Thermochromes Vanadiumdioxid für die Beschichtung von Architekturglas

Wie läßt sich durch „intelligente" Beschichtungen Energie einsparen ?

Vanadiumdioxid (VO_2) wird seit einiger Zeit als „intelligentes", energiesparendes Beschichtungsmaterial für Architekturgläser diskutiert, ohne daß sich bisher entscheidende Fortschritte hinsichtlich einer ökonomisch sinnvollen Verfahrenstechnik ergeben hätten. Im folgenden wird über Eigenschaften von durch reaktives Zerstäuben hergestellten VO_2-Schichten im Labormaßstab berichtet. Neben optischen Messungen wurden im I. Physikalischen Institut erstmals festkörperanalytische Verfahren wie die Photoelektronenspektrometrie und die Sekundärionen-Massenspektrometrie zur Charakterisierung der hergestellten Schichten eingesetzt. Von den Ergebnissen ist ein besseres Verständnis der Schichteigenschaften zu erwarten, was wiederum die gezielte Optimierung der VO_2-Schichten ermöglichen sollte. Nachfolgend wird eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Arbeiten gegeben.

Die Anforderungen an ein optimales Architekturglas hängen im wesentlichen von den klimatischen Gegebenheiten und vom Sonnenstand ab. In tropischen und subtropischen Gebieten wird überwiegend eine Verringerung der Sonneneinstrahlung in Räume gefordert. Im Sichtbaren bis etwa 700 nm (vgl. Abb.1) soll die Beschichtung möglichst transparent sein, bei größeren Wellenlängen aber effizient reflektieren. In kalten Klimazonen liegt der Schwerpunkt auf Beschichtungen, die für das gesamte Sonnenspektrum vom Sichtbaren bis etwa 3000 nm transparent sind, die Wärmeabstrahlung aus Räumen bei Wellenlängen > 3000 nm aber effizient durch Reflexion unterbinden. Die kommerziellen, beschichteten Gläser mit konstanten Transmissions- und Reflexionskoeffizienten genügen diesen Anforderungen mehr oder weniger gut. In gemäßigten Klimazonen mit ihren permanenten kurz- und langfristigen Wetterwechseln dagegen wäre eine dynamische Kontrolle der Strahlungstransmission wünschenswert. In kalten Zeiten sollte die Beschichtung zur Einsparung von Heizenergie transparent für das gesamte Sonnenspektrum sein, in sonnigen, warmen Zeiten sollte sie die übermäßige Aufheizung von Räumen verhindern, und – wo nötig – Kühlleistung einsparen. Diese Anforderungen können von den konventionellen Beschichtungen nicht erfüllt werden.

Seit einer Reihe von Jahren werden deshalb „intelligente" Fenster diskutiert, die ihr Transmissionsverhalten den äußeren Gegebenheiten anpassen. Thermochrome Materialien ändern infolge eines Metall-Halbleiter-Phasenüberganges ihr Transmissionsverhalten bei einer materialabhängigen Temperatur T_s. Unter diesen Materialien wird Vanadiumdioxid, mit einer „Schalttemperatur" T_s von 68 °C im einkristallinen Zustand, als aussichtsreichster Kandidat für eine Beschichtung von Architekturglas angesehen, sofern es gelingt, T_s zu Raumtemperaturen hin zu verschieben.

Der Phasenübergang in VO_2 wurde 1959 von Morin [6] erstmals untersucht. Seit dieser Zeit wurden

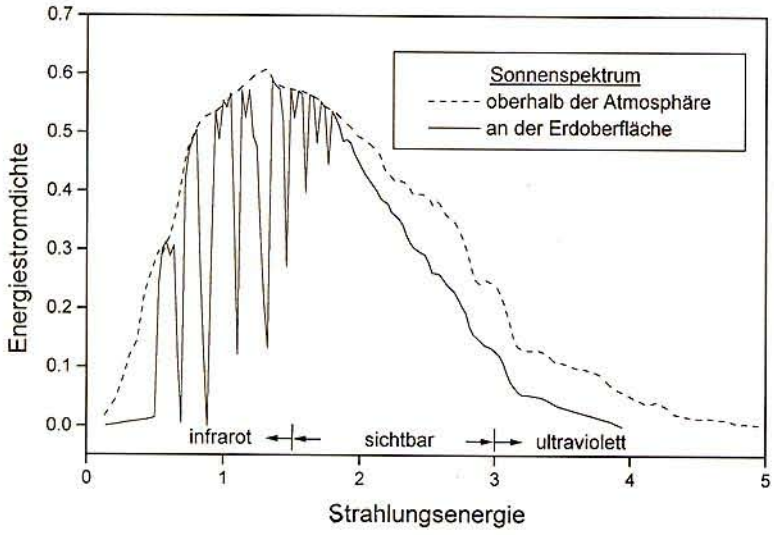

Abb. 1: Sonnenspektrum (Energiestromdichte als Funktion der Strahlungsenergie) im Sichtbaren und Infraroten, Lichtquanten (Photonen)-Energien von 1,5 bis 3 eV entsprechen Wellenlängen von etwa 800 bis 400 nm, Energien < 1,5 eV entsprechen Wellenlängen > 800 nm

dessen Eigenschaften im monokristallinen VO_2 experimentell und theoretisch in einer Vielzahl von Publikationen beschrieben. Der offensichtlich durch ein komplexes Spektrum von Wechselwirkungen bestimmte Phasenübergang ist bis heute im Detail nicht hinreichend verstanden. 1985 schlug Granqvist [5] Architekturgläser mit „intelligenter" VO_2-Beschichtung vor. In einer Reihe von Publikationen wurde seitdem über die Eigenschaften solcher Schichten berichtet, die mit verschiedenen Verfahren hergestellt worden waren, zum Beispiel durch reaktives Zerstäuben, reaktives Aufdampfen und chemische Gasphasenreaktionen. In keinem Falle ist es aber bisher gelungen, Schichten abzuscheiden, die, bei gutem Schaltverhalten und hinreichend hoher Transmission im Sichtbaren, Aussichten auf eine ökonomische Anwendung eröffnen würden. In den hier vorgestellten, vor etwa drei Jahren begonnenen Arbeiten wird erstmals versucht, mit einer breiten Palette von festkörperphysikalischen Spektrometrieverfahren die Eigenschaften der Schichten zum Zwecke der gezielten Optimierung besser zu verstehen.

Modellvorstellungen

Vanadium liegt im VO_2 als V^{4+}-Ion mit einem 3d-Elektron vor. Oberhalb der Schalttemperatur T_s ist VO_2 paramagnetisch und hat ein tetragonales Rutilgitter (Abb.2a). Jedes Vanadium-Ion sitzt im Zentrum eines Sauerstoff-Oktaeders. Entlang der c_R-Achse sind die Vanadium-Ionen in Abständen von 2,85 Å äquidistant angeordnet. Die entarteten Elektronenniveaus des freien Vanadium-Ions werden durch das oktaedrische Kristallfeld aufgespalten. Die zugehörigen Energiebänder unmittelbar am Ferminiveau überlappen und sind für den metallischen Charakter der Hochtemperaturphase verantwortlich (Abb.2b, links).

Beim Übergang in die halbleitende Phase rücken die Vanadium-Ionen entlang der c_R-Achse mit seitlichen Versetzungen paarweise enger zusammen (Abb.2a, rechts). Dort hat VO_2 dann eine unmagnetische, monokline Gitterstruktur. Aufgrund der nun veränderten Bindungsverhältnisse wird das p*-Band zu höheren Energien verschoben (Abb.2b), und das $d_{||}$-Band wird in zwei Teilbänder unterhalb und oberhalb des Ferminiveaus aufgespalten. Im Bandschema für die halbleitende Phase ist die Bandlücke zwischen der Unterkante des p*-Bandes und der Oberkante des unteren $d_{||}$-Bandes zu erkennen. Diese auf der Kristallfeldtheorie beruhende Beschreibung hat Goodenough erstmals 1971 vorgeschlagen [4]. Sie ist qualitativ zutreffend, kann aber die experimentell ermittelte große Aufspaltung des $d_{||}$-Bandes nicht erklären. In weiteren Arbeiten anderer Autoren wurden verschiedene Wechselwirkungsmodelle diskutiert, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

Letzlich gibt es mangels hinreichender experimenteller Ergebnisse noch kein einheitlich akzeptiertes Bild für den VO_2-Phasenübergang, insbesondere noch keines, das polykristalline Strukturen in dünnen Schichten berücksichtigt.

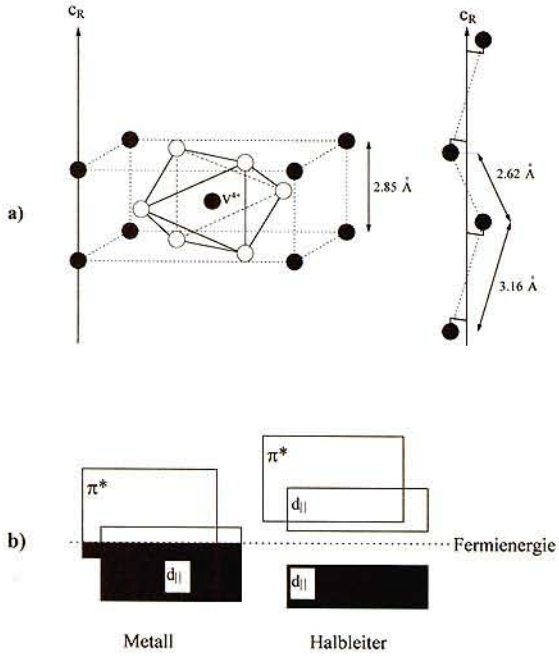

Abb. 2: a) Tetragonale Einheitszelle des VO_2-Einkristalls im metallischen Zustand und Umordnung der V-Ionen beim Übergang in die halbleitende Phase (rechts). Schwarze Kreise: V-Ionen, helle Kreise: O-Ionen
b) Einfaches Energiebänderschema des VO_2 in der Nähe des Ferminiveaus, die dunkle Schraffur zeigt die (bei T = 0K) mit Elektronen besetzten Energieniveaus

Experimentelles

Im I. Physikalischen Institut wurden die VO_2-Schichten durch reakti-

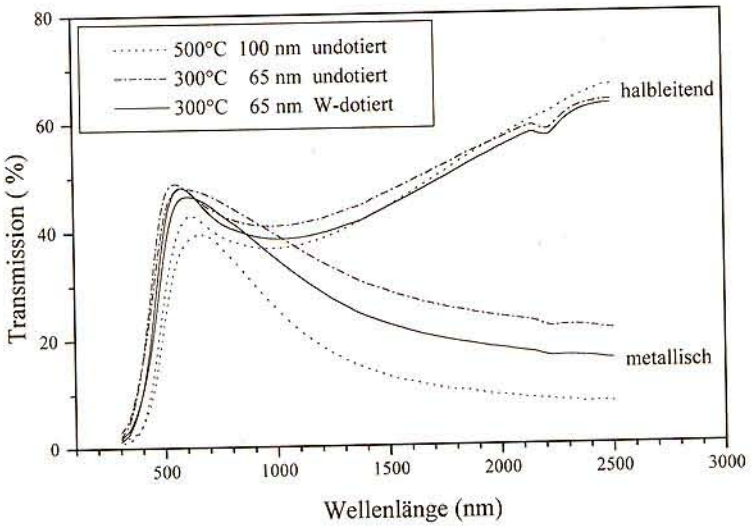

Abb. 3: Beispiele für die Transmission von unterschiedlichen VO_2-Schichten als Funktion der Lichtwellenlänge unterhalb und oberhalb des Phasenüberganges; die Schichtdicken und die Temperaturen, bei denen die Schichten hergestellt wurden, sind der Abbildung zu entnehmen.

ve Radiofrequenz-Zerstäubung von einem Vanadiumtarget in einer Argon/Sauerstoff-Atmosphäre abgeschieden. Vor dem Zerstäuben wurde der Rezipient mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe und einem nachgeschalteten Flüssigstickstoff-Baffle auf rund 10^{-5} Pa evakuiert, um Schichten mit definierter Stöchiometrie und hoher Reinheit abzuscheiden. Als Substrate dienten Quarz- und Siliziumscheiben, von denen jeweils drei gleichzeitig für die verschiedenen Analyseverfahren beschichtet wurden. Die Substrattemperatur wurde zwischen 200 und 600 °C variiert, die Zerstäubungsleistung zwischen 200 und 500 W. Die Abscheideraten lagen zwischen 2 und 6 nm pro Minute. Es wurden in der Regel Schichten zwischen 50 und 100 nm Dicke hergestellt.

Zuletzt wurden auch Schichten mit Wolfram- und Fluordotierung abgeschieden, um die Verschiebung des Schaltpunktes T_s zu niedrigeren Temperaturen hin zu realisieren.

Die optische Transmission und Reflexion der Schichten wurden mit einem Varian 2300-Spektralphotometer im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 3000 nm gemessen. Der Brechungsindex der Schichten wurde mit einer modifizierten Abeles-Methode bei 589 nm bestimmt. Die elektrische Leitfähigkeit der Schichten wurde mit dem Vierpunkt-Verfahren vermessen. Die polykristalline Struktur der Schichten wurde mit der Röntgenstrahl-Beugung bestimmt. Die Photoelektronen-Spektroskopie und die Elektronen-Energieverlustspektroskopie wurden angewandt, um Stöchiometrie und Bandstruktur der Schichten zu untersuchen. Die hierzu notwendigen Ultrahochvakuum-Anlagen waren mit Mitteln des Landesforschungsschwerpunktes „Materialwissenschaften" beschafft worden.

Ergebnisse

Optische Untersuchungen

In Abbildung 3 ist exemplarisch die Transmission von einer mit Wolfram dotierten und zwei undotierten VO_2-Schichten, die unter unterschiedlichen Bedingungen abgeschieden wurden, dargestellt. Die bei 500 °C hergestellte Probe zeigt ein Schaltverhalten, das den besten in der Literatur angegebenen Daten für 500 °C-Proben entspricht. Graduelle Verbesserungen sind im Langwelligen möglich, wenn man die Substrattemperatur auf 600 bis 650°C erhöht. Da aber Temperaturen > 500 °C für eine technische Beschichtung von Fenstergläsern unrealistisch sind, haben wir diesen höheren Temperaturbereich bei unseren Untersuchungen weitgehend ausgeklammert. Die Schichten, die bei 300°C abgeschieden wurden, zeigen ein deutlich schlechteres Schaltverhalten. Das ist einerseits darauf zurückzuführen, daß diese beiden Schichten dünner sind als die erste. Andererseits ist das Schaltverhalten von der Größe der VO_2-Kristallite in der Schicht abhängig. Je größer die Kristallite sind, desto besser schalten die Proben. Röntgenbeugungsaufnahmen an der bei 500 °C hergestellten Schicht haben ergeben, daß bei dieser Temperatur polykristalline Schichten mit einheitlicher Orientierung aufwachsen [2]. Die bei 300 °C abgeschiedene Probe zeigt dagegen einen sehr viel niedrigeren und breiteren Röntgenreflex, d.h. die Kristallite sind sehr viel kleiner.

In den Darstellungen in Abbildung 3 wird die Entwicklungsproblematik in Teilen deutlich: Es können bei höheren Temperaturen zwar Proben mit gutem Schaltverhalten abgeschieden werden, die maximale Transmission von 100 nm dicken Schichten liegt im Sichtbaren aber nur bei etwa 40%. Darüberhinaus wäre es wünschenswert, wenn das Transmissionsspektrum der Schichten mit dem Sonnenspektrum in Meereshöhe korrespondieren würde. Z.B. sollte im Idealfall das Maximum der Transmission bei rund 500 nm, dem Maximum des Sonnenspektrums, liegen. Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, wird durch eine Verringerung der Schichtdicke von 100 auf 65 nm sowohl eine höhere Transmission im Sichtbaren als auch eine Verschiebung der Transmission zu niedrigeren Wellenlängen hin erreicht. Hinreichende Transmission im Sichtbaren ist im Hinblick auf spätere An-

JUSTUS-LIEBIG-
UNIVERSITÄT
GIESSEN

I. Physikalisches Institut

Heinrich-Buff-Ring 16
35392 Gießen
Telefon (0641) 99-33131
Telefax (0641) 99-33139

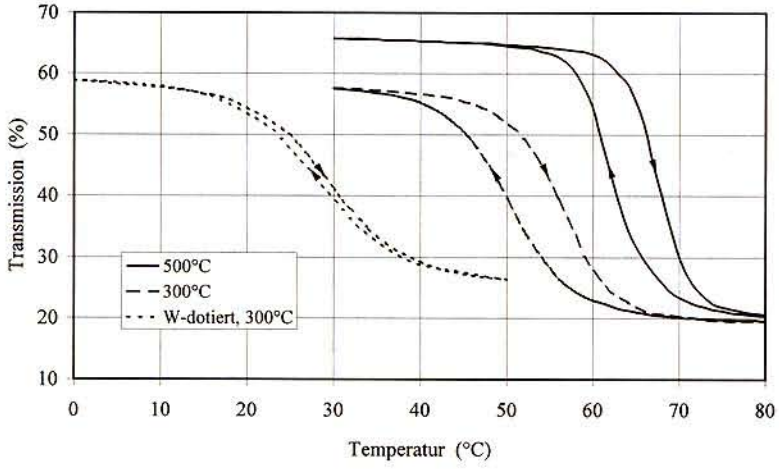

Abb. 4: Beispiele für die Transmission von VO_2-Schichten als Funktion der Schichttemperatur. Die Pfeile zeigen jeweils den Aufheiz- und Abkühlzyklus; die Temperaturen, bei denen die Schichten hergestellt wurden, sind der Abbildung zu entnehmen.

wendungen allerdings nicht an der Transmission von unbeschichteten Fenstergläsern zu messen, sondern an derjenigen von konventionell beschichteten Sonnenschutzgläsern, die bei 70 bis 80 % liegt.

Ergänzend zu den Transmissionsmessungen wurde auch das Reflexionsverhalten der Schichten untersucht. Aus der Summe von Transmission und Reflexion läßt sich die optische Absorption der Schichten bestimmen. Aus beiden Größen läßt sich eine Korrelation mit den Energieverlustmessungen herstellen (siehe unten).

Abbildung 4 zeigt exemplarisch drei Kurvenpaare der Transmission von zwei undotierten Schichten und einer mit Wolfram dotierten Schicht in Abhängigkeit von der Schichttemperatur. Aus der Darstellung wird deutlich, daß der Metall-Halbleiter-Phasenübergang in VO_2-Dünnschichten nicht bei einer festen Temperatur T_s stattfindet, wie in einkristallinem Material (68 °C), sondern in einem mehr oder weniger breiten Temperaturintervall. Es ist deshalb sinnvoller, bei Dünnschichten von einem „Schaltintervall" statt von einer „Schalttemperatur" zu sprechen. Weiterhin ist zu beobachten, daß die Kurven beim Aufheizen und beim Abkühlen einen unterschiedlichen Verlauf haben: beim Abkühlen werden die ursprünglichen Transmissionswerte erst bei niedrigeren Temperaturen wieder erreicht. Dieses Phänomen wird in der Physik als „Hysterese" bezeichnet und weist – wie zum Beispiel bei Ferromagneten – auf kristalline Umordnungen hin. Bei der bei 500 °C hergestellten Probe ist der Verlauf der Hysteresekurve steiler als bei den bei 300 °C hergestellten Probe. Dies ist eine Folge der vorstehend schon erwähnten unterschiedlichen Kristallitgröße in den Schichten. Das wesentliche Ergebnis, das sich aus Abbildung 4 zu entnehmen läßt, ist die Verschiebung des „Schaltintervalls" zu Raumtemperaturen hin, insbesondere im Falle der mit Wolfram dotierten Probe.

Erwähnenswert ist noch, daß sich die elektrische Leitfähigkeit der Schichten in Abhängigkeit von der Schichttemperatur analog zu der in Abbildung 4 gezeigten optischen Transmission verhält, sie variiert in den entsprechenden Temperaturintervallen aber um 2 bis 3 Zehnerpotenzen. Dies beweist, daß die Erzeugung von freien Elektronen beim Übergang in die metallische Phase das optische Schaltverhalten der Schichten bestimmt.

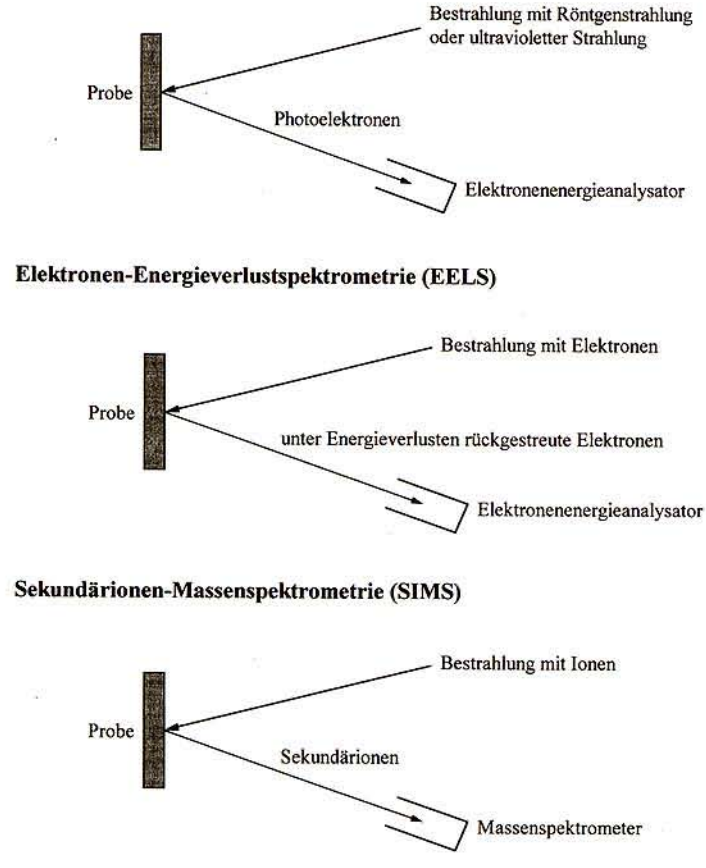

Abb. 5: Schematische Darstellung der Experimente mit XPS, UPS, EELS und SIMS. Bei allen drei Verfahren werden Elektronen bzw. Ionen detektiert, deren Energie- bzw. Massenverteilung spezifisch für das Probenmaterial ist. Dadurch erhält man Informationen über die elektronische Struktur bzw. über die stöchiometrische Zusammensetzung der Proben sowohl an der Oberfläche als auch im Volumen.

Elektronenspektrometrie

Die bisher aus der Literatur bekannten Untersuchungen an VO_2-Schichten wurden nahezu ausschließlich mit optischen Verfahren, Leitfähigkeitsmessungen und Röntgenbeugungsanalysen durchgeführt. Für gezielte Optimierungen ist der Feedback aus solchen Messungen zu gering. Der Einsatz weiterer festkörperanalytischer Spektrometrieverfahren wird zu einem besseren Ver-

ständnis der physikalischen Eigenschaften der Schichten bzw. Schichtsysteme führen. Die im folgenden angeführten Verfahren (vgl. Abb. 5) wurden unseres Wissens erstmalig zur Charakterisierung von VO_2-Dünnschichten angewandt [1, 2, 3].

Mit Hilfe der röntgenangeregten Photoelektronenspektroskopie (XPS: **X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy) wurden die Bindungsenergien der VO_2-Rumpfniveaus, die scharf sind und wenig von dem Phasenübergang beeinflußt werden, bestimmt. Mit Hilfe dieser Niveaus läßt sich die Stöchiometrie der Schichten überprüfen. Für das Verhältnis zweier Atomarten (V und O) n_1/n_2 in einer Schicht gilt $n_1 : n_2 = I_1/S_1 : I_2/S_2$, wobei I_1, I_2 die Intensitäten der für eine Atomart charakteristischen Photoelektronenenergien, und S_1, S_2 elementspezifische Sensitivitätsfaktoren sind. Aus der geringen mittleren Abweichung von 0.02 bei einer großen Zahl von Proben kann auf die gut reproduzierbare, stöchiometrische Abscheidung der Schichten geschlossen werden. Es ist bekannt, daß VO_2 nur in einem sehr engen Stöchiometriebereich gut schaltet; man muß daher die Zerstäubungsparameter sehr gut kontrollieren.

Die Photoelektronenspektroskopie im Bereich des VO_2-Valenzbandes (vgl. Abb.2b) ist von besonderem Interesse, da sich hier die deutlichsten Änderungen der Bandstruktur beim Metall-Halbleiter-Übergang zeigen sollten. Sehr viel klarer als bei XPS-Messungen manifestiert sich das in der ultraviolettangeregten Photoelektronenspektroskopie (UPS: **U**ltraviolet **P**hotoelectron **S**pectroscopy). In Abbildung 6 sind zwei UPS-Spektren unterhalb und oberhalb des Phasenüberganges gezeigt, die in guter Näherung die Verteilung der besetzten Energeiniveaus der Elektronen im Bereich des Valenzbandes wiedergeben. Das V-3d-Intensitätsmaximum liegt bei 0,95 eV im halbleitenden Zustand . Bei Temperaturen oberhalb des Schaltintervalles beobachtet man eine Verschiebung der Intensität zum Ferminiveau hin, und es erscheint eine steile Fermikante, charakteristisch für den metallischen Zustand. Dieses Ergebnis entspricht den in Abbildung 2b dargestellten, theoretisch abgeleiteten Bandstrukturen im halbleitenden und metallischen Zustand in der Umgebung des Ferminiveaus.

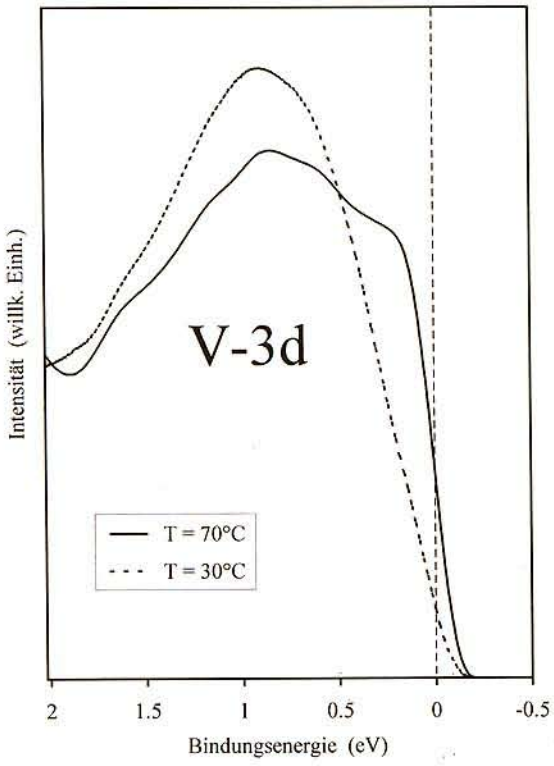

Abb. 6: Spektren der ultraviolettangeregten Photoelektronenspektrometrie (UPS) von einer undotierten VO_2-Schicht unterhalb und oberhalb des Phasenüberganges. Die Bindungsenergie 0eV entspricht dem Ferminiveau

Schichten, die bei niedrigeren Temperaturen abgeschieden wurden, zeigen schlechteres Schaltverhalten der optischen Transmission (vgl. Abb. 3). Die UPS an solchen Schichten zeigt parallel dazu ein verändertes Verhalten verglichen mit dem in Abbildung 6 dargestellten: Die Intensität im Bereich des V-3d-Maximums bleibt in der metallischen Phase höher, und die Intensität an der Fermikante ist niedriger. Das bedeutet, daß im metallischen Zustand die Dichte der besetzten Zustände an der Fermikante dann geringer ist, und somit weniger freie Elektronen zur Verfügung stehen.

Theoretischen Modellen für die Zustandsdichten in der metallischen Phase zufolge sollte in VO_2- Einkristallen zwischen dem V-3d-Band und dem Ferminiveau eine Lücke von rund 2 eV Breite auftreten. Das kann hier nicht beobachtet werden, im Gegenteil: Im Bereich des im halbleitenden Zustand beobachteten V-3d-Bandes tritt auch nach dem Phasenübergang noch eine vergleichsweise hohe Intensität auf. Fazit unserer UPS-Ergebnisse ist, daß in den polykristallinen VO_2-Schichten der Phasenübergang unvollständig ist, d.h. nur rund 10 % der V-3d-Elektronen werden beim Übergang in die metallische Phase frei. Shin et al. [7] vermuten aufgrund ihrer experimentellen Ergebnisse an VO_2-Einkristallen, daß das 3d-Band auch in der metallischen Phase noch aufgespalten sein könnte, d.h. der Phasenübergang selbst im Einkristall unvollständig sein könnte. Diese Tendenz tritt nach unserer Interpretation der Meßergebnisse in polykristallinem Material verstärkt auf. Dies ist konsistent mit den auch aus der Literatur bekannten Ergebnissen der klassischen Meßverfahren, daß nämlich die optische Transmission und die elektrische Leitfähigkeit sich beim Übergang in die metallische Phase in polykristallinen Schichten weniger stark ändern als in Einkristallen.

Untersuchungen mit der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS: **E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy) wurden mit Primärenergien der Elektronen zwischen 100 und 1200 eV durchgeführt. In Abbildung 7 sind zwei Energieverlustspektren oberhalb und unterhalb des Schaltintervalls wiedergegeben. In beiden Kurven beobachtet man ein Maximum bei einer Verlustenergie von 1,2 eV, der in der metallischen Phase sehr viel größer ist als in der

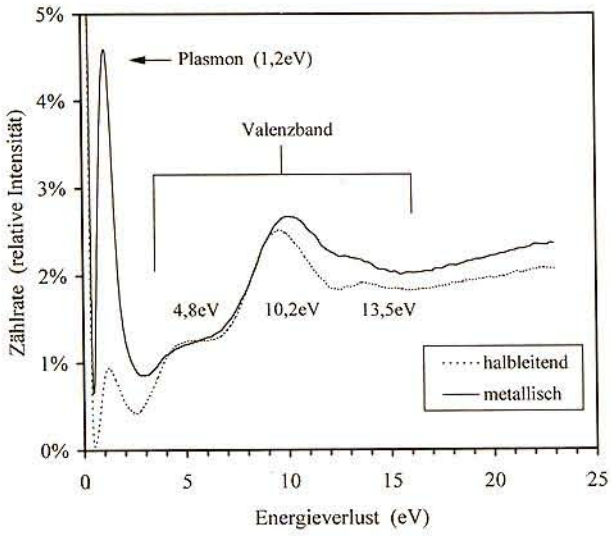

Abb. 7: Elektronen-Energieverlustspektren (EELS) von einer undotierten VO_2-Schicht unterhalb und oberhalb des Phasenüberganges, Energie der anregenden primären Elektronen: 200 eV

halbleitenden Phase. Er rührt von einer kollektiven Schwingung des Plasmas der freien Elektronen („Plasmon") in der metallischen Phase her, wie es aufgrund von Berechnung dieses Schwingungszustandes aus optischen Daten gefordert wurde [8]. Diese Plasmaschwingung in VO_2-Schichten wurde von uns erstmals experimentell nachgewiesen [3]. Zusammen mit den UPS-Ergebnissen (Abb. 6) belegt sie die Existenz freier Elektronen in der metallischen Phase. Diese Ergebnisse lassen sich mit den Ergebnissen der klassischen Meßverfahren korrelieren: mit der optischen Transmission und Reflexion und mit der elektrischen Leitfähigkeit der Schichten. Die optische Transmission (Abb. 3) im metallischen Zustand wird vor allem im Infraroten durch die Anregung freier Elektronen in den Schichten deutlich verringert. Als Funktion der Temperatur aufgenommen, zeigen sowohl die EELS-Spektren als auch die UPS-Spektren, daß der Phasenübergang in einem mehr oder weniger breiten Temperaturintervall stattfindet. Das korrespondiert mit dem in Abbildung 4 demonstrierten optischen Verhalten der Schichten. Weiterhin lassen sich mit Hilfe der dielektrischen Theorie – auf die hier nicht eingegangen werden kann – die optischen Daten der Schichten aus der Plasmonenenergie berechnen, und vice versa. Diese Rechnungen haben, auf unsere Schichten angewandt, gute Übereinstimmung ergeben.

Die in Abbildung 7 dargestellten Maxima bei Verlustenergien von 4,8, 10,2 und 13,5 eV können Einzelelektronen-Anregungen aus dem Valenzband in Leitungsbandniveaus zugeordnet werden (vgl. Abb.2 b). Durch die Kombination von EELS- und XPS-Meßergebnissen läßt sich ein einfaches Energiebänderschema für die gebundenen und ungebundenen Elektronen in polykristallinen VO_2-Schichten ableiten.

Massenspektrometrie

Untersuchungen an VO_2-Schichten mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) – an VO_2 ebenfalls erstmalig vorgenommen – erwiesen sich als sehr hilfreich, insbesondere die Aufnahme von SIMS-Tiefenprofilen. Zunächst kann man mit SIMS die Stöchiometrie der Schichten sowie deren Homogenität über die Schichtdicke überprüfen. Des weiteren ist die Bestimmung von Fremdatomen und gezielten Dotierungen mit SIMS empfindlicher als mit XPS. Ein wichtiger Beitrag von SIMS besteht in dem Nachweis von Diffusionseffekten an den Grenzflächen der Schichtsysteme (Substrat / VO_2-Schicht / Schutz- bzw. Antireflexschicht). In Abbildung 8 ist exemplarisch ein Tiefenprofil für eine bei 500 °C auf einem Quarzsubstrat abgeschiedene, 65 nm dicke Schicht für ausgewählte, emittierte Sekundärionen wiedergegeben. Tiefenprofile erhält man, indem man mit hinreichend hoher Stromdichte der Primärionen (vgl. Abb. 5) auf die Probe schießt und so Atomlage für Atomlage abträgt, und gleichzeitig auch das Massenspektrum der emittierten Sekundärionen mißt. Die an der Abszisse aufgetragene Zeitskala ist die Zeit des Abtragens der VO_2-Schicht durch Ionenbeschuß. Nach rund 2500 Se-

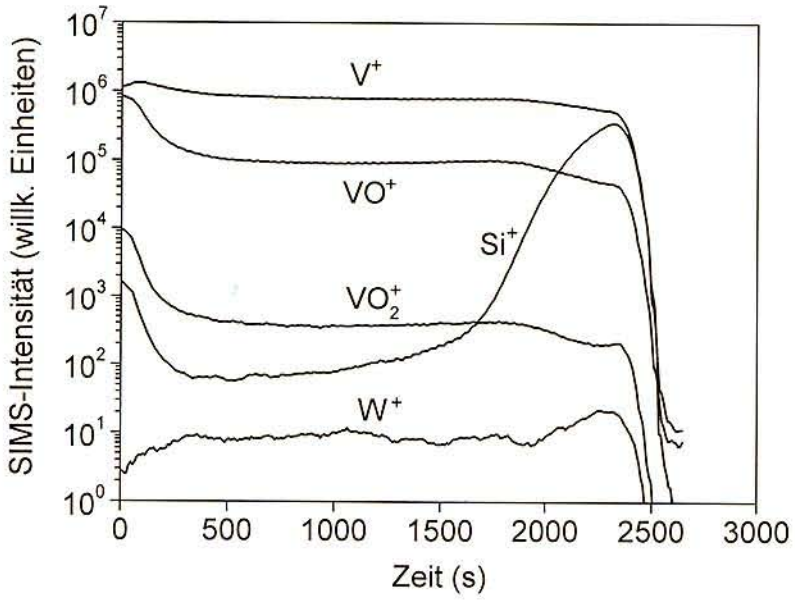

Abb. 8: SIMS-Tiefenprofil einer 65 nm dicken, bei 500 °C abgeschiedenen VO_2-Schicht auf einem Quarzsubstrat; Primärion: Sauerstoff (O^+), Einzelheiten sind im Text erklärt.

kunden ist die 65 nm dicke Schicht abgetragen und der Ionenstrahl trifft auf das Quarzsubstrat. Es zeigt sich, daß V^+-, VO^+- und VO_2^+- und ebenso das zudotierte Element Wolfram (W^+) über die Schichttiefe mit konstanter Intensität emittiert werden, woraus zu schließen ist, daß das Vanadiumdioxid in homogener Stöchiometrie und Wolfram in konstanter Konzentration (2,5 %) in der Schicht vorliegen. Die Variationen der Intensitäten in den ersten 250 Sekunden sind auf Oberflächeneffekte zurückzuführen und können hier nicht näher erläutert werden. Eine weitere wichtige Information aus dem SIMS-Tiefenprofil ist, daß Silizium (Si^+) aus dem Quarzsubstrat (SiO_2) in die VO_2-Schicht hineindiffundiert. Mit weiteren Serien von Tiefenprofilen konnten wir zeigen, daß dieser Diffusionsprozeß bei niedrigeren Herstellungstemperaturen sehr viel geringer ist. Abschließend ist zu erwähnen, daß die in Abbildung 8 wiedergegebenen Intensitäten für die verschiedenen Ionensorten kein unmittelbares Maß für die Konzentrationen der Elemente in der Schicht sind. Um Stöchiometrien und Konzentrationen quantitativ angeben zu können, werden Kalibrierungen mit anderen Meßverfahren – z.B. mit XPS – vorgenommen.

Zusammenfassung und Ausblick

Vorstehend wurden hauptsächlich Ergebnisse von Grundlagenuntersuchungen an undotierten und W-dotierten VO_2-Schichten beschrieben. Es konnte gezeigt werden, daß mit einer Palette von Meßverfahren, insbesondere mit den erstmals bei VO_2-Schichten angewandten Verfahren XPS, UPS, EELS und SIMS, konsistente Ergebnisse erzielbar waren. Das Transmissionsverhalten der Schichten im Temperaturbereich des Phasenübergangs konnte eindeutig mit den gemessenen Änderungen der elektronischen Struktur des VO_2 verknüpft werden.

Der nächste Schritt ist die Optimierung der Parameter für die Schichtherstellung im Hinblick auf die praktische Anwendung in der Beschichtung von Architekturglas. Auf der Basis der gemessenen Größen Transmission und Reflexion als Funktionen der Wellenlänge und der Temperatur sowie der Schichtdicke und der Wolframdotierung lassen sich mit Computersimulationen Möglichkeiten der Optimierung auf recht einfache Weise demonstrieren. Zusätzlich läßt sich durch sog. Antireflexbeschichtungen – wie sie von Brillen her bekannt sind – eine Reduzierung von Reflexionen erreichen, was gleichzeitig eine Erhöhung der Transmission der Schichten zur Folge hat. In Abbildung 9 ist ein Beispiel für die berechneten Transmissionskurven einer 100 nm dicken VO_2-Schicht mit und ohne Antireflexschicht wiedergegeben. Danach kann man erwarten, daß die Transmission im Sichtbaren durch eine geeignete Antireflexbeschichtung um rund 50 % erhöht werden kann. Diese Ergebnisse von Computersimulationen sind noch experimentell zu überprüfen. Wegen der Vielfalt der Parameter, zu denen neben den obengenannten noch die Schichtdicke der Antireflexschicht und deren Brechungsindex hinzukommen, sind hier umfangreiche Untersuchungen notwendig. Nicht zuletzt muß auch die Anpassung an unterschiedliche klimatische Verhältnisse berücksichtigt werden.

Alle diese anwendungsorientierten Optimierungen können nicht mehr Aufgabe eines Universitätsinstituts allein sein. Sinnvoll ist, diese Weiterentwicklung in Zusammenarbeit mit einem industriellen Anwender durchzuführen. •

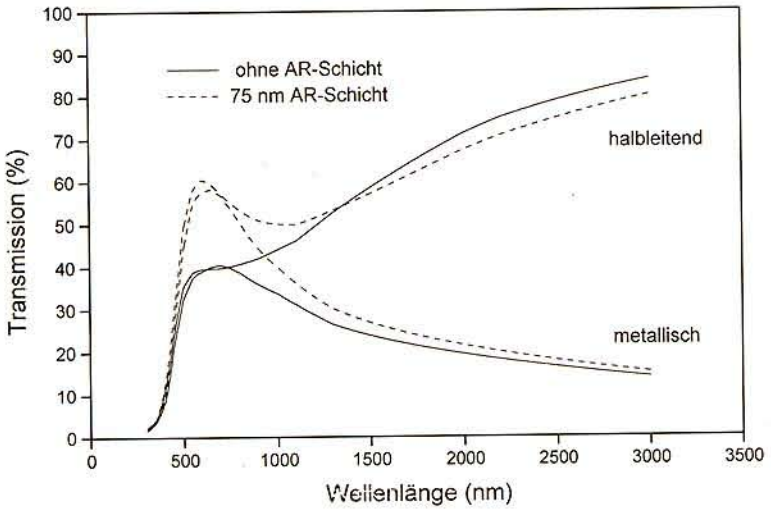

Abb. 9: Computersimulation der Transmission einer VO_2-Schicht mit und ohne Antireflex -(AR-) Beschichtung; angenommener Brechungsindex der AR-Schicht 1,65

LITERATUR

- [1] T. Christmann, W. Kriegseis, A. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, M. Werling, Vakuum in Forschung und Praxis 7, 257 (1995)
- [2] T. Christmann, B. Felde, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, Thin Solid Films 287, 134 (1996)
- [3] B. Felde, W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, M. Werling, Thin Solid Films, 1997, im Druck
- [4] J. B. Goodenough, J.Solid State Chem. 3, 490 (1971)
- [5] C. G. Granqvist, Phys. Scripta 32, 401 (1985)
- [6] F.J. Morin, Phys. Rev. Lett. 3, 34(1959)
- [7] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Damon, Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi, Phys.Rev. B 41, 4993 (1990)
- [8] M. Thomas, E. E. Chain, Thin Solid Films 204, L1 (1991)