wachstumsrichtung zeigen.

Im dritten Abschnitt der Arbeit wurde mit der Herstellung von passiv-schaltbaren flachen Linsen für Strahlung im Bereich der THz-Strahlung eine neue Anwendungsmöglichkeit für gesputterte  $\text{VO}_2$ -Dünnschichten gefunden. Hierbei wird der thermochrome Effekt ausgenutzt, indem im Zustand bei niedrigeren Temperaturen die Strukturen isolierend sind und somit keine Beeinträchtigung der Strahlung zeigen, während sie im metallischen Zustand bei erhöhter Temperatur eine Modulation der THz-Strahlung bewirken. Diese sogenannten Metaoberflächen bestehen aus strukturierten Ringstrukturen, welche wiederum als Empfänger und Sender (Resonatoren) von elektromagnetischer Strahlung fungieren. Abmessungen, Öffnungswinkel und Anordnung dieser Resonatorstrukturen wurde auf einer Fläche von einigen Millimetern variiert und für die gewählten Frequenzen der Strahlung angepasst. Nach der Auswahl eines passenden Substrats, einer verwendbaren Pufferschicht und der Untersuchung verschiedener Schichtdicken in der Terahertz-Modulation konnten verschiedene Strukturierungsprozesse untersucht werden. Zur Strukturierung wurde hier auf klassische Methoden der Mikro- und Nanostrukturierung wie Fotolithographie und Ionenstrahlätzen zurückgegriffen und verschiedene Prozesse erarbeitet, die eine gelungene Strukturübertragung liefern. Anschließende Untersuchungen der hergestellten Linsenstrukturen zeigten, dass diese die vorher simulierten Eigenschaften aufweisen und eine Modulation der Terahertz-Strahlung erzeugen. Es wurden Linsen hergestellt, die entweder eine Fokussierung auf vier Punkte oder ein Airy-Muster erzeugen. Bei Raumtemperatur passiert die Strahlung die Bauteile unmoduliert, erhöht man die Temperatur der Linsen auf ungefähr  $70\text{ °C}$ , werden die Linsen aktiviert

und die Strahlung wird gemäß der Simulation moduliert. Die erfolgreiche Herstellung von schaltbaren flachen Linsen für Strahlung in THz-Frequenzen öffnet ein breites Feld an Anwendungen und in Kombination mit thermochromen dotierten VO<sub>2</sub>-Dünnschichten auch Potential an Strukturen, die bei verschiedenen Temperaturen eingesetzt werden können. Im Hinblick darauf wurden weiterhin Dünnschichten untersucht, die mit Wolfram dotiert wurden und somit eine reduzierte Übergangstemperatur zeigen. Jedoch mussten hier veränderte Prozessabfolgen bei der Strukturierung der Metaoberflächen erarbeitet werden, da die Inkorporation von Wolfram in die VO<sub>2</sub>-Dünnschichten veränderte Ätzparameter bedingt. Es musste die Stabilität des Fotolackes sowie alternativer Ätzstopps untersucht werden, um Schädigungen der Oberfläche des aktiven thermochromen Materials auch bei längeren Ätzdauern zu verhindern. Auf Seiten der THz-Modulation zeigte sich außerdem, dass eine Schädigung und Ausdünnung der binären Metaoberflächen zu einer geringeren Modulationstiefe führt. Es sind also auch hier weitere Forschungsrichtungen eröffnet worden. Untersuchungen zur Verbesserung der Modulation von binären oder ternären und quarternären Schichten und darauf aufbauend eine Kombination in einer „Sandwichstruktur“ von Metastrukturen, die bei unterschiedlichen Temperaturen aktiv werden, können folgen.

# Literaturverzeichnis

- [Aac] AACHEN, RWTH: *Dünnschichttechnologie*. <http://institut2a.physik.rwth-aachen.de/de/lehre/praktikum/Anleitungen/FK01-Duennschicht.pdf>
- [ABC<sup>+</sup>12] ATKIN, Joanna M. ; BERWEGER, Samuel ; CHAVEZ, Emily K. ; RASCHKE, Markus B. ; CAO, Jinbo ; FAN, Wen ; WU, Junqiao: Strain and temperature dependence of the insulating phases of VO<sub>2</sub> near the metal-insulator transition. In: *Phys. Rev. B* 85 (2012), Jan, 020101. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.020101>. – DOI 10.1103/PhysRevB.85.020101
- [AM1] *ISO 9845-1:1992-10, Solar energy; reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions; part 1: Direct normal and hemispherical solar irradiance for air mass 1.5.*
- [ANW17] AL-NAIB, IbraheemA ; WITHAYACHUMNANKUL, Withawat: Recent Progress in Terahertz Metasurfaces. In: *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* 38 (2017), S. 1067–1084. <http://dx.doi.org/10.1007/s10762-017-0381-2>. – DOI 10.1007/s10762-017-0381-2
- [az121] [https://www.microchemicals.com/de/produkte/fotolacke/az\\_125nxt.html](https://www.microchemicals.com/de/produkte/fotolacke/az_125nxt.html)
- [BBD<sup>+</sup>17] BLENGINI, G.A. ; BLAGOEVA, D. ; DEWULF, J. ; MATOS, C. Torres d. ; NITA, V. ; VIDAL-LEGAZ, B. ; LATUNUSSA, C.E.L. ; KAYAM, Y. ; TALENS PEIRÒ, L. ; BARANZELLI, C. ; MANFREDI, S. ; MANCINI, L. ; NUSS, P. ; MARMIER, A. ; ALVES-DIAS, P. ; PAVEL, C. ; TZIMAS, E. ; MATHIEUX, F. ; PENNINGTON, D. ; CIUPAGEA, C: Assessment of the Methodology for Establishing the EU List of Critical Raw Materials - Annexes. EUR 28654 EN. In: *Publications Office of the European Union* (2017), Nr. JRC107008
- [BCF<sup>+</sup>02] BURKHARDT, W ; CHRISTMANN, T ; FRANKE, S ; KRIEGSEIS, W ; MEISTER, D ; MEYER, B.K ; NIESSNER, W ; SCHALCH, D ; SCHARMANN, A: Tungsten and fluorine co-doping of {VO<sub>2</sub>} films. In: *Thin Solid Films* 402 (2002), Nr. 1â2, 226 - 231. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01603-0](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01603-0). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01603-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01603-0). – ISSN 0040-6090

- [BCM<sup>+</sup>99] BURKHARDT, W. ; CHRISTMANN, T. ; MEYER, B. K. ; NIESSNER, W. ; SCHALCH, D. ; SCHARMANN, A.: W- and F-doped VO<sub>2</sub> films studied by photoelectron spectrometry. In: *Thin Solid Films* 345 (1999), Nr. 2, 229–235. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609098014060>. – ISSN 0040–6090
- [BE82] BALACHANDRAN, U. ; EROR, N.G.: Raman spectra of titanium dioxide. In: *Journal of Solid State Chemistry* 42 (1982), Nr. 3, 276–282. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8). – DOI [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(82\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(82)90006-8). – ISSN 0022–4596
- [Bec16] BECKER, Martin: *Ionenstrahlsputterdeposition von Metalloxiden*, Justus-Liebig-Universität Gießen, Diss., 2016
- [BENG87] BABULANAM, S.M. ; ERIKSSON, T.S. ; NIKLASSON, G.A. ; GRANQVIST, C.G.: Thermochromic VO<sub>2</sub> films for energy-efficient windows. In: *Solar Energy Materials* 16 (1987), Nr. 5, 347 - 363. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0165-1633\(87\)90029-3](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0165-1633(87)90029-3). – DOI [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(87\)90029-3](https://doi.org/10.1016/0165-1633(87)90029-3). – ISSN 0165–1633
- [BGA68] BEATTIE, I. R. ; GILSON, T. R. ; ANDERSON, John S.: Single crystal laser Raman spectroscopy. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 307 (1968), Nr. 1491, 407–429. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1968.0199>. – DOI 10.1098/rspa.1968.0199
- [BGP<sup>+</sup>19] BECKER, M ; GIES, M ; POLITY, A ; CHATTERJEE, S ; KLAR, P.J.: Materials processing using radio-frequency ion-sources: Ion-beam sputter-deposition and surface treatment. In: *Review of Scientific Instruments* 90 (2019), Nr. 023901. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5063976>. – DOI 10.1063/1.5063976
- [BHN<sup>+</sup>16] BOIDIN, Rémi ; HALENKOVIC, Tomás ; NAZABAL, Virginie ; BENES, Ludvík ; NEMEC, Petr: Pulsed laser deposited alumina thin films. In: *Ceramics International* 42 (2016), Nr. 1, Part B, 1177–1182. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.048>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.048>. – ISSN 0272–8842
- [BKK<sup>+</sup>22] BECKER, Martin ; KESSLER, Jill ; KUHLE, Florian ; BENZ, Sebastian L. ; CHEN, Limei ; POLITY, Angelika ; KLAR, Peter J. ; CHATTERJEE, Sangam: Phase Control of Multivalent Vanadium Oxides VO<sub>x</sub> by Ion-Beam Sputter-Deposition. In: *physica status solidi (a)* 219 (2022), Nr.

9, 2100828. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/pssa.202100828>. – DOI <https://doi.org/10.1002/pssa.202100828>

- [BM14] BENDAVID, A ; MARTIN, P.J: Review of thin film materials deposition by the filtered cathodic vacuum arc process at CSIRO. In: *J. Aust. Ceram. Soc* 50 (2014), Nr. 1, S. 86–101
- [BN18] BUNDESMANN, C ; NEUMANN, H: Tutorial: The systematics of ion beam sputtering for deposition of thin films with tailored properties. In: *Journal of Applied Physics* 124 (2018), Nr. 231102. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5054046>. – DOI 10.1063/1.5054046
- [CDC+04] CAVALLERI, A. ; DEKORSY, Th. ; CHONG, H. H. W. ; KIEFFER, J. C. ; SCHOENLEIN, R. W.: In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), Nr. 161102(R)
- [Cha73] CHAMBERLAND, B.L.: New defect vanadium dioxide phases. In: *Journal of Solid State Chemistry* 7 (1973), Nr. 4, 377-384. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90166-7](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90166-7). – DOI [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90166-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90166-7). – ISSN 0022-4596
- [CKL+18] CUI, Yuanyuan ; KE, Yujie ; LIU, Chang ; CHEN, Zhang ; WANG, Ning ; ZHANG, Liangmiao ; ZHOU, Yang ; WANG, Shancheng ; GAO, Yanfeng ; LONG, Yi: Thermochromic VO<sub>2</sub> for Energy-Efficient Smart Windows. In: *Joule* 2 (2018), Nr. 9, 1707 - 1746. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.018>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.06.018>. – ISSN 2542-4351
- [Com08] COMMISSION, European: The raw materials initiative - meeting our critical needs for growth and jobs in Europe. In: *Communication from the commission to the european parliament and the council* (2008). <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2008:0699:FIN:en:PDF>
- [Com11] COMMISSION, European: Tackling the challenges in commodity markets and on raw materials. In: *Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions* (2011). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52011DC0025&from=EN>
- [Com14] COMMISSION, European: On the review of the list of critical raw materials for the EU and the implementation of the Raw Materials Initiative. In: *Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions* (2014). <https://eur-lex.europa.eu/procedure/EN/1041990>

- [Com17a] COMMISSION, European: Methodology for establishing the EU list of critical raw materials - Guidelines. In: *Publications Office of the European Union* (2017). <http://dx.doi.org/doi:10.2873/769526>. – DOI doi:10.2873/769526
- [Com17b] COMMISSION, European: On the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU. In: *Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions* (2017). <https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2017/EN/COM-2017-490-F1-EN-MAIN-PART-1.PDF>
- [Com17c] COMMISSION, European: Study on the review of the list of Critical Raw Materials - Critical Raw Materials Factsheets. In: *Publications Office of the European Union* (2017). <http://dx.doi.org/10.2873/49178>. – DOI 10.2873/49178
- [Com17d] COMMISSION, European: Study on the review of the list of Critical Raw Materials - Non-critical Raw Materials Factsheets. In: *Publications Office of the European Union* (2017). <http://dx.doi.org/10.2873/398823>. – DOI 10.2873/398823
- [Com20a] COMMISSION, European: European Commission, Study on the EUs list of Critical Raw Materials Final Report. In: *Publications Office of the European Union* (2020). <http://dx.doi.org/10.2873/11619>. – DOI 10.2873/11619. – ISSN 978-92-76-21049-8
- [Com20b] COMMISSION, European: Study on the EUs list of Critical Raw Materials, Factsheets on Critical Raw Materials. In: *Publications Office of the European Union* (2020). <http://dx.doi.org/10.2873/92480>. – DOI 10.2873/92480
- [Com20c] COMMISSION, European: Study on the EUs list of Critical Raw Materials, Factsheets on Non-critical Raw Materials. In: *Publications Office of the European Union* (2020). <http://dx.doi.org/10.2873/587825>. – DOI 10.2873/587825
- [Com23] COMMISSION, European: European Commission, Study on the EUs list of Critical Raw Materials Final Report. In: *Publications Office of the European Union* (2023). <http://dx.doi.org/10.2873/725585>. – DOI 10.2873/725585. – ISSN 978-92-68-00414-2
- [CTS+01] CAVALLERI, A. ; TÓTH, Cs. ; SIDERS, C. W. ; SQUIER, J. A. ; RÁKSI, F. ; FORGET, P. ; KIEFFER, J. C.: Femtosecond Structural Dynamics in VO<sub>2</sub> during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), Nov, 237401. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.237401>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.87.237401

- [Dat16] MERCK KGAA: Technical Datasheet: AZ®125nXT Series. 2016. – Forschungsbericht
- [Die15] DIETRICH, Marc: *Thermochromes VO<sub>2</sub> für die Anwendung als Fensterglasbeschichtung*, Justus-Liebig-Universität Gießen, Diss., 2015
- [DINa] DIN 5031-1:1982-03, *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Größen, Formelzeichen und Einheiten der Strahlungsphysik*.
- [DINb] DIN EN 410:2011-04, *Glas im Bauwesen Bestimmung der lichttechnischen und strahlungsphysikalischen Kenngrößen von Verglasungen (EN 410:2011)*.
- [DKB<sup>+</sup>15] DIETRICH, Marc K. ; KRAMM, Benedikt G. ; BECKER, Martin ; MEYER, Bruno K. ; POLITY, Angelika ; KLAR, Peter J.: Influence of doping with alkaline earth metals on the optical properties of thermochromic VO<sub>2</sub>. In: *Journal of Applied Physics* 117 (2015), Nr. 18. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.4919433>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1063/1.4919433>
- [DKC<sup>+</sup>09] DRISCOLL, T. ; KIM, H.-T. ; CHAE, B.-G. ; DI VENTRA, M. ; BASOV, D. N.: Phase-transition driven memristive system. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), Nr. 4, 043503. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3187531>. – DOI 10.1063/1.3187531
- [DKPK17] DIETRICH, Marc K. ; KUHLE, Florian ; POLITY, Angelika ; KLAR, Peter J.: Optimizing thermochromic VO<sub>2</sub> by co-doping with W and Sr for smart window applications. In: *Applied Physics Letters* 110 (2017), Nr. 14, 141907. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4979700>. – DOI 10.1063/1.4979700
- [EBR<sup>+</sup>17] EIFERT, B. ; BECKER, M. ; REINDL, C. T. ; GIAR, M. ; ZHENG, L. ; POLITY, A. ; HE, Y. ; HEILIGER, C. ; KLAR, P. J.: In: *Phys. Rev. Materials* 1 (2017), Nr. 014602
- [Eye02] EYERT, V.: The metal-insulator transitions of VO<sub>2</sub>: A band theoretical approach. In: *Annalen der Physik* 11 (2002), Nr. 9, S. 650–704
- [Fuj07] FUJIWARA, H.: *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications*. John Wiley Sons, 2007. – ISBN 978-0470016084
- [FZL<sup>+</sup>12] FRANK, Otakar ; ZUKALOVA, Marketa ; LASKOVA, Barbora ; KÜRTI, Jenő ; KOLTAI, János ; KAVAN, Ladislav: Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012), 14567-14572. <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP42763J>. – DOI 10.1039/C2CP42763J

- [Geo20] GEOLOGICALSURVEY, U. S.: Mineral Commodity Summaries. Version: 2020. <http://dx.doi.org/10.3133/mcs2020>. 2020. – Forschungsbericht
- [Gie20] GIESE, Hannes: *Mikrostrukturierung von gesputterten Vanadiumdioxid-Dünnschichten zur Verbesserung optischer Eigenschaften*, Masterthesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, Diplomarbeit, 2020
- [GM99] GALY, J. ; MIEHE, G.: Ab initio structures of (M2) and (M3) VO<sub>2</sub> high pressure phases. In: *Solid State Sciences* 1 (1999), Nr. 6, 433-448. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)80096-5](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)80096-5). – DOI [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)80096-5](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)80096-5). – ISSN 1293-2558
- [Goo71] GOODENOUGH, John B.: The two components of the crystallographic transition in VO<sub>2</sub>. In: *Journal of Solid State Chemistry* 3 (1971), Nr. 4, 490 - 500. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90091-0](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(71)90091-0). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90091-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(71)90091-0). – ISSN 0022-4596
- [Gra90] GRANQVIST, C. G.: Chromogenic materials for transmittance control of large-area windows. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 16 (1990), Nr. 5, 291-308. <http://dx.doi.org/10.1080/10408439008242184>. – DOI 10.1080/10408439008242184
- [GRM<sup>+</sup>16] GONÇALVES, A. ; RESENDE, J. ; MARQUES, A.C. ; PINTO, J.V. ; NUNES, D. ; MARIE, A. ; GONCALVES, R. ; PEREIRA, L. ; MARTINS, R. ; FORTUNATO, E.: Smart optically active VO<sub>2</sub> nanostructured layers applied in roof-type ceramic tiles for energy efficiency. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 150 (2016), 1-9. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.02.001>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.02.001>. – ISSN 0927-0248
- [GYD86] GU, Benyuan ; YANG, Guozhen ; DONG, Bizhen: General theory for performing an optical transform. In: *Applied Optics* 25 (1986), Nr. 18, S. 3197 – 3206. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.25.003197>. – DOI 10.1364/AO.25.003197
- [Hau20] HAUPTMANN, Jonas: *Bachelorthesis*, Justus-Liebig-Universität Gießen, Diplomarbeit, 2020
- [HDC<sup>+</sup>20] HE, Jingwen ; DONG, Tao ; CHI, Baihong ; WANG, Sen ; WANG, Xinke ; ZHANG, Yan: Meta-hologram for three-dimensional display in terahertz waveband. In: *Microelectronic Engineering* 220 (2020), Nr. 111151. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2019.111151>. – DOI 10.1016/j.mee.2019.111151

- [HDCZ20] HE, Jingwen ; DONG, Tao ; CHI, Baihong ; ZHANG, Yan: Metasurfaces for Terahertz Wavefront Modulation: a Review. In: *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves* (2020). <http://dx.doi.org/10.1007/s10762-020-00677-3>. – DOI 10.1007/s10762-020-00677-3
- [HPY<sup>+</sup>21] HWANG, I. ; PARK, C. ; YEO, S. ; SUN, C. ; HAN, S.: In: *Sci. Rep* 11 (2021), Nr. 3135
- [Hub63] HUBBARD, J.: In: *Proc. Phys. Soc. London* A276 (1963), Nr. 238
- [Hub64a] HUBBARD, J.: In: *Proc. Phys. Soc. London* A277 (1964), Nr. 237
- [Hub64b] HUBBARD, J.: In: *Proc. Phys. Soc. London* A281 (1964), Nr. 401
- [ISO] *ISO 11664-2:2008-02, Colorimetry Part 2: CIE standard illuminants.*
- [JL86] JORGENSON, G. V. ; LEE, J. C.: Doped Vanadium Oxide for optical switching films. In: *Solar Energy Materials* 14 (1986), S. 205–214
- [JLNG14] JI, Yu-Xia ; LI, Shu-Yi ; NIKLASSON, Gunnar A. ; GRANQVIST, Claes G.: Durability of thermochromic VO<sub>2</sub> thin films under heating and humidity: Effect of Al oxide top coatings. In: *Thin Solid Films* 562 (2014), 568 - 573. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.043>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.03.043>. – ISSN 0040–6090
- [JWP<sup>+</sup>10] JANSEN, Christian ; WIETZKE, Steffen ; PETERS, Ole ; SCHELLER, Maik ; VIEWEG, Nico ; SALHI, Mohammed ; KRUMBHOLZ, Norman ; JÖRDENS, Christian ; HOCHREIN, Thomas ; KOCH, Martin: Terahertz imaging: applications and perspectives. In: *Appl. Opt.* 49 (2010), Jul, Nr. 19, E48–E57. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.49.000E48>. – DOI 10.1364/AO.49.000E48
- [KG89] KHAN, K. A. ; GRANQVIST, C. G.: Thermochromic sputter-deposited vanadium oxyfluoride coatings with low luminous absorptance. In: *Applied Physics Letters* 55 (1989), Nr. 1, 4-6. <http://dx.doi.org/10.1063/1.102388>. – DOI 10.1063/1.102388
- [KMOCC23] KOCH, Martin ; MITTLEMAN, Daniel M. ; ORNIK, Jan ; CASTRO-CAMUS, Enrique: Terahertz time-domain spectroscopy. In: *Nat Rev Methods Primers* 3 (2023), Nr. 48, S. 48. <http://dx.doi.org/10.1038/s43586-023-00232-z>. – DOI 10.1038/s43586-023-00232-z
- [KO05] KLEINE-OSTMANN, Thomas: *Markerfreie Analytik biologischer Moleküle: THz-Spektroskopie und Leitfähigkeitsuntersuchungen*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Diss., 2005

- [Koc10] KOCH, R.: Stress in Evaporated and Sputtered Thin Films – A Comparison. In: *Surface and Coatings Technology* 204 (2010), mar, Nr. 12-13, S. 1973–1982. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.047>. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2009.09.047
- [KOYT21] KAKIUCHIDA, Hiroshi ; OKADA, Masahisa ; YAMADA, Yasusei ; TAZAWA, Masato: Ellipsometric study of the electronic behaviors of titanium-vanadium dioxide ( $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ) films for  $0 \leq x \leq 1$  during semiconductive-to-metallic phase transition. In: *Appl. Phys. Lett.* 118 (2021), Februar, Nr. 8, 081901. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0029279>. – DOI 10.1063/5.0029279. – ISSN 0003–6951
- [Kro13] KRONENBERGER, Achim: *Herstellung und Charakterisierung von  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ -Dünnschichten - Dotierung mit Wasserstoff und Einsatz in  $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x/\text{GaN}$ -Heterostruktur-Leuchtdioden*, Diss., 2013
- [KS99] KIVAISI, R.T ; SAMIJI, M: Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 57 (1999), Nr. 2, 141-152. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00166-4](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00166-4). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00166-4). – ISSN 0927–0248
- [Kuz09] KUZMANY, Hans: *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*. Springer, 2009 <https://www.amazon.com/Solid-State-Spectroscopy-Introduction-Hans-Kuzmany/dp/364201478X?SubscriptionId=0JYN1NVW651KCA56C102&tag=techkie-20&linkCode=xm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=364201478X>. – ISBN 978–3–642–01478–9
- [KW] KROTH, K. ; WEINHOLD, M.: *persönliche Kommunikation, Dokumentation zu Laserleistungen*
- [LaM] <https://www.uni-giessen.de/de/fbz/zentren/lama/Platt/mina>
- [LK70] LONGO, J. M. ; KIERKEGAARD, P.: A Refinement of the Structure of  $\text{VO}_2$ . In: *Acta Chemica Scandinavica* 24 (1970), S. 420–426
- [LKZ<sup>+</sup>14] LAVEROCK, J. ; KITTIWATANAKUL, S. ; ZAKHAROV, A. A. ; NIU, Y. R. ; CHEN, B. ; WOLF, S. A. ; LU, J. W. ; SMITH, K. E.: Direct Observation of Decoupled Structural and Electronic Transitions and an Ambient Pressure Monocliniclike Metallic Phase of  $\text{VO}_2$ . In: *Phys. Rev. Lett.* 113 (2014), Nov, 216402. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.216402>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.113.216402

- [LLT<sup>+</sup>23] LU, Hao ; LI, Lei ; TANG, Zhiwu ; XU, Maji ; ZHENG, Yonghui ; BECKER, Martin ; LU, Yinmei ; LI, Mingkai ; LI, Pai ; ZHANG, Zao-li ; KLAR, Peter J. ; HE, Yunbin: Correlation of metal-to-insulator transition and strain state of VO<sub>2</sub> thin films on TiO<sub>2</sub> (110) substrates. In: *Applied Physics Letters* 123 (2023), 07, Nr. 4, 042103. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0152809>. – DOI 10.1063/5.0152809. – ISSN 0003–6951
- [LNG14] LI, Shu-Yi ; NIKLASSON, Gunnar A. ; GRANQVIST, Claes G.: Thermochromic undoped and Mg-doped VO<sub>2</sub> thin films and nanoparticles: Optical properties and performance limits for energy efficient windows. In: *Journal of Applied Physics* 115 (2014), Nr. 5, 053513. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4862930>. – DOI 10.1063/1.4862930
- [Lon77] LONG, D. A.: *Raman Spectroscopy*. McGraw-Hill International Book Company, 1977. – ISBN 0–07–038675–7
- [Lor19] LORENZ, Janine: *Präparation und Charakterisierung von schaltbaren Terahertz Modulatoren aus thermochromem V<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>*, Bachelorthesis, Justus-Liebig-Universität Giessen, Diplomarbeit, September 2019
- [LSH<sup>+</sup>20] LU, Qiyang ; SOHN, Changhee ; HU, Guoxiang ; GAO, Xiang ; CHISHOLM, Matthew F. ; KYLÄNPÄÄ, Ilkka ; KROGEL, Jaron T. ; KENT, Paul R. C. ; HEINONEN, Olle ; GANESH, P. ; LEE, Ho N.: Metalinsulator transition tuned by oxygen vacancy migration across TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> interface. In: *Scientific Reports* 10 (1) (2020), S. 18554. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-75695-1>. – DOI 10.1038/s41598-020-75695-1
- [Lud11] LUDWIG, Andre: *THz-Spektroskopie an optisch angeregten Halbleiter-Heterostrukturen*, Phillips-Universität Marburg, Diplomarbeit, 2011
- [LWB12] LI, Liandi ; WEI, Wei ; BEHRENS, Malte: Synthesis and characterization of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared from aqueous solutions by controlled precipitation. In: *Solid State Sciences* 14 (2012), jul, Nr. 7, S. 971–981. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.04.037>. – DOI 10.1016/j.solidstatesciences.2012.04.037
- [LWH<sup>+</sup>17] LI, Zejun ; WU, Jiajing ; HU, Zhenpeng ; LIN, Yue ; CHEN, Qi ; GUO, Yuqiao ; LIU, Yuhua ; ZHAO, Yingcheng ; PENG, Jing ; CHU, Wangsheng ; WU, Changzheng ; XIE, Yi: Imaging metal-like monoclinic phase stabilized by surface coordination effect in vanadium dioxide nanobeam. In: *Nature Communications* 8 (2017), Nr. 1, 15561. <https://doi.org/10.1038/ncomms15561>. – ISSN 2041–1723
- [LZK<sup>+</sup>14] LIU, Lixiang ; ZHANG, Xueqian ; KENNEY, Mitchell ; SU, Xiaoqiang ; XU, Ningning ; OUYANG, Chunmei ; SHI, Yunlong ; HAN, Jiaguang ;

- ZHANG, Weili ; ZHANG, Shuang: Broadband Metasurfaces with Simultaneous Control of Phase and Amplitude. In: *Advanced Materials* 26 (2014), S. 5031–5036. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201401484>. – DOI 10.1002/adma.201401484
- [Mac20] ; Thin Film Center Inc (Veranst.): *The Essential Macleod Software*. <https://www.thinfilmcenter.com/essential.php>. Version: Oktober 2020
- [MADC<sup>+</sup>08] MARINI, C. ; ARCANGELETTI, E. ; DI CASTRO, D. ; BALDASSARE, L. ; PERUCCHI, A. ; LUPI, S. ; MALAVASI, L. ; BOERI, L. ; POMJAKUSHINA, E. ; CONDER, K. ; POSTORINO, P.: Optical properties of  $V_{1-x}Cr_xO_2$  compounds under high pressure. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Jun, 235111. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235111>. – DOI 10.1103/PhysRevB.77.235111
- [map21] <https://www.microresist.de/produkt/ma-p-1200-series-ma-p-1275-hv/>
- [Mic16] MICHEL, Fabian: *Photoelectroscopic characterization of the heterojunction nickel oxide/tin dioxide*, Masterthesis, Justus-Liebig-Universität Giessen, Diplomarbeit, 2016
- [min] [https://meyweb.physik.uni-giessen.de/minawiki/index.php/Equipment#Ion\\_Beam\\_Etching\\_.28IBE.29](https://meyweb.physik.uni-giessen.de/minawiki/index.php/Equipment#Ion_Beam_Etching_.28IBE.29)
- [MLMA16] MARCOS, Luis V. R. ; LARRUQUERT, Juan I. ; MÉNDEZ, José A. ; AZNÁREZ, José A.: Self-consistent optical constants of SiO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films. In: *Opt. Mater. Express* 6 (2016), Nov, Nr. 11, 3622–3637. <http://dx.doi.org/10.1364/OME.6.003622>. – DOI 10.1364/OME.6.003622
- [MLMA17] MARCOS, Luis V. R. ; LARRUQUERT, Juan I. ; MÉNDEZ, José A. ; AZNÁREZ, José A.: Self-consistent optical constants of MgF<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>, and CeF<sub>3</sub> films. In: *Opt. Mater. Express* 7 (2017), Mar, Nr. 3, 989–1006. <http://dx.doi.org/10.1364/OME.7.000989>. – DOI 10.1364/OME.7.000989
- [MMRD72] MAREZIO, M. ; MCWHAN, D. B. ; REMEIKA, J. P. ; DERNIER, P. D.: Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO<sub>2</sub>. In: *Phys. Rev. B* 5 (1972), Apr, 2541–2551. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.5.2541>. – DOI 10.1103/PhysRevB.5.2541
- [MMRD74] MCWHAN, D. B. ; MAREZIO, M. ; REMEIKA, J. P. ; DERNIER, P. D.: X-ray diffraction study of metallic VO<sub>2</sub>. In: *Phys. Rev. B* 10 (1974), Jul, 490–495. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.10.490>. – DOI 10.1103/PhysRevB.10.490

- [Mor59] MORIN, F. J.: Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature. In: *Phys. Rev. Lett.* 3 (1959), Jul, 34–36. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.34>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.3.34
- [Mot49] MOTT, N. F.: The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals. In: *Proceedings of the Physical Society. Section A* 62 (1949), jul, Nr. 7, 416–422. <http://dx.doi.org/10.1088/0370-1298/62/7/303>. – DOI 10.1088/0370-1298/62/7/303
- [PCIa] <https://www.uni-giessen.de/fbz/fb08/Inst/physchem/janek/forschung/geunme/charakterverfahren/sims>
- [PCIb] <https://www.uni-giessen.de/fbz/zentren/lama/Platt/geraete/geraete-layouts/elch-xps-layout>
- [PCIc] <https://www.uni-giessen.de/fbz/zentren/lama/Platt/geraete/geraete-layouts/elch-duennschicht-xrd-layout>
- [PDDP16] PETERSEIM, Tobias ; DRESSEL, Martin ; DIETRICH, Marc ; POLITY, Angelika: Optical properties of VO<sub>2</sub> films at the phase transition: Influence of substrate and electronic correlations. In: *Journal of Applied Physics* 120 (2016), Nr. 7, 075102. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4961406>. – DOI 10.1063/1.4961406
- [Pei55] PEIERLS, R. E.: Quantum Theory of Solids. In: *Oxford* (1955)
- [Pei91] PEIERLS, R. E.: In: *More Surprises in Theoretical Physics* 19 (1991)
- [Per01] PERKIN ELMER INSTRUMENTS LLC (Hrsg.): *Lambda 800/900 Users's Guide*. Shelton: Perkin Elmer Instruments LLC, 2001
- [PFD67] PORTO, S. P. S. ; FLEURY, P. A. ; DAMEN, T. C.: Raman Spectra of TiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, FeF<sub>2</sub>, and MnF<sub>2</sub>. In: *Phys. Rev.* 154 (1967), Feb, 522–526. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.154.522>. – DOI 10.1103/PhysRev.154.522
- [PSW+20] PAEZ, Galo J. ; SINGH, Christopher N. ; WAHILA, Matthew J. ; TIRPAK, Keith E. ; QUACKENBUSH, Nicholas F. ; SALLIS, Shawn ; PAIK, Hanjong ; LIANG, Yufeng ; SCHLOM, Darrell G. ; LEE, Tien-Lin ; SCHLUETER, Christoph ; LEE, Wei-Cheng ; PIPER, Louis F. J.: Simultaneous Structural and Electronic Transitions in Epitaxial VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(001). In: *Phys. Rev. Lett.* 124 (2020), May, 196402. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.196402>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.124.196402

- [QBW<sup>+</sup>06] QAZILBASH, M. M. ; BURCH, K. S. ; WHISLER, D. ; SHREKENHAMER, D. ; CHAE, B. G. ; KIM, H. T. ; BASOV, D. N.: Correlated metallic state of vanadium dioxide. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), Nov, 205118. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.205118>. – DOI 10.1103/PhysRevB.74.205118
- [Ram28] RAMAN, C. V.: A new radiation. In: *Indian Journal of Physics* 2 (1928), S. 387–398
- [Res] <https://www.wintershall.com/de/oelgastech/reserven-ressourcen.html>
- [RJM<sup>+</sup>94] RICE, A. ; JIN, Y. ; MA, X. F. ; ZHANG, X. C. ; BLISS, D. ; LARKIN, J. ; ALEXANDER, M.: Terahertz optical rectification from <110> zincblende crystals. In: *Applied Physics Letters* 64 (1994), Nr. 11, 1324-1326. <http://dx.doi.org/10.1063/1.111922>. – DOI 10.1063/1.111922
- [RK28] RAMAN, C. V. ; KRISHNAN, K. S.: A new type of secondary radiation. In: *Nature* 121(3048) (1928), S. 501–502. <http://dx.doi.org/10.1038/121501c0>. – DOI 10.1038/121501c0
- [Rog93] ROGERS, K. D.: In: *Powder Diffraction* 8 (1993), Nr. 240
- [SC71] SRIVASTAVA, Ramakant ; CHASE, L. L.: Raman Spectrum of Semiconducting and Metallic VO<sub>2</sub>. In: *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971), Sep, 727–730. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.727>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.27.727
- [Sch18] SCHERRER, P.: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* 1918 (1918), 98-100. <http://eudml.org/doc/59018>
- [Sch42] SCHOSSBERGER, F.: In: *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 104 (1942), 358 S.
- [Sch02] SCHILBE, Peter: Raman scattering in VO<sub>2</sub>. In: *Physica B: Condensed Matter* 316-317 (2002), 600-602. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00584-7](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00584-7). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00584-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00584-7). – ISSN 0921-4526. – Proceedings of the 10th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter
- [SCH<sup>+</sup>20a] S.BOBBA ; CARRARA, S. ; HUISMAN, J. ; MATHIEUX, F. ; PAVEL, C.: European Commission, Critical materials for strategic technologies and sectors in the EU - a foresight study, 2020. In: *European Commission* (2020). <http://dx.doi.org/10.2873/865242>. – DOI 10.2873/865242

- [Sch20b] SCHÜPFER, D. B.: *Strukturelle Umwandlungsprozesse in Kohlenstoffmaterialien, Korrelation von Raman-Spektren und Strukturanalysedaten*, Justus-Liebig-Universität Gießen, phdthesis, November 2020
- [SCSK15] SANTAMOURIS, M. ; CARTALIS, C. ; SYNNEFA, A. ; KOLOKOTSA, D.: On the impact of urban heat island and global warming on the power demand and electricity consumption of buildings A review. In: *Energy and Buildings* 98 (2015), 119-124. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.09.052>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2014.09.052>. – ISSN 0378-7788. – Renewable Energy Sources and Healthy Buildings
- [SDMG19] SHVETS, Petr ; DIKAYA, Olga ; MAKSIMOVA, Ksenia ; GOIKHMAN, Alexander: A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 50 (2019), Nr. 8, 1226-1244. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.5616>. – DOI 10.1002/jrs.5616
- [Sen21] *Spectroscopic ellipsometer SENresearch 4.0.* [https://www.sentechn.com/en/SENresearch\\_219/?gclid=CjwKCAjwgviIBhBkEiwA10D2j76s7twub5h50ZCSTY0bM9Dr\5ibizg04SFP880CWWcyZgW4haH2g-RoCcf8QAvD\\_BwE](https://www.sentechn.com/en/SENresearch_219/?gclid=CjwKCAjwgviIBhBkEiwA10D2j76s7twub5h50ZCSTY0bM9Dr\5ibizg04SFP880CWWcyZgW4haH2g-RoCcf8QAvD_BwE). Version: August 2021
- [SLVO22] SEREBRYANNIKOV, Andriy E. ; LAKHTAKIA, Akhlesh ; VANDENBOSCH, Guy A. E. ; OZBAY, Ekmel: Transmissive terahertz metasurfaces with vanadium dioxide split-rings and grids for switchable asymmetric polarization manipulation. In: *Scientific Reports* 12 (2022), Nr. 3518, S. 1. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-022-07265-6>. – DOI 10.1038/s41598-022-07265-6
- [Sme23] SMEKAL, A.: Zur Quantentheorie der Dispersion. In: *Naturwissenschaften* 11 (1923), S. 873-875. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01576902>. – DOI 10.1007/BF01576902
- [spi] <https://www.microresist.de/produkt/ma-p-1200-series-ma-p-1275-hv/>
- [SS17] SHIBUYA, Keisuke ; SAWA, Akihito: Polarized Raman scattering of epitaxial vanadium dioxide films with low-temperature monoclinic phase. In: *Journal of Applied Physics* 122 (2017), Nr. 1. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4990988>. – DOI 10.1063/1.4990988
- [STS+09] SPIESS, L. ; TEICHERT, G. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; GENZEL, C.: *Moderne Röntgenbeugung*. 2. Auflage. Vieweg+Teubner Verlag, 2009 <https://doi.org/10.1007/978-3-8349-9434-9>. – ISBN 978-3-8349-9434-9

- [Ton07] TONOUCHI, Masayoshi: Cutting-edge terahertz technology. In: *Nature Photonics* 1 (2007), S. 97–105. <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2007.3>. – DOI 10.1038/nphoton.2007.3
- [UBCR17] UREÑA-BEGARA, Ferran ; CRUNTEANU, Aurelian ; RASKIN, Jean-Pierre: Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature. In: *Applied Surface Science* 403 (2017), 717–727. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.160>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.160>. – ISSN 0169–4332
- [UNE09] UNEP: Buildings and Climate Change: Summary for Decisionmakers. In: *UNDP Sustainable Buildings Climate Initiative* (2009)
- [UNE23] *United Nations Environment Programme Yale Center for Ecosystems + Architecture: Building Materials and the Climate: Constructing a New Future*. Online, 2023
- [Uni17] UNITEDNATIONS: *World Population Prospects: The 2017 Revision*. Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2017
- [Uni18] UNITEDNATIONS: *World Urbanization Prospects: The 2018 Revision*. Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2018
- [Uni19] UNITEDNATIONS: *World Population Prospects 2019: Highlights*. Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2019
- [Van21] DEUTSCHE ROHSTOFFAGENTUR IN DER BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSEN UND ROHSTOFFE: Preismonitor Juni 2021. Version: Juni 2021. [https://www.bgr.bund.de/DERA/DE/Produkte/Rohstoffpreise/Preismonitor/preismonitor\\_node.html](https://www.bgr.bund.de/DERA/DE/Produkte/Rohstoffpreise/Preismonitor/preismonitor_node.html). 2021. – Forschungsbericht
- [VBB68] VERLEUR, Hans W. ; BARKER, A. S. ; BERGLUND, C. N.: Optical Properties of VO<sub>2</sub> between 0.25 and 5 eV. In: *Phys. Rev.* 172 (1968), Aug, 788–798. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.172.788>. – DOI 10.1103/PhysRev.172.788
- [VGB<sup>+</sup>19] VOLOSHENKO, I. ; GOMPF, B. ; BERRIER, A. ; SCHNOERING, G. ; KUHL, F. ; POLITY, A. ; DRESSEL, M.: Interplay between electronic and structural transitions in VO<sub>2</sub> revealed by spectroscopic ellipsometry. In: *Journal of Vacuum Science Technology B* 37 (2019), Nr. 061202
- [VKG<sup>+</sup>19] VOLOSHENKO, I. ; KUHL, F. ; GOMPF, B. ; POLITY, A. ; SCHNOERING, G. ; BERRIER, A. ; DRESSEL, M.: Microscopic nature of the asymmetric hysteresis in the insulator-metal transition of VO<sub>2</sub> revealed by spectroscopic ellipsometry. In: *Applied Physics Letters* 113 (2019), Nr. 201906

- [WCS<sup>+</sup>10] WANG, Xinke ; CUI, Ye ; SUN, Wenfeng ; YE, JiaSheng ; ZHANG, Yan: Terahertz real-time imaging with balanced electro-optic detection. In: *Optics Communications* 283 (2010), S. 4626–4632. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2010.07.010>. – DOI 10.1016/j.optcom.2010.07.010
- [WFL<sup>+</sup>15] WU, Yanfei ; FAN, Lele ; LIU, Qinghua ; CHEN, Shi ; HUANG, Weifeng ; CHEN, Feihu ; LIAO, Guangming ; ZOU, Chongwen ; WU, Ziyu: Decoupling the Lattice Distortion and Charge Doping Effects on the Phase Transition Behavior of VO<sub>2</sub> by Titanium (Ti<sup>4+</sup>) Doping. In: *Scientific Reports* 5 (2015), Nr. 1, 9328. <https://doi.org/10.1038/srep09328>. – ISSN 2045–2322
- [WG10] WORLD GOVERNANCE, Forum for a n.: WGI World Governance Index. In: *Proposal Papers Series Version 2.0, 2011 Report* (2010). [http://www2.world-governance.org/IMG/pdf\\_WGI\\_short\\_version\\_EN\\_web-4.pdf](http://www2.world-governance.org/IMG/pdf_WGI_short_version_EN_web-4.pdf)
- [WGI21] <https://info.worldbank.org/governance/wgi/Home/Documents>
- [WHG<sup>+</sup>19] WANG, Teng ; HE, Jinwen ; GUO, Jinying ; WANG, Xinke ; FENG, Shengfei ; KUHL, Florian ; BECKER, Martin ; POLITY, Angelika ; KLAR, Peter J. ; ZHANG, Yan: Thermally switchable terahertz wavefront metasurface modulators based on the insulator-to-metal transition of vanadium dioxide. In: *Opt. Express* 27 (2019), Jul, Nr. 15, 20347–20357. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.27.020347>. – DOI 10.1364/OE.27.020347
- [WHX<sup>+</sup>14] WEGKAMP, Daniel ; HERZOG, Marc ; XIAN, Lede ; GATTI, Matteo ; CUDAZZO, Pierluigi ; MCGAHAN, Christina L. ; MARVEL, Robert E. ; HAGLUND, Richard F. ; RUBIO, Angel ; WOLF, Martin ; STÄHLER, Julia: Instantaneous Band Gap Collapse in Photoexcited Monoclinic VO<sub>2</sub> due to Photocarrier Doping. In: *Phys. Rev. Lett.* 113 (2014), Nov, 216401. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.216401>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.113.216401
- [WK03] WECKHUYSEN, Bert M. ; KELLER, Daphne E.: Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. In: *Catalysis Today* 78 (2003), Nr. 1, 25 - 46. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00323-1](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00323-1). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00323-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00323-1). – ISSN 0920–5861
- [WLK<sup>+</sup>16] WANG, Shufen ; LIU, Minsu ; KONG, Lingbing ; LONG, Yi ; JIANG, Xuchuan ; YU, Aibing: Recent progress in {VO<sub>2</sub>} smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties. In: *Progress in Materials Science* 81 (2016), 1 - 54. <http://dx.doi.org/>

org/http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.03.001. – DOI  
http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.03.001. – ISSN 0079–6425

- [WLS<sup>+</sup>61] WESTMAN, Sven ; LINDQVIST, Ingvar ; SPARRMAN, Berndt ; NIELSEN, G. B. ; NORD, H. ; JART, Aage: Note on a Phase Transition in VO<sub>2</sub>. In: *Acta Chemica Scandinavica (1989)* 15 (1961), 1. <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.15-0217>. – DOI 10.3891/acta.chem.scand.15-0217. – ISSN 0904–213X
- [WLZ<sup>+</sup>15] WANG, Ning ; LIU, Shiyu ; ZENG, X. T. ; MAGDASSI, Shlomo ; LONG, Yi: Mg/W-codoped vanadium dioxide thin films with enhanced visible transmittance and low phase transition temperature. In: *J. Mater. Chem. C* 3 (2015), 6771-6777. <http://dx.doi.org/10.1039/C5TC01062D>. – DOI 10.1039/C5TC01062D
- [WZG<sup>+</sup>19] WANG, Lan ; ZHANG, Yaxin ; GUO, Xiaoqing ; CHEN, Ting ; LIANG, Huajie ; HAO, Xiaolin ; HOU, Xu ; KOU, Wei ; ZHAO, Yuncheng ; ZHOU, Tianchi ; LIANG, Shixiong ; YANG, Ziqiang: A Review of THz Modulators with Dynamic Tunable Metasurfaces. In: *Nanomaterials* 9 (2019), Nr. 7. <http://dx.doi.org/10.3390/nano9070965>. – DOI 10.3390/nano9070965. – ISSN 2079–4991
- [XCLJ18] XU, Fang ; CAO, Xun ; LUO, Hongjie ; JIN, Ping: Recent advances in VO<sub>2</sub>-based thermochromic composites for smart windows. In: *Journal of Materials Chemistry C* 6 (2018), Nr. 8, S. 1903–1919. <http://dx.doi.org/10.1039/c7tc05768g>. – DOI 10.1039/c7tc05768g
- [YC05] YU, Peter Y. ; CARDONA, Manuel: *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer, 2005 <https://www.amazon.com/Fundamentals-Semiconductors-Physics-Materials-Properties/dp/3540254706?SubscriptionId=0JYN1NVW651KCA56C102&tag=techie-20&linkCode=xm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=3540254706>. – ISBN 3–540–25470–6
- [YZS<sup>+</sup>10] YAO, Tao ; ZHANG, Xiaodong ; SUN, Zhihu ; LIU, Shoujie ; HUANG, Yuanyuan ; XIE, Yi ; WU, Changzheng ; YUAN, Xun ; ZHANG, Wenqing ; WU, Ziyu ; PAN, Guoqiang ; HU, Fengchun ; WU, Lihui ; LIU, Qinghua ; WEI, Shiqiang: Understanding the Nature of the Kinetic Process in a VO<sub>2</sub> Metal-Insulator Transition. In: *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010), Nov, 226405. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.226405>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.105.226405
- [ZBJ15] ZHENG, Jianyun ; BAO, Shanhu ; JIN, Ping: TiO<sub>2</sub>(R)/VO<sub>2</sub>(M)/TiO<sub>2</sub>(A) multilayer film as smart window: Combination of energy-saving, antifogging and self-cleaning functions. In:

*Nano Energy* 11 (2015), 136-145. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.09.023>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.09.023>. – ISSN 2211–2855

- [ZCL<sup>+</sup>21] ZHENG, Yonghui ; CHEN, Zhuo ; LU, Hao ; CHENG, Yan ; CHEN, Xin ; HE, Yunbin ; ZHANG, Zaoli: The formation of TiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> multilayer structure via directional cationic diffusion. In: *Nanoscale* 13 (2021), 7783-7791. <http://dx.doi.org/10.1039/D1NR00290B>. – DOI 10.1039/D1NR00290B
- [ZCX20] ZENG, Wen ; CHEN, Nan ; XIE, Weiguang: Research progress on the preparation methods for VO<sub>2</sub> nanoparticles and their application in smart windows. In: *CrystEngComm* 22 (2020), 851-869. <http://dx.doi.org/10.1039/C9CE01655D>. – DOI 10.1039/C9CE01655D
- [ZTY<sup>+</sup>13] ZHANG, Xueqian ; TIAN, Zhen ; YUE, Weisheng ; GU, Jianqiang ; ZHANG, Shuang ; HAN, Jiaguang ; ZHANG, Weili: Broadband Terahertz Wave Deflection Based on C-shape Complex Metamaterials with Phase Discontinuities. In: *Advanced Materials* 25 (2013), S. 4567–4572. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201204850>. – DOI 10.1002/adma.201204850
- [ZZQ<sup>+</sup>23] ZHOU, Yang ; ZHAO, Sisi ; QI, Simeng ; LIU, Yiping ; CHEN, Neng ; WANG, Lulu ; NIU, Yingchun ; XU, Quan: VO<sub>2</sub> Nanoparticles-Based Thermochromic Smart Windows. In: *ChemistrySelect* 8 (2023), Nr. 33, e202302259. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/slct.202302259>. – DOI <https://doi.org/10.1002/slct.202302259>

# Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen Bedanken, die mir in der Zeit der Promotion beigestanden haben, mich unterstützt haben und mich auch immer mal wieder ermutigt haben, diesen Abschnitt abzuschließen. Besonderer Dank geht aber an:

- Prof. Dr. Peter J. Klar, meinen Betreuer, der mir immer die nötige Unterstützung gegeben hat, für alle Fragen zur Verfügung stand und in der gesamten Phase mein erster Ansprechpartner war. Auch in der Zeit, in der ich bereits nicht mehr an der Uni beschäftigt war hat er sich immer Zeit genommen, auch zu späten Abendzeiten. Danke für die immerwährende Unterstützung, in wissenschaftlichen wie in persönlichen Fragen.
- Dr. Angelika Polity, die mich als Zweitbetreuerin ebenfalls immer unterstützt hat und mir mit Rat und Tat zur Seite stand. Danke für die schöne Zeit in der „Sputtergruppe“.
- Den Mitgliedern der Prüfungskommission Prof. Dr. Derck Schlettwein und Prof. Dr.-Ing Stefan Kolling für die Bereitschaft, der Prüfung beizuwohnen und meine Arbeit zu lesen. Stefan Kolling und Stephan Marzi möchte ich außerdem für die sehr gute Zeit an der THM danken und für die Aufnahme in Ihre jeweilige Arbeitsgruppe.
- Dr. Martin Becker für die Hilfe in wissenschaftlichen Themen, die tolle Zusammenarbeit im Labor, die Mitarbeit an unseren gemeinsamen Veröffentlichungen aber auch die gemeinsamen Wanderungen, die wir hoffentlich fortführen.
- Hao Lu, my friend and colleague for working together but also for being friends.
- Fabi, Mario, Sebastian, Kathrin, Dominique, Alex, Jannis, Max.
- Meinen Bachelor- und Masterstudenten, die mit Ihren Arbeiten einen Beitrag zum Gelingen der Arbeit geleistet haben: Alex, Janine, Jonas, Hannes.
- Dem gesamten I. Physikalischen Institut für die tolle Zeit und Verbundenheit. Insbesondere den Arbeitsgruppen Klar und Polity in wechselnder Besetzung, den Ehemaligen und den Aktuellen, den Festangestellten, den Mitarbeitern der Werkstätten.
- Meinen Eltern. Danke. Danke für Alles. Auch wenn ich mich oft zurückgezogen habe, habt ihr immer Verständnis für meine Wochenenden am Schreibtisch gehabt.

- Der Geschäftsführung und allen Kollegen der Firma MK Versuchsanlagen, die mich in 2021 mit viel Vertrauensvorschuss aufgenommen haben und die mir in den entscheidenden Phasen die Freiheit gelassen haben, meine Arbeit abzuschließen. Insbesondere den Kollegen aus der Projektabwicklung und dem Vertrieb.
- Allen Familienmitgliedern, die mir in irgendeiner Weise Mut zugesprochen, mir den Rücken freigehalten haben und mich immer wieder dazu motiviert haben, die Arbeit zum Abschluss zu bringen.
- Meinen Freunden, die mir oft als Gegenpol dienten um den Kopf freizubekommen. Ich kann mich sehr glücklich schätzen, solche Freunde zu haben.

# Betreute Arbeiten und Publikationen

Während der Arbeit an der Dissertation wurden folgende Abschlussarbeiten betreut und finden Erwähnung in dieser Arbeit:

- Alexander Konetschny | „Fabrication and characterization of strained  $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$  membranes for micro fuel cells“(MSc) | (2019)
- Lukas Frommel | „Fabrication, analysis and improvement of  $\text{TiO}_2$ - $\text{VO}_2$  multi-layers for applications in thermochromic window glazing“(BSc) | (2019)
- Janine Lorenz | „Preparation and characterisation of switchable terahertz modulators made of thermochromic  $\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2$ “(BSc) | (2019)
- Hannes Giese | „Mikrostrukturierung von gesputterten Vanadiumdioxid-Dünnschichten zur Verbesserung optischer Eigenschaften“(MSc) | (2020)

Folgende Publikationen sind während der Dissertation entstanden:

- M. K. Dietrich, F. Kuhl, A. Polity and P. J. Klar, *Optimizing thermochromic  $\text{VO}_2$  by co-doping with W and Sr for smart window applications*, Applied Physics Letters, **Vol. 110**, 141907 (2017).
- T. Wang, J. He, J. Guo, X. Wang, S. Feng, F. Kuhl, M. Becker, A. Polity, P. J. Klar and Y. Zhang, *Thermally switchable terahertz wavefront modulators based on the insulator-to-metal transition of vanadium dioxide*, Optics Express, **Vol. 27**, 20347-20357 (2019).
- F. Michel, F. Kuhl, M. Becker and A. Polity, *Electrochemical and Optical Properties of Lithium Ion Conducting LiPSON Solid Electrolyte Films*, Physica Status Solidi , **Vol. 256**, Issue 10, 1900047 (2019).
- I. Voloshenko, F. Kuhl, B. Gompf, A. Polity, G. Schnoering, A. Berrier and M. Dressel, *Microscopic nature of the asymmetric hysteresis in the insulator-metal transition of  $\text{VO}_2$  revealed by spectroscopic ellipsometry*, Applied Physics Letters, **Vol. 113**, 201906 (2019).
- I. Voloshenko, B. Gompf, A. Berrier, G. Schnoering, F. Kuhl, A. Polity and M. Dressel, *Interplay between electronic and structural transitions in  $\text{VO}_2$  revealed by spectroscopic ellipsometry*, Journal of Vacuum Science Technology B, **Vol. 37**, 061202 (2019).

- C. Lupo, F. Michel, F. Kuhl, Y. Su, M. Becker, A. Polity and D. Schlettwein, *Investigation of Sputter-Deposited Thin Films of Lithium Phosphorous Sulfuric Oxynitride (LiPSON) as Solid Electrolyte for Electrochromic Devices*, Phys. Status Solidi B, 258:2100032, (2021).
- F. Kuhl, M. Becker, S. L. Benz, J. Hauptmann, J. Kessler, S. Chatterjee, A. Polity and P. J. Klar, *Embedding Quarternary  $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$  into Multilayer Systems to Enhance Its Thermochromic Properties for Smart Glass Applications*, ACS Applied Electronic Materials, **Vol. 4**, Issue 1, 513-520, (2022).
- M. Becker, J. Kessler, F. Kuhl, S. L. Benz, L. Chen, A. Polity, P. J. Klar and S. Chatterjee, *Phase Control of Multivalent Vanadium Oxides  $VO_x$  by Ion-Beam Sputter-Deposition*, Phys. Status Solidi A, 219:2100828, (2022).
- M. Becker, F. Kuhl, J. Hauptmann, J. Kessler, S. L. Benz, S. Chatterjee, A. Polity and P. J. Klar, *Employing Ion-Beam Sputter Deposited  $TiO_2$  Buffer Layers for  $VO_2$ -Related Devices*, ACS Appl. Electron. Mater., **Vol. 5**, Issue 7, 3560 â 3570, (2023).
- F. Kuhl, H. Lu, M. Becker, L. Chen, Y. Zheng, A. Polity, Z. Zhang, Y. He and P. J. Klar, *Raman scattering of  $Ti_xV_{1-x}O_2$  thin films on (110) rutile  $TiO_2$  in the low and high temperature phase adjacent to the metal-insulator transition*, J Raman Spectrosc 2024, **Vol.55**, Issue 8, 923 (2024).

# Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Giessen, den 01.01.2025

.....  
*(Unterschrift des Kandidaten)*