

Untersuchung gasochrom schaltender Wolframoxide

Von der Fakultät für
Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der Rheinisch–Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker
Hansjörg Weis
aus Kusel

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Matthias Wuttig
Universitätsprofessor Dr. Jean Geurts

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Juli 2002

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek
online verfügbar.

Für meine Eltern.
Für meine Großeltern.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	xiii
Einleitung	1
1 Übersicht zum Schaltverhalten von Wolframoxid	5
1.1 Motivation und Schwerpunkt der Arbeit	5
1.2 Einführung	6
1.3 Typische Größen zur Charakterisierung des Schaltverhaltens	8
1.3.1 Die optische Dichte	8
1.3.2 Die Schaltgeschwindigkeit	9
1.3.3 Die Einfärbeeffizienz	9
1.4 Einfärbemethoden	9
1.4.1 Elektrochromes Einfärben	9
1.4.2 Photochromes Einfärben	13
1.4.3 Thermochromes Einfärben	15
1.4.4 Gasochromes Einfärben	16
1.4.5 Dauerhaft blaue substöchiometrische Schichten	19
1.5 Absorption beim Wolframoxid	19
1.6 Modelle zum Schaltmechanismus	23
1.6.1 Das Doppelinterkalationsmodell	24
1.6.2 Der Ausbau von Sauerstoff	25
1.7 Überlegungen zur Thermodynamik	28
1.7.1 Thermodynamische Zustandsgrößen	28
1.7.2 Reaktionsgleichgewicht	29
1.7.3 Abschätzungen zum gasochromen Schalten von WO_x	30
1.8 Weitere Eigenschaften von Wolframoxid	34
1.8.1 Oktaederbausteine und Strukturmodelle	34
1.8.2 Schwingungsbanden im IR	36
1.8.3 Einflußgrößen auf das Einfärbeverhalten	36

2	Probenherstellung durch DC-Magnetron Sputtern	39
2.1	Der DC-Magnetron Sputterprozeß	40
2.1.1	Das Prinzip	40
2.1.2	Die Sputterparameter	41
2.2	Die Sputteranlage	43
2.3	Sputtereigenschaften von WO_x und Palladium	46
2.3.1	Allgemein: Hystereseeffekte	47
2.3.2	Das Sputtern von Wolframoxid	48
2.3.3	Das Sputtern von Palladium	51
3	Theorie zur Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Materie	53
3.1	Die Maxwell-Gleichungen	53
3.2	Die Fresnelschen Gleichungen	56
3.2.1	Die Fresnel Koeffizienten	56
3.2.2	Der ρ - τ -Formalismus	57
3.2.3	Inkohärente Überlagerung	59
4	Grundlagen zur optischen Charakterisierung	61
4.1	Meßprinzip und extrahierte Größen	61
4.2	Die dielektrische Funktion	62
4.2.1	Die Modelle der Einzelbeiträge – die Suszeptibilitäten	62
4.3	Das Lambda-2-Gitterspektrometer	64
4.4	Auswertung und Simulation der optischen Eigenschaften von WO_x	65
4.4.1	Messung und qualitative Interpretation	66
4.4.2	Simulation und quantitative Interpretation	66
4.5	Energieerhaltung in der Spektroskopie? !	70
4.5.1	Ursachen für die gemessenen Oszillationen in der Summe $R + T$	71
4.5.2	Konsequenzen für die Simulation in SCOUT2	74
4.5.3	Mögliche Ursachen für den erhöhten Mittelwert	74
4.5.4	Resultierende Genauigkeit für die Bestimmung von ϵ'	78
4.6	Absorption blaugefärbter Schichten	80
4.6.1	Korrelation von Optischer Dichte OD und Farbzentrendichte y	80
4.6.2	Modell der DF	81
4.7	Der Schaltstand und das Diodenzeilenspektrometer	83
4.7.1	Die Gaszelle	83
4.7.2	Das Diodenzeilenspektrometer	83
4.7.3	Die Einstellung des H_2 -Partialdrucks	84
4.8	Zeitaufgelöste Messungen und ihre Auswertung	85
4.9	Automatisierte Auswertung der optischen Messungen	87
4.9.1	Der automatische Fitalgorithmus für viele Spektren mit SCOUT und OLE	87
4.9.2	Fitroutine: Mehrstufiger Algorithmus mit „Fitparameter Sets“	88

5	Optische Charakterisierung und Schaltverhalten des WO_x	91
5.1	Einführung: Die Herstellung schaltfähiger Schichten	91
5.2	Abhängigkeit der DF vom Sauerstofffluß	93
5.2.1	Optische Eigenschaften bei $p_{\text{Ion.}} = 0,8 \text{ Pa}$ am alten Target	93
5.2.2	Optische Eigenschaften bei $p_{\text{Ion.}} = 6,0 \text{ Pa}$ am neuen Target	94
5.3	Laterale Probeninhomogenitäten	95
5.3.1	Lateraler Dickengradient	95
5.3.2	Blaue Flecken im Probenzentrum	97
5.4	Die Beobachtung: Lateral inhomogenes Einfärben der gesputterten WO _x - Schichten	97
5.5	Die Analyse: Lateral aufgelöste Messungen der Probeneigenschaften	98
5.5.1	Lateral aufgelöste Einfärbekinetik	98
5.5.2	Laterale optische Charakterisierung der Schichten vom alten W- Target	99
5.5.3	Rolle des Sauerstoffs im Hinblick auf das laterale ϵ' -Profil	100
5.5.4	Untersuchung des lateralen Temperaturgradienten beim Sputtern auf die Schichteigenschaften	101
5.5.5	Laterale optische Charakterisierung der Schichten vom neuen W- Target	103
5.6	ϵ' als Indikator für schnelles und langsames Schalten	104
6	Röntgenuntersuchungen	107
6.1	Das Prinzip	107
6.2	Röntgenbeugung (XRD)	109
6.3	Röntgenreflektometrie (XRR)	112
6.3.1	Der Brechungsindex im Bereich der Röntgenstrahlung und die Dich- te der Schicht	113
6.3.2	Informationen über die Schichteigenschaften	115
6.4	Strahlgeometrie und die Diffraktometer	117
6.4.1	Allgemein	117
6.4.2	Die Diffraktometer	120
6.5	Die Durchführung der XRR-Messungen	124
6.5.1	Vorbereitungen	124
6.5.2	Befestigung der Probe und Verkrümmungen	125
6.5.3	Justage der Probe	126
6.5.4	Die Meßparameter	131
6.5.5	Meßfehler durch wandernde Peakposition	131
6.5.6	Einfluß weiterer Justagefehler	133
6.6	Die Simulation der XRR-Messungen	133
6.6.1	Die Fitparameter und prinzipielle Überlegungen zu ihrem Einfluß auf die Simulation	133
6.6.2	Beispiel einer manuellen Simulation: Spektrenvergleich für verschie- dene angenommene Dichten	137
6.6.3	WINGIXA, REFSIM und zusätzliche Simulationsparameter	138
6.6.4	Automatische Fits und Maße für die Qualität der Simulation	139

6.6.5	Versuch: Auswertung der Dichte nur anhand der Lage der Minima	141
6.6.6	Fehler in der Bestimmung von ρ bei falsch angenommener Stöchiometrie	142
7	Einfluß der Depositionsparameter auf Brechungsindex und Dichte	145
7.1	Dickenbestimmung mit optischer Spektroskopie und XRR	145
7.2	Lorentz-Lorenz Gleichung	146
7.3	Lateraler Verlauf von Dichte und ε' am neuen Target	147
7.3.1	Diskussion der Polarisierbarkeiten	150
7.4	Abhängigkeit der DF und Dichte vom Sputterdruck	150
7.4.1	Schichtrauhigkeit in Abhängigkeit von Sputterdruck und Schichtdicke	154
7.5	Modell: Sputtereinflüsse auf laterales ε' - und ρ -Profil	154
7.5.1	Unterschiede zwischen neuem und altem Target	155
7.5.2	Hochenergetische Teilchen bewirken größeres ε'	156
7.5.3	Übertragung auf das inhomogene Wachstum der WO_x -Schichten	159
7.6	Weitere laterale Untersuchungen bestätigen Modell	161
7.6.1	Zeitliche Entwicklung des ε' -Profils mit dem Sputtergraben	161
7.6.2	Laterale Korrelation von Brechungsindex und Dichte an extremen Schichten	162
7.6.3	Einfluß des Depositionsdrucks auf laterales ε'	165
7.7	Einfluß des Sputterdrucks auf die Schaltkinetik	166
7.8	Quintessenz zum Einfluß des Sputterns	167
8	Schallexperimente	169
8.1	Modelle zur Schaltkinetik	169
8.1.1	Schichten schneller Diffusion	169
8.1.2	Schichten langsamer Diffusion	172
8.2	Position des Katalysators und Porosität	172
8.3	Einfluß der WO_x -Dicke	173
8.3.1	Schaltkinetik und Dicke des WO_x	174
8.3.2	Schalttiefe und Dicke des WO_x	175
8.4	Anwendung der Modelle	176
8.4.1	Simulation schnell schaltender WO_x -Schichten	176
8.4.2	Simulation langsam schaltender WO_x -Schichten	178
8.5	Eigenschaften des Palladiums	179
8.5.1	Die Raten und optische Eigenschaften des Palladiums	179
8.5.2	Palladium und Wasserstoff	181
8.6	Simulation unter Berücksichtigung des Schaltens von Pd	186
8.6.1	Langsam schaltende WO_x -Schichten	187
8.6.2	Schnell schaltende WO_x -Schichten	188
8.7	Einfluß der Pd-Dicke auf das Schalten von WO_x	189
8.7.1	Schaltgeschwindigkeit und -tiefe	190
8.8	Einfluß von Alterungs- und Trainingseffekten	191
8.9	Einfluß des H_2 -Partialdrucks	193
8.9.1	Schaltkinetik und p_{H_2}	194
8.9.2	Schalttiefe und p_{H_2}	195

9 Zusammenfassung und Ausblick	199
9.1 Zusammenfassung	199
9.1.1 Ergebnisse	200
9.2 Ausblick	204
9.2.1 Experimentelle Schwierigkeiten und Verbesserungsmöglichkeiten . .	204
9.2.2 Künftige Experimente	207
Anhang	211
A Weitere Ergebnisse und Methoden	211
A.1 Mechanische Spannungen	211
A.2 Versuch kinetischer Simulationen	212
A.2.1 Beurteilung der Methode	215
A.3 Kombination der zeitaufgelösten Analysemethoden	216
B Einige Abschätzungen und Herleitungen	217
B.1 Absorptionskoeffizient und Plasmafrequenz	217
B.2 Fehler bei der Bestimmung von α aus der <i>OD</i>	218
B.3 Einflüsse von Fehljustage bei Röntgenmessungen	219
B.3.1 Fehljustage der Probe in <i>z</i> -Richtung	219
B.3.2 Dejustierter Strahl	220
B.4 Herleitung der Bildungsgeschwindigkeit von Farbzentren	221
Danksagung	223
Literaturverzeichnis	225
Lebenslauf	237

Abbildungsverzeichnis

1	Mögliche Anwendungen für schaltbare Schichten.	1
1.1	Foto des lateral inhomogenen Einfärbeverhalten von gasochrom geschaltetem Pd/ WO _x auf Glas.	6
1.2	Schichtaufbau beim elektrochromen Schalten.	10
1.3	Das Prinzip der gasochromen Schaltzelle.	16
1.4	Modell zur Polaronabsorption.	20
1.5	Raman-Messungen an amorphem elektrochrom gefärbtem WO _{3-z}	23
1.6	Der Schaltmechanismus durch Ein- und Ausbau von Sauerstoff.	25
1.7	Raman-Messungen zum Nachweis von ¹⁸ O ₂ durch Verschiebung der Schwingungsbanden.	27
1.8	Verlauf der EMK (elektromotorische Kraft oder Gleichgewichtszellspannung) aus elektrochromen und gasochromen Einfärbeexperimenten in Abhängigkeit vom H-Einlagerungsgrad y in H _y WO ₃	32
1.9	Oktaederbausteine und Strukturmodelle von Wolframoxid.	35
1.10	Strukturmodelle von bei unterschiedlicher Substrattemperatur aufgedampftem Wolframoxid, basierend auf verknüpften WO ₆ -Oktaedern.	35
2.1	Das Sputterprinzip.	40
2.2	Die Sputteranlage.	43
2.3	Vergleich der Druckmessungen von Ionivac und Baratron beim Sputtern von WO _x unter der Variation von $q(\text{O}_2)$	46
2.4	Abhängigkeit der Depositionsparameter vom Sauerstofffluß $q(\text{O}_2)$ exemplarisch an zwei Arbeitspunkten beim Sputtern von WO _x	49
2.5	Die Wachstumsraten von WO _x in Abhängigkeit vom Depositionsdruck p_{Ion} . Die unterschiedlichen Symbole markieren unterschiedliche Beschichtungsreihen. $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$, $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM).	50
3.1	Der ρ - τ -Formalismus.	55
4.1	Zustandsdichte für amorphe Materialien mit den im OJL-Modell verwendeten Parametern.	63
4.2	Das LAMBDA2-Gitterspektrometer.	65
4.3	Typische Reflexions- und Transmissionsmessungen mit dem $\lambda 2$ an einer WO _x -Schicht auf Glas und zum Vergleich an unbeschichtetem Glas.	66

4.4	Vergleich von Simulationen und Messungen an WO_x/Glas zwischen dem einfachen DF-Modell aus OJL und ε_∞ und dem um einen harmonischen Oszillator im UV ergänzten Modell.	67
4.5	Die DF's und ihre Suszeptibilitäten aus den Simulationen von Abbildung 4.4(b) ohne und mit harmonischem Oszillator (HO).	68
4.6	Zunächst unerwartete Oszillationen in der Summe von $R + T$ und ein Verlauf über 100%.	70
4.7	Simulationen zu möglichen Ursachen für eine Verschiebung der Interferenzminima und -maxima zwischen R - und T -Messung.	71
4.8	Simulation zum Einfluß einer um Δd unterschiedlichen Schichtdicke zwischen R - und T -Messung auf die Oszillation der Summe $R(d + \Delta d) + T(d)$	72
4.9	Experimentelle Überprüfung des Einflusses von Dickeninhomogenitäten auf $R(d + \Delta d) + T(d)$	73
4.10	Beispiele für Meßfehler optischer Transmissions- und Reflexionsmessungen.	75
4.11	Überlegungen zum Einfluß von s- und p-Polarisation auf das Reflexionsvermögen der Si-Referenz.	76
4.12	Einfluß von Meßfehlern auf die Bestimmung von $\varepsilon'(20\,000\text{ cm}^{-1})$	79
4.13	Spektren und DF einer blaugefärbten WO_x -Schicht.	81
4.14	Der gasochrome Schaltstand mit Gaszelle und Diodenzeilenspektrometer zur zeitaufgelösten Messung der optischen Transmission.	83
4.15	Beispiel für zeitaufgelöste Messungen während des Schaltens von $\text{Pd}/\text{WO}_x/\text{Glas}$	86
5.1	Einfluß des Sputterdepositionsdrucks p_{Ion} auf die gasochrome Einfärbbarkeit der Schichten.	92
5.2	Einfluß des Sauerstoffflusses auf die optischen Eigenschaften von Wox	93
5.3	Kenngrößen der DF in Abhängigkeit vom Sauerstofffluß $q(\text{O}_2)$	94
5.4	Lateraler Dickengradient beim Sputtern von WO_x mit dem kreisförmigen Target.	96
5.5	Blaue Fleckenbildung im Zentrum der WO_x -Probe.	96
5.6	Lateral aufgelöste Messung der Schaltgeschwindigkeit.	99
5.7	Lateral aufgelöste Messung der optischen Eigenschaften der reinen WO_x -Probe auf Glas, hergestellt mit dem alten W-Target. $p_{\text{Ion}} = 9\text{ Pa}$, $I_{\text{sp}} = 400\text{ mA}$ (DVM).	100
5.8	Zeitliche Zunahme der Substrattemperatur durch den Sputterprozeß.	101
5.9	Sputtern von WO_x mit Temperaturlimit.	102
5.10	Der laterale Verlauf von ε' und Dicke für eine mit dem Temperaturlimit nach Abbildung 5.9 bei 9 Pa mit dem alten Target gesputterte WO_x -Schicht.	103
5.11	Laterales ε' -Profil einer bei 9 Pa gesputterten Schicht, die mit dem <i>neuen</i> W-Target fast ohne Erosionsgraben, also von einer planen Oberfläche, gesputtert wurde.	104
5.12	Vergleich von Schaltgeschwindigkeiten und ε'	105
6.1	$\theta/2\theta$ - und 2θ -Scan bei Röntgenuntersuchungen.	108
6.2	XRD: Vergleich von amorphen und kristallinen Proben.	109

6.3	XRD-Messung unter streifendem Einfall (grazing incidence).	111
6.4	XRD-Messungen an dünnen Pd-Schichten.	112
6.5	Bragg-Brentano Geometrie.	113
6.6	XRR-Messungen und Simulationen zweier unterschiedlich dichter WO _x - Filme auf Glas.	116
6.7	Die Philips-Röntgenanlage <i>X'Pert pro</i>	122
6.8	XRR-Justage: Ein ψ -Scan zum Ausrichten der Probe im Direktstrahl. . .	126
6.9	XRR-Justage: Motivation des ψ -Scans.	128
6.10	XRR-Rocking-Curves bei $2\theta = 0,4^\circ$ für wellige und gekrümmte Proben. . .	129
6.11	Wirkung der Schneidblende beim XRR.	130
6.12	Beispiel zum Einfluß einer instabilen Justage auf die XRR-Messung und Rocking-Curve an Pd / Gd / Pd / Glas.	132
6.13	Beispiel zum Einfluß der Dichte und der Grundintensität auf die Simulation der Totalreflexionskante beim XRR.	134
6.14	Vergleich mehrerer Simulationen einer XRR-Messung unter Annahme un- terschiedlicher Dichten zwischen 6,65 g/cm ³ und 6,90 g/cm ³	136
6.15	Einfluß der Strahldivergenz auf das simulierte XRR-Spektrum einer WO _x - Probe.	138
6.16	Beispiele zu automatischen XRR-Fits an einer WO _x -Schicht auf Glas im Programm WINGIXA.	140
6.17	Relativer Fehler in der Dichtebestimmung durch falsch angenommene Stöchiometrie nach Gleichung (6.18) bei Oxiden MO _{x0-Δx}	142
7.1	Vergleich mehrerer Schichtdickenmessungen, die im Vergleich von XRR zu optischer Spektroskopie vorgenommen wurden.	146
7.2	Lateral aufgelöste ε' (aus optischer Spektroskopie) und ρ (aus XRR) für eine bei $p_{\text{Ion.}} = 6,0 \text{ Pa}$, $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$ und $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ mit dem neuen Target hergestellte Probe.	148
7.3	Korrelation von Realteil der DF ε' und Dichte ρ und Überprüfung auf die Gültigkeit der Lorentz-Lorenz-Beziehung.	149
7.4	Die DF in Abhängigkeit vom Depositionsdruck $p_{\text{Ion.}}$ bei 0,8 Pa, 3,0 Pa, 6,0 Pa, 9,0 Pa und 12,0 Pa. Neues Target, $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$, $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM).	151
7.5	Einfluß des Sputterdrucks zwischen 0,8 Pa und 12,0 Pa auf die Dichte und die Auftragung von ε' gegen ρ . Neues Target, $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$, $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM).	152
7.6	Vergleich von Rauigkeiten an WO _x -Schichten in Abhängigkeit von Schichtdicke und Sputterdepositionsdruck $p_{\text{Ion.}}$	153
7.7	Fotos der beiden verwendeten Wolfram Sputtertargets.	155
7.8	Laterales Höhenprofil über die Oberfläche der beiden Targets aus Abbil- dung 7.7 zusammen mit den ε' -Verläufen zugehöriger Schichten.	156
7.9	Vergleich von Targeterosionsgraben und den daraus resultierenden lateralen ε' -Profilen am neuen und am alten Target.	160
7.10	Vergleich der zeitlichen Entwicklung des Targeterosionsgrabens und den daraus resultierenden lateralen ε' -Profilen von bei 9 Pa deponierten Schich- ten.	162

7.11	Korrelation des lateralen Profils von Brechungsindex und Dichte. Altes Target, $p_{\text{Ion.}} = 9,0 \text{ Pa}$, $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$ und $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM).	163
7.12	Korrelation des lateralen Profils von Brechungsindex und Dichte an einer der ersten mit dem frischen W(2)-Target hergestellten Schichten. $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$, $p_{\text{Ion.}} = 9,0 \text{ Pa}$ und $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$	164
7.13	ε' und ρ aus den Abbildungen 7.11 und 7.12.	165
7.14	Einfluß des Depositionsdrucks auf das ε' -Profil.	165
7.15	Vergleich der Schaltgeschwindigkeiten im Probenzentrum in Abhängigkeit vom Sputterdepositionsdruck zwischen 6,0 Pa und 12,0 Pa.	167
8.1	Unterschied der Schaltkinetik bei unterschiedlicher Katalysatorposition.	173
8.2	Dickenabhängiges Schaltverhalten für 6 Pa-, 9 Pa und 12 Pa- WO_x -Proben mit 7,5 nm dicker Pd-Katalysatorschicht.	174
8.3	Simulationen des zeitlichen Verlaufs der OD an einer relativ schnell schaltenden Probe nach den unterschiedlichen Modellen. Das Einfärben geschah an einer 9 Pa-Probe mit 400 nm WO_x und 7,5 nm Pd durch 2% H_2 in Ar bei $p_{\text{ges}} = 1140 \text{ mbar}$ ($p_{\text{H}_2} = 22,8 \text{ mbar}$).	177
8.4	Simulationen des zeitlichen Verlaufs der OD an einer relativ langsam schaltenden Probe nach den unterschiedlichen Modellen. Das Einfärben geschah an einer 6 Pa-Probe mit etwa 400 nm WO_x und 7,5 nm Pd durch 2% H_2 in Ar bei $p_{\text{ges}} \approx 1600 \text{ mbar}$ ($p_{\text{H}_2} = 32 \text{ mbar}$).	178
8.5	Optische Eigenschaften von Pd-Schichten unterschiedlicher Dicke.	180
8.6	Optische Eigenschaften von reinem Palladium und hydriertem Palladium.	181
8.7	Änderung der Transmission einer 16 nm dicken Pd-Schicht unter $p_{\text{ges}} = 2700 \text{ mbar}$ bei 2% H_2 in Ar bzw. $p_{\text{H}_2} = 54 \text{ mbar}$	182
8.8	Schaltverhalten von Palladium unterschiedlicher Dicke bei Einlaß von 2% H_2 in Ar auf $p_{\text{ges}} = 2700 \text{ mbar}$	183
8.9	Der Schalthub $\Delta OD(p_{\text{H}_2}) \sim (\alpha_{\text{metall.}} - \alpha_{\text{hydr.}}(p_{\text{H}_2}))$ in Abhängigkeit vom Partialdruck p_{H_2} für eine 7,5 nm dicke Pd-Probe.	184
8.10	Unterschiedliche Hydrierungsgeschwindigkeit zweier ähnlich dicker Pd-Schichten.	186
8.11	Wurzelfit der $OD(t)$ (a) ohne und (b) mit Offset an der relativ langsam schaltenden Probe aus Abbildung 8.4.	187
8.12	Sprung der OD am Ende der Einfärbung beim Übergang von $p_{\text{H}_2} = 20 \text{ mbar}$ zur Vakuumphase in Abhängigkeit von der Palladiumdicke auf jeweils 400 nm dicken 6 Pa- und 9 Pa- WO_x Schichten.	188
8.13	Einfluß der Pd-Dicke auf die Schaltkinetik und der mögliche Lernprozeß über mehrere Schaltzyklen.	190
8.14	Einfärbetiefe nach 480 s für bei 6 Pa und bei 9 Pa hergestellte etwa 400 nm dicke WO_x -Schichten in Abhängigkeit von der Katalysatordicke.	191
8.15	Einfluß von Alterungseffekten auf das Schaltverhalten und Lerneffekte zur Schaltgeschwindigkeit.	192
8.16	Die Einfärbegeschwindigkeit für unterschiedliche H_2 -Partialdrücke. Die Probe besteht aus 2,5 nm Pd auf etwa 440 nm WO_x , das bei 9,0 Pa mit dem Target W(2) gesputtert wurde.	194

8.17 Einfärbetiefe versus Wasserstoffpartialdruck bzw. EMK versus Farbzentrenkonzentration.	195
8.18 Die EMK der Probe aus Abbildung 8.17(b) im Vergleich mit Werten von Georg [39, 41].	196
A.1 Mechanische Spannungen und Transmission von 10 nm Pd / 100 nm WO _x / 100 μm Glas über mehrere Schaltzyklen.	212
A.2 Resultat der zeitaufgelösten Simulation der Transmissionsspektren aus einem Schaltzyklus an Pd/WO _x	213
A.3 Vergleich der Absorptionskoeffizienten α_{DF} und α_{OD} bei $\tilde{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$, die aus der in Abbildung A.2 simulierten DF berechnet und „klassisch“ über die OD hergeleitet wurden.	214
B.1 Vergleich der Größen $\alpha_{DF}(\tilde{\nu}_p)$ und $\alpha_i(\tilde{\nu}_p)$	218
B.2 Fehler in der Reflexionswinkelmessung bei einer um Δz gegen die Drehachse M verschobenen Probe P'	219
B.3 Fehler in der Reflexionswinkelmessung bei einem um den Winkel δ dejustierten Röntgenstrahl.	220

Tabellenverzeichnis

1.1	Aus Raman-Messungen bestimmte IR-Resonanzpositionen von W=O- und W-O-Schwingungen in Abhängigkeit des Oxidationszustandes der Wolframatome.	22
4.1	Vergleich der WO_x -DF-Parameter zu den Simulationen aus Abbildung 4.4 und den DF's aus Abbildung 4.5.	69
6.1	Einige der XRR-Fitparameter aus Abbildung 6.14.	135
6.2	Einige der XRR-Fitparameter aus Abbildung 6.16.	140
6.3	Atomformfaktoren und Molmassen einiger Elemente und Verbindungen. . .	143
7.1	Elektronische Polarisierbarkeiten einzelner Elemente und ihrer Ionen. . . .	150
8.1	Depositionsraten von Palladium aus XRR-Messungen.	179

Einleitung

Die Verbesserung der Energiebilanz von Gebäuden, neuartige Displays oder automatisch abblendende Rückspiegel haben auf den ersten Blick nicht viel gemein. Durch chromogene Schichten, die ihre optischen Eigenschaften auf Grund äußerer Einflüsse ändern, lassen sich aber alle diese Aspekte auf Basis desselben Prinzips realisieren. Die Grundlage dafür bildet die Eigenschaft dieser Schichten, durch parallelen Ionen- und Elektroneneinbau oder -ausbau von einem optisch transparenten Zustand in einen absorbierenden oder reflektierenden Zustand überzugehen. So steuert man durch eine schaltbare Beschichtung von sogenannten „Smart Windows“ den solaren Eintrag in Gebäude je nach Kühl- oder Heizbedarf und entlastet die Klimaanlage im Sommer und die Heizung im Winter. Basierend auf Berechnungen für die klimatischen Verhältnisse in Freiburg im Breisgau liegt das Energieeinsparpotential im Vergleich zu einem Referenzhaus mit normaler Wärmeschutzverglasung bei 12 % [43]. In der Displaytechnik sind bessere Kontrastverhältnisse — gerade auch für schräge Blickwinkel im Gegensatz zu LCD's — möglich. Bei automatisch abblendenden Rückspiegeln wird auf die spiegelnde Schicht ein chromogener Film aufgebracht, der bei Bedarf die reflektierte Intensität automatisch abschwächt. Diese Beispiele sind in Abbildung 1 skizziert.

In der Literatur sind zahlreiche solcher chromogener Materialien bekannt, die reversibel ihre optischen Eigenschaften in Abhängigkeit äußerer Parameter ändern, z.B. durch Anlegen eines elektrischen Feldes, durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Frequenz, durch Änderung der Temperatur oder der umgebenden Gasatmosphäre. Organische Verbindungen mit diesen Eigenschaften sollen hier nicht näher erläutert werden (siehe dazu z.B. [9]). Aus der Gruppe anorganischer chromogener Materialien stehen besonders einige Übergangsmetalloxide sowie Hydride der Seltenen Erdmetalle im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen. 1996 wurde von Huiberts et al. [59] an Yttrium bei Hydrierung ein Übergang vom metallischen zum halbleitenden Zustand entdeckt. Das Phänomen zeigt

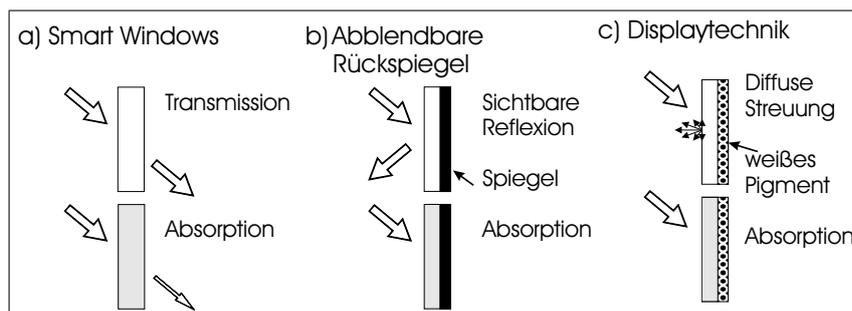


ABBILDUNG 1: Mögliche Anwendungen für schaltbare Schichten.

sich bei allen Seltenen Erdmetallen und ist ein Gebiet intensiver experimenteller und theoretischer Forschung¹.

Von den Übergangsmetalloxiden ist ein Schaltverhalten für viele Vertreter bekannt und in einer sehr umfassenden Arbeit von Granqvist zusammengestellt worden [50]. Prominentester Vertreter dieser Gruppe ist das Wolframoxid, dessen Schaltverhalten von Deb 1973 entdeckt und erstmals eingehend untersucht wurde [21]. Das Wolframoxid läßt sich zwischen einem — vom infraroten (IR) bis fast zum ultravioletten (UV) Spektralbereich hin — transparenten Material und einem im nahen infraroten Spektralbereich (NIR) breitbandig absorbierenden — und daher in Transmission blau erscheinenden — Material hin- und herschalten.

Für die Realisierung von Smart Windows konkurrieren zur Zeit zwei auf Wolframoxid basierende Systeme, die sich in der Methode der Einfärbung, nicht aber in der entstehenden Absorptionsbande unterscheiden. Durch diese IR-Absorptionsbande wird an heißen Sommertagen der solare infrarote Energieeintrag in die dahinterliegenden Räume reduziert, gleichzeitig aber bleibt der Durchblick im sichtbaren Spektralbereich (VIS) ähnlich wie durch eine Sonnenbrille erhalten. Hierzu wird bei *elektrochromen* Systemen der Einfärbungsgrad und damit die Zahl der in der Schicht ein- oder ausgebauten Ionen und Elektronen einfach durch das Anlegen eines elektrischen Feldes eingestellt. Allerdings ist dafür ein in der Herstellung komplexes 5-Schicht System mit zwei transparenten Elektroden nötig. Beim *gasochromen* Einfärben besteht das System nur aus der einfach herzustellenden Wolframoxidschicht mit einer darüberliegenden wenige Nanometer dünnen Katalysatorschicht. Bei Verwendung auf der Scheibeninnenseite einer Doppelverglasung kann in dem angrenzenden, abgeschlossenen Volumen des Zwischenraumes eine definierte Gasatmosphäre aus einem nichtexplosiven Gemisch aus 2% H₂ in Ar oder aus H₂ in N₂ zum Färben und eine sauerstoffhaltige Atmosphäre zum Entfärben eingestellt werden. Hier liegt der Nachteil in der etwas komplexeren Systemtechnik zur Gasversorgung im Fenster. Dafür ist die Herstellung deutlich einfacher und die optische Transmission im ungefärbten Zustand höher als bei elektrochromen Systemen. Nähere Ausführungen zur Realisierung der Systeme finden sich im Kapitel 1.4.

In dieser Arbeit wird das gasochrome Schaltverhalten von Wolframoxid-Schichten untersucht, das durch eine dünne Pd-Katalysator Deckschicht ermöglicht wird. Ein Ziel war das bessere Verständnis und eine Optimierung der resultierenden Schichteigenschaften in Abhängigkeit von den Depositionsparametern beim Sputterprozeß. Diese Schichteigenschaften wurden mit der Schaltkinetik beim Färben und Entfärben der Filme korreliert. Ein Vergleich mit aus der Literatur bekannten Modellen wird vorgestellt. Zum anderen wurde in Schaltversuchen das Verhalten in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck oder von Palladium- bzw. Wolframoxidschichtdicken analysiert.

Die wichtigsten Charakterisierungsmethoden im Rahmen der Arbeit bildeten Röntgenreflektometrie (XRR, x-ray reflection) sowie statische und zeitaufgelöste optische Spektroskopie. An einzelnen Stellen ergänzten Röntgendiffraktometrie (XRD, x-ray diffraction), Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen (AFM, atomic force microscopy) und Messungen mechanischer Spannungen in den Filmen die Untersuchungen.

Zunächst wird in Kapitel 1 der im Rahmen der Arbeit untersuchte Schwerpunkt mo-

¹Weiterführende Literatur zu schaltfähigen Metallhydriden: siehe z.B. [61, 15, 13, 30, 129, 60, 29, 53, 106, 5, 114, 48, 74, 28].

tiviert und als Einführung in die Thematik ein Überblick über den Stand der Literatur gegeben. Der in dieser Arbeit zur Herstellung der Filme verwendete Sputterprozeß und die zugehörige Anlage werden in Kapitel 2 vorgestellt. Für die grundlegende Charakterisierung — und natürlich für die Anwendung als Fensterbeschichtung — haben die optischen Eigenschaften eine sehr große Bedeutung. In Kapitel 3 werden die theoretischen Grundlagen zur Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Materie erläutert, die bei der Auswertung der optischen Spektroskopie in Kapitel 4 und der Röntgenreflektometriemessungen (XRR, x-ray reflection) in Kapitel 6 zur Anwendung kommen. Zur Spektroskopie wird ein im Lauf der Arbeit entwickeltes Verfahren vorgestellt, das erst die teilautomatisierte Analyse einer Vielzahl von Messungen möglich machte. Ähnlich enthält das Kapitel zur Röntgencharakterisierung umfangreiche Überlegungen, wie möglichst präzise Dichte- und Dichtebestimmungen der Wolframoxidschichten erreicht werden können. Dazwischen werden in Kapitel 5 erste Ergebnisse zu den optischen Eigenschaften der hier hergestellten Schichten diskutiert. In Kapitel 7 werden die optischen Eigenschaften vor allem mit der Dichte korreliert, die aus XRR-Messungen gewonnen wird. In diesem Kapitel wird auch ein Modell vorgeschlagen, das die lateralen Probeninhomogenitäten in Abhängigkeit der Sputterparameter erklären kann.

Daran schließen sich einige Untersuchungen zur Abhängigkeit des Schaltverhaltens von Depositions- oder Schaltparametern in Kapitel 8 an. Die Ergebnisse werden mit kinetischen Modellen zur Einfärbung und mit einer thermodynamischen Betrachtung diskutiert. Kapitel 9 faßt die Ergebnisse zusammen, bevor die Arbeit mit einem Ausblick endet.

Kapitel 1

Übersicht zum Schaltverhalten von Wolframoxid

Dieses Kapitel verfolgt zwei Ziele: Zum einen soll kurz in Abschnitt 1.1 der Schwerpunkt der im Rahmen der Arbeit erfolgten Untersuchungen zu den Eigenschaften gasochrom schaltender Wolframoxide motiviert werden. Zum anderen soll es danach einen kompakten Einblick in die Fülle an Arbeiten zum Thema Wolframoxid geben. Manche Ausführungen sind dabei zum Verständnis der Arbeit wichtiger und werden später bei der Diskussion der eigenen Ergebnisse wieder aufgegriffen, andere dienen eher zum Vergleich oder Ausblick auf weitere mögliche Analysemethoden und Ergebnisse.

1.1 Motivation und Schwerpunkt der Arbeit

Das Thema optisch schaltbarer Schichten bietet wie viele andere Bereiche der Physik spannende Phänomene, deren Erkundung Reiz und Herausforderung zugleich ist. Wolframoxid im speziellen ergänzt diese Reize dadurch, daß die Änderungen seiner Eigenschaften nicht nur mit aufwendigen Meßapparaturen nachweisbar sind, sondern daß sie das menschliche Auge direkt mit der Einfärbung von einem transparenten in einen tief blauen Zustand ansprechen. Das Bestreben, die Abhängigkeiten des Färbeverhaltens von den herstellungsbedingten Schichteigenschaften zu erforschen, erhielt einen zusätzlichen Antrieb durch eine weitere augenfällige Eigenschaft der am Institut gesputterten Schichten: In Zusammenarbeit mit C. Salinga konnte auf den standardmäßig beschichteten Objektträgern ein lateral inhomogenes Schaltverhalten festgestellt werden, siehe auch [119] und [118]. Abbildung 1.1 zeigt eine Momentaufnahme im gasochromen Färbe- bzw. Entfärbevorgang (links bzw. rechts) einer gesputterten Probe aus Pd/WO_x/Glas. Sowohl beim Färben durch 2% H₂ in Ar als auch beim Entfärben an Luft geht die Änderung der Absorption in den Randbereichen *deutlich* schneller vonstatten als im Zentrum der Probe. Offensichtlich muß es Probeninhomogenitäten geben, die für diese Unterschiede verantwortlich sind und vermutlich im Depositionsprozeß begründet liegen. Daher wurden die Ursachen dafür als ein Kernthema der Arbeit untersucht, wodurch nicht nur dieses Phänomen aufgeklärt, sondern auch viel über den Depositionsprozeß gelernt werden konnte. Weitere Untersuchungen zur Abhängigkeit des Schaltverhaltens von den Depositionsparametern runden dieses Bild ab.

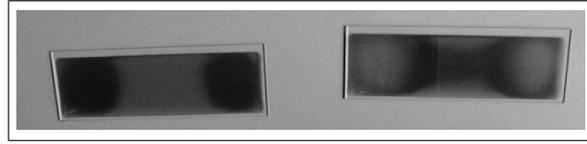


ABBILDUNG 1.1: Lateral inhomogenes Einfärbeverhalten von gasochrom geschaltetem Pd/ WO_x auf Glas, fotografiert an Luft. Das Bild links zeigt die Probe nach kurzem Einfärben in 2% H₂ in Ar. Die schnell schaltenden Randbereiche sind bereits eingefärbt, während die langsame Probenmitte nur eine geringe Färbung aufweist. Rechts ist eine Probe, die zuvor komplett eingefärbt wurde, nach kurzem Entfärben an Luft dargestellt. Die schnellen Randbereiche entfärben bereits, während die langsamen Zonen noch gefärbt sind. Die Proben sind 7,6 × 2,6 cm² groß.

Als Charakterisierungsmethoden kamen dabei insbesondere die optische Spektroskopie zur Bestimmung der optischen Eigenschaften, zeitaufgelöste Spektroskopie zur Bestimmung der Schaltkinetik und Röntgenreflektometrie zur Bestimmung von Schichtdichten und -dicken zum Einsatz. Einige ergänzende Untersuchungen zur Kristallinität der Schichten mittels Röntgenbeugungsmessungen, zum Aufbau mechanischer Spannungen während des Schaltens sowie Rasterkraftmikroskop-Messungen verfeinern das Bild an einigen Stellen. In der Schichterstellung durch DC-Magnetron Sputtern wurde insbesondere der Depositionsdruck variiert, aber auch einige Untersuchungen zum Einfluß der Substrat-Temperatur und des Sauerstoffgehalts wurden durchgeführt. Ein großes Augenmerk richtete sich schließlich auf den Einfluß des mit der Targetnutzung zunehmenden Sputtergrabens. Als wichtige Indikatoren für die Schaltkinetik kristallisierten sich der Brechungsindex der WO_x-Schichten und damit über die Beziehung von Clausius-Mosotti bzw. die Lorentz-Lorenz-Relation verknüpft der Einfluß der Dichte ρ heraus.

Die aus der Variation der Depositionsparameter resultierenden Änderungen der Schichteigenschaften wurden abschließend auf ihren Einfluß auf die Schaltkinetik und die maximale Einfärbtiefe hin untersucht. Daneben wurden der Einfluß der Schichtdicken von Wolframoxid und Palladium analysiert. Färbeexperimente in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck geben Aufschluß über einige thermodynamische Aspekte.

Bevor aber auf die in der Arbeit benutzten experimentellen Verfahren und die daraus gewonnenen Ergebnisse ab Kapitel 2 im Detail eingegangen wird, soll zunächst für den Rest dieses Kapitels der angekündigte Überblick über den Stand der Forschung erfolgen.

1.2 Einführung

Seit langem ist von Wolframoxid zum einen sein vom IR bis zum UV transparenter Zustand bekannt, zum anderen aber auch die farbgebenden Absorptionsbanden bei den (meist kristallinen) sogenannten Wolframbronzen M_yWO₃, wobei M = H, Li, Na, ... und 0 < y ≤ 1 gilt. Wurden anfangs vor allem bei kristallinem WO₃ seine guten Qualitäten als Ionenleiter untersucht so änderte sich der Schwerpunkt des Interesses seit der Entdeckung und ersten systematischen Untersuchung des Schaltverhaltens von amorphen und kristallinen dünnen Wolframoxid-Filmen durch Deb im Jahr 1973 [21]. Er zeigte, daß sich Wolframoxidschichten durch das Anlegen eines elektrischen Feldes (*elektrochrom*) oder durch Bestrahlung mit UV-Licht (*photochrom*) einfärben lassen. Spätere Untersuchungen ergaben auch bei Änderung der Temperatur (*thermochrom*) oder der Zusammensetzung

der umgebenden Atmosphäre (*gasochrom*), daß sich das Wolframoxid von einem transparenten in einen absorbierenden oder von einem nichtleitenden in einen leitenden Zustand und umgekehrt überführen läßt¹. Je nach Steuerung des Prozesses ist diese Umwandlung viele tausend male reversibel durchführbar. In diesen aktiv veränderbaren optischen und auch elektrischen Eigenschaften zusammen mit dem großen technischen Anwendungspotential begründet sich das ungebrochene Forschungsinteresse.

Die Objekte der Untersuchungen sind meist Schichten mit typischen Dicken zwischen einigen Nanometern bis zu wenigen Mikrometern. Ausgangspunkt der Experimente ist dabei ein in den meisten Publikationen zwar einheitlich als „Wolframoxid“, „WO₃“ oder „WO_x“ bezeichneter Film, wobei das x aber oft einen nicht exakt bekannten, meist substöchiometrischen Sauerstoff- zu Wolfram-Anteil von $2,5 \leq x < 3$ bezeichnet. Tatsächlich ergeben sich allerdings je nach Herstellungsprozeß und seinen Parametern sowie der Nachbehandlung des Filmes (z.B. nachträgliches Tempern, Lagerung unter Schutzgas, trockener oder feuchter Atmosphäre etc.) völlig unterschiedliche Eigenschaften, auf die in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels näher eingegangen wird. Daraus resultieren große Differenzen im Schaltverhalten und zum Teil widersprüchliche Ergebnisse. Dies führt — trotz der seit fast 30 Jahren andauernden, intensiven Forschungen — zu einem noch nicht geschlossenen Bild über den Schaltmechanismus des Wolframoxids. Eine umfangreiche Übersicht der Entwicklung bis Mitte 1993 bietet Granqvist in [50], aktuellere Arbeiten sind von Granqvist in [51] und von Bange in [9] zusammengefaßt.

Die verwendeten Herstellungsverfahren werden kurz im Kapitel 2 vorgestellt. Der Rest dieses Kapitels soll versuchen, einen Literaturüberblick über die wichtigsten Eigenschaften und Ergebnisse aus Schaltversuchen an Wolframoxiden zu geben. Für das Verständnis bzw. für die Charakterisierung der Schichteigenschaften sind einige Grundbegriffe nötig, die daher der weiteren Beschreibung in Kapitel 1.3 vorangestellt werden. Bei der Einfärbung der Schichten spielen der Ein- oder Ausbau von Ionen und Elektronen eine entscheidende Rolle. Nach dem in der Literatur mehrheitlich vertretenen „Doppelinterkaltungsmodell“ wird dabei ein Kation M^+ ($M = H, Li, Na, K, \dots$) aus einem angrenzenden Elektrolyten oder der umgebenden Atmosphäre gleichzeitig mit einem Elektron in die Schicht eingelagert. Symbolisch schreibt sich diese Einfärbereaktion am Beispiel von Wasserstoff als



Alternativ wird diskutiert, daß Sauerstoff aus der Schicht ausgebaut wird:



Außerdem wird die mögliche Bildung von Wasser in den Poren oder Zwischengitterplätzen der Schicht und sein Einfluß auf das Einfärben diskutiert. Die Modelle werden bei der Beschreibung der unterschiedlichen Einfärbemethoden im Kapitel 1.4 motiviert und in Kapitel 1.6 näher erläutert.

Als Ursache der Absorption wird überwiegend die Bildung kleiner Polaronen angenommen, die durch die Lokalisierung der eingelagerten Elektronen an einem Wolframatom und einer damit verbundenen Gitterverzerrung entstehen. Die Bindungsenergie kann durch Absorption von Licht überwunden werden und führt zu einem „Hüpfprozeß“ zu einem

¹Weitere Schaltmöglichkeiten sind bekannt [50].

benachbarten W-Atom. Die Energie wird durch Phononprozesse abgegeben. Die Polaronen wirken somit als Farbzentren. Eine genauere Darstellung folgt in Kapitel 1.5. Eine Reihe von Untersuchungsergebnissen soll die experimentellen Indizien für die diskutierten Schaltmodelle vermitteln und Parameter beschreiben, die die Schaltkinetik beeinflussen. In Kapitel 1.7 werden einige thermodynamische Abschätzungen zur Bildung der Farbzentren gegeben.

1.3 Typische Größen zur Charakterisierung des Schaltverhaltens

1.3.1 Die optische Dichte

Die optische Dichte OD wird in den meisten Veröffentlichungen über chromogene Systeme als Maß für die Einfärbtiefe herangezogen. Sie ist definiert als

$$OD(\lambda, t) := -\log \left(\frac{T(\lambda, t)}{T_0(\lambda)} \right). \quad (1.1)$$

Dabei ist $T(\lambda, t)$ die optische Transmission (=Intensität) durch die, unter Umständen gefärbte, Probe zum Zeitpunkt t und $T_0(\lambda)$ je nach Autor die Transmission durch die ungefärbte Probe oder die eingestrahelte Intensität. Motivation ist das Lambert-Beersche Gesetz, das die Abnahme der Intensität von $T_0(\lambda)$ auf $T(\lambda)$ beim *einfachen* Durchstrahlen eines Mediums mit der Dicke d und dem Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ gemäß

$$T(\lambda) = T_0(\lambda) \cdot \exp(-\alpha(\lambda)d)$$

beschreibt. Unter dieser Annahme gilt

$$OD(\lambda) = \alpha(\lambda)d \cdot \log e \approx 0,434 \cdot \alpha(\lambda)d.$$

Bei der dynamischen Betrachtung ist die Absorption abhängig von der Zeit t . Über α ist die optische Dichte linear mit der Farbzentrenkonzentration² y verknüpft. Diese Annahme berücksichtigt keine Vielfachreflexe bzw. Interferenzen innerhalb einer Schicht und kann bei geringer Absorption des Materials zu Fehlern in der Interpretation führen. In vielen Arbeiten wird OD lediglich bei einer festen Wellenlänge λ aufgenommen. Eine genauere Diskussion folgt im Kapitel 4. Die Analyse der Zeitabhängigkeit von $OD(t)$ bzw. von $y(t)$ erlaubt prinzipiell Rückschlüsse auf die bei der Einfärbung vorkommenden Prozesse, die in Kapitel 1.6 und 8.1 näher diskutiert werden.

Für die Auswertung in dieser Arbeit wurde in Gleichung (1.1) OD definiert mit der Transmission T_0 der Probe im ungefärbten Zustand. Somit wird eigentlich die Änderung der Absorption bestimmt.

²Die Farbzentrenkonzentration erreicht typischerweise Werte bis $y = 0,5$ je Wolframatom.

1.3.2 Die Schaltgeschwindigkeit

Die zeitliche Analyse der OD führt zum Begriff der Schaltgeschwindigkeit v . Sofern nicht anders vermerkt beschreibt v im Rahmen dieser Arbeit die Steigung der $OD(t)$ zu Beginn der Einfärbung bei $t = t_{\text{Start}}$:

$$v := \left(\frac{dOD(t)}{dt} \right)_{|t=t_{\text{Start}}} \sim \dot{y}. \quad (1.2)$$

v gibt damit die Zunahme der Farbzentrenkonzentration y zu Beginn der Einfärbung an, wenn die Rückreaktion zur Entstehung der Farbzentren noch vernachlässigbar ist. v erlaubt somit im Prinzip Aussagen über den Entstehungsprozeß der Farbzentren und wird in Kapitel 8 eingehender untersucht.

Eigentlich ist v wie OD auch eine Funktion von λ , allerdings wird analog zu oben die Kinetik häufig nur bei einer festen Wellenlänge ausgewertet. Eine genauere Ausführung mit Beispielen folgt in Kapitel 4.8.

1.3.3 Die Einfärbeeffizienz

Speziell bei der elektrochromen Einfärbung ist von praktischem Interesse, wieviel Ladung Q_{\square} je Flächeneinheit nötig ist, um eine gewisse Änderung der Einfärbtiefe ΔOD bzw. der Absorption α zu erreichen. Als Maß dafür dient die Einfärbeeffizienz $C_E(\lambda)$ (coloration efficiency):

$$C_E(\lambda) := \Delta OD(\lambda)/Q_{\square}. \quad (1.3)$$

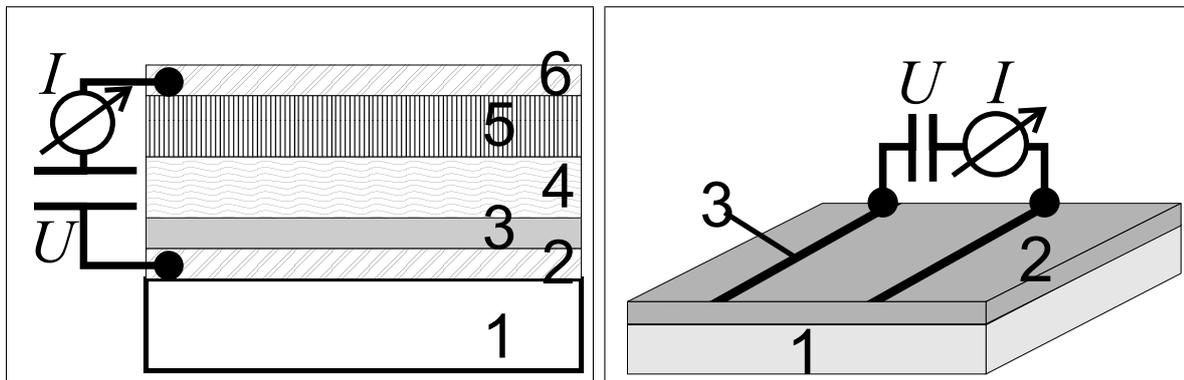
Für das fertige Produkt ist eine möglichst große C_E wünschenswert, um mit möglichst wenig Ladung möglichst große Veränderungen herbeizuführen. Bei bekannter C_E ist es möglich, aus der Messung der OD die Farbzentrenkonzentration y zu bestimmen, siehe Gleichung (4.11) in Kapitel 4.6.

1.4 Einfärbemethoden

Die oben erwähnten Methoden zur Einfärbung der Wolframoxide durch elektrochromes, photochromes, thermochromes oder gasochromes Schalten sollen zunächst phänomenologisch etwas näher beleuchtet werden. Die dabei entwickelten Vorstellungen der Schaltmechanismen werden kurz angerissen und in Abschnitt 1.6 näher diskutiert. Auf weitere Methoden wird nicht näher eingegangen, da sie sowohl im Hinblick auf die Anwendung als auch auf ihren Einsatz bei Versuchen geringere Bedeutung haben (siehe z.B. [50, 9]). Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse stammen ausschließlich aus gasochromen Einfärbeprozessen, die in Kapitel 1.4.4 beschrieben werden.

1.4.1 Elektrochromes Einfärben

Am weitesten verbreitet sind Untersuchungen, bei denen das Einfärben durch das Anlegen eines elektrischen Feldes entweder senkrecht zu oder lateral entlang der Schicht erreicht wird, siehe Abbildung 1.2. Über die Schicht findet ein Ladungstransport statt, mit dem



(a) Typischer Aufbau eines elektrochrom schaltenden Systems: 1 = Substrat / 2 = (transparente) Elektrode / 3 = aktive Schicht WO_x / 4 = Ionenleiter / 5 = Ionenspeicher / 6 = transparente Gegenelektrode. 4 und 5 können je nach System und Anwendung fest oder flüssig sein. Das Feld liegt senkrecht zur Schicht an. U liegt typischerweise im Voltbereich.

(b) Der erste realisierte elektrochrome Aufbau: 1 = Substrat / 2 = aktive Schicht WO_x / 3 = Elektroden. Ein Hochspannungsfeld liegt in der Schichtebene an. Die Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre oder ein zusätzlicher, den Film teilweise bedeckender flüssiger Ionenlieferant auf dem Film beeinflussen das Schaltverhalten. U liegt typischerweise im Kilovoltbereich.

ABBILDUNG 1.2: Schichtaufbau beim elektrochromen Schalten.

eine Einfärbung der Schicht verbunden ist. Ein großer Vorteil der elektrochromen Messungen liegt darin, daß die Einfärbetiefe leicht mit den geflossenen Ladungsmengen Q verglichen werden kann. Aus verschiedenen Schaltmodi und der Abhängigkeit von Strom, Spannung und optischer Transmission lassen sich Erkenntnisse zu den die Kinetik der Einfärbung bestimmenden Mechanismen gewinnen.

Elektrisches Feld senkrecht zur Schichtebene

In dem mit Abstand am häufigsten eingesetzten Aufbau wird das Feld senkrecht zum Film angelegt, siehe Abbildung 1.2(a), und dabei eine Strom-Spannungskennlinie aufgenommen [50]. Typische Spannungen U liegen zwischen Null und wenigen Volt und die während des Schaltvorgangs geflossene Ladungsmenge Q wird durch zeitliche Integration des Stromes I bestimmt. Zeitgleich wird häufig die optische Transmission T bzw. die Absorption α oder die optische Dichte OD der Probe gemessen.

In einem typischen Aufbau wird die WO_x -Schicht (3) auf einem Substrat (1) mit einer (oft: transparenten) Elektrode (2) aufgebracht. Darauf folgt ein Ionenleiter (4) und ein Ionenreservoir (5), bevor die Gegenelektrode (6) das System abschließt. Für fertige Produkte sind (4) und (5) als Festkörper wünschenswert, während für Forschungszwecke häufig die WO_x -Schicht auf ihrer Elektrode zusammen mit einer Referenz- und der Gegenelektrode in einen flüssigen Ionenleiter und -lieferanten (4)+(5) getaucht wird (z.B. in verdünnte Schwefelsäure bei der Einfärbung mit Wasserstoff oder in eine dehydrierte Lösung mit Alkaliionen [117]).

Legt man an das anfangs absorptionsfreie WO_x bzw. an die zugehörige Elektrode (2) ein negatives Potential, so fließt ein Strom und die Schicht beginnt sich einzufärben. Die Einfärbetiefe läßt sich durch die Spannung U steuern. Beim Abschalten der Spannung

bleibt die Einfärbung erhalten. Erst ein Umpolen bewirkt die Entfärbung der Schicht. Für geringe Einfärbung zeigt sich ein lineares Verhältnis zwischen Absorption bzw. OD und geflossener Ladungsmenge Q (siehe z.B. [31, 64, 156, 122, 39]). In Anlehnung an die Wolframbronzen geht man von einer Einlagerung der Kationen aus dem Elektrolyten, also H^+ , Li^+ , Na^+ usw., in die Schicht bei gleichzeitiger Ladungskompensation durch die Einlagerung von Elektronen aus der Elektrode (2) aus. Symbolisch wird häufig eine Reaktionsgleichung der Art



geschrieben ($M = H, Li, Na, \text{ usw.}$). Diese „Doppelinterkalationsmodell“ genannte Vorstellung wurde von Faughnan, Crandall und Heymann vorgeschlagen [31] und findet breite Zustimmung in der Literatur.³ Allerdings lassen sich nicht alle experimentellen Ergebnisse damit in Einklang bringen. Verschiedene Aspekte werden in Abschnitt 1.6 erläutert.

Aus der Literatur ist eine Vielzahl möglicher Modi bekannt, wie I - U -Kennlinien aufgenommen werden. Eine ausführliche Übersicht findet sich wieder in [50], eine kürzere Zusammenfassung in [145]. Um die Einfärbegeschwindigkeit zu messen, wird häufig die Spannung als Rechteckpuls aufgeprägt und zeitgleich die Transmission gemessen. In einem Zyklus-Voltammogramm wird die anliegende Spannung kontinuierlich mit einer konstanten Rate (z.B. 10 mV/s) zwischen zwei Spannungswerten (z.B. zwischen -1 V und +1 V) zyklisch hin- und hergeregelt und der Strom gemessen. Ab gewissen Schwellwerten werden neue chemische Prozesse oder Transportmechanismen möglich, die sich in einer Änderung der Steigung der I - U -Kennlinie, also des Widerstandes, äußern. Beim mehrmaligen Färben und Entfärben der Probe ergibt sich ein „Lerneffekt“: Erst nach einigen Durchläufen werden die Kurven reproduzierbar. Ebenso erreichen die Schalttiefe der Absorption sowie die Schaltgeschwindigkeit erst nach einigen Zyklen ihr Maximum. Außerdem zeigt sich häufig gerade während der ersten Zyklen, daß die zum Einfärben nötige Ladungsmenge Q_{ein} größer ist als die zum Entfärben Q_{aus} [31, 155, 72]. Dies deutet auf irreversible Prozesse hin.

In einem weiteren Verfahren wird die Spannung stufenweise hochgeregelt und auf diesem Wert belassen, bis der aktuelle Strom auf wenige Prozent des Stromes unmittelbar nach der Spannungsänderung abfällt. So kann ermittelt werden, welche Ladungsmenge bei einer bestimmten Spannung eingelagert bzw. umgesetzt wird. In einem anderen Modus wird das Schaltverhalten bei konstantem Stromfluß untersucht.

Aus theoretischen Simulationen der Meßkurven kann dann die limitierende Größe der Schaltkinetik bestimmt werden. Diskutiert werden die Diffusion der Ionen in der Schicht, eine Barriere beim Übergang vom Elektrolyten in die WO_x -Schicht oder der Reihenwiderstand der Zelle [145].

³Man unterscheidet zwischen *kathodisch* oder *anodisch* eingefärbten Materialien. Kathodisch gefärbte Materialien wie WO_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 , Nb_2O_5 oder MoO_3 färben in Verbindung mit einem Kation, also wenn sie auf negativem Potential liegen. Das Übergangsmetallatom wird dabei reduziert. Anodisch gefärbte Materialien wie IrO_2 , $Ni(OH)_2$, Cr_2O_3 , MnO_2 , RhO_2 färben in Verbindung mit einem Anion. Obige Gleichung schreibt sich dann für IrO_2 als $Ir(OH)_3(\text{transparent}) + OH^- + h^+ \rightleftharpoons IrO_2 \cdot H_2O(\text{gefärbt}) + H_2O$, wobei h^+ ein positives Elektronenloch symbolisiert. Das Ir^{III+} wird beim Einfärben nach Ir^{IV+} oxidiert. Mögliche Anionen sind F^- , CN^- , OH^- . Für Vanadiumoxid sind sowohl anodisch als auch kathodisch gefärbte Verbindungen bekannt.

Vor- und Nachteile

Als Vorteil des Verfahrens läßt sich festhalten, daß durch das leicht zu realisierende Anlegen elektrischer Spannungen an den dünnen Schichten sehr große Feldstärken erreicht werden können. Dadurch können auch in dicht gewachsenen Filmen, die eine kleine Diffusionskonstante für Wasserstoff aufweisen, noch Schaltexperimente „in endlicher Zeit“ durchgeführt werden. Für schnellere Schichten ist entsprechend die häufige Wiederholung kurzer Schaltzyklen (≈ 1 Hz) möglich, an denen die Reproduzierbarkeit oder Langzeitstabilität über viele Zyklen überprüft werden kann. Als Nachteil bleibt festzuhalten, daß es gerade im Kontakt mit flüssigen Elektrolytlösungen leicht zu Zersetzungsreaktionen der Schichten kommen kann. Die Interpretation der Schaltkinetik wird eventuell durch die Vielzahl möglicher Systemparameter erschwert.

Realisierung als Produkt: Unter praktischen Aspekten verlangt das elektrochrome Schalten die einfachste Systemtechnik in Form einer Spannungsquelle. Allerdings ist der Fünf-Schicht-Aufbau in der Herstellung — insbesondere für die Anwendung bei Smart Windows — relativ anspruchsvoll, da zwei gut leitende aber dennoch transparente Elektroden benötigt werden, die zudem nicht durch „Pinholes“ kurzgeschlossen sein dürfen. Typische Materialien sind hier Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Zinkoxid. Für eine gewünschte Einfärbtiefe muß je nach der Einfärbefizienz C_E der Schicht eine gewisse Ladungsmenge Q pro Fläche in der WO_x -Schicht eingelagert werden. Bei einer typischen Färbefizienz von $C_E = 50 \text{ cm}^2/\text{C}$ [39] benötigt man $100 \text{ C}/\text{m}^2$, um eine OD von 0,5 zu erreichen, also um die Transmission auf 30 % des Ausgangswertes zu reduzieren.⁴ Somit müssen bereits beträchtliche Ströme fließen, um den Schaltvorgang in akzeptabler Zeit zu ermöglichen. Hier wirkt der Flächenwiderstand der Elektroden limitierend, da die Plasmafrequenz „zu guter“ Leiter mit einer hohen Ladungsträgerdichte schon nahe am sichtbaren Spektralbereich liegt und damit — bereits für den absorptionsfreien Zustand — sowohl die visuelle Transmission als auch den solaren Energiedurchgang vom NIR zum UV reduziert. Gleichwohl sind schon erste elektrochrome Scheiben an Demonstrationsobjekten im Einsatz und werden z.B. von der Firma FLABEG aus Furth hergestellt.

Elektrisches Feld in der Schichtebene

In den ersten Färbeexperimenten wurde von Deb eine laterale Hochspannung ($\approx 10^4 \text{ V}/\text{cm}$) in der Schichtebene angelegt [21]. Dazu werden auf den WO_x -Film zwei parallele Goldkontaktstreifen aufgebracht (siehe Abbildung 1.2(b)). Beim Einschalten des Feldes beginnt sich der WO_x -Film von der Kathode aus einzufärben, die Färbefront bewegt sich auf die Anode zu, bis der gesamte Bereich zwischen den Elektroden bis auf einen schmalen Streifen nahe der Anode eingefärbt ist. Dieser Prozeß funktioniert laut Deb nur in *feuchter* Atmosphäre, in einem Vakuum von etwa $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar ist *keine* Einfärbung zu beobachten. Das Wasser dient dabei als Ionen- und Elektronenlieferant, der nach dem Doppelinterkalationsmodell für die Bildung der Farbzentren nötig ist⁵. Bei

⁴Die Ladung von $100 \text{ C}/\text{m}^2$ entspricht z.B. in einer 500 nm dicken Schicht einer Elektronenkonzentration von $1,25 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$. Bei einer typischen Dichte der schaltbaren WO_3 -Schichten von $6 \text{ g}/\text{cm}^3$ ergibt sich eine Wolfram-Konzentration von $1,56 \cdot 10^{22}/\text{cm}^3$, so daß der Anteil an Farbzentren / Wolfram-Atom bei $y = 0,125/1,56 \approx 0,08$ liegt.

Umpolung des Feldes bewegt sich der gefärbte Bereich zur neuen Anode und verschwindet dort, bevor er von der neuen Kathode aus wieder erscheint. Aus der Geschwindigkeit der Färbefront lassen sich die Leitfähigkeit σ der Filme bzw. die Beweglichkeiten μ der Farbzentren bestimmen. Die Strom-Spannungs-Charakteristik folgt für eine ungefärbte Probe einem Ohmschen Verlauf bis zu einer Feldstärke von 10^4 V/cm. Bei eingefärbten Proben zeigt sich für geringere Feldstärken ein ähnlicher Verlauf, für große Feldstärken steigt I proportional zu U^n mit $n = 4 \dots 6$. Bei konstanter Spannung nimmt die Leitfähigkeit des Films mit zunehmender Einfärbung zu.

Eine ähnliche Variante wird von Crandall und Faughnan berichtet [18], die die Probe mit einem Elektrolyten benetzen und einen Draht aus Indium mit der Probe in Kontakt bringen. Das Indium wird im Kontakt mit dem Elektrolyten gelöst und aus dem Draht können Elektronen in die WO_x -Schicht eindiffundieren. Es bildet sich wieder eine — hier radiale — Färbefront aus, aus deren Ausbreitungsgeschwindigkeit die Diffusionskonstante der Elektronen bestimmt werden kann.

1.4.2 Photochromes Einfärben

Zum photochromen Einfärben gibt es deutlich weniger Arbeiten, obwohl diese Methode einen wichtigen Vorteil besitzt: Die Einflüsse des umgebenden Elektrolyten oder der leitfähigen Schichten entfallen. Dafür sind die erreichbaren Absorptionsgrade deutlich geringer als beim elektrochromen Einfärben und die Schaltzeiten deutlich länger.

Das photochrome Einfärben geschieht durch Bestrahlung der Schicht mit Licht im Bereich der Interband-Absorptionskante und wurde ebenfalls von Deb entdeckt [21]. Photonen mit Energien unterhalb der Bandkante lösen keinen Photochromismus aus. Mit dem Einfärben ändert sich wieder die Leitfähigkeit der Schicht.

Gerard, Deneuille und Mitarbeiter untersuchten das photochrome Schaltverhalten von Filmen der Zusammensetzung H_yWO_x in Abhängigkeit der Anteile⁶ x und y [47, 22, 46]. Sie beobachteten für aufgedampfte Schichten Photochromismus, für gesputterte Filme mit demselben Sauerstoff zu Wolfram Verhältnis von $x \approx 2,7$ aber nicht. Sie führten das auf den in gedampften Schichten eingelagerten Wasserstoff zurück ($y \approx 0,2 \dots 0,5$), der als Wasserdampf im Restgas des Rezipienten oder im Verdampfungsgut enthalten war. Die gesputterten, nicht photochrom schaltenden Schichten waren wasserstofffrei ($y < 0,01$). Durch Beimischung von Wasserdampf oder Wasserstoff in das Sputtergas konnten ebenfalls photochrom schaltende Schichten hergestellt werden.

Um Einflüsse der Atmosphäre auszuschließen, untersuchte Shigesato unter Vakuum bei 1 Torr das photochrome Schalten aufgedampfter Filme in Abhängigkeit von der Belichtungszeit [127]. Spätestens nach 200 Tagen erreichte die Absorptionsänderung im Vergleich zum ungefärbten Film eine Sättigung. Das Schaltverhalten wurde korreliert mit der Dichte, der Kristallinität und dem Wassergehalt der Filme.

Bechinger et al. fanden — ähnlich wie Deb [21] beim elektrochromen Einfärben, s.o. — einen Einfluß der umgebenden Atmosphäre, und hier speziell von Sauerstoff, auf das

⁵Wahrscheinlich funktioniert die Einfärbung auch in wasserstoffhaltiger Atmosphäre.

⁶Die Bestimmung des W:O-Verhältnisses (= x) geschah mit Proton-Rückstreuung an auf Kohlenstoff oder Silizium aufgetragenen WO_x -Schichten. Der Wasserstoffanteil wurde mit Kernreaktions-Analyse (NRA, nuclear reaction analysis) in der Reaktion $^{11}\text{B} + \text{H} \rightarrow ^8\text{Be}^* + \alpha$ ermittelt [47].

Ein- und Entfärbverhalten der Schichten [11]. Die Änderung der Absorption wurde aus der Änderung der Reflexion eines Laserstrahls an einem mit Silber und einem 10 nm dicken WO_x -Film beschichteten ATR-Halbzyylinder bestimmt. Die Probe wird durch UV-Strahlung eingefärbt und nach dem Ausschalten der UV-Lampe nimmt die Absorption gemäß einer Funktion

$$A(t) = A_L \exp(-t/\tau_L) + A_S \exp(-t/\tau_S) \quad (1.5)$$

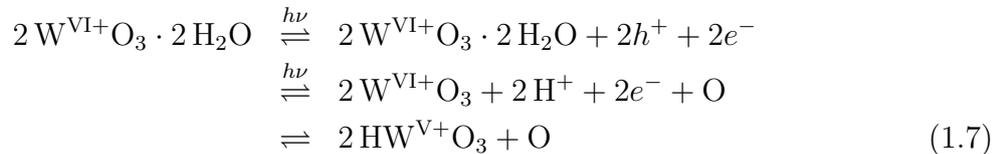
mit der Zeit t ab. Zur Beschreibung sind zwei Zeitkonstanten nötig, τ_S für den schnellen und τ_L für den langsamen Abbau der Absorptionszentren. Die Entfärbung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre geschieht vollständig und reversibel. Das ist nicht der Fall, wenn die Probe unter Vakuum, Stickstoff oder Argon zunächst ge- und dann entfärbt wird. Es bleibt eine Restabsorption bestehen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Einfärbegeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Frequenz ν des zur Einfärbung genutzten Lichtes untersucht. Demnach zeigt die Einfärbegeschwindigkeit der Schichten bzw. die Entstehungsrate η von Farbzentren zu Beginn der Einfärbung mit UV-Licht dieselbe Abhängigkeit von der Frequenz ν wie die Absorption α nahe der Bandkante E_{BL} (laut Bechinger in [63])

$$\eta \cdot h\nu \sim (h\nu - E_{BL})^{n/2} \sim \alpha(\nu) \cdot h\nu, \quad (1.6)$$

wobei $n = 4$ für den indirekten erlaubten Übergang bei Wolframoxid gesetzt wird [72] und h das Plancksche Wirkungsquantum beschreibt. Daraus wird der Vorschlag abgeleitet, daß die photochrome Einfärbung über die Generierung freier Ladungsträger funktioniert.

Nach dem Modell von Bechinger et al. kreiert Licht oberhalb der Absorptionskante ein Elektron-Loch Paar, wobei ein Loch h^+ die H-O-Bindung von in dem WO_x eingelagertem Wasser schwächt. Dadurch wird bei weiterer Bestrahlung eine Aufspaltung des Wassers in atomaren Sauerstoff und zwei Protonen ermöglicht. Der frische Sauerstoff soll in Sauerstofflückenstellen des WO_x -Gitters eingebaut werden oder komplett aus der Schicht entweichen [159]. Simultan verbindet sich der Wasserstoff mit dem WO_x , so daß folgende Bildungsreaktion vorgeschlagen wird:



An diesen nun fünf-fach positiven Wolframatomen ist wieder ein Polaronhopping möglich, also absorbiert die Schicht wie am Anfang des Kapitels beschrieben.

Die unvollständige Entfärbung in sauerstofffreier Atmosphäre wird von Bechinger darauf zurückgeführt, daß der Sauerstoff nicht in Fehlstellen eingelagert wird, sondern den Film verläßt und für die Rückreaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Hierin ähnelt die Interpretation der von Georg zum gasochromen Färben, die in Kapitel 1.4.4 und 1.6 näher diskutiert wird [39, 41, 42].

Von Gerard et al. wird berichtet, daß bei stöchiometrischen WO_3 -Filmen kein Photochromismus stattfindet [46]. Mo et al. berichten auch eine Abnahme der Absorptionsänderung mit steigendem Sauerstoffgehalt der WO_x -Schichten [99]. Bechinger erklärt dies mit

den nicht vorhandenen O-Fehlstellen, so daß der native Sauerstoff sofort mit 2H zu Wasser zurückreagiert. Der Befund von Gerard et al., daß zum photochromen Einfärben Wasserstoff in der Schicht (als H_2O oder O–H-Bindung) vorliegen muß, ist mit diesem Modell zu erklären.

Weitere Indizien für die Bildung von Elektron-Loch-Paaren durch Licht oberhalb der Absorptionskante liefern Bechinger et al. in einer Arbeit, bei der das Wolframoxid auf einer CdS-Schicht deponiert wurde [12]. Dessen Absorptionskante liegt weiter im VIS, so daß Photochromismus bereits für Licht geringerer Frequenz als beim reinen WO_x beobachtet wurde. Die zur Einfärbung benötigten Elektron-Loch-Paare wurden in der Cadmium-Sulfid Schicht kreiert. Passend dazu finden Kubo et al. beim Vergleich zweier elektronenstrahlverdampfter Wox -Schichten eine höhere photochrome Färbefeffizienz für die Schicht, deren Bandlücke kleiner ist [77].

1.4.3 Thermochromes Einfärben

Das thermochrome Schalten funktioniert an WO_x nicht reversibel. Dennoch kann durch Tempern des Filmes über 180°C das Wolframoxid entweder gefärbt oder entfärbt werden. Ausschlaggebend ist wieder die umgebende Atmosphäre: Unter Sauerstoff bzw. Luft bleicht der Film, in reduzierender Atmosphäre (meist Wasserstoff) färbt der Film ein. Unter Vakuum färbt der Film ab ca. 300°C ein. Gleichzeitig ändert sich aber z.B. der Wassergehalt in dem Film und möglicherweise auch die mikrokristalline Struktur, so daß die Filme nach dem Tempern nicht mehr photochrom einfärben [21].

Bohnke et al. analysierten durch gleichzeitige ERDA- (elastic recoil detection analysis) und RBS-Messungen die Zusammensetzung von H_yWO_x [14]. Die Wasserstoffanteile schrieben sie vollständig eingelagertem Wasser zu, so daß sich z.B. für das Verhältnis $\text{H}_{0,80}\text{WO}_{3,55}$ eine Aufschlüsselung als $\text{WO}_{3,15}(\text{H}_2\text{O})_{0,40}$ ergab. Beim Ausheizen bis 180°C unter Vakuum (10^{-7} Torr) in der Analysekammer desorbiert fast das gesamte in der Schicht eingelagerte Wasser, während das W:O-Verhältnis konstant bleibt. Erst bei weiterem Heizen über 350 bis 400°C findet eine Kristallisation des Films statt, die bei langsamem Abkühlen natürlich nicht reversibel ist.

Leftheriotis et al. untersuchten mit FTIR (Fourier transformed infrared spectroscopy) und XPS (x-ray photon spectroscopy) die Eigenschaften von aufgedampften WO_x -Schichten, die unter UHV-Bedingungen schrittweise bis auf 600°C aufgeheizt wurden und anschließend unter Sauerstoff wieder durch schrittweises Heizen bis auf 600°C (fast) entfärbt wurden [85]. Die Messungen wurden jeweils zwischen den Heizschritten bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Schichten wiesen nach der Deposition keine $\text{W}^{\text{V}+}$ oder $\text{W}^{\text{IV}+}$ -Zustände auf. Ab 300°C unter Vakuum entwickelten sich $\text{W}^{\text{V}+}$ -Banden im XPS zeitgleich mit dem Einsetzen der visuellen Absorption. Erst ab 500°C kam es zur Ausprägung der typisch blauen Farbe, mit der ein Entstehen von $\text{W}^{\text{IV}+}$ -Banden im XPS einherging. Beim anschließenden Entfärben der Schichten durch Tempern unter Sauerstoff nahm die Transmission erst ab 400°C wieder deutlich zu und erreichte nach 500°C ihr Maximum. Sie lag allerdings unter der Transmission des frisch deponierten Films, die Probe entfärbt also nicht völlig. Gleichzeitig entstand, vermutlich durch Kristallisation der Probe, eine deutliche Oberflächenrauigkeit. Während des Entfärbens unter Sauerstoff nahmen die Intensitäten der $\text{W}^{\text{IV}+}$ und $\text{W}^{\text{V}+}$ -Zustände wieder ab und die des $\text{W}^{\text{VI}+}$

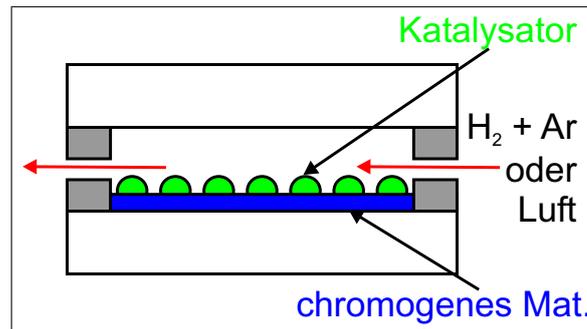


ABBILDUNG 1.3: Das Prinzip der gasochromen Schaltzelle. Die Änderung der Gasatmosphäre ermöglicht das Ein- und Entfärben der Schicht. Der Katalysator beschleunigt die Reaktion.

zu.⁷

Der Wassergehalt nahm in einem ersten Schritt bei 300° C deutlich ab (Desorption von der Oberfläche und Hydroxylation des Films) und in einem zweiten Schritt bei $T > 390^\circ \text{C}$ (Austreiben von Kristallwasser, „structural water“) nochmals.

Das reversible thermochrome Schalten mit Übergangsmetalloxiden wird von diversen Vanadiumoxiden oder Titanoxiden berichtet. Hier findet bei einer bestimmten Sprungtemperatur ein mehr oder weniger abrupter Halbleiter-Metall Übergang statt, der häufig auch mit einer Änderung der kristallinen Phase verbunden ist. Besonderes Interesse erfährt VO_2 mit der Zielsetzung thermochromer Fensterbeschichtungen, da die Schalttemperatur bei ca. 60° C liegt und durch Legierungen weiter abgesenkt werden kann. Für weiterführende Literaturhinweise sei auf [50] oder [9] verwiesen.

1.4.4 Gasochromes Einfärben

Das gasochrome Schalten geschieht durch Änderung der Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre in einem Aufbau ähnlich wie in Abbildung 1.3 dargestellt. In reduzierender, meist wasserstoffhaltiger Atmosphäre färbt die Schicht ein. In oxidierender Atmosphäre, meist unter Luft bzw. Sauerstoff, entfärbt die Schicht. Der Schaltvorgang kann durch Katalysatoren, z.B. Palladium, Platin oder Rhodium, erheblich beschleunigt werden. Diese Katalysatoren spalten den molekularen Wasserstoff und stellen atomaren Wasserstoff zur Verfügung, der sich nach dem beim elektrochromen Schalten gewonnenen Bild (mitsamt seinem Elektron) in der Schicht einlagert und für dieselbe Einfärbung wie oben beschrieben sorgt. Das Schalten erfolgt dabei selbstverständlich nicht in einer reinen, potentiell explosiven Wasserstoffatmosphäre, sondern kann problemlos z.B. bei einer nicht explosiven Mischung von 2% oder deutlich weniger H_2 in Ar oder N_2 geschehen! Die maximale Einfärbetiefe wird über den H_2 -Partialdruck bzw. über die Konzentration im Trägergas eingestellt. Durch den Partialdruck kann ebenfalls die Schaltgeschwindigkeit

⁷Falls für mögliche stöchiometrische Verbindungen W_mO_n die Werte der Gibbsschen Freien Bildungsenthalpien tabelliert sind, müßte sich in einer genaueren thermodynamischen Analyse vorhersagen lassen, welche Verbindung und Phase für eine gegebene Temperatur und einen gegebenen Sauerstoffpartialdruck unter thermodynamischen Aspekten zu erwarten ist. Die Vorgehensweise dafür beschreibt C. Liesch in [91]. Ein Hemmnis für genaue Vorhersagen beim Wolframoxid ist die Vielzahl möglicher stöchiometrischer Verbindungen, von denen zumindest in [89, S. 5-21] nur die thermodynamischen Größen für WO_3 und WO_2 gegeben sind. Weitere Quellen wurden nicht gefunden.

beeinflusst werden. In Analogie zum beim elektrochromen Schalten angelegten elektrischen Potential U ist hier die treibende Kraft das chemische Potential μ , das durch die Änderung des Partialdrucks eingestellt wird:

$$\mu(p_{\text{H}_2}) = 0,5 \cdot k_B T \ln(p_{\text{H}_2}/p^\ominus). \quad (1.8)$$

Dabei ist p^\ominus der Standarddruck von 1013 hPa. Der Faktor 0,5 rührt von der Dissoziation des H_2 in 2 H her. Mit der Boltzmann-Konstanten k_B und der Temperatur T ergibt sich beispielsweise bei Raumtemperatur, daß eine elektrische Spannungsänderung von $\Delta U = 1 \text{ V}$ beim chemischen Potential einer Druckänderung von Δp_{H_2} um den Faktor 10^{34} entspricht! Entsprechend sind die erreichbaren Einfärbetiefen beim elektrochromen Schalten größer und die Schaltgeschwindigkeiten (bei kleinflächigen Proben mit geringem Ladungstransport) deutlich schneller⁸. Auch lassen sich Schichten mit „ungünstigen“ Eigenschaften noch elektrochrom einfärben, die gasochrom nicht mehr einfärbbar sind.

Zum gasochromen Schalten gibt es in der Literatur nur wenige Untersuchungen. Gerard, Deneuille und Mitarbeiter berichten in ihrem Artikel zum Einfluß der Stöchiometrie in H_yWO_x auf das Schaltverhalten (siehe [46] bzw. zum elektrochromen Vergleich oben in Kapitel 1.4.2), daß für anfangs wasserstofffreie Filme ($y = 0$) mit einem dünnen Pd-Katalysator (7,5...17,5 Å) nur diejenigen mit einem Sauerstoffgehalt von $2,8 < x < 2,98$ einfärben. Für ebenfalls transparente Schichten mit $x \approx 3$ oder $2,55 < x < 2,8$ wird keine Einfärbung unter Wasserstoffatmosphäre beobachtet.

Bange et al. berichten von gasochrom schaltenden Wolframoxiden mit einem Rhodium-Katalysator, siehe [8]. In einer NRA-Analyse ($^{15}\text{N} + \text{H} \rightarrow ^{12}\text{C}^* + \alpha$) finden sie, daß der Wasserstoffgehalt in H_yWO_x beim gasochromen Schalten zwischen dem gefärbten und ungefärbten Zustand um $\Delta y \approx 0,05$ variiert. Mit dem Logarithmus des Wasserstoffpartialdrucks steigt die optische Dichte linear an. Eine ähnliche Größe zur eingangs definierten Einfärbegeschwindigkeit, nämlich die zeitliche Änderung der *Transmission* bei 632,2 nm zu Beginn der Einfärbung, fällt in einer doppellogarithmischen Auftragung linear mit dem Anstieg des H_2 -Partialdrucks ab.

In den letzten Jahren gab es einige neue Arbeiten zum gasochromen Schalten vor allem durch eine Gruppe am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) in Freiburg um Georg, Graf und Wittwer (siehe [124, 39, 41, 42, 44, 75]). Sie kommen durch eine Analyse der Schaltkinetik zu dem Schluß, daß beim Färben nicht Wasserstoff in das Wolframoxid-Netzwerk eingebaut wird, sondern vielmehr als Bindungspartner für Schichtsaauerstoff fungiert. Dieser Sauerstoff verläßt das Wolframoxid-Netzwerk und bildet mit zwei Protonen und Elektronen ein Wassermolekül in den Poren der Schicht. In einem langsamen Prozeß verläßt das Wasser die Poren in die umgebende Atmosphäre. An den Sauerstoffstellen bilden sich die Farbzentren. Symbolisch schreibt sich die Reaktionsgleichung als



Beim Entfärben unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre wird Sauerstoff aus der Gasphase wieder in die Schicht eingebaut. Dadurch erklärt das Modell auch, warum in Arbeiten zum H- und O-Gehalt der Schichten im gefärbten und ungefärbten Zustand nach dem ersten Einfärben keine Änderung des Wasserstoffanteils mehr gemessen wird (siehe [46,

⁸Es wird zum Beispiel von einer Änderung der optischen Dichte um $\Delta OD = 1$ in 100 ms berichtet.

115]): Das Wasser verbleibt in den Poren. Das Modell wird im Detail weiter unten in Kapitel 1.6 vorgestellt. Lee et al. bezweifeln diesen Modellansatz und propagieren auch beim gasochromen Schalten das Doppelinterkalationsmodell [81].

Georg et al. finden — ähnlich wie andere Autoren beim elektro- oder photochromen Einfärben — schnell und langsam einfärbare Schichten. Neben der Herstellung hängt dies auch von der Vorgeschichte der Filme ab. So wird für getrocknete Filme berichtet, daß sie zwar vergleichsweise langsam, dafür aber auch tiefer einfärben [42]. Umgekehrt entfärbt ein Film, der über einen langen Zeitraum bei geringerem Wasserstoff-Partialdruck auf einen bestimmten Absorptionsgrad eingefärbt wurde, langsamer als ein Film, der zuvor über einen kurzen Zeitraum bei höherem H_2 -Partialdruck auf denselben Absorptionsgrad eingefärbt wurde. Diese Phänomene können über die Bildung von Wasser in den Poren erklärt werden, die Begründung folgt bei der Diskussion des Modells von Georg in Kapitel 1.6.2.

Vor- und Nachteile

Im Vergleich zum elektrochromen Schalten ist die gasochrom erreichbare Potentialdifferenz deutlich geringer. Entsprechend ist die Herstellungsbandbreite schaltbarer Wolframoxidschichten deutlich stärker eingeschränkt. Auch die erreichbaren Schaltgeschwindigkeiten sind geringer, die Zeit für einen kompletten Schaltzyklus entsprechend größer. Nicht zuletzt stellt die Quantifizierung der eingelagerten Wasserstoffmenge ein Problem dar. Georg et al. lösen es, indem sie vergleichend an Schichten, die bei den gleichen Parametern hergestellt wurden, elektrochrome und gasochrome Schaltversuche durchführen. Aus dem elektrochromen Schalten erhalten sie für die optische Einfärbung einen Vergleichswert, der sich auf die optische Einfärbung beim gasochromen Schalten übertragen läßt [41].

Das gasochrome Schalten bietet umgekehrt den großen Vorteil, daß dank des einfachen Systemaufbaus die Anzahl der zu beachtenden Parameter, die den Schaltprozeß beeinflussen können, deutlich überschaubarer ist. Dies sollte die Interpretation der ablaufenden Prozesse vereinfachen. Dank des einfacheren Aufbaus sollten auch spektroskopische Messungen leichter durchführbar sein.

Realisierung als Produkt: Im Vergleich zur Anwendung elektrochrom schaltender Schichten für Smart Windows ist beim gasochromen Aufbau die Systemtechnik, also die Versorgung mit Wasserstoff zum Färben bzw. mit Sauerstoff zum Entfärben, deutlich aufwendiger. Die Gaszu- und -abfuhr muß dauerhaft dicht bleiben, der Einbau auf der Baustelle muß mit größerer Vorsicht geschehen und die Gasversorgung muß gesichert sein. Außerdem darf sich im Scheibenzwischenraum *kein Kondenswasser* bilden.

Als großer Vorteil ist zu beachten, daß der Schichtaufbau mit dem Zweischichtsystem WO_x / Katalysator und damit die Herstellung deutlich einfacher ist als bei elektrochromen Systemen. Die Schaltzeit wird im wesentlichen limitiert durch den Austausch des Gases im Scheibenzwischenraum und kann daher deutlich schneller erfolgen. Zudem ist wegen des einfacheren Schichtaufbaus mit fast absorptionsfreien Schichten die Transmission im ungefärbten Zustand und damit der Energiegewinn im Winter größer. Eine detaillierte Abschätzung findet sich in [43].

Vom Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) in Freiburg wird ein reprodu-

zierbar gutes Schaltverhalten gasochromer Scheiben über mehrere Jahre und mindestens mehrere tausend Schaltzyklen berichtet. Momentan erscheint ein geschlossener Kreislauf mit einer Elektrolysezelle als mögliche Lösung, die von der Firma INTERPANE in Laufenförde in einer Vorserie geplant wird.

1.4.5 Dauerhaft blaue substöchiometrische Schichten

Während WO_x -Filme mit einem Sauerstoffgehalt von $x > 2,55$ nach Untersuchungen von [46] noch transparent sind, entstehen im Bereich $2,45 < x < 2,55$ dauerhaft blau gefärbte Filme, die zwar weiter eingefärbt werden können, aber nicht vollständig entfärben [46, 72]. WO_x mit noch geringerem Sauerstoffgehalt von $x < 2,45$ ist metallisch. Leicht eingefärbte, substöchiometrische Schichten entstehen häufig beim thermischen Verdampfen von WO_3 -Pulver, wenn beim Verdampfungsprozeß der Restgasdruck bzw. der Sauerstoffpartialdruck sehr gering ist (siehe z.B. [14])⁹. Bei gesputterten Schichten läßt sich der Sauerstoffgehalt der Schichten einfach über die Zusammensetzung des Gasgemischs einstellen, siehe auch Kapitel 2. Nach [46] unterscheiden sich dauerhaft blaue Filme im spektralen Verlauf ihrer Absorption kaum von Schichten, die durch die oben genannten Verfahren eingefärbt wurden.

Georg et al. finden, daß dauerhaft blaue, durch DC-Magnetron Sputtern hergestellte Filme mit zunehmender Substöchiometrie eine Zunahme der Leitfähigkeit zeigen. Im IR äußert sich das durch eine Überlagerung von Drudeanteilen freier Ladungsträger, die Georg et al. der Koexistenz einer durch XRD und Rasterkraftmikroskopie nachgewiesenen kristallinen Phase zuschreiben [44].

Andererseits berichten Kaneko, Miyake und Teramoto, daß bei geringem Sauerstoffgehalt durch RF-Sputtern hergestellte, dauerhaft blaue Schichten ihr Absorptionsmaximum bei einer anderen Energie haben als die durch Li-Ionen elektrochrom eingefärbten Schichten, und nicht weiter einfärbbar sind [64].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls konstant blaue Schichten hergestellt, die allerdings *nicht* weiter gasochrom einfärbbar waren. Die Ausführungen dazu finden sich in Kapitel 5.

1.5 Absorption beim Wolframoxid

Wie oben erwähnt liegt Wolframoxid in seiner stöchiometrischen Komposition WO_3 bis hinab zu $\text{WO}_{2,55}$ transparent vor. Es ist ein indirekter Halbleiter (siehe z.B. [16]) mit einem Brechungsindex im Bereich zwischen $n = 1,8$ und $2,3$ und dem Einsetzen der Interband-Absorptionskante zwischen $2,8$ und $3,2$ eV [50].

Essentiell für die gewünschte Funktion als schaltbare Schicht ist die aktiv regelbare Entstehung einer Absorptionsbande im infraroten Spektralbereich (IR) mit einem Maximum zwischen $0,7$ und $1,4$ eV [50]. Die Absorption reicht bis in den sichtbaren Spektralbereich hinein und erzeugt so den blauen Farbeindruck in Transmission. Unabhängig vom Mechanismus der Einfärbung — ob nach dem Doppelinterkalationsmodell mit dem

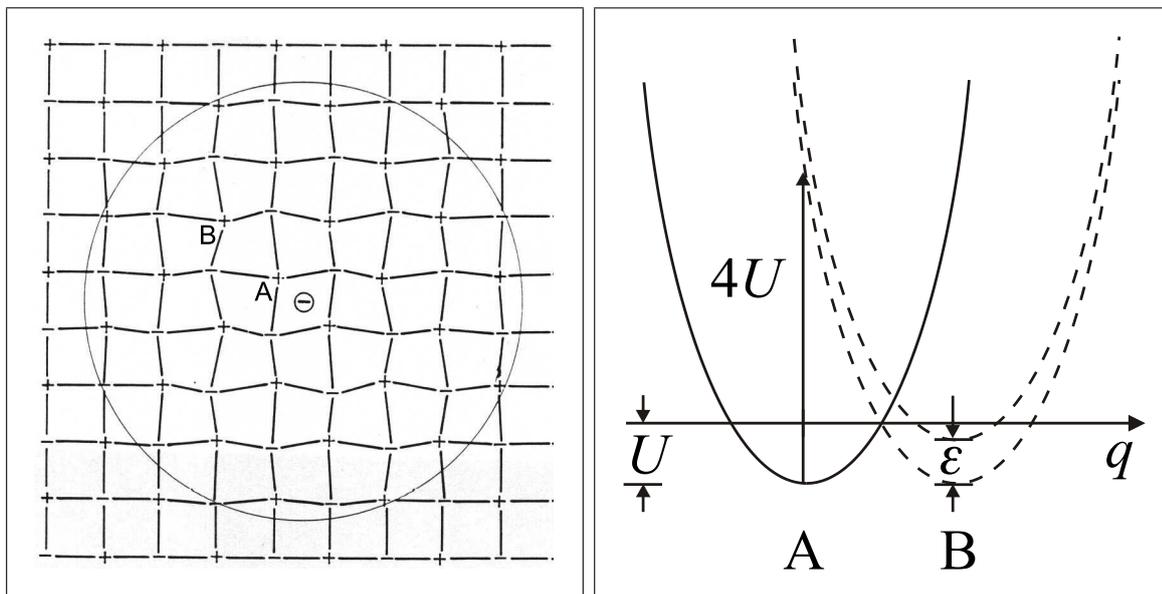
⁹Zur Herstellung transparenter Filme durch thermisches Verdampfen wird meist gezielt Sauerstoff in den Rezipienten eingelassen, siehe z.B. [134].

simultanen Einbau eines Ions und eines Elektrons oder nach dem Sauerstoffausbaumodell nach Georg — läßt sich die Absorption folgendermaßen erklären:

Sie wurde anfangs von Deb der Bildung von F-Farbzentren an Sauerstofffehlstellen zugeordnet [21]. Inzwischen herrscht allerdings Konsens, daß die Einfärbung mit der Reduktion von Wolframatomen in den Oxidationszustand W^{V+} verknüpft ist. Dort werden die mit der Einfärbung eingelagerten Elektronen lokalisiert. In Übereinstimmung mit der Lokalisierung erklären Faughnan, Crandall und Heymann die beobachtete Absorption mit dem Intervallenztransfer-Modell [31]. Größere Akzeptanz herrscht zu der von Schirmer, Wittwer et al. entwickelten Modifikation dieses Modells, daß sich bei der Reduktion des Wolframs kleine Polaronen ausbilden, die für die Absorption verantwortlich sind [121, 50, 9]. Der Absorptionsprozeß läßt sich dann wie folgt formulieren:



Das Elektron sorgt für eine Gitterverzerrung im Bereich der benachbarten Atome, siehe Abbildung 1.4(a). Dadurch entsteht ein lokaler Potentialtopf der Tiefe U am Atom A , in dem das Elektron sich selbst fängt („self-trapping“) bzw. lokalisiert wird. Die Wellenfunktion des Elektrons besitzt dann eine geringe Ausdehnung ζ , man spricht auch von einem *kleinen Polaron*. Das Elektron kann durch Absorption eines Photons geeigneter Energie zu



(a) Die Gitterverzerrung durch ein an einem W^{V+} -Atom lokalisiertes Elektron. Nach [94, S. 10].

(b) Die Potentiale an zwei benachbarten Gitterplätzen W_A^{V+} und W_B^{VI+} . Nach [121]. Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von „The Electrochemical Society, Inc.“.

ABBILDUNG 1.4: Modell zur Polaronabsorption: Ein an dem Atom A lokalisiertes Elektron kann durch Absorption eines Photons die benötigte Energie aufnehmen, um über die Potentialbarriere zum Nachbaratom B zu gelangen. Aufgrund der Wechselwirkung mit dem Gitter kommt es zur Aussendung eines Phonons, die Gitterverzerrung paßt sich an die neue Lage des Elektrons an. Das lokalisierte Elektron zusammen mit der Gitterverzerrung nennt man ein kleines Polaron. Siehe z.B. [73, S. 283 ff.].

dem benachbarten Wolframatom B über die Potentialbarriere der Höhe $4U - \varepsilon$ „hüpfen“, siehe Abbildung 1.4(b). Dies entspricht einem senkrechten Franck-Condon-Übergang. Die Gitterverzerrung verschiebt sich unter Aussendung eines Phonons mit der Energie $\hbar\omega_0$ zum Nachbaratom B . Die Absorptionsbande wird mit

$$\alpha(\hbar\omega) \sim \hbar\omega \exp\left(-\frac{(\hbar\omega - \varepsilon - 4U)^2}{8U\hbar\omega_0}\right). \quad (1.10)$$

angegeben [121]. ε beschreibt eine mögliche Verschiebung des Gitterpotentials nicht adäquater Nachbarplätze, zwischen denen das Elektron hüpf¹⁰. Im Gegensatz zu dem Modell des Intervallenztransfers gelingt damit eine Simulation der niederenergetischen Flanke des Absorptionspeaks. Die Abweichung zwischen Simulation und Messung der höherenergetischen Flanke wird z.B. mit zusätzlichen Elektronenübergängen in höhere Zustände benachbarter Atome erklärt, die eine Peakverbreiterung bewirken. Die Stärke der Absorption hängt zum einen von der Absorptionsstärke eines einzelnen Polarons ab, die häufig nach Smakulas Gleichung abgeschätzt wird (siehe z.B. [31, 22]). Nach Granqvist ist ihre Aussagekraft aber begrenzt [50].

Zum anderen ist natürlich die Konzentration y der Farbzentren maßgeblich. In guter Näherung kann

$$\alpha(\hbar\omega) \sim y \quad (1.11)$$

angenommen werden. Somit bietet die Absorption ein Maß für die Anzahl der Farbzentren im Wolframoxid, die durch optische Spektroskopie bestimmt werden kann, siehe auch Kapitel 4.6 und Gleichung (4.11).

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die dielektrische Funktion absorbierender Schichten häufig durch einen harmonischen Oszillator ausreichend gut beschrieben werden, zumal auf Grund apparativer Möglichkeiten nur der Meßbereich oberhalb von ca. 1,1 eV zugänglich war (siehe auch Kapitel 4 und 5). Ein Beispiel folgt in Kapitel 4.6.

Hinweise für Übergänge von W^{IV+} nach W^{V+} oder von W^{V+} nach W^{VI+}

Erste Modelle gingen bei diesem auch „Polaronhopping“ genannten Prozeß nur von einem Übergang von W^{V+} nach W^{VI+} aus. Schwer erklärlich blieb dabei die Vorstellung, daß in *ungefärbtem* substöchiometrischem WO_{3-z} die Oxidationszustände W^{VI+} und W^{V+} vorliegen — was nach dem propagierten Polaronhopping eine absorbierende Schicht ergeben müßte. So berichten Gerard, Donnadiu und Mitarbeiter von solchen transparenten Filmen, in denen sie per XPS W^{VI+} - und W^{V+} -, aber keine W^{IV+} -Zustände nachweisen [47]. Diese Zustände sind in blaugefärbten Proben vorhanden. Gerard et al. schließen daher, daß den W^{IV+} -Zuständen eine Bedeutung zukommen muß.

Teilweise im Widerspruch dazu, nämlich was die Zusammensetzung im ungefärbten Zustand angeht, geben neuere Untersuchungen ebenfalls mehrere Hinweise darauf, daß den W^{IV+} -Zuständen eine wichtige Rolle zukommt und auch Übergänge von W^{V+} nach W^{IV+} möglich sind [159, 84]. So schlagen Zhang, Benson, Tracy und Bechinger eine Zusammensetzung von transparentem WO_{3-z} gemäß

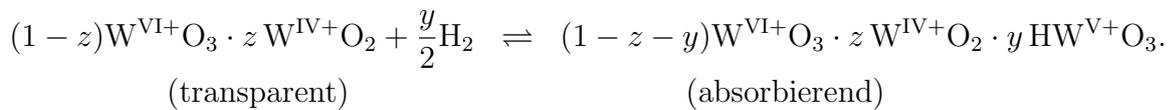
$$WO_{3-z} = (1-z)W^{VI+}O_3 \cdot zW^{IV+}O_2$$

¹⁰Schirmer et al. geben $\hbar\omega_0 \approx 0,095$ eV an, was mit typischen W-O-Schwingungen übereinstimmt, und $U \lesssim 0,275$ eV, im Vergleich zu typischerweise 0,2 eV für d-Elektronen-Systeme [121, und Quellen darin].

	W ^{VI+} =O	W ^{VI+} -O	W ^{V+} =O	W ^{V+} -O	W ^{IV+} =O und W ^{IV+} -O
ω_0 [1/cm]	960	770	450	330	220

TABELLE 1.1: Aus Raman-Messungen bestimmte IR-Resonanzpositionen von W=O- und W-O-Schwingungen in Abhängigkeit des Oxidationszustandes der Wolframatome. Nach [84].

ohne W^{V+}-Zustände vor [159]. Der W^{IV+}- sowie der W^{VI+}-Zustand bilden *keine* Polaronen aus. Erst das Einlagern zusätzlicher Elektronen durch den Färbeprozess sorgt nach ihrem Modell für die Entstehung von W^{V+}-Zuständen, die Polaronübergänge ermöglichen. In der Schreibweise nach dem Doppelinterkalationsmodell mit Wasserstoff schreibt sich die Reaktion dann als



Zhang et al. argumentieren sogar auf Grund der erreichbaren Einfärbefeffizienz C_E in Abhängigkeit von der Substöchiometrie z und der Ladungsmenge y , daß *nur* die Übergänge von W^{IV+} nach W^{V+} für die Absorption entscheidend sind [159]. Diese Interpretation wird allerdings von anderen Autoren bezweifelt, die nun Polaronübergänge zwischen W^{IV+} und W^{V+} und zwischen W^{V+} und W^{VI+} für möglich halten [85, 84, 83]:



Eine Gruppe um Lee und Deb stützt die Interpretation der „transparenten W^{IV+}-Zustände“ durch Ramanmessungen in mehreren Veröffentlichungen zum gleichen Thema [84, 83, 82]. Sie weisen im IR Schwingungsbanden von W=O und W-O Bindungen nach, die je nach Oxidationszustand von W^{VI+} über W^{V+} und W^{IV+} zu kleineren Wellenzahlen in der Resonanzposition schieben, siehe Tabelle 1.1. Für ungefärbte Zustände waren nur Anteile von W^{IV+} und W^{VI+} nachweisbar. Erst mit der elektrochromen oder gasochromen Einfärbung erscheinen Banden des W^{V+}-Zustandes. Dies stützt die obige These, daß die W^{IV+} und W^{VI+}-Zustände für sich transparent sind und erst in Anwesenheit von W^{V+}-Zuständen die Polaronabsorption ermöglichen. Mit diesem Modell kann insbesondere der Einfluß der Stöchiometrie auf die mögliche Einfärbetiefe und die Existenz transparenter substöchiometrischer Filme erklärt werden.

Der Isolator-Metall-Übergang und kristallines WO₃

Auch wenn Eigenschaften zur Leitfähigkeit in dieser Arbeit nicht untersucht wurden, sollen zwei interessante Aspekte aufgeführt werden. Die Ausprägung der Polaron-Absorption hängt nach Schirmer, Wittwer et al. von der Ordnung bzw. Unordnung der Schichten ab [154]: eine größere Amorphisierung der Schicht sorgt für eine stärkere Lokalisierung der eingelagerten Elektronen. Umgekehrt dehnt sich mit zunehmender Kristallinität des Wolframoxids die Wellenfunktion der Elektronen aus und das Absorptionsmaximum verschiebt sich zu kleineren Energien. Schließlich gehen die lokalisierten Elektronen in freie Elektronen über. Die optischen Eigenschaften im IR lassen sich dann durch die eines Leiters mit freien Elektronen nach dem Drude-Modell beschreiben.

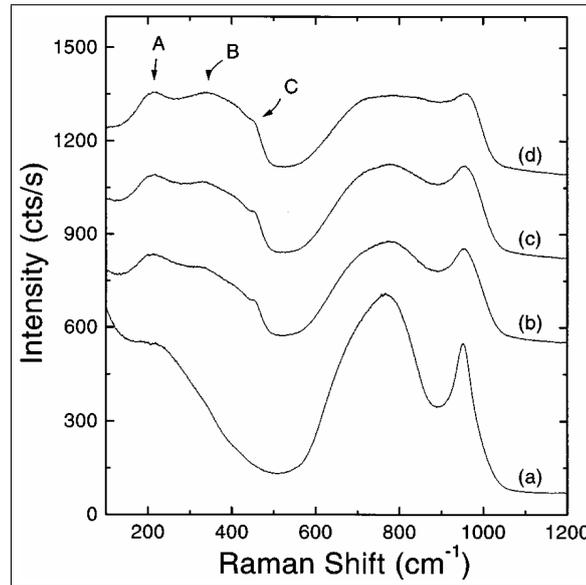


ABBILDUNG 1.5: Raman-Messungen an amorphem elektrochrom gefärbtem WO_{3-z} : Mit steigender Li-Einlagerung ((a) wie deponiert mit $\text{Li}/\text{W} = 0$ bis (d) $\text{Li}/\text{W} =: y = 0,18$) entwickeln sich die Banden B und C bei 330 cm^{-1} bzw. bei 450 cm^{-1} , die $\text{W}^{\text{V}+}=\text{O}$ bzw. $\text{W}^{\text{V}+}-\text{O}$ -Schwingungen zugeordnet werden. Der breite Peak A bei 220 cm^{-1} stammt von einer $\text{W}^{\text{IV}+}=\text{O}$ oder $\text{W}^{\text{IV}+}-\text{O}$ -Schwingung. Die Banden bei 950 cm^{-1} und 770 cm^{-1} stammen von $\text{W}^{\text{VI}+}=\text{O}$ - bzw. $\text{W}^{\text{VI}+}-\text{O}$ -Schwingungen. Aus [84].

Ein ähnlicher Übergang findet aber auch mit zunehmender Konzentration y der Elektronen in einem amorphem M_yWO_x -Gitter statt: für geringe Konzentrationen zeigt sich die gerade beschriebene Absorptionsbande. Die Leitfähigkeit gehorcht nach Crandall und Faughnan ([19]) einer Mottischen Temperatur-Abhängigkeit von $\sigma \sim \exp(-(q/T)^{1/4})$, die als charakteristisch für ein „variable range hopping“ zwischen lokalisierten Elektronenzuständen eingestuft wird [154]. Ab einer kritischen Konzentration y_c kommt es zu einem Isolator-Metall-Übergang, der überwiegend als Anderson-Übergang interpretiert wird [154, 22, 142]. Aus der Bestimmung von q und y_c läßt sich die Ausdehnung des lokalisierten Elektrons abschätzen. Eine neuere Arbeit faßt jüngere Erkenntnisse zur Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zusammen [142].

Die Änderung der Leitfähigkeit bei der Einlagerung von Ionen insbesondere in kristallines WO_3 findet z.B. bei der regelbaren Änderung des Emissionsverhaltens im IR Anwendung, um die Wärmeabstrahlung und damit die Temperatur von Satelliten zu regulieren [56, 23, 34].

1.6 Modelle zum Schaltmechanismus

Zum Mechanismus des Schaltvorgangs werden in der Literatur zwei Modelle diskutiert, die im folgenden vorgestellt werden: Das Doppelinterkalationsmodell mit dem simultanen e^- - und H^+ -Einbau im Gegensatz zu einem von Georg et al. propagierten Modell, daß den Ausbau von Sauerstoff als Ursache für das Einfärben beschreibt.

1.6.1 Das Doppelinterkalationsmodell

Das in der Literatur weithin akzeptierte Doppelinterkalationsmodell beschreibt die Einfärbung durch einen gleichzeitigen Einbau von Ion und Elektron in die Schicht. Es ist aus verschiedenen Gründen naheliegend, da es z.B. die mit der elektrochromen Einfärbung fließende Ladung als Einlagerung der Ionen interpretiert. Zudem greift es das von kristallinen Metallbronzen M_yWO_x bekannte Bild auf. Außerdem ergeben Diffusionsmessungen für H^+ - oder Li^+ -Ionen in WO_x -Filmen sinnvolle Ergebnisse mit Diffusionskonstanten für H^+ zwischen 10^{-13} und $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bzw. für Li^+ -Ionen zwischen 10^{-13} und $10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [50, 158, 147, 146]. Die in der elektrochromen Übersicht genannte Reaktionsgleichung (1.4) soll der Übersichtlichkeit halber noch einmal mit Wasserstoff wiederholt werden:



Über die Bindung, die der eingelagerte Wasserstoff eingeht, gibt es nur wenige Aussagen. Kitao et al. erklären sie z.B. mit dem Anstieg einer IR-Bande bei 2400 cm^{-1} , die sie einer OH-Schwingung zuordnen. Demnach wird dort der für die Einfärbung verantwortliche Wasserstoff gebunden. Für andere Ionen wird die Einlagerung in Oktaederlücken des WO_x -Gitters angenommen ([50], siehe auch Kapitel 1.8.1 zur Struktur von WO_x).

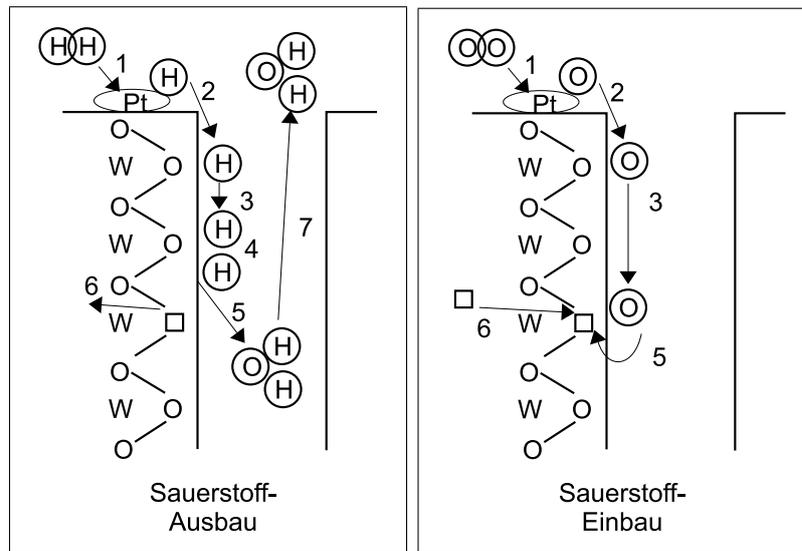
Experimentelle Widersprüche

Andererseits gibt es einige experimentelle Widersprüche zum Doppelinterkalationsmodell, die nur durch Zusatzannahmen erklärt werden können. Abgesehen von Nebenreaktionen, die erklären können, warum während des Färbens mehr Ladung ein- als während des Bleichens ausgebaut wird¹¹ ([31, 155, 72]), stimmt die Interpretation des Doppelinterkalationsmodells nicht mit den Messungen zum Wasserstoffgehalt überein.

In der oben erwähnten Untersuchung berichten Gerard et al., daß sich nur beim ersten Schalten von anfangs wasserstofffreien Filmen H_yWO_x der Wasserstoffgehalt von $y = 0$ auf $y = 1,5$ im gefärbten Zustand erhöht [46]. Beim Entfärben ändert sich y im Rahmen der Meßgenauigkeit von 3% nicht, liegt also zwischen $1,45 < y < 1,55$. Eine direkte Verknüpfung der geflossenen Ladungsmengen von der gefärbten zur entfärbten Schicht müßte eine Änderung des Wasserstoffgehalts im Bereich von $\Delta y = 0,3$ ergeben [31]. Sie schlagen daher vor, daß der Wasserstoff im blau gefärbten Zustand an „aktiv“ genannten Gitterplätzen lokalisiert ist und im transparenten Zustand an „passiv“ genannten Gitterplätzen.

Etwas unklar sind die Ergebnisse von Rauch, Wagner und Bange, die y ebenfalls durch NRA bestimmen, hier aber mit dem Stickstoff Isotop ^{15}N und der Reaktion $^{15}\text{N} + \text{H} \rightarrow ^{12}\text{C}^* + \alpha$ [115]. Für elektrochrom gefärbte WO_x -Filme finden sie einen konstanten Wasserstoffgehalt y vor und nach dem Schalten. Allerdings ergibt sich für das mehrfache *gasochrome* Schalten von WO_x mit einem Rhodium Katalysator beim Einfärben eine geringfügige Zunahme des Wasserstoffanteils um durchschnittlich $\Delta y \approx +0,05$. Dies

¹¹Wie in Kapitel 1.4.1 berichtet finden Kitao et al., daß zum elektrochromen Einfärben eine größere Ladungsmenge nötig ist als zum Entfärben [1, 155, 72]. Erst nach einigen Schaltzyklen ist die Ladung beim Einfärben dieselbe wie beim Entfärben (ein „aging“ genannter Prozeß). Sie erklären das mit „passivem“ Wasserstoff, der sich mit „überschüssigem“ Sauerstoff verbindet. Je größer der Sauerstoffanteil x in WO_x ist, umso mehr passiver Wasserstoff läßt sich einlagern. Typisch sind Werte zwischen 0,2 und 0,4 Atome passiven Wasserstoffs auf ein Wolframatom.



(a) Das Färben der Schicht durch Sauerstoffausbau.

(b) Das Bleichen der Schicht durch Sauerstoffeinsatz.

ABBILDUNG 1.6: Der Schaltmechanismus durch Ein- und Ausbau von Sauerstoff. Nach A. Georg [39, 41]. Das „Pt“ wäre in einer allgemeinen Formulierung durch „Katalysator“ zu ersetzen, für die hier diskutierten Proben durch „Pd“.

entspreche in etwa der aus der Änderung der optischen Dichte erwarteten Zunahme. Beim Entfärben nimmt y allerdings nicht so stark ab, so daß sich der Wasserstoffanteil nach 2 Farbe-Entfärbezyklen von anfangs etwa 0,67 auf 0,75 (jeweils im *entfärbten* Zustand!) erhöht. Auch hier muß Wasserstoff ohne Einfluß auf die Absorption, vermutlich durch die Bildung von Wasser, eingebaut werden.

Georg argumentiert außerdem über die Partialdruckabhängigkeit der Färbekinetik [39, 41]: Je nachdem, welcher der Reaktionsschritte bei der Bildung der Farbzentren geschwindigkeitsbestimmend ist, wäre nach Georg beim Doppelinterkalationsmodell ein Verlauf gemäß $v(p_{\text{H}_2}) \sim p_{\text{H}_2}^n$ zu erwarten, wobei n die Werte $-1/2$, 0 oder $+1/2$ annehmen könnte. Georg beobachtet allerdings für kleine Partialdrücke p_{H_2} eine Abhängigkeit gemäß $v(p_{\text{H}_2}) \sim p_{\text{H}_2}^1$, die mit dem Modell nicht im Einklang steht.

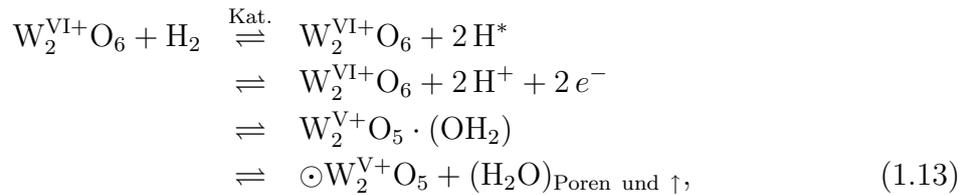
1.6.2 Der Ausbau von Sauerstoff

Als Lösung dieser experimentellen Widersprüche zum Doppelinterkalationsmodell schlägt Georg als Färbeprozess den Ausbau von Sauerstoff aus der WO_x -Verbindung unter der Bildung von Wasser vor, das sich erst in den Poren der Filme anlagert und diese in einem langsamen Prozeß verläßt [39, 41, 42], siehe Abbildung 1.6(a). Für die von ihm untersuchten Filme geht er von einer kolumnaren Struktur aus, so daß sich Poren bis zum Substrat ausbilden, in denen zunächst die Diffusion von atomarem Wasserstoff in die Tiefe erfolgen kann. Im einzelnen bezeichnet Schritt 1.) die Adsorption von H_2 und Dissoziation in atomarem Wasserstoff am Katalysator. Im Schritt 2.) geht das H in einem „spill over“ genannten Prozeß auf das WO_x über und chemisorbiert. In 3.) wandert das H an der Porenwand entlang. Dieser Schritt wird durch Wasser an den Porenwänden nach Georg

deutlich beschleunigt [42]. In 4.) bildet sich ein schematisch als W-O-H₂ bezeichneter Zwischenzustand, bevor sich in 5.) unter der Herauslösung des Sauerstoffs Wasser in der Pore bildet. Die entstandene O-Fehlstelle bildet das Farbzentrum und diffundiert in 6.) in die WO_x-Schicht hinein. In einem langsamen Schritt 7.) verläßt das Wasser die Schicht.

Beim Entfärben der Filme (siehe Abbildung 1.6(b)) dissoziiert in 1.) Sauerstoff am Katalysator, 2.) und 3.) laufen analog zum H beim Einfärben. 4.) entfällt und in 5.) füllt der Sauerstoff eine O-Fehlstelle an der Porenwand. In 6.) diffundiert eine Fehlstelle aus dem Schichtinneren an die Porenwand.

Symbolisch läßt sich die Reaktionsgleichung schreiben als



wobei \odot eine Sauerstoffleerstelle bezeichnet.

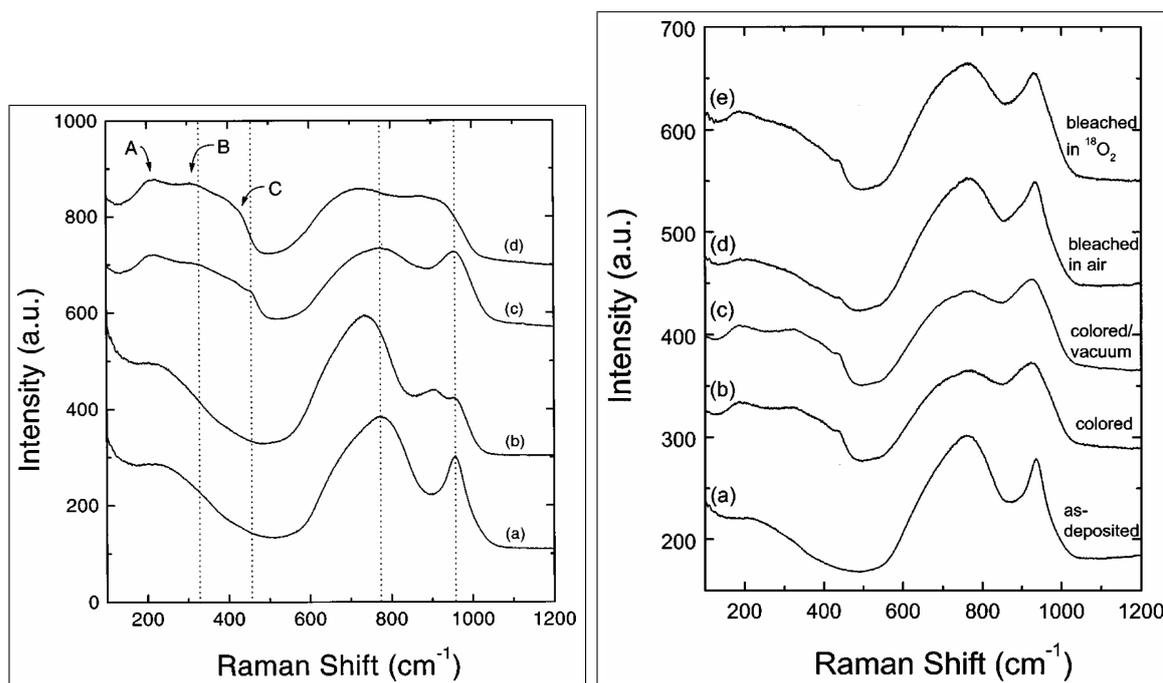
Georg gelingt mit seinem Modell eine Beschreibung der optischen Dichte OD und damit der Farbzentrenkonzentration y in Abhängigkeit von der Zeit beim Färbe- und Entfärbeprozess. Je nach Herstellungsprozeß oder Nachbehandlung der Schichten sind nach Georg unterschiedliche Schritte des Einfärbeprozesses entscheidend für die Einfärbekinetik. Für „Schichten schneller Diffusion“ sind die Schritte 1.) bis 3.) schnell und 4.) bis 6.) zeitbestimmend. Für solche Schichten ergibt sich zeitlich eine exponentielle Abhängigkeit für die Bildung der Farbzentren, was für oberflächenbestimmte Prozesse typisch ist. Für „Schichten langsamer Diffusion“ [41, 42] ergibt sich ein diffusionstypischer wurzelförmiger Verlauf, der mit Schritt 3.) in Verbindung gebracht wird. Mit der Rolle des Wassers in den Poren erklären sich auch die in Kapitel 1.4.4 beobachteten Phänomene zum langsameren und tieferen Einfärben getrockneter Schichten: An H₂O in den Poren kann der atomare Wasserstoff schneller durch die Poren diffundieren, was die Einfärbung beschleunigt. Andererseits kann nur eine begrenzte Menge Sauerstoff ausgebaut und Wasser in den Poren gebildet werden, bevor der Sättigungsgrad der Poren durch das neugebildete und das von früher vorhandene Wasser erreicht ist. Eine weitere Einfärbung ist dann nur möglich, wenn Wasser aus den Poren in die Gasphase entweicht.

Nicht zuletzt kann Georg mit diesem Modell die partialdruckabhängige Einfärbekinetik $v(p_{\text{H}_2}) \sim p_{\text{H}_2}$ erklären. Die Überlegungen zu dieser Schaltkinetik folgen in Kapitel 8.1.

Auch das in Kapitel 1.4.2 beschriebene Modell von Bechinger et al. zum Mechanismus beim photochromen Schalten beinhaltet die Vorstellung vom Sauerstoffausbau [11].

Indizien gegen den Sauerstoffausbau

Lee et al. konnten beim gasochromen Entfärben keine Einlagerung von Sauerstoff in der Schicht nachweisen [81]. Sie verwendeten dazu beim gasochromen Schalten schweren Sauerstoff ¹⁸O₂ zum Bleichen der Schichten, der nach dem Modell von Georg wieder in die Schicht eingebaut werden müßte. Der Nachweis sollte mit Raman-Messungen erfolgen. Damit hatten sie in einer anderen Veröffentlichung bereits eine Verschiebung der oben erwähnten W-O- bzw. W=O-Schwingungsbanden (siehe Abbildung 1.5) nachgewiesen, wenn beim Sputtern der WO_x-Schichten statt ¹⁶O₂ schwerer Sauerstoff ¹⁸O₂ verwendet



(a) Vergleich gesputterter WO_x-Schichten mit ¹⁶O₂ ((a) und (c)) und ¹⁸O₂ ((b) und (d)). (a) und (b) sind ungefärbt, (c) und (d) elektrochrom gefärbt mit Li⁺. Für ¹⁸O₂ sind die Peaks an den gestrichelten Linien etwas zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

(b) Vergleich an gasochrom gefärbtem WO_x. (a) wie deponiert, (b) gefärbt in (1% H₂ in 99% N₂), (c) in Vakuum (1·10⁻⁵ Torr), (d) entfärbt in Luft, (e) entfärbt in ¹⁸O₂. Bei (ausreichend großer) Einlagerung von ¹⁸O₂ beim Bleichen müßte der Peak in (e) im Vergleich zu (d) verschoben sein.

ABBILDUNG 1.7: Raman-Messungen zum Nachweis von ¹⁸O₂ Verschiebung der Schwingungsbanden. (a) aus [84, Abb. 3]. (b) aus [81, Abb. 3].

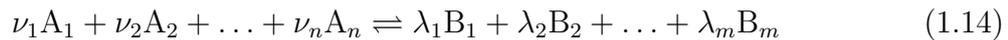
wurde. So ist z.B. die Verschiebung der W^{VI+}=O-Bande bei 960 cm⁻¹ in Abbildung 1.7(a) deutlich zu erkennen und auf die größere Masse des ¹⁸O₂ zurückzuführen. In der Sequenz zum gasochromen Färben und Entfärben in Abbildung 1.7(b) ist nach dem Färben mit 1% H₂ in N₂ und dem anschließenden Evakuieren der Probenkammer eine Probe mit normalem Luftsauerstoff ¹⁶O₂ und die Vergleichsprobe mit schwerem Sauerstoff ¹⁸O₂ gebleicht worden. Nach der Interpretation von Lee et al. müßte sich die Einlagerung von ¹⁸O₂ in Abbildung 1.7(b) in einer Verschiebung des W=O-Peaks bei 960 cm⁻¹ ähnlich wie in Abbildung 1.7(a) zeigen. Die Kurven (d) und (e) zeigen jedoch keinen Unterschied. Fraglich ist, ob bei der geringen Einfärbung ausreichend viel Sauerstoff ausgetauscht wird, um eine Änderung des Raman-Spektrums zu erreichen. Die Peakverschiebung in Abbildung 1.7(a) erfolgte immerhin an einer Schicht mit einem überwiegenden Anteil von ¹⁸O₂, während beim gasochromen Einfärben mit typischen Farbzentrenkonzentrationen von $y = 0,1$ maximal ein Anteil von 0,05 Sauerstoffatomen pro Wolframatom aus- und eingebaut wird [40, 45].

1.7 Überlegungen zur Thermodynamik

An einigen energetischen Abschätzungen und experimentellen Befunden soll beleuchtet werden, warum beim Wolframoxid die beobachtete Reaktion, nämlich das reversible Schalten zwischen dem gefärbten und dem ungefärbten Zustand, unter thermodynamischen Gesichtspunkten überhaupt ablaufen kann. Diese Aussage wird zunächst nur klären können, ob die Reaktion *energetisch* möglich ist, aber nicht, in welcher Zeit sie abläuft. Ausführungen zur Kinetik folgen in Kapitel 8.1. Zunächst werden allgemein einige Grundlagen aus Standardwerken der Chemie eingeführt, bevor die Erkenntnisse auf unseren Fall beim Wolframoxid angewendet werden. Ausführliche Herleitungen und Beispiele zur Thermodynamik finden sich beispielsweise in [91, 7, 98, 17] oder anderen Standardwerken.

1.7.1 Thermodynamische Zustandsgrößen

Es soll also zunächst geklärt werden, ob in einer exemplarischen Reaktion der Form



aus den Edukten A_i die Produkte B_i entstehen können, bzw. wo sich das Reaktionsgleichgewicht einstellt. Zur Beurteilung dienen die thermodynamischen Zustandsgrößen Entropie S , Enthalpie H und Gibbs-Freie-Enthalpie G , die gemäß

$$G = H - TS \quad (1.15)$$

miteinander verknüpft sind, wobei T die Temperatur in Kelvin bezeichnet. Bei der Bildungsreaktion einer Verbindung i aus ihren Elementen ändert sich die Enthalpie des Systems, die durch die sogenannte Bildungsenthalpie $\Delta_B H_i$ beschrieben wird. Für die durch das Zeichen $^\ominus$ symbolisierten Standardbedingungen — einem Druck von $p^\ominus = 1013 \text{ hPa}$ und einer Temperatur von $T^\ominus = 298,15 \text{ K}$ — ist die Standard-Bildungsenthalpie $\Delta_B H_i^\ominus$ für zahlreiche Verbindungen tabelliert, ebenso die Gibbs-Freie-Standard-Bildungsenthalpie $\Delta_B G_i^\ominus$ und die Entropie $\Delta_B S_i^\ominus$. Für die Reaktion (1.14) lassen sich dann die Änderungen der Zustandsgrößen berechnen gemäß

$$\Delta H^\ominus = \sum_{i=1}^m \lambda_i \Delta_B H_{B_i}^\ominus - \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_B H_{A_i}^\ominus, \quad \text{Standard-Reaktionsenthalpie} \quad (1.16)$$

$$\Delta S^\ominus = \sum_{i=1}^m \lambda_i \Delta_B S_{B_i}^\ominus - \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_B S_{A_i}^\ominus, \quad \text{Standard-Reaktionsentropie} \quad (1.17)$$

$$\Delta G^\ominus = \sum_{i=1}^m \lambda_i \Delta_B G_{B_i}^\ominus - \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_B G_{A_i}^\ominus, \quad \text{Gibbs-Freie Std.-Reaktionsenthalpie} \quad (1.18)$$

Da in dieser Arbeit alle Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, so daß $T \approx T^\ominus$ angenommen werden kann, wird hier auf die Herleitung der Größen für andere Temperaturen verzichtet. Sie findet sich z.B. in [91, 7] oder in vielen anderen Lehrbüchern. Umgekehrt ist natürlich für das gasochrome Schalten von Interesse, wie ein System auf

die Änderung des Partialdrucks p reagiert. Bei konstanter Temperatur gilt dann für n mol eines Gases

$$G(p, T)|_{T=const.} = G(T) + nRT \ln \frac{p}{p^\ominus}, \quad (1.19)$$

wobei $R = k_B N_A = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ die allgemeine Gaskonstante, k_B die Boltzmann-Konstante und N_A die Avogadro-Zahl bezeichnet.

1.7.2 Reaktionsgleichgewicht

Nach den Grundlagen kann jetzt eine Aussage getroffen werden, ob die Reaktion wie in (1.14) angegeben von links nach rechts ablaufen kann: Zu diesem Zweck muß die freie Gibbsche Enthalpie abnehmen, es muß also gelten

$$\Delta G(p, T) = \Delta H(p, T) - T \Delta S(p, T) < 0. \quad (1.20)$$

Diese Größe kann aus den tabellierten Größen für viele Reaktionen gemäß den Gleichungen (1.16) bis (1.18) berechnet werden, so daß eine Vorhersage über den Ablauf der Reaktion möglich ist. ΔG kann aber auch aus experimentell unter Umständen leichter zugänglichen Größen bestimmt werden. So gibt die Reaktionsenthalpie ΔH die Energie an, die bei einer Reaktion umgesetzt wird; sie kann kalorimetrisch bestimmt werden. Die Entropie S kann gegebenenfalls aus theoretischen Simulationen bestimmt werden.

Alternativ lassen sich Erkenntnisse über ΔG aus dem Gleichgewichtszustand der Reaktion gewinnen, wenn die Raten für Hin- und Rückreaktion gleich sind. Es gilt dann nämlich

$$\Delta G(p, T) = -RT \ln K(p, T). \quad (1.21)$$

Dabei bestimmt sich die temperatur- und druckabhängige Gleichgewichtskonstante K der Reaktion (1.14) gemäß

$$K = \left(\prod_{i=1}^m a_{B_i}^{\lambda_i} \right) / \left(\prod_{i=1}^n a_{A_i}^{\nu_i} \right). \quad (1.22)$$

a_j steht für die Aktivität der j -ten Komponente. Für reine Elemente im festen Zustand ist die Aktivität definitionsgemäß $a_j := 1$. Sind die Reaktionsteilnehmer in Lösung, so kann für geringe Konzentrationen ($c_j < 0,01$ molar, zum Teil sogar bis zu $c_j < 1$ molar [17]) die Aktivität mit der Konzentration gleichgesetzt werden, also $a_j = c_j$. Dann gibt die Reaktionskonstante K direkt an, auf welcher Seite das Reaktionsgleichgewicht liegt bzw. wie groß das Konzentrationsverhältnis zwischen Produkten und Edukten ist. Für Gase wird meist die Näherung $a_G \approx p_G/p^\ominus$ verwendet, wobei p_G der Partialdruck des entsprechenden Gases und $p^\ominus := 1013 \text{ hPa}$ wieder der Standarddruck ist. Für Mischreaktionen von Gasen mit Festkörpern kann die Aktivität der beteiligten fest vorliegenden Komponenten meist zu $a_{\text{fest}} = 1$ gesetzt werden, da die Partialdruckänderung der Gase einen viel größeren Einfluß hat.

Alternativ kann auch das chemische Potential eingesetzt werden um abzuschätzen, in welcher Richtung eine Reaktion ablaufen wird bzw. in welchem Mischungsverhältnis das Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion erreicht wird, wenn die Umwandlung nicht

vollständig geschieht. Das chemische Potential der Komponente j ist definiert als partielle Ableitung von G nach der Teilchenzahl n_j ,

$$\mu_j(n_j) := \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{p, T, n_l = \text{const.}}, \quad (\text{für } l \neq j) \quad (1.23)$$

bei konstantem Druck, konstanter Temperatur und konstanter Teilchenzahl der anderen Komponenten l . Der Index j steht dabei für eines der Edukte A_i oder eines der Produkte B_i . Das chemische Potential μ_j ist in chemischen Werken oft angegeben in [kJ/mol], also als der Energiedifferenz der freien Gibbs-Enthalpie, die für die Umwandlung von 1 mol der Komponente j umgesetzt wird. Dabei wird angenommen, daß die Umwandlung der Stoffmenge von 1 mol infinitesimal klein ist gegen n_j , so daß sich die Systemeigenschaften kaum ändern. Analog kann das chemische Potential als Ableitung der anderen thermodynamischen extensiven Zustandsgrößen H , U und F formuliert werden. Dabei bezeichnet U die innere Energie und $F = U - TS$ die Freie (Helmholtz) Energie.

Nun beschreibt die Reaktionslaufzahl ζ das Fortschreiten der Reaktion: Für $\zeta = 0$ befinden sich alle Teilchen im Ausgangszustand, d.h. nur die Edukte liegen vor, während die Reaktion für $\zeta = 1$ komplett abgelaufen ist und nur noch Produkte vorliegen. Allgemein sind noch $(1 - \zeta) \cdot \nu_i$ Anteile des Edukts A_i ($i = 1 \dots n$) vorhanden, während $\zeta \cdot \nu_i$ Anteile des Edukts A_i in $\zeta \cdot \lambda_i$ Anteile des Produkts B_i ($i = 1 \dots m$) umgewandelt sind. Eine Reaktion läuft dann ab, wenn das chemische Potential der Edukte, also ihre Summe, größer ist als das der Produkte. Das geeignete Maß dafür ist die Freie Gibbssche Reaktionsenthalpie¹², die definiert ist als

$$\Delta_{\text{R}}G(\zeta) := \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{p, T = \text{const.}} = \sum_{i=1}^m \lambda_i \mu_{B_i}(\zeta) - \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_{A_i}(\zeta). \quad (1.24)$$

Ist für einen Zwischenstand ζ der Reaktion $\Delta_{\text{R}}G(\zeta) < 0$, so wird die Reaktion in Richtung der Produkte weiterlaufen, umgekehrt wird sie für $\Delta_{\text{R}}G(\zeta) > 0$ in Richtung der Edukte ablaufen. Für $\Delta_{\text{R}}G(\zeta) = 0$ befindet sich die Reaktion im Gleichgewicht. Aus der Größe von ζ kann dann der Mischungsanteil von Produkten und Edukten abgelesen werden. Dieser Ansatz bildet die Grundlage der folgenden Analyse.

1.7.3 Abschätzungen zum gasochromen Schalten von WO_x

Die Reaktion für das Färben von WO_x kann nach dem Doppelinterkalationsmodell in Kapitel 1.6 wie folgt geschrieben werden:



Dabei läuft die Reaktion nicht vollständig ab, sondern es wird sich im thermodynamischen Gleichgewicht ein Zwischenzustand mit der Farbzentrenkonzentration y pro Wolframatom einstellen, also $y \text{H}^+ + y e^- + \text{WO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_y \text{WO}_3$. Dieser Abschnitt soll eine Abschätzung geben, wie tief die Schichten bei einem bestimmten Wasserstoffpartialdruck gasochrom

¹²Achtung, die Freie Gibbssche Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G \neq \Delta G^\ominus$, der Freien Gibbsschen Standard-Reaktionsenthalpie!

einfärben, bzw. welche Farbzentrenkonzentration y im thermodynamischen Gleichgewicht erreicht wird. Analog dazu wird beim elektrochromen Schalten y in Abhängigkeit von der elektromotorischen Kraft (EMK, auch Gleichgewichtszellspannung) $E(y)$ bestimmt. Crandall, Wojtowitz und Faughnan entwickeln in [20] für die obige Reaktion und den Bereich von $0,002 < y < 0,5$ ein Modell, das elektrochrom bestimmte EMK-Kurven beschreiben kann. Daraus wird das chemische Potential der WO_x -Schicht mit einer Wasserstoff- bzw. Farbzentrenkonzentration von y pro Wolframatom abgeleitet.

Ergebnisse aus elektrochromen Einfärbeexperimenten

Für thermodynamische Messungen ist die EMK leicht zugänglich: Die Schicht wird bis zu einer Farbzentrenkonzentration¹³ y elektrochrom eingefärbt. Dann wird stromfrei die Spannung gegen eine Referenzelektrode, im Beispiel von Crandall eine Standard-Wasserstoffelektrode (SHE), gemessen. Die Protonen liegen dann definitionsgemäß in 1-molarer Konzentration mit der Aktivität $a_{\text{H}^+} = 1$ vor. Nach Crandall et al. ist die EMK mit der Änderung der Freien (Helmholtz) Energie F beim Einbau von 1 mol Wasserstoff in H_yWO_3 verknüpft gemäß¹⁴

$$E(y) = \frac{-\Delta_{\text{R}}F(y)}{\mathcal{F}} = \frac{-\Delta\mu(y)}{\mathcal{F}}, \quad (1.26)$$

wenn $\mathcal{F} = eN_{\text{A}} = 96487 \text{ C mol}^{-1}$ die Faraday-Konstante beschreibt. Dabei wird angenommen, daß der Einbau von 1 mol Wasserstoff die Stöchiometrie bei einem ausreichend großen Depot der Reaktionspartner nicht ändert.

Für die Freie Energie geben Crandall et al. für den Bereich von $0,002 < y < 0,5$ ein Modell an, nach dem gilt

$$F(y) = F_0 + Ay + By^2 + n^*RT[y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y)]. \quad (1.27)$$

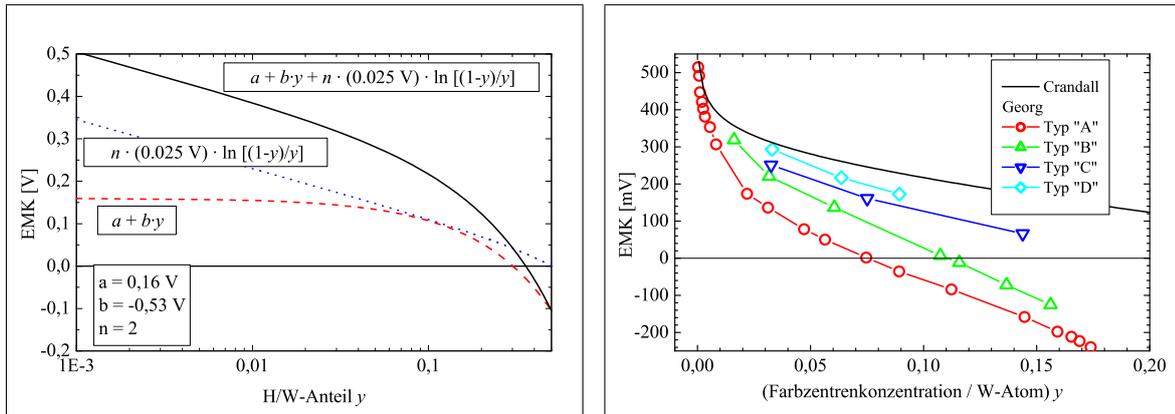
Der konstante Beitrag F_0 gibt dabei die Freie Bildungsenergie von WO_3 an. Der lineare Term besteht aus der Freien Reaktionsenergie von y Mol $\text{W}^{\text{VI}+}$ nach $\text{W}^{\text{V}+}$, aus der veränderten Wechselwirkung reduzierter Wolfram-Atome mit ihren Sauerstoffnachbarn sowie aus Bindungsbeiträgen von Protonen mit Sauerstoff. Der quadratische Term in y beinhaltet Beiträge von Paaren, deren Konzentration jeweils mit y steigt, also z.B. $\text{W}^{\text{V}+}\text{-W}^{\text{V}+}$, $\text{W}^{\text{V}+}\text{-OH}^-$ oder $\text{OH}^-\text{-OH}^-$. Der letzte Term faßt in einer Näherung Entropiebeiträge von y Farbzentren und $(1 - y)$ leeren Plätzen zusammen. Der Faktor n^* bestimmt dabei, ob an den Farbzentren Proton und Elektron zusammen lokalisiert sind ($\Rightarrow n^* = 1$), oder ob sie unkoordiniert vorliegen ($\Rightarrow n^* = 2$).

In der Reaktion nach Gleichung (1.25) bildet y die in Kapitel 1.7.2 eingeführte Reaktionslaufzahl ζ . Damit kann das chemische Potential für diese Verbindung aus F in Gleichung (1.27) durch partielle Differentiation nach y abgeleitet werden als

$$\mu_{\text{H}_y\text{WO}_3}(y) = \Delta_{\text{R}}F(y) := \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{|V,T=\text{const.}} = A + 2B \cdot y + n^* \cdot RT \ln \left(\frac{y}{1 - y} \right). \quad (1.28)$$

¹³ y wird aus der geflossenen Ladungsmenge Q bestimmt.

¹⁴Die Herleitung und Verknüpfung mit der EMK läßt sich analog für die Gibbs Freie Enthalpie G durchführen. Aus Konsistenzgründen mit der Originalarbeit wird jedoch die Argumentation mit der Freien Energie wiedergegeben. Als Ergebnis erhält man für beide Wege das chemische Potential bzw. die EMK in Abhängigkeit von der Einfärbetiefe.



(a) Simulierter Verlauf der EMK an gedampften Schichten nach einem von Crandall et al. vorgeschlagenen Modell und seinen experimentell bestimmten Parametern [20].

(b) Messungen an Schichten unterschiedlicher Herstellung. Die Anzahl an Defekten in der Schicht nimmt von A nach D ab. Nach [43, Abb. 4], [39, Abb. 5.1]. Zum Vergleich dient die Kurve aus (a) von Crandall.

ABBILDUNG 1.8: Verlauf der EMK (elektromotorische Kraft oder Gleichgewichtszellspannung) aufgetragen gegen das Potential der Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) aus elektrochromen und gasochromen Einfärbeexperimenten in Abhängigkeit vom H-Einlagerungsgrad y in H_yWO_3 . (a) Crandall et al. gelang erstmals ein theoretisches Modell zur Beschreibung der Freien Energie in Abhängigkeit vom eingelagerten Wasserstoffanteil [20]. Daraus läßt sich der Verlauf der EMK ableiten, siehe Gleichung (1.29). Mit dem Modell und den oben angegebenen Parametern können die Meßwerte für den Bereich zwischen $0,002 < y < 0,5$ beschrieben werden. (b) Die Kurve von Crandall ist zum Vergleich nochmals in linearer Darstellung aufgetragen. Georg et al. beobachten für Schichten unterschiedlicher Herstellung einen recht großen Versatz der Kurven zueinander. Beim gasochromen Einfärben wird die treibende Kraft mit dem Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} eingestellt, während die EMK angibt, gegen welches Potential bei einer gegebenen Wasserstoffkonzentration im H_yWO_3 zusätzlicher Wasserstoff eingebaut werden kann. Damit macht die Abbildung implizit klar, daß für denselben Wasserstoffpartialdruck für die unterschiedlichen Proben eine andere Gleichgewichtskonzentration y und damit eine unterschiedliche Einfärbetiefe erreicht wird.

Dieser Wert kann auf die in Messungen bestimmte elektromotorische Kraft zurückgeführt werden, die sich nach den Gleichungen (1.26) und (1.28) als

$$\begin{aligned}
 E(y) &= -\frac{A}{F} - \frac{2B}{\mathcal{F}} \cdot y - \frac{n^* \cdot RT}{\mathcal{F}} \ln\left(\frac{y}{1-y}\right) \\
 &=: a + b \cdot y - \frac{n^* \cdot k_B T}{e} \ln\left(\frac{y}{1-y}\right)
 \end{aligned} \tag{1.29}$$

mit $b := -2B/F$ und $a = -A/F$ ergibt.

Crandall et al. finden $a = 0,16$ V und $b = -0,53$ V. Für den Entropieterm erreichen sie eine bessere Übereinstimmung für $n^* = 2$, d.h. Elektron und Proton liegen unkorreliert vor. Der mit diesen Werten simulierte Verlauf ist in Abbildung 1.8(a) gezeigt. Für geringe Konzentrationen bis etwa $y \leq 0,1$ fällt die EMK im wesentlichen auf Grund der zunehmenden Entropiebeiträge. Die Zunahme der Wasserstoffkonzentration von $y = 0,002$ auf $y = 0,1$ ist daher mit einer recht großen Potentialdifferenz von etwa 0,25 V verbun-

den. Im Bild des chemischen Potentials „kostet“ der Einbau bei höherer Konzentration $\Delta\mu = 0,25 \text{ eV}$ mehr. Für größere Konzentrationen dominieren die linearen Wechselwirkungsterme den weiteren Verlauf.

Anwendung auf gasochrome Einfärbeexperimente

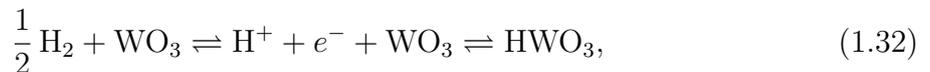
Beim gasochromen Einfärben wird die Farbzentrendichte y wie in Kapitel 1.5 angedeutet und in Kapitel 4.6, Gleichung (4.11) später näher ausgeführt aus der Messung der optischen Dichte bestimmt. Um nun den Vergleich von elektrochrom zu gasochrom gefärbten Schichten zu vollziehen, muß das druckabhängige chemische Potential von Wasserstoff einbezogen werden. Wie bereits früher erwähnt (siehe Kapitel 1.4.4) beträgt es bei der Zerlegungsreaktion von gasförmigem Wasserstoff in gelöste Protonen mit der Aktivität $a_{\text{H}^+} = 1$ gemäß



$\mu_{\text{H}_2}(p_{\text{H}_2}) = 0,5RT \ln(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)$ in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck. Dies entspricht einer EMK von

$$E_{\text{H}_2}(p_{\text{H}_2}) = \frac{-\mu(p_{\text{H}_2})}{\mathcal{F}} = -0,5 \frac{k_B \mathcal{T}}{e} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus} \right). \quad (1.31)$$

Die Kombination der beiden Teilreaktionen (1.30) und (1.25) ergibt jetzt für die gesamte Reaktion



Im Reaktionsgleichgewicht ergeben sich dann mit der Reaktionslaufzahl $\zeta = y$ gerade y Anteile HWO_3 und $(1 - y)$ Anteile WO_3 . Für diesen Term ändert sich das chemische Potential des Wolframoxids in Abhängigkeit von y nach Gleichung (1.28). Umgekehrt ist für ein großes Gasreservoir der Wasserstoffpartialdruck und damit das chemische Potential $\mu(p_{\text{H}_2})$ praktisch unabhängig von der Farbzentrenkonzentration y konstant. Das Reaktionsgleichgewicht stellt sich nach den Ausführungen von Kapitel 1.7.2 dann ein, wenn $\Delta_{\text{R}}G(\zeta) = 0$ ist bzw. wenn die Differenz der chemischen Potentiale gleich Null ist, also wenn gilt

$$\mu_{\text{H}_y\text{WO}_3}(y) = \mu(p_{\text{H}_2}). \quad (1.33)$$

Alternativ lassen sich die EMKs in den Gleichungen (1.29) und (1.31) gleichsetzen. Damit lassen sich für den thermodynamischen Gleichgewichtszustand bei einem gegebenen Wasserstoffpartialdruck auch gasochrom gefärbte mit elektrochrom gefärbten Schichten vergleichen.

Georg stellte erstmals derartige Vergleiche an [39, 43] und erhielt eine gute Übereinstimmung zwischen elektrochrom und gasochrom bestimmten Kurven. Dabei ist natürlich der elektrochrom erreichbare Potentialbereich deutlich größer, da mit der Änderung der Partialdrucks um den Faktor 10 lediglich eine Potentialänderung von etwa $E = \pm 29 \text{ mV}$ einhergeht. Die Ergebnisse der gasochrom bestimmten EMK-Werte in Abhängigkeit von y zeigt Abbildung 1.8(b). Für Schichten mit unterschiedlichen Herstellungsparametern ergeben sich unterschiedliche EMK-Verläufe, die alle unter der von Crandall gemessenen Kurve liegen. Da für alle von Georg untersuchten Schichten die Einfärbeeinflizienz C_E

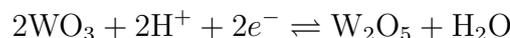
unabhängig vom Herstellungsprozeß gleich ist, bedeutet gleiche Farbzentrenkonzentration gleiche Einfärbung. Damit bedeutet der Versatz der Kurven, daß sich bei einem von außen gewählten Wasserstoffpartialdruck (\Rightarrow chemisches Potential und EMK) unterschiedliche Einfärbetiefen bzw. Farbzentrenkonzentrationen einstellen. Die Änderung der Gibbs Freien Enthalpie ist also für die Reaktion nach (1.32) abhängig vom Herstellungsprozeß bzw. von weiteren Eigenschaften der Schichten.

Setzt man für gasochrome Schaltexperimente einen zugänglichen Partialdruckbereich von $p_{\text{H}_2} = 10^{-10}$ bar bis 1 bar an, der Partialdruck an Umgebungsluft liegt bei $p_{\text{H}_2} = 10^{-7}$ bar [91], so ist eine maximale Änderung der entsprechenden außen anliegenden Spannung von etwa 300 mV erreichbar. Damit ist für Proben vom Typ A (gedampft) durch gasochromes Schalten etwa eine Farbzentrenkonzentration zwischen $y \approx 0,008$ und 0,08 möglich. Der Vergleich mit einer im Rahmen der Arbeit untersuchten Schicht folgt in Abbildung 8.18, Kapitel 8.9.

Weitere Abschätzungen

Der in Kapitel 1.7.2 angegebene Weg über tabellierte Größen der Gibbs Freien Bildungsenthalpie kann leider nicht beschriftet werden, da z.B. für die Reaktion (1.25) $\text{H}^+ + e^- + \text{WO}_3 \rightleftharpoons \text{HWO}_3$ keine Daten gefunden wurden. Die Angabe der EMK im Kapitel zuvor macht lediglich die Differenz zwischen $\text{H}_{0,002}\text{WO}_3$ und $\text{H}_{0,5}\text{WO}_3$ zugänglich.

Allerdings wird für die Reaktion



in [90, S. 8.25] gleichbedeutend zur EMK unter Standardbedingungen das Redoxpotential gegen die Standard-Wasserstoffelektrode mit $E^\ominus = -0,029$ V angegeben. Beim Vergleich mit den Meßkurven in Abbildung 1.8 erscheint diese EMK erreichbar, so daß der von Georg beim Einfärben vorgeschlagene Ausbau von Sauerstoff energetisch möglich sein sollte.

1.8 Weitere Eigenschaften von Wolframoxid

Abgesehen vom Schaltverhalten sollen in diesem Abschnitt noch einige grundlegende Eigenschaften der Wolframoxide aufgeführt werden, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurden. Die Angaben stammen im wesentlichen aus der Übersicht von Granqvist [50], wo auch weitere Querverweise zu den Originalarbeiten zu finden sind.

1.8.1 Oktaederbausteine und Strukturmodelle

Kristallines WO_3 liegt in einer Perowskit-ähnlichen Struktur basierend auf WO_6 -Oktaedern vor, die an den Ecken verknüpft sind. Je nach Stöchiometrie von WO_{3-z} -Filmen bilden sich mit zunehmenden Sauerstoffdefizit z mehr und mehr Verknüpfungen entlang der Kanten aus. Abbildung 1.9 zeigt mehrere solcher Oktaeder, die entweder gemeinsame Kanten oder gemeinsame Ecken besitzen.

Für dünne WO_x -Schichten, die nach der Herstellung bei geringerer Substrattemperatur meist röntgenamorph sind, ergibt sich nur eine geringe Nahordnung. Die beste

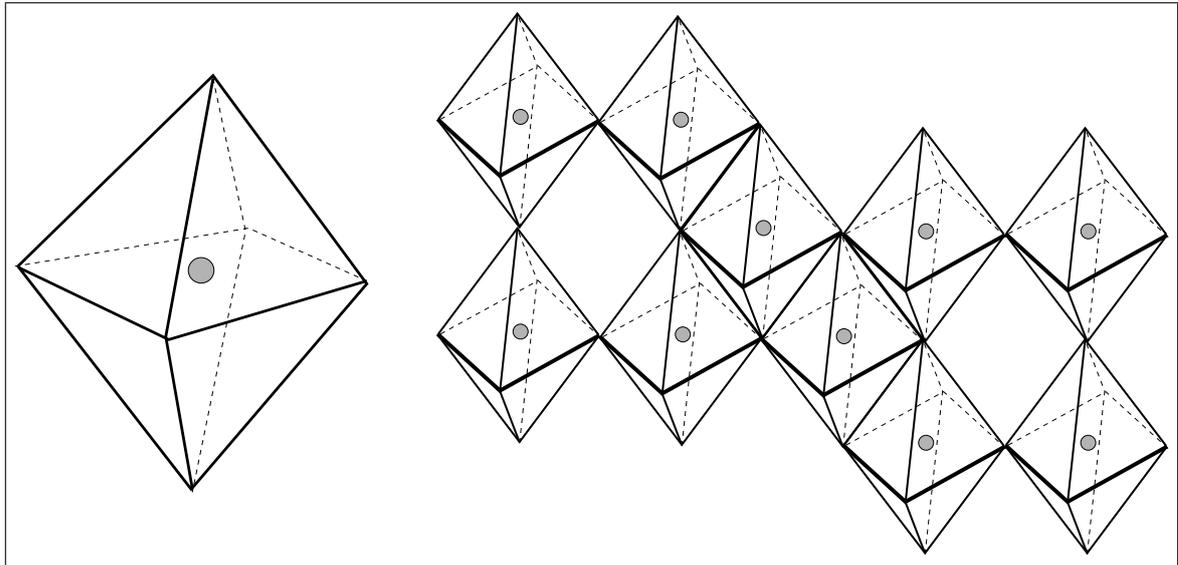


ABBILDUNG 1.9: Oktaederbausteine und Strukturmodelle von Wolframoxid. Links: Ein WO_6 -Oktaeder mit dem zentralen W-Atom (graue Kugel) und den 6 Sauerstoffatomen auf den Ecken (nicht explizit dargestellt). Rechts: Ein Ensemble von Oktaedern mit gemeinsamen Ecken oder Kanten. Nach [50].

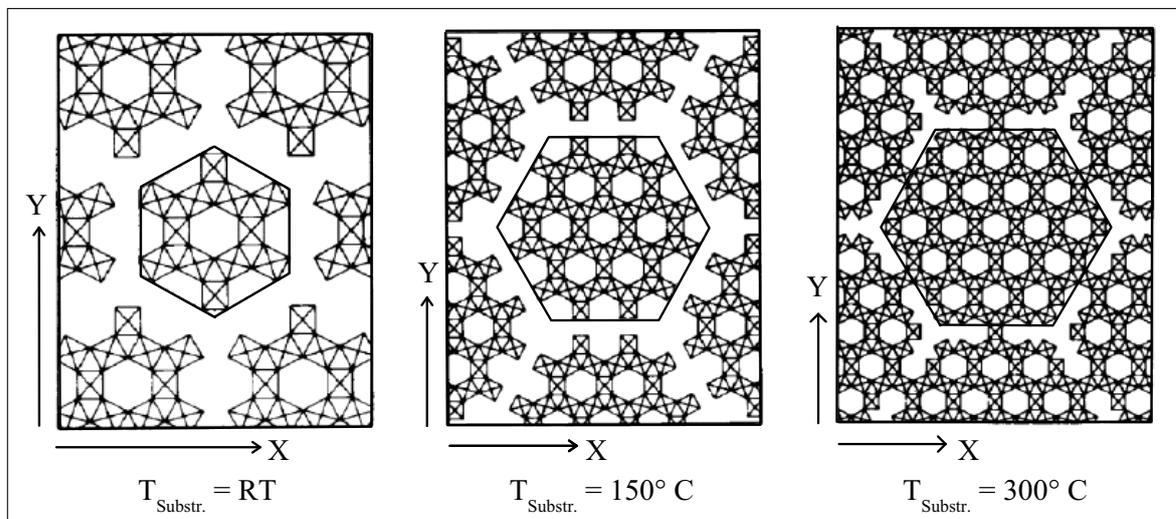


ABBILDUNG 1.10: Strukturmodelle von bei unterschiedlicher Substrattemperatur aufgedampftem Wolframoxid, basierend auf verknüpften WO_6 -Oktaedern. Die Modelle stammen aus Simulationen radialer Verteilungsfunktionen (auch RDF, radial distribution function) von Nanba und Yasui. Die Länge der Pfeile in x - und y -Richtung beträgt 2 nm. Nachdruck aus [102], Copyright (1998), mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

Beschreibung dieser Nahordnung gelang bisher Nanba und Yasui, die Röntgenstreuemessungen (auch XRS, X-ray-scattering) analysierten, indem sie Strukturmodelle möglicher WO_x -Verbindungen entwarfen und deren radiale Verteilungsfunktion (auch RDF, radial distribution function) berechneten [103, 102]. Die Meßergebnisse von bei steigender Substrattemperatur aufgedampften Schichten lassen sich durch Simulationen beschreiben, wenn zunehmend größere Cluster oder Ringstrukturen von verknüpften Oktaedern

angenommen werden. Einige Modelle zeigt Abbildung 1.10. Neben den hier in der Zeichenebene dargestellten Ringen aus drei bzw. sechs Oktaedern gibt es noch solche senkrecht zur Zeichenebene mit vier Partnern wie sie in Abbildung 1.9 gezeigt sind.

Auch wenn das Modell nicht exakt auf gesputterte Schichten angewendet werden kann, bietet es doch einen guten Eindruck von der möglichen Struktur. Mit den Oktaederlücken oder dem Raum zwischen den Ringclustern steht für die Einlagerung von Ionen, aber auch von Wasser, reichlich Platz zur Verfügung.

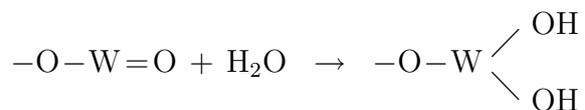
1.8.2 Schwingungsbanden im IR

Charakteristische Schwingungsbanden im IR können wichtige Informationen über die Art der Sauerstoff- und Wasserstoffbindungen liefern. Einige Ramanmessungen zum Oxidationszustand des Wolframs wurden bereits vorgestellt und die zugehörigen W-O-Banden in Tabelle 1.1 auf S. 22 aufgeführt. Andere Autoren diskutieren die exakte Lage der Banden und weiterer kleiner Absorptionsschultern im Spektrum genauer, worauf hier jedoch verzichtet werden soll (siehe z.B. [55, 112, 75]).

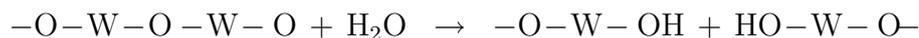
Zur Abschätzung der Größe der Cluster, wie sie im vorigen Abschnitt vorgestellt wurden, wird in einigen Veröffentlichungen die Intensität von Raman-Banden der W=O-Schwingung mit der der W-O-Schwingung verglichen [127, 126]. Die W=O-Bindung ist typisch für Sauerstoff am Rand der Cluster, ihre Intensität ist also ein Maß für die Größe der gesamten Clusteroberflächen. Dagegen kommen W-O- oder genauer W-O-W- Bindungen im Cluster vor und ihre Intensität bildet ein Maß für das Volumen.

Der Wassergehalt oder zumindest seine Veränderung durch den Schaltprozeß läßt sich bevorzugt durch Transmissions- oder Reflexionsmessungen abschätzen. Bei 3300 bis 3400 cm⁻¹ liegt eine O-H-Streckschwingung bzw. bei 1620 cm⁻¹ eine H-O-H-Biegeschwingung, die adsorbiertem Wasser zugeordnet wird [126, 112, 72, 55]. Kitao et al. berichten vom Entstehen einer OH-Bande bei 2400 cm⁻¹ beim Einfärben der Filme [72].

Generell ist ein klarer Trend über Zu- oder Abnahme der Banden mit der Einfärbung jedoch nicht zu erkennen, da viele Teilreaktionen stattfinden können. So wird z.B. bei Lagerung an Luft Wasser aufgenommen, was zu einer Hydroxylation gemäß



oder einer Hydrolyse



führt [50]. Ähnliche Reaktionen sind auch bei der propagierten Einlagerung von Wasserstoff neben der Bildung von Wasser möglich, was eine exakte Zuordnung der Schaltprozesse kaum möglich macht.

1.8.3 Einflußgrößen auf das Einfärbeverhalten

Wie die bisherigen Ausführungen schon erkennen ließen, hängt das Einfärbeverhalten von Wolframoxid von einer Vielzahl von Parametern ab, deren Wechselspiel nur schwer syste-

matisch zu erfassen und gegeneinander abzugrenzen ist. So lassen sich stabile Schichten herstellen, die gar keine Änderung ihrer optischen Eigenschaften zeigen, oder Schichten, deren Schaltzeit im Bereich von Jahren liegt bis hin zu extrem schnellen Schichten, die in weniger als einer Sekunde einfärben. Ähnlich ergeben sich je nach Herstellungsverfahren und Depositionsparametern z.B. für die Diffusionskonstanten von Wasserstoff in WO_x oder die Leitfähigkeit Werte, die sich über mehrere Größenordnungen erstrecken. Die Schichten besitzen einen unterschiedlichen Grad an Kristallinität, bei PVD-Verfahren oft in Abhängigkeit von der Substrattemperatur während der Deposition oder in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Nachtemperschritt. Für den Brechungsindex im sichtbaren Spektralbereich werden für absorptionsfreie Schichten Werte zwischen $n = 1,8 \dots 2,3$ berichtet, die Angaben für die Dichten schwanken zwischen $3,7$ und $7,3 \text{ g/cm}^3$. Die Bandlücke wird mit Werten zwischen $2,8$ und $3,2 \text{ eV}$ angegeben und das Maximum der Absorptionsbande im IR zwischen $0,7$ und $1,4 \text{ eV}$.

In Abhängigkeit vom H_2 -, O_2 - und H_2O -Partialdruck während der Deposition ergeben sich H_yWO_x -Schichten mit einem weiten Bereich möglicher Stöchiometrien, die einen Einfluß auf das Schaltverhalten haben. Diese Stöchiometrien oder der Anteil an eingelagertem Wasser kann sich durch die Lagerung der Proben an Luft, aber auch in mehreren Schaltzyklen ändern.

Mit diesem breiten Fundus an Hintergrundinformationen soll jetzt der Einstieg in die Herstellung und Analyse der hier hergestellten Proben beginnen.

Kapitel 2

Probenherstellung durch DC-Magnetron Sputtern

Wie in Kapitel 1 angedeutet ist das Herstellungsverfahren entscheidend für die Eigenschaften des aufgewachsenen Films. Prinzipiell lassen sich Dünnschichtdepositionsverfahren unterteilen in chemische (CVD: chemical vapour deposition) und physikalische (PVD: physical vapour deposition) Verfahren [70].

Bei CVD-Verfahren werden häufig die benötigten Einzelkomponenten gebunden in sogenannten Trägern zusammengeführt und reagieren plasmaverstärkt (PE-CVD) oder auf dem geheizten Substrat typischerweise bei Temperaturen zwischen 200 und 800° C zu dem gewünschten Produkt und einem Nebenprodukt¹. Die CVD-Herstellung bei Atmosphärendruck wird z.B. von Gordon et al. beschrieben [49]. Über die Eigenschaften von Sol-Gel deponiertem WO_x wurde bisher nur in einigen Veröffentlichungen berichtet (siehe z.B. [107, 79, 75]), speziell dieses Verfahren könnte allerdings z.B. für großflächige Applikationen auf Fenstern interessant werden.

Bei PVD-Verfahren wird im Gegensatz zum CVD direkt das gewünschte Material durch Heizen, Elektronenstrahl- oder Ionen-Beschuß unter Vakuumbedingungen in die Gasphase überführt und kondensiert auf dem Substrat. Zur Herstellung von Oxiden oder Nitriden wird der Gasatmosphäre häufig noch Sauerstoff oder Stickstoff beigemischt.

Der überwiegende Teil der Untersuchungen über Wolframoxid basiert auf solchen physikalisch deponierten Schichten. Von diesen wurde ein großer Teil durch thermisches oder Elektronenstrahl-Verdampfen aufgebracht (eine umfassende Übersicht bietet wieder [50]). Diese Schichten zeigen einige für das Schaltverhalten sehr günstige Eigenschaften wie große Porosität und damit verbunden schnelles und tiefes Einfärben. Beim elektrochromen Einfärben ergeben sich allerdings für zu poröse, aufgedampfte Filme Stabilitätsprobleme [122]. Im Rahmen einer hier betreuten Diplomarbeit über aufgedampfte WO_x-Schichten ergaben sich jedoch auch größere Probleme zur Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften [138].

Vor allem neuere Arbeiten beschäftigen sich mit den Eigenschaften von DC-Magnetron- oder RF-Magnetron-gesputterten WO_x-Filmen. Speziell die Eigenschaften RF-gesputterter Filme wurden intensiv von einer Gruppe um Kaneko und Miyake

¹Für WO₃ z.B. als a) $2\text{WF}_6\uparrow + 3\text{O}_2\uparrow + \text{Ar}(\text{Plasma}) \rightarrow 2\text{WO}_3 + 6\text{F}_2\uparrow + \text{Ar}\uparrow$, $T_{\text{Subs}} = 50 \dots 60^\circ \text{C}$, [141].
b) $\text{W}(\text{CO})_6\uparrow$ -Pyrolyse mit anschließendem Tempern bei 600° C unter O₂ [144].

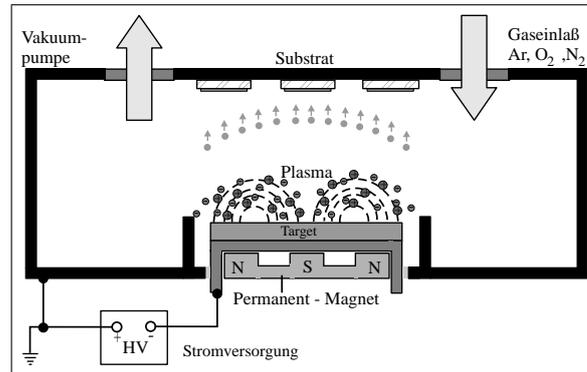


ABBILDUNG 2.1: Das Sputterprinzip. Die Magnetfeldgeometrie zwingt die Elektronen auf Zykloidenbahnen, auf denen die Ionisierungsrate der Gasatome am höchsten ist. Daher findet an diesen Stellen der stärkste Abtrag vom Target statt (Sputtergraben).

[97, 64, 65] und einer weiteren Gruppe um Kitao und Yamada [72, 155, 2, 1] im Hinblick auf ihre Eigenschaften und ihr elektrochromes Schaltverhalten in Abhängigkeit von Sputterleistung, Sputterdruck und Sauerstoffpartialdruck beim Sputtern analysiert. Speziell das DC-Magnetron-Sputterverfahren bietet den Vorteil einer großflächig homogenen Beschichtung für die spätere Produktion. Daher und wegen der Anlagenverfügbarkeit beschränkten sich die untersuchten Schichten auf DC-Magnetron gesputterte Filme. Es sollten für die Herstellung schnell schaltender WO_x -Schichten günstige Depositionsparameter gefunden und allgemein ihr Einfluß auf die Schichteigenschaften und das Schaltverhalten untersucht werden. Im folgenden Abschnitt wird zunächst der Sputterprozeß mit seinen bestimmenden Parametern beschrieben, siehe Kapitel 2.1. Die zur Herstellung der Filme verwendete Anlage wird anschließend in Kapitel 2.2 vorgestellt.

2.1 Der DC-Magnetron Sputterprozeß

2.1.1 Das Prinzip

Beim *Sputterprozeß* (auch *Kathodenzerstäubung*) werden Gasionen aus einem Plasma auf ein Target aus dem aufzuwachsenden Material beschleunigt. Dort wird Material freigeschlagen („gesputtert“), das anschließend auf einem in Targetnähe angebrachten Substrat deponiert wird. Das Sputtern wird in einem geschlossenen Rezipienten realisiert, der vor Beginn der Deposition auf ein möglichst gutes Vakuum abgepumpt wird (siehe Abbildung 2.1). Um ein Plasma zu zünden, wird Argon bis zu einem typischen Arbeitsdruck von 0,5...15 Pa eingelassen. Durch natürliche Höhenstrahlung liegen stets einige Ar^+ -Ionen vor. Beim *DC-Sputtern* wird am Target ein negatives Potential U von typischerweise einigen hundert Volt Spannung angelegt, so daß die Ar -Ionen auf das Target beschleunigt werden und dort zum einen Material abtragen, zum anderen Sekundärelektronen erzeugen. Diese Elektronen sorgen für eine weitere Ionisierung des Gases. Abhängig vom Druck p des Gases und dem Elektrodenabstand d bestimmt sich nach dem Gesetz von Paschen [36, 92] eine Durchschlagsspannung U_D — ab der eine sich selbständig erhaltende Glimmentladung auftritt — gemäß $U_D = A \cdot pd / (\ln(pd) + B)$ mit den Materialkonstanten A und B . Anschaulich steigt mit einer Druckerhöhung die Ionisationswahrscheinlichkeit und da-

mit die Anzahl an Ionen und die Leitfähigkeit des Gases. Die Durchschlagsspannung sinkt. Bei ausreichender Ionisierungsrate entsteht ein stabil brennendes Plasma, aus dem heraus ausreichend viele Ionen zum Sputtern des Materials zur Verfügung stehen. Umfangreiche Beschreibungen des Plasmaprozesses finden sich in [37, 36, 92, 133].

Um die Ionisierungsrate durch die ausgetretenen Sekundärelektronen zu erhöhen, wird beim *Magnetronsputtern* unter dem Target ein starker Magnet angebracht. In dessen Feld werden die Elektronen auf Zykloidenbahnen gefangen und kreisen nun über der Targetoberfläche. Durch die längere Verweilzeit im Gas sorgen sie durch mehr Stöße für eine größere Ionisationswahrscheinlichkeit. Dadurch zündet das Plasma bereits bei Drücken, die um bis zu einhundert mal geringer sind als beim konventionellen Dioden-Sputtern. Daher erfährt das abgesputterte Material zum einen wegen des geringeren Drucks auf dem Weg zum Substrat deutlich weniger Stöße und besitzt eine höhere kinetische Energie beim Auftreffen auf das Substrat (siehe auch unten). Zum anderen werden dadurch höhere Raten realisiert. Da die Elektronendichte und damit die Zahl erzeugter Ionen dort am höchsten ist, wo das \mathbf{B} -Feld parallel zur Targetoberfläche liegt, findet der Sputterabtrag auf dem Target unmittelbar im Bereich darunter statt. Es bildet sich ein Erosionsgraben aus, der dem Verlauf des Magnetfeldes folgt.

Der Beschuß des Targets mit positiven Ionen würde bei nichtleitfähigen Materialien zu einer Aufladung der Oberfläche und zu einer anschließenden Abschirmung des elektrischen Feldes führen, so daß sehr schnell der Ionenstrom zum Erliegen käme. Daher ist das *DC-Sputtern* auf leitfähige Targets wie Metalle, dotierte Halbleiter oder stark suboxidische Metalloxide wie z.B. TiO_{2-x} angewiesen. Zur Herstellung dielektrischer Filme gibt es nun zwei Möglichkeiten: Zum einen das *MF-Sputtern* (medium frequency) bzw. *RF-Sputtern* (radio frequency), bei dem an das Target eine Wechselspannung angelegt wird, so daß in der einen Phase Ionen auf das Target beschleunigt werden und Material abtragen; in der anderen Phase findet ein Ladungsausgleich statt². Damit ist auch das Sputtern von nichtleitenden Materialien möglich.

Zum anderen werden beim *reaktiven Sputtern* vom leitfähigen Target zusätzlich zum Argon noch andere Gase eingelassen wie Sauerstoff oder Stickstoff, um oxidische bzw. nitridische Filme herzustellen.³ Dieses Verfahren wurde bei den in dieser Arbeit hergestellten WO_x -Filmen verwendet.

2.1.2 Die Sputterparameter

Die resultierenden Schichteigenschaften können gezielt durch die Einstellung der im folgenden aufgeführten Sputterparameter gesteuert werden:

Der *Sputterstrom* I_{sp} bestimmt im wesentlichen die Rate des Depositionsprozesses und damit die Zeit, die den auftreffenden Teilchen beim Schichtwachstum zur Oberflächendiffusion und Anlagerung an bestehende Wachstumskeime oder Keimbildung mit anderen Adatomen bleibt. Alternativ lassen sich auch die am Target anliegende *Spannung* U oder

²Eine spezielle Variante des MF-Sputterns bietet das Sputtern von zwei aktiven Targets (TWINMAG von Leybold), bei dem zwischen zwei Targets hin- und hergepolt wird, so daß von dem einen Target gesputtert wird, während bei dem anderen der Ladungsausgleich stattfindet.

³Es wird auch von H_2 -Beimischungen berichtet, um die Oxidation von Metallen zu unterdrücken. CH_4 kann verwendet werden, um Kohlenstoffbeimischungen oder im Idealfall Carbide zu erhalten [123]. Weitere Gase sind denkbar.

die Leistung einstellen. Die anliegende Spannung bestimmt die maximale Energie, mit der die abgesputterten Teilchen aus dem Target austreten können (natürlich vermindert um die Bindungsenergie). Die Energie der abgetragenen Teilchen folgt einer breiten Verteilung mit dem Maximum typischerweise zwischen 1 eV und 10 eV [133, 70]. Die anliegende Spannung U bestimmt außerdem den Sputter Yield, also die Anzahl abgetragener Teilchen pro auftreffendem Ion, nach einer Abhängigkeit gemäß $Y \sim (U - U_0)^{2/3}$ mit einer materialspezifischen Konstante U_0 [68, 25, 27]. Typischerweise gilt $U_0 \approx 10 \dots 50$ eV.

Der *Druck* p im Rezipienten bestimmt für das abgesputterte Material die mittlere freie Weglänge λ , die nach dem Gesetz von Paschen proportional zu $1/p$ ist. Zusammen mit dem *Target-Substrat Abstand* (TS) entscheidet der Druck darüber, wie viele Stöße die Teilchen auf dem Weg zum Substrat erfahren und entsprechend, wie groß ihre verbleibende kinetische Energie bei der Deposition auf dem Substrat ist. Wie später eingehend gezeigt wird, lassen sich dadurch deutliche Unterschiede unter anderem in der Porosität der Filme erreichen. Aber auch die Kristallinität, die Textur und Spannung in den Schichten kann dadurch bei geeigneten Systemen beeinflusst werden [68, 67].

Über die *Gasmischung* wird bei dem hier praktizierten Sputtern vom metallischen Target die Stöchiometrie der Filme eingestellt. Der *Sauerstofffluß* $q(\text{O}_2)$ ist der variierte Parameter, der gewünschte Gesamtdruck wird durch Regeln des Argonflusses $q(\text{Ar})$ konstant gehalten. Außer der Stöchiometrie der Schichten beeinflusst die Gaszusammensetzung auch den Oxidationsgrad der Targetoberfläche. Davon wiederum hängt die Abtragsrate bzw. der Sputter Yield entscheidend ab. Der Verlauf einer Hysterese wird qualitativ weiter unten genauer beschrieben. Ein Beispiel mit einer typischen Hysteresekurve mit den Sputter- und Schichteigenschaften von WO_x in Abhängigkeit vom O_2 -Fluß folgt in Kapitel 2.3.

Die *Substrattemperatur* kann massiv das Aufwuchsverhalten im Hinblick auf die Kristallinität oder die Dichte der Probe beeinflussen. Sie wurde im Rahmen der Arbeit zwar nicht gezielt eingestellt, allerdings kommt es insbesondere bei dicken Schichten und damit langen Sputterzeiten zu erheblichen Erwärmungen des Substrats, siehe dazu auch Kapitel 5 und [118].

Prinzipiell kann am Substrat eine *Bias-Spannung* von üblicherweise bis zu ± 100 V angelegt werden, um gezielt Ionen oder Elektronen auf das Substrat zu beschleunigen oder vom Auftreffen auf das Substrat abzuhalten. Wieder werden in der Literatur Einflüsse auf das Schichtwachstum berichtet [25, 152, 153]. Von dieser Möglichkeit wurde jedoch kein Gebrauch gemacht.

Im Normalfall liegen Substrat und Targetoberfläche in zueinander parallelen Ebenen. Eine *Variation des Depositionswinkels* (auch: *Sputtern unter schrägem Einfall*) läßt sich durch Verkippen des Substrats erreichen. Dadurch ergeben sich eine neue Vorzugsrichtung beim Schichtwachstum und eventuell anisotrope Filme. Das Schichtwachstum kann ebenfalls beeinflusst werden durch die relative Position des Substrats zur Erosionszone. Die Erosionszone ist eine Quelle energiereicher Teilchen, so daß die Schicht auf einem Substrat senkrecht darüber andere Eigenschaften als schräg darüber erhalten kann.

Die *Targetgeometrie* oder besser das *Targetalter* und die damit zunehmende *Tiefe des Erosionsgrabens* beeinflussen die Hauptputterrichtung und damit die laterale Beschaffenheit der Filme. Dieser Effekt wird näher in Kapitel 5 und 7 beschrieben.

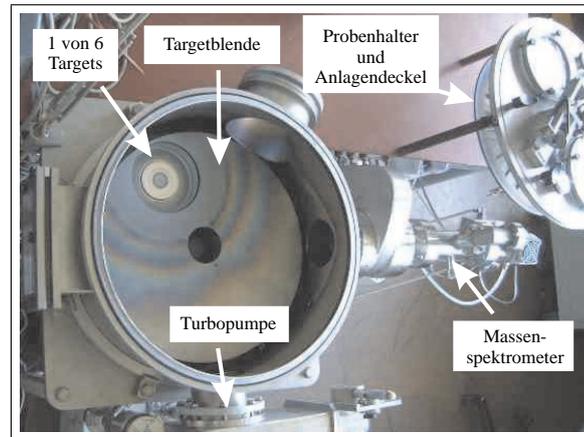


ABBILDUNG 2.2: Die Sputteranlage.

2.2 Die Sputteranlage

Alle in dieser Arbeit untersuchten WO_x -Schichten wurden in einer von Stollenwerk [133] am I. Physikalischen Institut aufgebauten Sputteranlage hergestellt. In den Boden des zylinderförmigen Rezipienten können bis zu sechs kreisförmig angeordnete Targets eingebaut werden, so daß auch die Herstellung komplexerer Schichtsysteme möglich ist, ohne zwischen der sukzessiven Beschichtung das Vakuum brechen zu müssen. Die Targets besitzen einen Durchmesser von 76 mm und sind auf einem wasserdurchflossenen Kupferkörper aufgebondet, über den zum einen die beim Sputtern eingetragene Wärme abgeführt wird, zum anderen die elektrische Kontaktierung erfolgt. Eine über den Targets drehbar angebrachte Targetblende stellt sicher, daß immer nur das gerade gezündete Target offenliegt und die benachbarten Targets nicht ungewollt beschichtet werden.

Den Targets gegenüber befindet sich unter dem Anlagendeckel ein an einer Drehdurchführung hängender Substratteller, der bis zu 24 Proben — typischerweise Objektträger der Größe 26 mm × 76 mm, aber auch Siliziumwafer oder andere Substrate — aufnehmen kann. Dadurch ergeben sich für die große Zahl an Proben eines Beschichtungsganges („Charge“) reproduzierbare Verhältnisse und eine gute Vergleichbarkeit. Der Abstand zwischen Target und Substrat ist durch die Höhe des Rezipienten auf maximal 78 mm beschränkt, minimal liegt er bei ca. 50 mm, da für geringere Abstände der Plasmaprozeß gestört wird. Das zu beschichtende Substrat wird über das gezündete Target gedreht und verbleibt dort stationär, bis die gewünschte Schichtdicke als Produkt $d = rt_S$ aus Sputterrate und Sputterzeit erreicht ist. Zum Beschichten der nächsten Probe wird der Teller um einen Platz weitergedreht. Eine zweite Blende, die als *Substratblende* direkt unter dem Teller zum Target hin angebracht ist, bewirkt, daß immer nur die genau dem aktiven Target gegenüberliegende Probe dem Beschichtungsprozeß ausgesetzt ist. Die Probenbewegung kann entweder manuell oder computergesteuert mit einem Motor vorgenommen werden. Mit letzterer wird eine Reproduzierbarkeit in der Beschichtungszeit von ca. 0,1 s erreicht [150].

An die Stelle der Substrate kann auch ein Schwingquarz gebracht werden, der zur Grundcharakterisierung des Sputterverhaltens eines Targets an einem neuen Arbeitspunkt verwendet wird. Der Schwingquarz mißt die Eigenfrequenzverstimmung, die er durch ei-

ne Beschichtung erfährt. Daraus läßt sich die Massenbelegungsrate bestimmen, wenn der Schermodul der aufwachsenden Schicht bekannt ist. Ist außerdem die Dichte des Materials bekannt, läßt sich die tatsächliche Beschichtungsrate messen. Speziell beim Durchfahren einer Hysterese, bei der der Sauerstofffluß von Null aus bis zu einem Endwert erhöht und von dort wieder reduziert wird, ergeben sich jedoch ständig neue substöchiometrische Verbindungen, so daß der Informationsgewinn eher qualitativer Art ist. Um die tatsächlichen Depositionsraten zu ermitteln, wird die Dicke von Schichten experimentell durch optische Spektroskopie oder Röntgenreflektometrie bestimmt und durch die Sputterzeit dividiert, siehe dazu Kapitel 4 und 6.

Die Spannung am Target wird über ein Plasmanetzgerät mit Durchschlag-Unterdrückung der Firma *ELAN* angelegt. Maximal sind 600 V bei 1,2 A Stromfluß möglich. Die Schichten wurden bei konstant gehaltenem Strom I_{sp} hergestellt.⁴ Das Netzgerät ermöglicht aber auch einen Beschichtungsmodus bei konstanter Leistung oder konstanter Spannung.⁵

Der erreichbare Restdruck vor Beschichtungsbeginn liegt bei ca. $1 \cdot 10^{-3}$ Pa, das Volumen der Kammer beträgt ungefähr 150 Liter. Die Gaszufuhr während des Sputterprozesses wird von bis zu 4 Massenflußreglern (engl. Mass Flow Controller, MFC) gesteuert. Die Reinheit des verwendeten Argons und Sauerstoffs ist jeweils $> 99,999\%$. Bei den hier hergestellten Proben wurde der Sauerstoffeinlaß $q(O_2)$ fest eingestellt und der gewünschte Druck (typ. 0,8...12 Pa) durch Variation des Argonflusses konstant gehalten. Für große Drücke $p \gtrsim 8$ Pa ergaben sich allerdings zum Teil instabile Arbeitspunkte mit spontanen Druckänderungen um bis zu 5%, weil die Turbopumpe am Pumplimit arbeitete: Geringe Druckerhöhungen sorgen für ein Abbremsen der Pumpe und damit für eine geringere Pumpleistung und ein weiteres Ansteigen des Drucks. Der umgekehrte Effekt zeigt sich für leichte Druckerniedrigungen. Auch bewirken bei diesen hohen Drücken geringe Änderungen des eingelassenen Argonflusses deutliche Druckänderungen, so daß im Gegensatz zum Arbeiten bei geringeren Drücken ein dauerndes Nachregeln nötig ist. Die Druckschwankungen sind gleichwohl noch so gering, daß sie keinen signifikanten Einfluß auf die Kinetik der aufwachsenden Teilchen und damit der Schichteigenschaften haben sollten⁶.

Alle genannten Prozeßparameter stehen als analoge Meßsignale mit einer Ausgangsspannung von 0...10 V zur Verfügung. Über eine 12 bit Analog-Digital Wandlerkarte mit maximal 16 Eingängen werden diese Werte zur Prozeßkontrolle mit dem PC aufgezeichnet [131].

⁴Strom und Spannung werden jeweils doppelt gemessen, und zwar als Messung mit einem externen Digital-Voltmeter (DVM) und als zusätzliche Ausgabe beim Elan-Netzgerät. Da die Werte speziell beim Strom bei den beiden Geräten voneinander abweichen können, ist zur Einstellung reproduzierbarer Sputterbedingungen die Angabe des Meßgerätes nötig, nach dem der Strom eingestellt wurde.

⁵Alternativ steht noch ein für den Betrieb eines Lasers am Institut entwickeltes Netzgerät auf Röhrenbasis zur Verfügung. Die Regelung ist entsprechend träger und beinhaltet keine Arc-Unterdrückung, dafür ist aber dank der maximal einstellbaren Spannung von 5 kV auch der Betrieb von schwer zündbaren Targets möglich.

⁶Um einen stabilen Betrieb der Turbopumpe zu erreichen, kann der Pumpquerschnitt durch einen Schieber reduziert werden. Dadurch lassen sich speziell hohe Drücke bei geringeren Gasflüssen einstellen und damit die Pumplast der Pumpe reduzieren, ein stabilerer Betrieb ist möglich [120]. Allerdings müssen dann auch alle Arbeitspunkte, insbesondere der eingestellte Sauerstofffluß $q(O_2)$ neu bestimmt werden, was eine Vergleichbarkeit mit früheren Proben erschwert. Deswegen wurde auf diese Möglichkeit verzichtet.

Die Temperatur der Substrate kann durch Halogen-Lampen auf bis zu 500° C erhöht werden [131], wovon im Rahmen dieser Arbeit jedoch kein Gebrauch gemacht wurde. Als nützlich erwies sich gleichwohl die Möglichkeit, während der Deposition durch Thermoelemente die Temperatur von der Substratrückseite her messen zu können.

Details zur Druckmessung

In dieser Arbeit wurde neben dem Sauerstofffluß vor allem der Sputterdruck zur Einstellung der Eigenschaften der Wolframoxide variiert. Daher soll auf seine Messung etwas genauer eingegangen werden. Zu Beginn der Arbeit stand lediglich ein *Ionivac* der Firma *LEYBOLD* zur Verfügung ($p = 10^{-3} \dots 10^2$ Pa). Bei diesem Meßprinzip wird das die Meßröhre umgebende Gas ionisiert und der zum Druck proportionale Ionenstrom gemessen. Die Sputterbedingungen können damit reproduzierbar eingestellt werden. Allerdings ist die Ionisationswahrscheinlichkeit gasartabhängig und variiert stark mit der Gaszusammensetzung. Das Gerät ist kalibriert auf reine Stickstoffatmosphäre. Um zuverlässigere Aussagen über den tatsächlich herrschenden Druck machen zu können, wurde die Anlage im Lauf der Arbeit um weitere Druckmeßgeräte ergänzt. Dies führt zu teilweise deutlich voneinander abweichenden Druckangaben der verschiedenen Geräte. Falls nicht anders angegeben, handelt es sich aus Konsistenzgründen mit früheren Proben um Messungen mit dem *Ionivac*.

Ein *Baratron* der Firma *MKS* basiert auf einem kapazitiven Meßverfahren: eine Edelmetallmembran schließt den Probenraum gegen ein evakuiertes Referenzvakuum ab. Die Druckdifferenz bewirkt eine unterschiedlich starke Verbiegung der Membran, die als Kapazitätsänderung gegen eine Referenzelektrode gemessen wird ($p = 10^{-3} \dots 10$ Pa). Dieses Instrument ist sehr gut geeignet zur gasartunabhängigen Druckmessung über die typischen beim Sputtern auftretenden Drücke. Nach einem Öffnen der Sputteranlage zeigt das Gerät allerdings, eventuell durch Belegung der Membran mit Wasserdampf, eine relativ starke Nullpunktsdrift, die zu Beginn des Sputterprozesses ausgeglichen werden muß. Um diesen Effekt zu reduzieren, wird das *Baratron* beim Belüften der Kammer mit trockenem Stickstoff geflutet und dann mit einem HV-Eckventil von der Umgebungsluft abgetrennt.

Ein *SPIROTORR SVG1* der Firma *SAES-Getters* beruht auf dem Gasreibungsprinzip: eine Kugel aus einem Spezialstahl wird frei schwebend in einem Magnetfeld in Rotation versetzt und erfährt nur durch das umgebende Gas eine Abbremsung, die vor allem vom Druck, geringfügig auch von der Zusammensetzung des Gases abhängt⁷. Durch induktive Messung der Abbremsrate kann auf den Druck zurückgerechnet werden ($p = 10^{-4} \dots 10^5$ Pa). Das Gerät eignet sich sehr gut zur Messung von Referenzdrücken. Zur Druckmessung während des Sputterns eignet es sich nur bedingt, da zwischen der Aufnahme zweier Meßpunkte typischerweise 5 bis 10 s liegen.

Zuletzt wurden die Druckmeßgeräte um eine Kompakt-Meßröhre vom Typ *PKR 261* der Firma *Pfeiffer* ergänzt, die zwei Meßprinzipien kombiniert und damit den größten Meßbereich abdeckt ($p = 5 \cdot 10^{-7} \dots 10^5$ Pa). Im Druckbereich $p < 1$ Pa geschieht die Messung nach dem Kaltkathodenprinzip, für $p > 10^{-2}$ Pa als Pirani-Meßröhre. Im Über-

⁷Die Abbremsrate hängt proportional zur Masse des Gases $d\omega/dt \sim \sqrt{m_{\text{Gas}}}$ von der Zusammensetzung ab. Zwischen reiner Argon- und reiner Sauerstoffatmosphäre beträgt der Unterschied maximal $1 - \sqrt{32/40} \approx 10\%$. Die Viskosität η macht sich erst ab Drücken > 10 Pa bemerkbar.

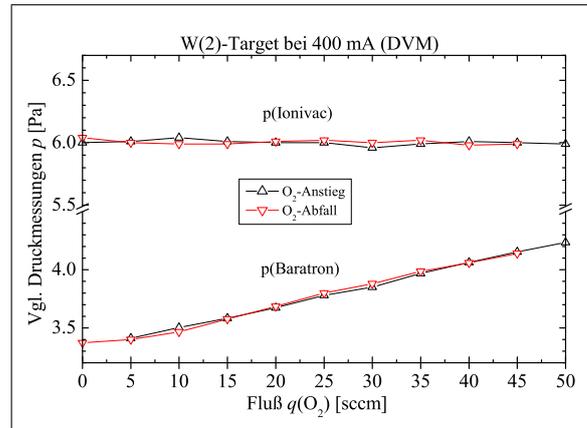


ABBILDUNG 2.3: Vergleich der Druckmessung von Ionivac und Baratron: Der Prozeß wurde bei Erhöhung des Sauerstoffflusses auf konstanten Gesamtdruck geregelt nach der Anzeige des Ionivac, hier auf $p_{\text{Ion.}} = 6,0$ Pa. Der vom Baratron gemessene Druck steigt mit $q(\text{O}_2)$ an von $p_{\text{Baratron}} = 3,4$ Pa auf 4,3 Pa. Die Druckmessung gehört zu der Hysteresekurve in Abbildung 2.4.

gangsbereich, der unglücklicherweise mit gängigen Sputterdrücken zusammenfällt, wird zwischen beiden Meßwerten interpoliert. Da die Pirani-Meßröhre die mit dem Druck steigende Wärmeabfuhr durch das umgebende Gas mißt, diese aber für ein- und zweiatomige Gase (z.B. Ar und O_2) deutlich unterschiedlich ist, sorgt sie für ungenaue Werte. Die Kompakt-Meßröhre wird daher nicht zur Kontrolle des Sputterdrucks verwendet, gleichwohl mißt sie sehr zuverlässig den erreichten Enddruck und dient zur Kontrolle des erreichten Drucks beim Belüften der Anlage.

Ein ausführlicher Vergleich der unterschiedlichen Druckmessungen findet sich in [68]. Für geringe Restdrücke $p < 10^{-2}$ Pa stimmen die Meßwerte gut überein. Ein Beispiel zum Vergleich von Baratron und Ionivac liefert Abbildung 2.3 am Beispiel der Deposition von WO_x bei $p_{\text{Ion.}} = 6,0$ Pa. Das Baratron sollte von den verwendeten Druckmeßgeräten dasjenige sein, dessen Messung am unabhängigsten von der Gaszusammensetzung ist. Daher ist davon auszugehen, daß bei Erhöhung des Sauerstoffanteils der tatsächliche Druck ($\approx p_{\text{Baratron}}$), wie in der Abbildung dargestellt, steigt, auch wenn der Argonfluß so reduziert wurde, daß das Ionivac konstanten Druck anzeigt.

2.3 Sputtereigenschaften von WO_x und Palladium

Es kamen drei metallische Targets zum Einsatz: ein Palladium-Target mit einer Reinheit $> 99,95\%$ zur Deposition der Katalysator Schicht sowie zwei Wolfram-Targets, von denen das „ältere“ durch früheren Gebrauch schon von Anfang an eine ausgeprägte Erosionszone besaß. Bei dem neueren, anfangs planen Target bildete sich erst im Lauf der Zeit eine Erosionszone aus. Beide Targets haben eine Reinheit $> 99,995\%$ und zeigen von den Prozeßparametern her gleiche Eigenschaften. Gleichwohl ergaben sich für die deponierten Schichten signifikante Unterschiede, auch in ihrem Schaltverhalten, die im Verlauf der Arbeit eingehend diskutiert werden.

2.3.1 Allgemein: Hystereseeffekte

Bei reaktiv gesputterten oxidischen Schichten geht es meist um die Anwendung als Dielektrika, die im sichtbaren Spektralbereich möglichst absorptionsfrei sein sollen. Bei der stufenweisen Zugabe von O_2 zum Argon vollzieht sich der Übergang von der metallischen Schicht über absorbierende zu absorptionsfreien Dielektrika. Dieser Übergang ist in den gemessenen Spektren an der Änderung der optischen Eigenschaften zu erkennen. Parallel ist er verbunden mit einer Abnahme der Depositionsrate.

Zur Bestimmung geeigneter Arbeitspunkte ist daher eine Charakterisierung in Abhängigkeit vom Reaktivgasfluß nötig. Dazu wird ausgehend von einer reinen Argon-Atmosphäre der Sauerstofffluß $q(O_2)$ stufenweise bis zu einem Maximalwert erhöht und anschließend wieder schrittweise reduziert. Für manche Materialien ergeben sich für bestimmte Werte von $q(O_2)$ auf dem „Hinweg“ steigender Flüsse andere Sputter- und Schichteigenschaften als auf dem „Rückweg“ sinkender Flüsse. Man spricht dann von einem „Hystereseverhalten“ des Targets.

Die Ursache liegt in der Vorgeschichte des Sputterprozesses bzw. im aktuellen Oxidationszustand der Targetoberfläche begründet, der unterschiedliche Depositionsraten bedingt: Bei geringem Sauerstoffgehalt im Rezipienten wird vom Target überwiegend metallisches Material auf dem Substrat, aber auch auf den Wänden des Rezipienten deponiert. Diese metallischen Flächen „gettern“ den Sauerstoff; man erhält zusätzlich zu den Vakuumpumpen eine „Pumpwirkung der Wände“ [133]. Ebenso findet Oxidation auf der Targetoberfläche statt, was für ein partielles Zuwachsen derselben sorgt. Dieser Prozeß konkurriert mit dem Absputtern. Ist das Sauerstoffangebot im Rezipienten groß genug, so wächst die Oberfläche zu. Dadurch wird ein Absputtern des Materials erschwert, die Rate sinkt und es gelangt kaum noch Metall zu den Wänden. Deren Pumpwirkung versiegt und der Sauerstoffpartialdruck steigt sprunghaft an.

Reduziert man anschließend den Sauerstofffluß, so bildet sich bei manchen Targetmaterialien eine Hysterese aus: Wegen der entfallenden Pumpwirkung freier Metalloberflächen wird das Gleichgewicht von Absputtern und Zuwachsen später, also bei kleineren Sauerstoffflüssen $q(O_2)$ erreicht. An diesem Punkt wird wieder Metall auf den Wänden deponiert, der Partialdruck fällt ab, die Oberfläche wird freigesputtert und die Rate springt zurück.

Den Bereich hoher Rate nennt man „metallic-mode“, den Bereich geringer Rate „compound-mode“. Der geeignete Arbeitspunkt wird ermittelt, indem optische Eigenschaften und Raten in Abhängigkeit vom zugegebenen Sauerstofffluß bestimmt werden. Meist liegt er für brauchbare, absorptionsfreie Dielektrika jenseits der Hysterese im Bereich geringerer Rate. Im Fall einer vorhandenen Hysterese läßt sich im Hysterese-Gebiet nur durch aufwendige Prozeßkontrolle ein stabiler Arbeitspunkt einstellen.

Das Hystereseverhalten ist je nach Targetmaterial mehr oder weniger ausgeprägt. Beispiele für Materialien mit ausgeprägtem Hystereseverhalten sind z.B. Titan oder Aluminium (siehe z.B. [150, 101]). Für Stickstoff wurde es bei den am Institut getesteten Materialien noch nicht festgestellt [93]. Das hier verwendete Wolfram zeigt keine Hysterese.

2.3.2 Das Sputtern von Wolframoxid

Im Verlauf der Arbeit wurden Wolframoxide bei unterschiedlichen Arbeitsparametern deponiert. Die ersten Schichten, die bei einem eher geringen Druck von $p_{\text{Ion.}} = 0,8 \text{ Pa}$ und einem mittleren Sputterstrom von $I_{\text{sp}} = 660 \text{ mA}$ (PC) hergestellt wurden, zeigten keine beobachtbare Änderung der optischen Eigenschaften in gasochromen Schaltversuchen. Erst für höhere Drücke von $p_{\text{Ion.}} = 3 \dots 12 \text{ Pa}$ ergaben sich schaltbare Schichten. Außerdem wurde bei später deponierten Schichten der Sputterstrom auf $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM) ($\approx 420 \text{ mA}$ (PC)) reduziert und neben dem älteren Wolfram-Target mit ausgeprägtem Erosionsgraben kam ein neues planes zum Einsatz.

Abbildung 2.4 zeigt exemplarisch die aufgenommenen Hysteresekurven für die Deposition von Wolframoxid bei zwei unterschiedlichen Depositionsdrücken ($p_{\text{Ion.}} = 0,8 \text{ Pa}$ bzw. $p_{\text{Ion.}} = 6,0 \text{ Pa}$) mit den Sputterströmen $I_{\text{sp}} = 660 \text{ mA}$ (PC) bzw. $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM). Man erkennt, daß die aufgetragenen Kenngrößen für jeweils den steigenden und fallenden $q(\text{O}_2)$ nicht oder nur geringfügig voneinander abweichen.

Zunächst soll das Verhalten bei $p_{\text{Ion.}} = 0,8 \text{ Pa}$ diskutiert werden (offene Dreiecke in der Abbildung). Der O_2 -Partialstrom wurde mit dem Massenspektrometer gemessen und ist proportional zum O_2 -Partialdruck in der Sputterkammer. Es ergeben sich drei Bereiche: 1.) Unter $q(\text{O}_2) = 15 \text{ sccm}$ ist die Pumpwirkung des auf den Wänden deponierten Wolframs noch vorhanden (metallic mode, s.o.) und führt zu einem linearen Zusammenhang zwischen $q(\text{O}_2)$ und O_2 -Partialdruck. 2.) Über $q(\text{O}_2) \approx 26 \text{ sccm}$ befindet sich der Prozeß im compound mode und damit ist die Pumpwirkung der Wände deutlich reduziert. Dies äußert sich in dem linearen Anstieg, der nun im Vergleich zu 1.) steiler ist. 3.) Dazwischen findet der Übergang vom metallischen zum oxidischen Sputtern statt, bei dem die Targetoberfläche langsam zuoxidiert und die Rate entsprechend zurückgeht. Dies ist zum einen zu erkennen an der mit dem Schwingquarz aufgenommenen Massenbelegungsrate. Sie erreicht ihr Maximum zwischen 15 und 20 sccm und fällt danach ab. Zum anderen ergibt sich bei etwa 20 sccm auch die größte Depositionsrate mit sehr hohen 4,8 nm/s, die aus der optisch bzw. per XRR gemessenen Dicke (siehe Kapitel 4 bzw. 6) bestimmt wurde. Für größere Sauerstoffflüsse fällt die Rate ab. In der am Target anliegenden Spannung äußert sich der Übergang vom metallischen in den oxidischen Sputtermodus durch einen streng monotonen Anstieg mit steigendem $q(\text{O}_2)$. Die Targetoberfläche oxidiert mehr und mehr zu und erschwert das Absputtern der Teilchen wegen der zunehmenden Bindungsenergie; die Spannung steigt. Bei $q(\text{O}_2) = 22,5 \text{ sccm}$ erreicht die Spannung mit $U = 610 \dots 630 \text{ V}$ ihr Maximum und die Kurve erfährt an dieser Stelle einen Knick. Für größere $q(\text{O}_2)$ fällt U wieder leicht ab. Die eingetragene Leistung schwankt über den gesamten untersuchten Bereich zwischen etwa 230 und 400 W.

Für den Prozeß bei $p_{\text{Ion.}} = 6,0 \text{ Pa}$ und $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM) ergibt sich qualitativ ein ähnlicher Verlauf (geschlossene Dreiecke). Allerdings ist wegen des erhöhten Drucks die Ionisationswahrscheinlichkeit im Gas größer und somit der Plasmawiderstand geringer. Damit fällt die am Target anliegende Spannung. Wegen des gleichzeitig reduzierten Stromes liegt also die Leistung nun noch zwischen 100 und 200 W. Damit liegt die Rate (siehe Kapitel 2.1.2) ebenfalls um etwa den Faktor zwei tiefer. Wieder lassen sich die Knickstellen in der Partialstromabhängigkeit beobachten, allerdings bei etwas kleineren Werten von 10 bzw. 20 bis 25 sccm. Der Versatz zu kleineren $q(\text{O}_2)$ ist ebenfalls aus der geringeren Rate zu erklären, da das Target schon bei geringeren Sauerstoffanteilen im Rezipienten

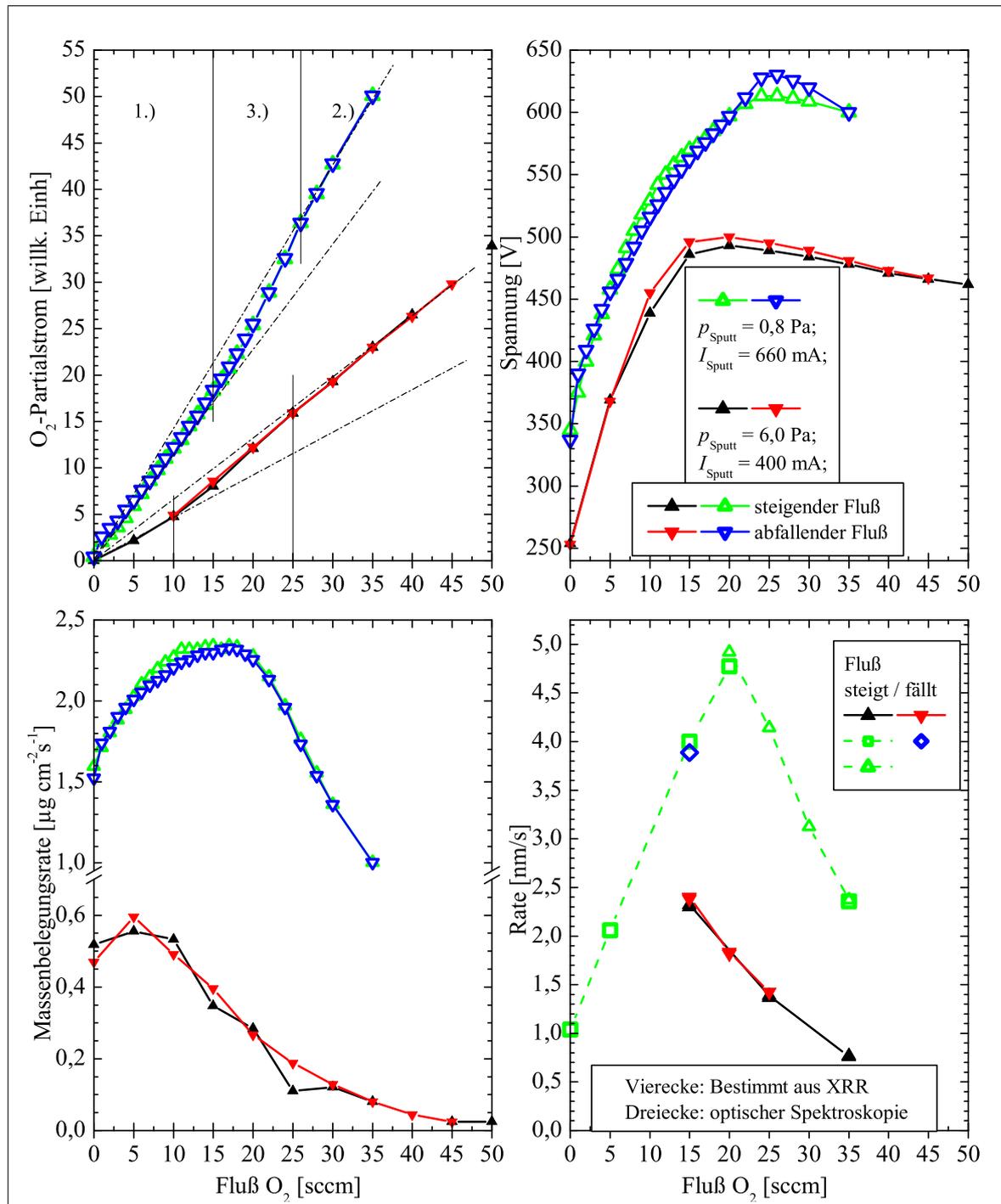
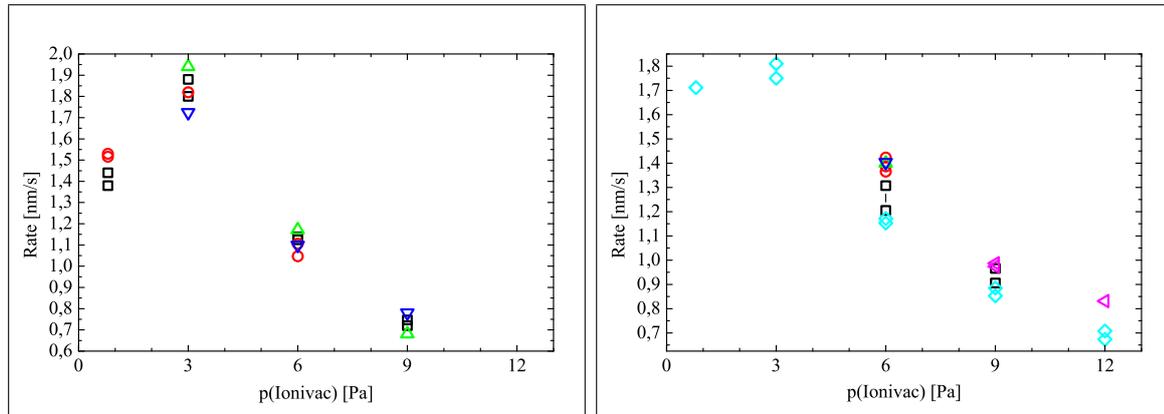


ABBILDUNG 2.4: Abhängigkeit der Depositionsparameter vom Sauerstofffluß $q(O_2)$ exemplarisch an zwei Arbeitspunkten: Bei $I_{\text{sp}} = 660 \text{ mA}$ und $p_{\text{Ion.}} = 0,8 \text{ Pa}$ (offene Symbole) mit einem „alten“ Target bzw. bei $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ und $p_{\text{Ion.}} = 6,0 \text{ Pa}$ (geschlossene Symbole) mit einem „neuen“ Target“. Wolframoxid zeigt unabhängig vom Sputter-Depositionsdruck oder dem Sputterstrom I_{sp} nur eine geringfügig ausgeprägte Hysterese in der Spannungskurve und der mit dem Schwingquarz aufgenommenen Massenbelegungsrate. Im mit dem Massenspektrometer aufgenommenen Partialstrom für den Sauerstoffgehalt ist keine Hysterese zu erkennen. Die Raten wurden über die aus optischer Spektroskopie (Dreiecke) und Röntgenreflektometrie (Vierecke) bestimmten Dicken gemessen.



(a) Altes W-Target. Das Maximum der Beschichtungsrate liegt für die getesteten Sputterdrücke bei 3,0 Pa. Im Gegensatz zur Untersuchung der $q(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit in Abbildung 2.4 wurde diese Untersuchung bei $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM) $\approx 420 \text{ mA}$ (PC) durchgeführt.

(b) Neues W-Target. Das Maximum der Beschichtungsrate liegt für die getesteten Sputterdrücke bei 3,0 Pa.

ABBILDUNG 2.5: Die Wachstumsraten von WO_x in Abhängigkeit vom Depositionsdruck $p_{\text{Ion.}}$. Die unterschiedlichen Symbole markieren unterschiedliche Beschichtungsserien. $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$, $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM).

zuoxidiert und damit die Rate und die Pumpwirkung der Wände reduziert werden. Die Schichtwachstumsraten zeigen schon ab 15 sccm einen kontinuierlichen Abfall.

Die optischen Eigenschaften von bei unterschiedlichen Parametern deponierten Wolframoxidschichten werden später in Kapitel 5 und 7 eingehend diskutiert. Es sei hier schon erwähnt, daß sich bei 0,8 Pa und $q(\text{O}_2) = 0 \text{ sccm}$ ein metallischer Film mit hoher IR-Reflexion und guter elektrischer Leitfähigkeit ergibt, der bei 5 sccm auf eine mittlere IR-Reflexion mit mäßiger Leitfähigkeit absinkt. Für 15 sccm und 20 sccm entstehen blaugefärbte Filme, ab 25 sccm ergeben sich transparente Schichten. Bei 6 Pa wurden nur Schichten bei Sauerstoffflüssen $q(\text{O}_2) > 15 \text{ sccm}$ gesputtert, die alle transparent sind.

Die Druckabhängigkeit der Wachstumsrate sowohl für das neue als auch für das alte W-Target zeigt Abbildung 2.5. Jetzt wurde auch das alte Target bei $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM) betrieben. Beide Targets zeigen eine ähnliche Charakteristik: Bis zu einem Druck von $p_{\text{Ion.}} = 3,0 \text{ Pa}$ steigt die Rate, bevor sie für größere Drücke wieder abfällt. Nach theoretischen Vorhersagen von Keller-Simons sollte sich im Widerspruch dazu ein kontinuierlicher Abfall der Rate mit steigendem Druck ergeben [69, 27]. O. Kappertz [68] konnte zumindest für das Sputtern von ZnO nachweisen, daß Rücksputtereffekte eine Rolle spielen, die mit steigendem Druck nachlassen und erst ab einem Grenzdruck gänzlich aufhören: Für kleinere Drücke sind einige vom Target kommende Teilchen noch so energiereich, daß sie aus der Schicht wieder Material abtragen („rücksputtern“). Darüber sind praktisch alle Teilchen durch die eingeschränkte freie Weglänge so stark thermalisiert, daß es nicht mehr zum Rücksputtern kommt und die gemessene Wachstumsrate durch die theoretische Formel beschrieben werden kann. Der Druck höchster Rate lag bei ihm bei $p_{\text{Baratron}} = 1,0 \text{ Pa}$, und ab etwa 2,0 Pa war kein Rücksputtern mehr festzustellen. Folglich dürfte für WO_x der Druck, ab dem keine schnellen Teilchen mehr das Substrat erreichen, bei Werten

von $p_{\text{Ion.}} \approx 3,0 \text{ Pa}$ liegen, bei dem hier das Ratenmaximum erreicht wird.

2.3.3 Das Sputtern von Palladium

Die Palladiumschichten wurden überwiegend bei $I_{\text{sp}} = 170 \text{ mA}$ (DVM) und stets in reiner Argonatmosphäre bei $p_{\text{Ion.}} = 0,8 \text{ Pa}$ hergestellt. Da der gasochrome Schaltprozeß keine oxidischen Pd-Filme erfordert, wurde auf eine Untersuchung auf Hystereseeffekte verzichtet. Das Sputterverhalten im metallischen Modus ist problemlos, d.h. das Plasma ist leicht zu zünden, zeigt keine Überschläge („Arcing“) und brennt stabil. Zusammen mit den optischen Eigenschaften werden die Depositionsraten in Kapitel 8.5 näher erläutert.

Kapitel 3

Theorie zur Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Materie

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen zur Auswertung der Meßergebnisse aus optischer Spektroskopie (siehe Kapitel 4) und Röntgenreflektometrie (siehe Kapitel 6) vorgestellt. Grundlage bilden die Maxwell-Gleichungen (Kapitel 3.1). Aus ihnen gehen die Fresnelschen Gleichungen (Kapitel 3.2) hervor, die den reflektierten und transmittierten Anteil elektromagnetischer Wellen an Grenzflächen zwischen Medien mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften beschreiben.

3.1 Die Maxwell-Gleichungen

Theoretische Grundlage der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Festkörpern bilden die Maxwell-Gleichungen:

$$\operatorname{div} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t), \quad (3.1)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (3.2)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{d\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{dt}, \quad (3.3)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) + \frac{d\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{dt}. \quad (3.4)$$

Dabei stehen \mathbf{B} für die magnetische Flußdichte, \mathbf{H} für die magnetische Feldstärke und \mathbf{j} für die freie Stromdichte. \mathbf{E} ist die elektrische Feldstärke, \mathbf{D} die dielektrische Verschiebungsstromdichte und ρ die freie Ladungsdichte. Für sie gelten die Materialgleichungen

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0[\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{M}(\mathbf{r}, t)] \quad (3.5)$$

$$\text{und} \quad \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}(\mathbf{r}, t), \quad (3.6)$$

mit der Polarisierbarkeit \mathbf{P} und der Magnetisierung \mathbf{M} .

Die Fouriertransformation der Maxwell-Gleichungen liefert

$$i\mathbf{k}\mathbf{D}(\mathbf{k},\omega) = \rho(\mathbf{k},\omega), \quad (3.7)$$

$$\mathbf{k}\mathbf{B}(\mathbf{k},\omega) = 0, \quad (3.8)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{k},\omega) = \omega\mathbf{B}(\mathbf{k},\omega), \quad (3.9)$$

$$i\mathbf{k} \times \mathbf{H}(\mathbf{k},\omega) = \mathbf{j}(\mathbf{k},\omega) - i\omega\mathbf{D}(\mathbf{k},\omega). \quad (3.10)$$

Für homogene Materialien entfällt die Ortsabhängigkeit und nur noch die Frequenz muß beachtet werden. Die Materialgleichungen lassen sich dann vereinfachen zu

$$\mathbf{B}(\omega) = \mu_0[\mathbf{H}(\omega) + \mathbf{M}(\omega)] \quad (3.11)$$

$$= \mu_0[1 + \chi_m(\omega)]\mathbf{H}(\omega) \quad (3.12)$$

$$= \mu_0\mu(\omega)\mathbf{H}(\omega), \quad (3.13)$$

$$\text{und } \mathbf{D}(\omega) = \varepsilon_0\mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P}(\omega) \quad (3.14)$$

$$= \varepsilon_0[1 + \chi_e(\omega)]\mathbf{E}(\omega) \quad (3.15)$$

$$= \varepsilon_0\varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega), \quad (3.16)$$

wobei die magnetische Permeabilität μ für die hier untersuchten Materialien zu eins angenommen werden kann. Auf die Tensorschreibweise von μ und ε kann wegen der fehlenden Vorzugsrichtung in isotropen Materialien verzichtet werden, aufgrund der geringen eingestrahnten Feldstärken genügt die Entwicklung der Polarisation \mathbf{P} in linearer Ordnung.

Unter Benutzung des Ohmschen Gesetzes $\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega)$ mit der dynamischen Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ erhält man aus Gl. (3.10) durch Einsetzen der Materialbeziehungen und (3.9) schließlich¹

$$k_0^2\tilde{\varepsilon}(\omega)\mathbf{E}(\omega) = (\mathbf{k}\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}(\omega) - \mathbf{k} \cdot (\mathbf{k}\mathbf{E}(\omega)), \quad (3.17)$$

mit der Vakuumwellenzahl $k_0^2 := \mu_0\varepsilon_0\omega^2$. Die Größe

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) := \varepsilon(\omega) + i\frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0\omega} \quad (3.18)$$

heißt komplexe dielektrische Funktion (DF). Für transversale Wellen ($\mathbf{k}\mathbf{E} = 0$) folgt dann

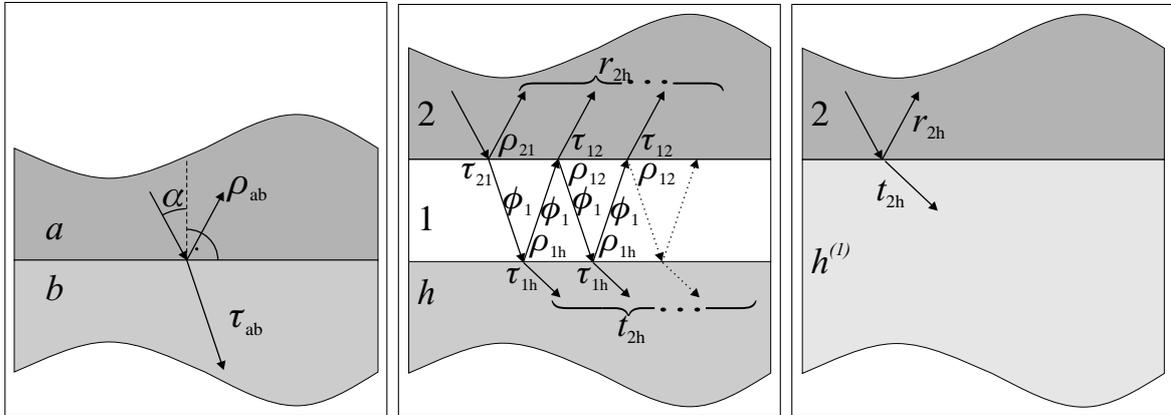
$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \frac{\mathbf{k}\mathbf{k}}{k_0^2} =: \tilde{n}^2, \quad (3.19)$$

mit dem komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n + i\kappa$. Damit kann der Wellenzahlvektor \mathbf{k} in Materialien durch $\tilde{\varepsilon}$ oder \tilde{n} beschrieben werden. Die Zusammenhänge zwischen den jeweiligen Real- und Imaginärteilen lauten

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon'' = (n + i\kappa)^2 = \tilde{n}^2 \quad (3.20)$$

$$\Rightarrow \varepsilon' = n^2 - \kappa^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon'' = 2n\kappa \quad (3.21)$$

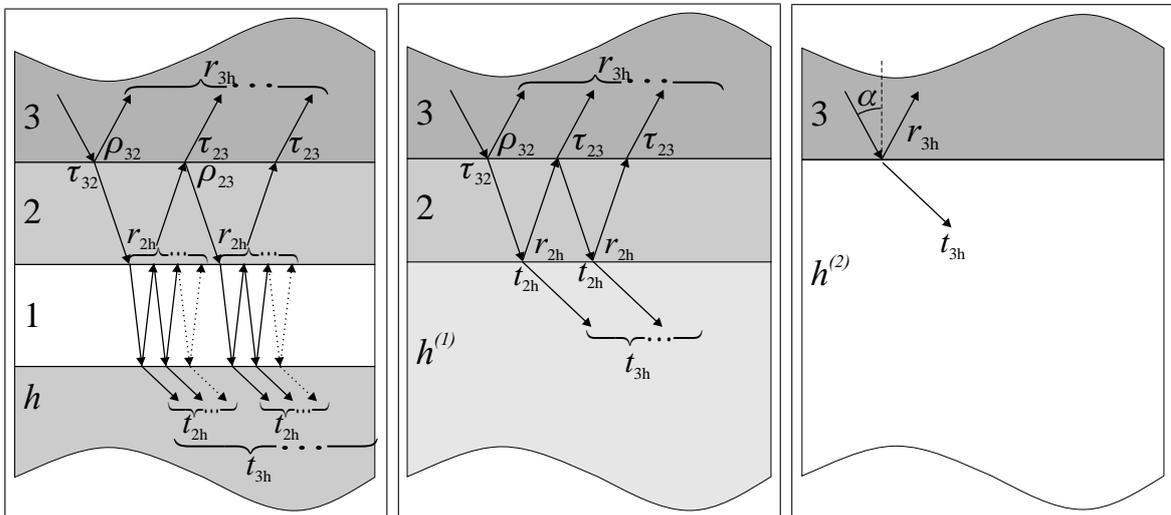
$$\Leftrightarrow n = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}} \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{-\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}}. \quad (3.22)$$



(a) Amplituden Reflexions- und Transmissionskoeffizienten ρ und τ an einer Grenzfläche.

(b) Für planparallele Schichten ergibt sich die Amplitudenreflexion und -transmission durch Aufaddieren der interferierenden Teilwellen (s. Text). ϕ_1 beschreibt die Phasenverschiebung und Absorption beim Durchgang durch die Schicht 1 der Dicke d_1 .

(c) Die Schichten h und 1 verschmelzen zu einer „virtuellen“ Schicht $h^{(1)}$. Der Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizient dieser Schicht (r_{2h} bzw. t_{2h}) berücksichtigt die Vielfachreflexionen in Schicht 1.



(d) Herleitung für Addition der Teilwellen an einer weiteren planparallelen Schicht.

(e) Nach (3.1(c)) wird die Amplituden-Reflexion bzw. -Transmission an den Schichten 1 und h durch r_{2h} bzw. t_{2h} beschrieben.

(f) Iterativ wird die Reflexion an den Schichten 2, 1 und h durch den gemeinsamen Koeffizienten r_{3h} beschrieben, die Transmission durch t_{3h} .

ABBILDUNG 3.1: Der ρ - τ -Formalismus.

3.2 Die Fresnelschen Gleichungen

Bei typischen Messungen — sowohl in der optischen Spektroskopie in Kapitel 4 als auch in der Röntgenreflektometrie in Kapitel 6 — trifft eine elektromagnetische Welle aus einem „vorderen Halbraum“ v mit dem Brechungsindex n_v , meist Luft, auf eine Schicht i oder ein Schichtsystem ($i = 1 \dots n$ bei n Schichten), das von einem „hinteren Halbraum“ h abgeschlossen wird. Gemessen wird die Intensität des reflektierten bzw. transmittierten Anteils der einfallenden Welle. Mit den Fresnelschen Formeln und dem im folgenden beschriebenen Algorithmus können diese Anteile in Simulationen berechnet und mit der Messung verglichen werden.

Die Aufgabe besteht darin, die an einzelnen Grenzflächen reflektierten und transmittierten Teilwellen phasenrichtig aufzuaddieren. *Schichten* werden prinzipiell so behandelt, daß sich an ihrer Rückseite reflektierte Teilwellen mit dem Vorderseitenreflex überlagern, also zum Meßsignal beitragen. Die Überlagerung geschieht für dünne Schichten kohärent, für dicke Schichten (z.B. 1 mm dickes Objektträgerglas) inkohärent. Der *hintere Halbraum* kann je nach Wellenlängenbereich und Probenaufbau aus Luft, Glas, Silizium oder einem anderen Substrat bestehen. Von ihm wird angenommen, daß lediglich an seiner Vorderseite Reflexion stattfindet und Beiträge eines Rückseitenreflexes nicht beachtet werden müssen: Eine Rückseite ist entweder nicht existent (Beispiel Luft), die in den Halbraum eindringende Welle wird aufgrund von Absorption die Rückseite nicht erreichen (Beispiel Glas im Röntgenstrahlungsbereich oder Silizium im sichtbaren Spektralbereich) oder die Rückseite ist angeraut und sorgt nur für diffuse Reflexion (Beispiel einseitig polierter Si-Wafer im IR oder angeraute Substrate bei Ellipsometriemessungen).

3.2.1 Die Fresnel Koeffizienten

Zunächst wird die Bilanz an einer Grenzfläche von zwei Medien a und b mit unterschiedlichen Brechungsindizes betrachtet: Eine unter dem Winkel α_a zum Lot einfallende elektromagnetische Welle wird zum Teil unter demselben Winkel reflektiert und zum Teil unter dem Winkel α_b zum Lot in das Medium b transmittiert.

O.B.d.A. liege die Grenzfläche in der x - y -Ebene und der \mathbf{k} -Vektor der einfallenden Welle in der x - z -Ebene mit $|\mathbf{k}_a| = \sqrt{\tilde{\varepsilon}_a \mu_a} k_0$. Da für s-Polarisation das \mathbf{E} -Feld tangential zur Grenzfläche schwingt (wegen $\mathbf{k} = k_x \mathbf{e}_x + k_z \mathbf{e}_z \Rightarrow \mathbf{E} = E \cdot \mathbf{e}_y$) und ohne freie Ladungen an dieser Grenzfläche die Stetigkeit des \mathbf{E} -Feldes folgt, läßt sich für die Amplituden der Reflexions- und der Transmissionsgrad ρ_s und τ_s definieren, so daß gilt:

$$\mathbf{E}_e + \mathbf{E}_r = \mathbf{E}_t = (E_e + E_r) \cdot \mathbf{e}_y = E_t \cdot \mathbf{e}_y \text{ mit}$$

$$\rho_s := \frac{E_r}{E_e} \text{ und } \tau_s := \frac{E_t}{E_e}.$$

Für p-Polarisation gilt die Stetigkeit für das \mathbf{H} -Feld und es ist

$$\mathbf{H}_e + \mathbf{H}_r = \mathbf{H}_t = (H_e + H_r) \cdot \mathbf{e}_y = H_t \cdot \mathbf{e}_y \text{ mit}$$

$$\rho_p := \frac{H_r}{H_e} \text{ und } \tau_p := \frac{H_t}{H_e}.$$

¹In magnetisierbaren Materialien ist $\tilde{\varepsilon}$ durch $\mu\tilde{\varepsilon}$ zu ersetzen.

Für den Übergang von der vorderen Schicht (a) auf die hintere Schicht (b) folgen daraus die Fresnelkoeffizienten [57, 88, 136]:

$$\begin{array}{cc} \text{s-polarisiert} & \text{p-polarisiert} \\ \rho_{ab} = \frac{\tilde{N}_a/\mu_a - \tilde{N}_b/\mu_b}{\tilde{N}_a/\mu_a + \tilde{N}_b/\mu_b}, & \rho_{ab} = \frac{\tilde{N}_a/\tilde{\varepsilon}_a - \tilde{N}_b/\tilde{\varepsilon}_b}{\tilde{N}_a/\tilde{\varepsilon}_a + \tilde{N}_b/\tilde{\varepsilon}_b}, \end{array} \quad (3.23)$$

$$\begin{array}{cc} \tau_{ab} = \frac{2\tilde{N}_a/\mu_a}{\tilde{N}_a/\mu_a + \tilde{N}_b/\mu_b}, & \tau_{ab} = \frac{2\tilde{N}_a/\tilde{\varepsilon}_a}{\tilde{N}_a/\tilde{\varepsilon}_a + \tilde{N}_b/\tilde{\varepsilon}_b}. \end{array} \quad (3.24)$$

Für die umgekehrte Richtung von b nach a gilt aus Symmetriegründen

$$\rho_{ba} = -\rho_{ab}, \quad \tau_{ba} = 1 - \rho_{ab} = 2 - \tau_{ab}. \quad (3.25)$$

Für beide Gleichungen bildet

$$\tilde{N}_i = N_i + iK_i = \sqrt{\tilde{\varepsilon}_i \mu_i - n_v^2 \sin^2 \alpha}, \quad (3.26)$$

den sogenannten *verallgemeinerten Brechungsindex*. Er beinhaltet unter anderem das Snelliussche Brechungsgesetz und hängt von den Eigenschaften der Schicht i ab, sowie von dem Einfallswinkel α zum Lot, unter dem aus dem vorderen Halbraum v mit Brechungsindex n_v eingestrahlt wird.

In beiden Fällen gilt für den Wellenzahlvektor \mathbf{k} die Stetigkeit seiner x -Komponente mit $k_x = \sqrt{\tilde{\varepsilon}_a} k_0 \sin \alpha_a$. Propagiert die Welle durch ein Schichtsystem mit Brechung, Reflexion und Transmission an mehreren Grenzflächen, so wird die Komponente k_x durch den Einstrahlwinkel α_v im vorderen Halbraum v festgelegt: $k_x = \sqrt{\tilde{\varepsilon}_v} k_0 \sin \alpha_v$. Im Vorgriff auf Vielschichtsysteme wird im folgenden bereits diese Notation gewählt. Aus Gleichung (3.19) folgt die z -Komponente zu $k_{z,i} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}_i k_0^2 - k_x^2}$, wodurch die Richtung der Welle im Medium i und ihre Abschwächung beim weiteren Fortschreiten in z -Richtung bestimmt wird.

Für den Übergang zwischen zwei Halbräumen v und h beschreiben schon Gleichungen (3.23) bis (3.26) die reflektierten und transmittierten Anteile, wenn a durch v und b durch h ersetzt wird.

3.2.2 Der ρ - τ -Formalismus

Für Schichtsysteme mit $i = 1 \dots n$ ausreichend dünnen (planparallelen) Schichten müssen noch Interferenzen durch Vielfachreflexe zwischen Vorder- und Rückseiten berücksichtigt werden. Während ρ_{ab} bzw. τ_{ab} die Anteile *einer* Reflexion bzw. Transmission an der Grenzfläche a,b angeben, stehen r_{ih} bzw. t_{ih} im folgenden für die aufaddierten Anteile der Reflexion bzw. Transmission am gesamten Restschichtsystem zwischen Schicht i und dem Halbraum h . Schließlich wird das gesamte Schichtsystem lediglich durch *eine* fiktive Grenzfläche beschrieben mit den Koeffizienten r_{vh} bzw. t_{vh} . Die folgenden Abschnitte sollen dieses Verfahren etwas näher erläutern.

Man beginnt einen rekursiven Prozeß, der vom hinteren Halbraum h mit der angrenzenden Schicht 1 startet. Beim Übergang von 1 nach h entstehen noch keine Vielfachreflexe, weil aus h keine Reflexe zu berücksichtigen sind (Abbildung 3.1(a)). Es gilt

$$r_{1h} := \rho_{1h} \quad \text{und} \quad t_{1h} := \tau_{1h} \quad (3.27)$$

und für die umgekehrte Richtung

$$r_{h1} := \rho_{h1} \quad \text{und} \quad t_{h1} := \tau_{h1}. \quad (3.28)$$

Beim Übergang von Schicht 2 nach 1 führen Vielfachreflexe in Schicht 1 zu Interferenzeffekten, die wie in Abbildung 3.1(b) dargestellt aufaddiert werden müssen. Es ergibt sich

$$r_{2h} = \rho_{21} + \tau_{21}\phi_1\rho_{1h}\phi_1 \cdot \left(\sum_{j=0}^{\infty} (\rho_{12}\phi_1\rho_{1h}\phi_1)^j \right) \cdot \tau_{12}. \quad (3.29)$$

Hierbei drückt $\phi_i := \exp(ik_{z,i}d_i) = \exp(i2\pi\tilde{\nu} \cdot \tilde{N}_i \cdot d_i)$ die Phasenverschiebung und die Absorption beim einmaligen Durchgang der i -ten Schicht der Dicke d_i aus. Der Term $(\rho_{12}\phi_1\rho_{1h}\phi_1)^j$ im Summanden beschreibt die Teilwelle nach j Reflexionen an Vorder- und Rückseite der Schicht 1 und somit $2j$ Durchgängen. Gleichung (3.29) kann durch Anwendung der geometrischen Reihenformel und der Identität $r_{1h} = \rho_{1h}$ vereinfacht werden. Analoges Vorgehen für die Transmission bzw. eine von hinten einfallende Welle ergeben

$$r_{2h} = \rho_{21} + \frac{\tau_{21}\tau_{12}r_{1h}\phi_1^2}{1 - r_{1h}\rho_{12}\phi_1^2}, \quad t_{2h} = \frac{\tau_{21}t_{1h}\phi_1}{1 - r_{1h}\rho_{12}\phi_1^2}, \quad (3.30)$$

$$r_{h2} = r_{h1} + \frac{t_{h1}t_{1h}\rho_{12}\phi_1^2}{1 - r_{1h}\rho_{12}\phi_1^2}, \quad t_{h2} = \frac{t_{h1}\tau_{12}\phi_1}{1 - r_{1h}\rho_{12}\phi_1^2}. \quad (3.31)$$

In dem Algorithmus wird im folgenden die Kombination aus Schicht h und 1 als virtueller Halbraum $h^{(1)}$ mit einer Grenzfläche $2,h^{(1)}$ und dem Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten r_{2h} bzw. t_{2h} betrachtet, siehe Abbildung 3.1(c).

In den Abbildungen 3.1(d) bis 3.1(f) ist dargestellt, wie beim Übergang von Schicht 3 auf die darunterliegenden Schichten dieser virtuelle Halbraum eingeht.

$$r_{3h} = \rho_{32} + \frac{\tau_{32}\tau_{23}r_{2h}\phi_2^2}{1 - r_{2h}\rho_{23}\phi_2^2}, \quad t_{3h} = \frac{\tau_{32}t_{2h}\phi_2}{1 - r_{2h}\rho_{23}\phi_2^2}, \quad (3.32)$$

$$r_{h3} = r_{h2} + \frac{t_{h2}t_{2h}\rho_{23}\phi_2^2}{1 - r_{2h}\rho_{23}\phi_2^2}, \quad t_{h3} = \frac{t_{h2}\tau_{23}\phi_2}{1 - r_{2h}\rho_{23}\phi_2^2}. \quad (3.33)$$

Der neue virtuelle Halbraum $h^{(2)}$ beinhaltet die Schichten h , 1 und 2. Die Koeffizienten der Grenzfläche $3,h^{(2)}$ sind r_{3h} bzw. t_{3h} .

In einem rekursiven Prozeß kann man die n Schichten abarbeiten und erreicht schließlich den vorderen Halbraum v . Reflexions- und Transmissionskoeffizienten des gesamten Schichtaufbaus sind r_{vh} und t_{vh} . Der virtuelle Halbraum $h^{(n)}$ beinhaltet dann die Überlagerung der Interferenzen an allen n Schichten.

Es gilt schließlich für die reflektierte Intensität

$$R := \frac{I_R}{I_0} = \rho_{vh}\rho_{vh}^*, \quad (3.34)$$

während für die Transmission $T := I_T/I_0$ in Abhängigkeit von der Polarisation noch Korrekturterme beachtet werden müssen [57]:

$$\text{s - polarisiert} \quad \text{p - polarisiert} \quad (3.35)$$

$$T = \tau_{vh}\tau_{vh}^* \frac{\Re(\tilde{N}_h/\mu_h)}{(n_v \cos \alpha)/\mu_v}, \quad T = \tau_{vh}\tau_{vh}^* \frac{\Re(\tilde{N}_h/\varepsilon_h)}{(n_v \cos \alpha)/\varepsilon_v}. \quad (3.36)$$

Die Zusatzterme kürzen sich, wenn der vordere und hintere Halbraum aus demselben absorptionsfreien Material bestehen.

Für die Berechnung von Reflexion und Transmission des ganzen Systems existieren weitere Algorithmen, die z.B. in [57, 88, 54] beschrieben sind. Speziell für die Reflexion am Halbraum ergibt sich bei senkrechter Inzidenz aus Gl. (3.23)

$$R = \rho\rho^* = \frac{(1-n)^2 + \kappa^2}{(1+n)^2 + \kappa^2}.$$

3.2.3 Inkohärente Überlagerung

Der oben ausgeführte ρ - τ -Formalismus beschreibt die Überlagerung kohärenter Wellen. Für eine zu dicke Schicht A , z.B. ein 1 mm dickes Glassubstrat, zwischen zwei Medien h und v ist diese Annahme jedoch nicht mehr korrekt. Hier werden im Gegensatz zur Addition der *Amplituden* in den Gleichungen (3.29) bis (3.31) nur noch die *Intensitäten* der an den unterschiedlichen Grenzflächen reflektierten Teilwellen aufaddiert, die Phaseninformation geht verloren. Der Faktor ϕ_j in den Gleichungen (3.29) bis (3.31) wird ersetzt durch den Abschwächungsfaktor der Intensität beim Durchgang durch eine Schicht der Dicke d_A . Er beträgt dann $\exp(-2\alpha_A(\tilde{\nu})d_A)$ mit der Absorptionskoeffizienten $\alpha_A(\tilde{\nu}) = 4\pi\kappa_A\tilde{\nu}$. Die Amplitudenkoeffizienten werden ersetzt durch die reflektierten Intensitäten:

$$R_{vh} = R_{vA} + \frac{T_{vA}T_{Av}R_{Ah} \exp(-4\alpha_A(\tilde{\nu})d_A)}{1 - R_{Ah}R_{Av} \exp(-4\alpha_A d_A)},$$

$$T_{vh} = \frac{T_{vA}T_{Ah} \exp(-2\alpha_A(\tilde{\nu})d_A)}{1 - R_{Ah}R_{Av} \exp(-4\alpha_A d_A)}.$$

Kapitel 4

Grundlagen zur optischen Charakterisierung

Die Anwendung der schaltbaren Wolframoxide als Funktionsschicht der „Smart Windows“ macht natürlich ihre optische Charakterisierung zwingend nötig. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Methoden, mit denen die optischen Eigenschaften der untersuchten Schichten analysiert werden. Die Methoden werden dann im folgenden Kapitel 5 auf die inhomogen schaltenden Wolframoxide angewandt, um so die Ursachen für das anfangs in der Motivation erwähnte inhomogene Schaltverhalten zu ergründen.

Der erste Teil des Kapitels beschreibt die Modelle für dielektrische Funktionen (DF), mit denen optische Reflexions- und Transmissionsmessungen simuliert werden können. Daran schließt sich eine kurze Beschreibung des zur Messung von optischer Reflexion und Transmission verwendeten Gitterspektrometers an. Es folgt ein typisches Beispiel zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der hier untersuchten Wolframoxide mit einer Diskussion der verwendeten Modelle. Kapitel 4.5 liefert eine ausführliche Diskussion über mögliche Meßfehler und ihren Einfluß auf die Bestimmung der optischen Eigenschaften.

Der zweite Teil hat die Analyse absorbierender Wolframoxide zum Schwerpunkt. Nach der Beschreibung geeigneter optischer Größen als Maß für die Stärke der Absorption wird die zum gasochromen Färben und Entfärben verwendete Schaltzelle zusammen mit dem Diodenzeilenspektrometer zur zeitaufgelösten optischen Messung des Schaltverhaltens vorgestellt. Das Kapitel endet mit einer Methode, wie eine Vielzahl von Proben halbautomatisiert optisch analysiert werden kann.

4.1 Meßprinzip und extrahierte Größen

Mit den in Kapitel 3.2 vorgestellten Fresnelschen Gleichungen können für die optische Spektroskopie vom IR bis ins UV die Reflexion R und Transmission T an Schichtsystemen simuliert werden. Meßgrößen sind dann gerade R und / oder T in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ bzw. Wellenlänge λ des eingestrahlteten Lichtes bei bekanntem Einfallswinkel und bekannter Polarisation. Ziel ist die Bestimmung der optischen Eigenschaften, also der dielektrischen Funktion (DF), die im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

4.2 Die dielektrische Funktion

Die Bestimmung der wellenzahlabhängigen optischen Eigenschaften bzw. der Dielektrischen Funktion (DF) $\tilde{\varepsilon}$ wurde mit dem Programm SCOUT 2 von W. Theiß [137] realisiert. Im Unterschied zur Schreibweise in Abhängigkeit von ω in Kapitel 3.1 werden die folgenden Funktionen in Abhängigkeit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ geschrieben, um eine Übertragbarkeit der in Simulationen gewonnenen Parameter zu gewährleisten. Zur Umrechnung gilt $\tilde{\nu} \cdot (2\pi c_0) = \omega$ mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 .

4.2.1 Die Modelle der Einzelbeiträge – die Suszeptibilitäten

Es wird grundsätzlich angenommen, daß sich die DF $\tilde{\varepsilon}(\tilde{\nu})$ additiv aus voneinander unabhängigen Beiträgen unterschiedlicher Anregungen zusammensetzt. Diese Beiträge durch freie Ladungsträger (FL), Phononanregungen (P) oder Valenzelektronen (VE) werden durch Suszeptibilitäten $\chi_i(\tilde{\nu})$ beschrieben:

$$\tilde{\varepsilon}(\tilde{\nu}) = 1 + \chi_\infty + \sum_i \chi_i(\tilde{\nu}) =: \varepsilon_\infty + \sum_i \chi_i(\tilde{\nu}) = \varepsilon_\infty + \chi_P(\tilde{\nu}) + \chi_{FL}(\tilde{\nu}) + \chi_{VE}(\tilde{\nu}).$$

In dem Term χ_∞ werden Beiträge hochfrequenter Anregungen (bei ν_∞) zusammengefaßt, die im interessierenden Meßbereich ($\tilde{\nu} \ll \tilde{\nu}_\infty$) nicht mehr variieren und nur noch als Konstante zur DF beitragen. Verkürzend wird geschrieben $\varepsilon_\infty = 1 + \chi_\infty$.

Beiträge *freier Ladungsträger* $\chi_{FL}(\tilde{\nu})$ werden häufig mit dem Drude-Modell beschrieben:

$$\chi_{FL}(\tilde{\nu}) = i \frac{\tilde{\nu}_p^2}{\tilde{\nu}\tilde{\nu}_\tau - i\tilde{\nu}^2} \quad (4.1)$$

$$= -\frac{\tilde{\nu}_p^2}{\tilde{\nu}_\tau^2} \frac{\tilde{\nu}_\tau^2}{\tilde{\nu}^2 + \tilde{\nu}_\tau^2} + i \frac{\tilde{\nu}_p^2}{\tilde{\nu}\tilde{\nu}_\tau} \frac{\tilde{\nu}_\tau^2}{\tilde{\nu}^2 + \tilde{\nu}_\tau^2}. \quad (4.2)$$

Hierbei gilt für die Plasmafrequenz $\omega_p^2 = \tilde{\nu}_p^2 \cdot (2\pi c_0)^2 = n_e e_0^2 / (\varepsilon_0 m^*)$ mit der Ladungsträgerkonzentration n_e , der effektiven Masse m^* der Ladungsträger, der Elektronenladung e_0 und der Dielektrizitätskonstanten ε_0 . Die Größe $\omega_\tau = 1/\tau = \tilde{\nu}_\tau \cdot (2\pi c_0)$ gibt die Stoßfrequenz an.

Phononanregungen, aber auch die in Kapitel 1.5 diskutierten *kleinen Polaronen*, können durch das Modell eines harmonischen Oszillators (auch Lorentz-Oszillator) beschrieben werden:

$$\chi_{HO}(\tilde{\nu}) = \frac{\tilde{\nu}_p^2}{\tilde{\nu}_{TO}^2 - \tilde{\nu}^2 - i\tilde{\nu}\tilde{\nu}_\tau} \quad (4.3)$$

$$= \tilde{\nu}_p^2 \frac{\tilde{\nu}_{TO}^2 - \tilde{\nu}^2}{(\tilde{\nu}_{TO}^2 - \tilde{\nu}^2)^2 + \tilde{\nu}^2 \tilde{\nu}_\tau^2} + i \tilde{\nu}_p^2 \frac{\tilde{\nu}\tilde{\nu}_\tau}{(\tilde{\nu}_{TO}^2 - \tilde{\nu}^2)^2 + \tilde{\nu}^2 \tilde{\nu}_\tau^2}. \quad (4.4)$$

Jetzt gibt $\tilde{\nu}_p^2$ die Stärke des Oszillators an, $\tilde{\nu}_\tau$ seine Dämpfung und $\tilde{\nu}_{TO}$ die Resonanzposition. Der Index *TO* deutet auf die Position der transversal optischen Phononen hin.

Ein von O’Leary, Johnson und Lim [111] entwickeltes und von Theiß für das Programm SCOUT 2 adaptiertes Modell eignet sich sehr gut zur Simulation der Interbandübergänge

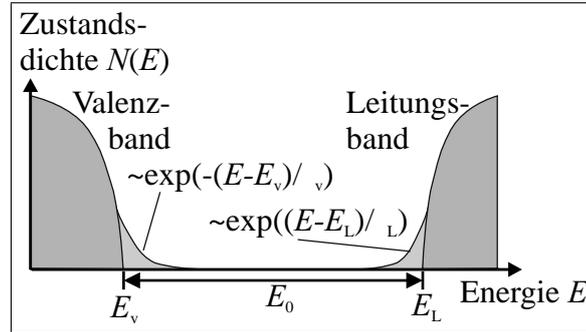


ABBILDUNG 4.1: Zustandsdichte für amorphe Materialien mit den im OJL-Modell verwendeten Parametern.

von *Valenzelektronen* in amorphen Materialien.¹ Ausgangspunkt ist die Beschreibung der Zustandsdichte in Anlehnung an kristalline Materialien. Dort lassen sich die Zustandsdichten des Valenzbandes und des durch eine Bandlücke E_0 getrennten Leitungsbandes durch eine Wurzelform beschreiben. Für amorphe Materialien zeigen diese Bänder eine exponentiell abklingende Zustandsdichte in das Bandgap hinein, siehe Abbildung 4.1. Die wurzelförmigen Zustandsdichten des Valenz- und Leitungsbandes (N_V bzw. N_L) für den kristallinen Fall gehen im OJL-Modell für amorphe Materialien in

$$N_V(E) = \frac{\sqrt{2} m_V^*{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \begin{cases} \sqrt{\frac{\gamma_V}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \exp\left(\frac{E_V - E}{\gamma_V}\right) & , \quad E \geq E_V - \frac{\gamma_V}{2} \\ \sqrt{E_V - E} & , \quad E < E_V - \frac{\gamma_V}{2} \end{cases} \quad (4.5)$$

und

$$N_L(E) = \frac{\sqrt{2} m_L^*{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \begin{cases} \sqrt{E - E_L} & , \quad E \geq E_L + \frac{\gamma_L}{2} \\ \sqrt{\frac{\gamma_L}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \exp\left(\frac{E - E_L}{\gamma_L}\right) & , \quad E < E_L + \frac{\gamma_L}{2} \end{cases} \quad (4.6)$$

über. Dabei sind $E_0 := E_L - E_V$ die Energie des Bandgaps, E_V die Energie der Oberkante des Valenzbandes und E_L die Energie der Unterkante des Leitungsbandes. m_V^* bzw. m_L^* sind die entsprechenden effektiven Massen. Der exponentielle Abfall der Zustandsdichte des Valenzbandes wird mit γ_V , der Abfall der Zustandsdichte des Leitungsbandes mit γ_L beschrieben.

Ausgehend von diesen Zustandsdichten läßt sich nun der Absorptionskoeffizient² $\alpha(\omega)$ bzw. der Imaginärteil $\chi''(\omega)$ der Suszeptibilität herleiten:

$$\alpha(\omega) = D^2(\omega) J(\omega) \quad (4.7)$$

mit der kombinierten Zustandsdichte $J(\omega)$ und dem Übergangsmatrixelement $D^2(\omega)$. Die Zustandsdichte berechnet sich zu

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} N_L(E) N_V(E - \hbar\omega) dE,$$

¹Es wurde z.B. auch erfolgreich bei der Simulation von BiO_x , PbO_x oder GeO_x eingesetzt [78, 151, 143].

² $\alpha(\omega)$ ist über $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$ mit κ und damit über Gleichung (3.22) mit χ'' verknüpft.

für die unbekannt funktionale Abhängigkeit von $D^2(\omega)$ wird häufig eine proportionale Beziehung gemäß

$$D^2(\omega) \sim 1/(\hbar\omega)$$

angesetzt [111, und Quellen darin].

Mit Hilfe der Kramers-Kronig Relation

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty d\omega' \cdot \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \chi''(\omega') \quad (4.8)$$

läßt sich unter Einhaltung der Kausalitätsbedingung der Realteil $\chi'(\omega)$ bestimmen, wobei \mathcal{P} das Cauchysche Hauptwertintegral bezeichnet.

In der Simulation der DF wird üblicherweise nur ein Wert $\gamma := \gamma_V$ variiert. Der andere wird über einen „ratio“ genannten Parameter $r := \gamma_V/\gamma_L$ gekoppelt, der konstant zu eins angenommen wird. Ein in Anlehnung an die Vorfaktoren m_V^* bzw. m_L^* „Masse“ m genannter (einheitenfreier) Parameter gibt im Programm die Stärke des Übergangs bzw. die Anzahl möglicher Übergänge vom Valenz- zum Leitungsband an.

In dem von Theiß leicht modifizierten Modell [137] wird der Imaginärteil für große $\tilde{\nu}$ durch eine zusätzliche Exponentialfunktion gedämpft, deren Abfall über einen „Decay“ genannten Parameter eingestellt wird. Physikalisch ist dieser Parameter durch die endliche Breite der Bänder motiviert. Er bietet zudem numerische Vorteile, da nun zur Berechnung von ε' in Gleichung (4.8) nur über das endliche Intervall $[\tilde{\nu}_u, \tilde{\nu}_o]$ integriert werden muß. Außerhalb ist dank des „Decay“ $\varepsilon''(\tilde{\nu}) \approx 0$ und die Integration liefert keine signifikanten Beiträge. Durch die Wahl von 2^n äquidistanten Stützstellen $\tilde{\nu}_i$ ($i \in \{1, 2, 3, \dots, 2^n\}$; $n \in \mathbb{N}$) kann diese spezielle Integration (Hilbert Transformation) sehr effizient durch eine doppelt ausgeführte „schnelle Fouriertransformation“ (FFT, Fast Fourier Transformation) gelöst werden. Um eine Vergleichbarkeit der Simulationsparameter aus unterschiedlichen Simulationen zu gewährleisten, wurde durchgängig bei allen Simulationen $\tilde{\nu}_u = 1 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_o = 200\,000 \text{ cm}^{-1}$ gewählt. Eine Variation der Grenzen von Simulation zu Simulation würde eine Änderung von ε' nach sich ziehen: So würde z.B. eine Herabsetzung von $\tilde{\nu}_o$ in Gleichung (4.8) eine Reduzierung des Integrationsbereiches und damit des Wertes von ε' bei gleichbleibenden Simulationsparametern und gleichbleibendem ε'' bedeuten, so daß die Vergleichbarkeit der Parameter aus unterschiedlichen Simulationen nicht mehr gegeben wäre.

4.3 Das Lambda-2-Gitterspektrometer

Zur Charakterisierung der optischen Reflexions- und Transmissionseigenschaften im Bereich von $\tilde{\nu} = 9000$ bis 52600 cm^{-1} (entspricht $\lambda = 1100$ bis 190 nm) stand ein LAMBDA-2-Gitterspektrometer der Firma *Perkin Elmer* zur Verfügung. Den Strahlengang zeigt Abbildung 4.2. Die Beleuchtung geschieht vom NIR bis 326 nm mit einer Halogen-Lampe, für kürzere Wellenlängen bis ins VUV mit einer Deuterium-Lampe. Am Umschaltpunkt wird die Halogenlampe mit einem Spiegel in den Strahlengang eingeblendet. Die Monochromatisierung erfolgt über die winkelabhängige Beugung an einem drehbaren Gitter, das den Eintrittspalt auf den Austrittspalt abbildet. Die Unterdrückung höherer Beugungsordnungen geschieht durch ein Filterrad. Im Probenkanal durchstrahlt der anschließend

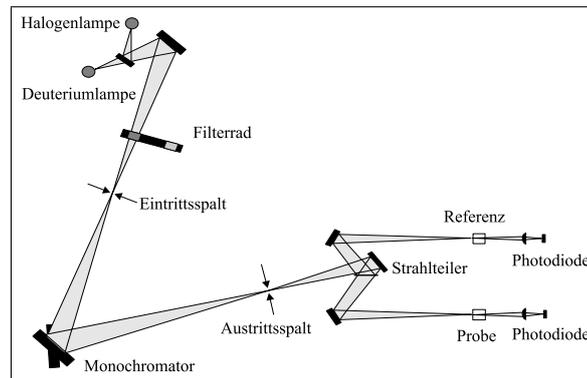


ABBILDUNG 4.2: Das LAMBDA2-Gitterspektrometer.

aufgeteilte Strahl entweder die Probe unter 0° oder der Strahl wird unter 8° mit Hilfe eines Reflexionstisches an der Probe reflektiert. Die transmittierte bzw. reflektierte Intensität wird von einer Photodiode gemessen. Die Messungen im Probenkanal werden immer mit der Intensität des anderen Teilstrahls im Referenzkanal ins Verhältnis gesetzt, um so Lampenschwankungen auszugleichen. In Transmission wird dieser Quotient mit dem aus einer Leerkanalmessung ohne Probe verglichen, deren Intensität 100 % entspricht. In Reflexion geschieht der Vergleich mit dem Reflexionsvermögen einer bekannten Referenzprobe: Das Meßsignal wird dann damit multipliziert. Zu diesem Zweck wurde als Referenz ein einseitig polierter Si-Wafer herangezogen, dessen Reflexionsvermögen in einer sogenannten „VW“-Optik bestimmt wurde. Der Si-Wafer zeigt zwar im Vergleich zu früher verwendeten Al-Spiegeln im NIR ein schlechteres Reflexionsvermögen, dafür reflektiert er aber zum UV hin stärker und ist vor allem widerstandsfähiger gegen Kratzer und langzeitstabiler in seinem Reflexionsvermögen. Der Einfluß von Polarisierungseffekten wird in Kapitel 4.5.3 diskutiert.

Die Messungen wurden mit einer Scangeschwindigkeit von 480 nm/s bei einer Auflösung von $\Delta\lambda = 4$ nm durchgeführt. Üblicherweise erfolgte alle 3 bis 5 Messungen eine neue Referenzmessung. Für einzelne Messungen zu Ende der Arbeit stand das nach demselben Prinzip arbeitende Nachfolgegerät LAMBDA-25 zur Verfügung.

4.4 Auswertung und Simulation der optischen Eigenschaften von WO_x

In diesem Abschnitt wird das Vorgehen zur Simulation der optischen Messungen beschrieben, aus dem die optischen Eigenschaften der Materialien, also ihre dielektrischen Funktionen bestimmt werden.

Die Simulationen wurden mit dem Programm SCOUT 2 durchgeführt, das die Fresnel-Formeln und unter anderen die Modelle der zuvor beschriebenen Suszeptibilitäten verwendet. Das Programm erlaubt es, ein Schichtsystem entsprechend dem Probenaufbau anzugeben, wobei jede Schicht durch ihre Dicke und eine DF charakterisiert wird. Es wird versucht, jedes gemessene Spektrum unter Berücksichtigung der Meßparameter (R oder T , Einfallswinkel, Polarisation) möglichst gut durch eine Simulation zu reproduzieren. Für diese „Fits“ können die Simulationsparameter, insbesondere die Schichtdicken

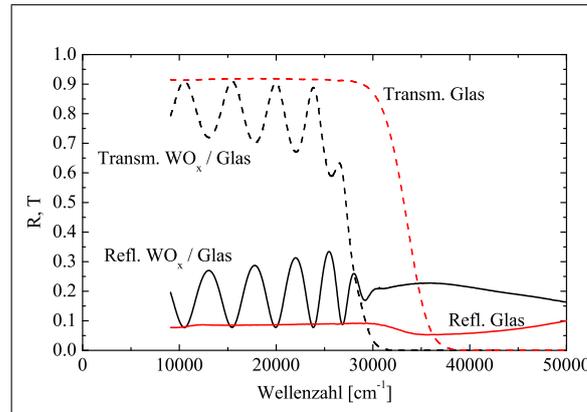


ABBILDUNG 4.3: Typische Reflexions- und Transmissionsmessungen mit dem $\lambda 2$ an einer WO_x -Schicht auf Glas und zum Vergleich an unbeschichtetem Glas.

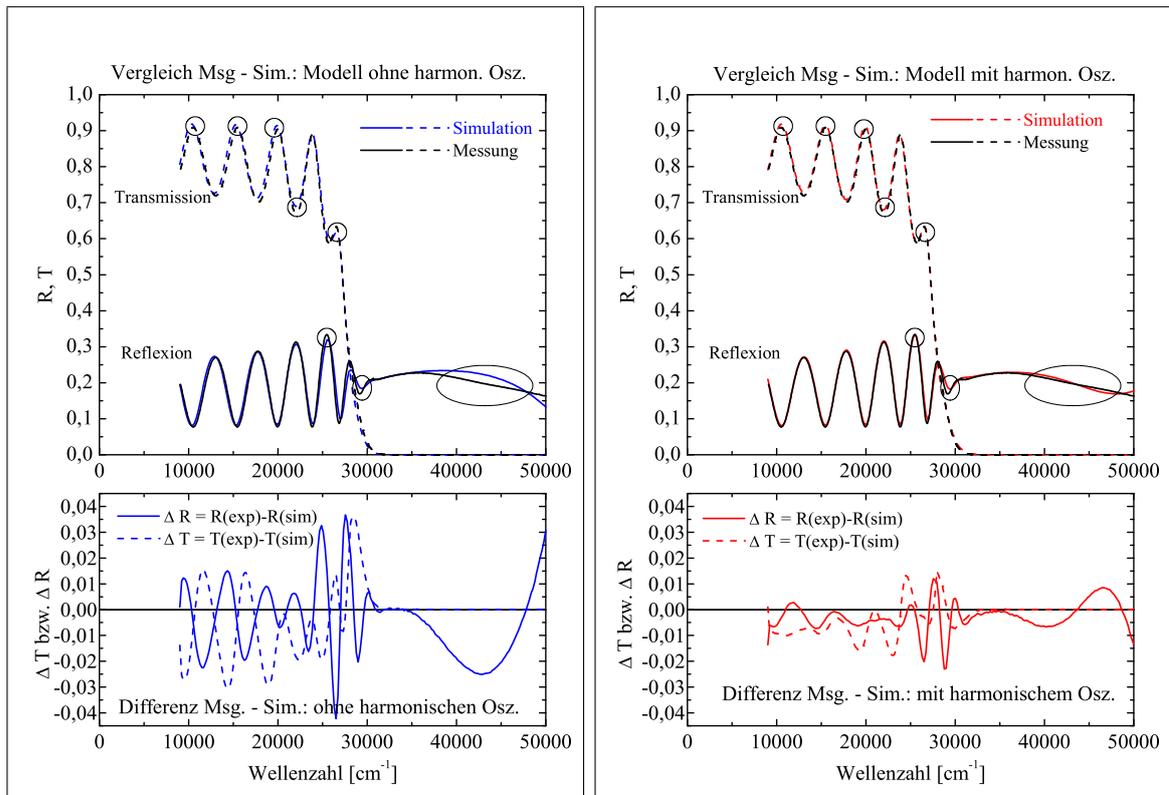
und die Parameter der beteiligten Suszeptibilitäten, geeignet variiert werden. Die ausgewählten Parameter werden meist von Hand grob voreingestellt und dann mit einem Downhill-Simplex-Algorithmus numerisch optimiert. Als Maß für die Fitgüte wird das mittlere Abweichungsquadrat zwischen Messung und Simulation minimiert.

4.4.1 Messung und qualitative Interpretation

Abbildung 4.3 zeigt eine Reflexions- und Transmissionsmessung (R und T) an einer WO_x -Schicht auf 1 mm dickem Objektträger-Glas als Substrat und zum Vergleich eine R - und T -Messung an dem reinen Substrat. Für die im sichtbaren Spektralbereich weitgehend absorptionsfreie Schicht oszilliert die Transmission typischerweise zwischen 92 % und 70 bis 75 %, die Reflexion zwischen 8 % und 25 bis 30 %. Die 8 % bzw. 92 % als Grenzwert sind bedingt durch den Brechungsindex des optisch weniger dichten Glas-Substrats ($n \approx 1,52$). Die anderen Grenzwerte bzw. der Interferenzhub ergeben sich aus dem Brechungsindexunterschied zwischen Glas und WO_x , $\Delta n = n_{\text{WO}_x} - n_{\text{Glas}}$. Die optische Dicke $n_{\text{WO}_x} \cdot d_{\text{WO}_x}$ bestimmt die Periode der Oszillationen. Der Abfall der Transmission zwischen 25 000 und 30 000 cm^{-1} für die WO_x -Schicht ist bedingt durch die bei dieser Energie liegende Bandkante E_0 . Das hier verwendete Glas der Firma *Menzel* ist über den Meßbereich vom NIR bis hinauf zu 28 500 cm^{-1} fast völlig absorptionsfrei, bevor die Transmission kontinuierlich abnimmt und bei etwa 38 000 cm^{-1} völlig verschwindet.

4.4.2 Simulation und quantitative Interpretation

Für die Simulation der Spektren werden für dieses einfache Schichtsystem lediglich die dielektrischen Funktionen von WO_x und Glas benötigt. Die des Glases ist aus früheren R - und T -Messungen durch Simulation bestimmt worden (siehe z.B. [101, S. 68 ff.]). Somit müssen alle Feinheiten der Messung durch eine Modellierung der WO_x -DF und der WO_x -Schichtdicke reproduziert werden können. Die transparenten Wolframoxide können bereits mit einem sehr einfachen Modell beschrieben werden, das lediglich einen OJL-Term χ_{OJL} für den Bandübergang enthält sowie einen Term ε_∞ für die Beiträge zur DF auf der hochfrequenten Seite des Meßbereichs. Die erzielbare Übereinstimmung von Messung und



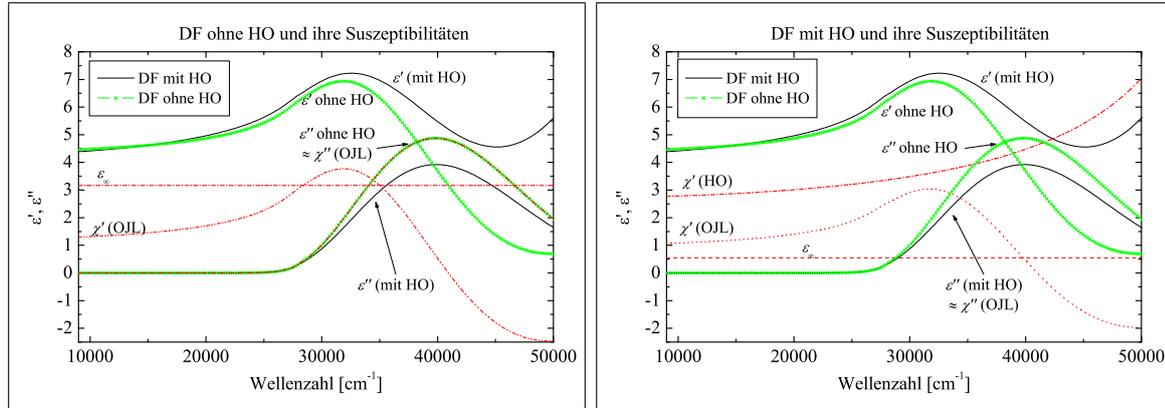
(a) Oben: Vergleich von Messung und Simulation ohne harmonischen Oszillator im UV. Unten: Differenz von Messung und Simulation.

(b) Oben: Vergleich von Messung und Simulation mit harmonischem Oszillator im UV. Unten: Differenz von Messung und Simulation.

ABBILDUNG 4.4: Vergleich von Simulationen und Messungen an WO_x /Glas zwischen dem einfachen DF-Modell aus OJL und ϵ_∞ und dem um einen harmonischen Oszillator im UV ergänzten Modell. Ohne harmonischen Oszillator liegen die Abweichungen bei bis zu 4%. Durch den harmonischen Oszillator im UV sinken sie unter 2%. Die Verbesserung macht sich im gesamten Meßbereich bemerkbar.

Simulation ist zufriedenstellend, siehe Abbildung 4.4(a). Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt, die sich daraus ergebende DF ist in Abbildung 4.5(a) abgebildet.

Während das OJL-Modell den Bandübergang qualitativ gut beschreibt, ergeben sich noch Probleme in der Simulation durch weitere Strukturen im UV. Die Strukturen treten im wesentlichen im Reflexionsspektrum auf, da die Transmission in diesem Bereich ohnehin Null ist. Da für sie bisher kein expliziter Suszeptibilitätsterm angesetzt wurde, versucht das Programm über die Minimierung der Abweichungsquadrate in dem automatischen Fit, mit Hilfe des OJL-Modells sowohl den Bandübergang als auch diese Strukturen zu beschreiben. Somit kommt es zwangsläufig zu einem Kompromiß und einer möglichen Abweichung von Simulation und Messung im sichtbaren Spektralbereich. Die Differenzen zwischen Simulation und Messung sind im unteren Teil der Abbildung 4.4(a) aufgetragen. Entsprechend ungenau kann die Position der Bandkante werden, die durch $E_0 - 2\gamma$ aus den OJL-Parametern bestimmt wird.



(a) DF ohne harmonischen UV-Oszillator.

(b) DF mit harmonischem UV-Oszillator.

ABBILDUNG 4.5: Die DF's und ihre Suszeptibilitäten aus den Simulationen von Abbildung 4.4(b) ohne und mit harmonischem Oszillator (HO). Außer den Beiträgen der einzelnen Suszeptibilitäten und der zugehörigen DF ist jeweils die andere DF zum Vergleich mit abgebildet. Die beiden DF's unterscheiden sich insbesondere ab dem Einsetzen der Absorption bei $26\,000\text{ cm}^{-1}$ erheblich. Der Imaginärteil ε'' der DF's fällt im abgebildeten Spektralbereich jeweils mit dem Imaginärteil des OJL-Modells zusammen. Wegen der Beiträge des HO sinkt ε_∞ in (b), der Verlauf des Realteils ε' insgesamt steigt aber. Es ändert sich auch der Verlauf von $\tilde{\chi}$ (OJL).

Um also die Reflexion im UV-Bereich besser beschreiben zu können, muß in der Simulation ein weiterer Bandübergang jenseits des Meßbereichs angenommen werden, der durch einen harmonischen Oszillator bei $\tilde{\nu}_0 = 50\,000$ bis $100\,000\text{ cm}^{-1}$ realisiert wird. Wichtig für die Simulation im ultravioletten, aber auch noch im sichtbaren Spektralbereich ist sein Beitrag in Form eines leichten Anstiegs zum UV hin vor allem im Realteil. Der Imaginärteil wird im Meßbereich kaum beeinflusst. Position, Dämpfung und Oszillatorstärke sind in ihren Werten allerdings nicht aussagekräftig, da z.B. die Resonanzposition außerhalb des meßbaren Bereiches liegt und nicht genau bestimmt werden kann.

Auswirkungen des harmonischen Oszillators und Aussagekraft der Simulationsparameter

Die Auswirkungen dieses harmonischen Oszillators auf die Simulation sind in Abbildung 4.4(b) dargestellt. Man erkennt eine deutlich bessere Übereinstimmung nicht nur im UV und im Bereich der Bandkante, sondern auch im sichtbaren Spektralbereich: Die Abweichung geht überall etwa um einen Faktor 2 zurück. Die Gesamtabweichung reduziert sich sogar um mehr als 75 %, wie aus Tabelle 4.1 entnommen werden kann. Dort sind auch die aus der Simulation gewonnenen Parameter zusammengestellt, mit denen die Spektren simuliert wurden. Die zugehörige DF mit den Einzelbeiträgen der Suszeptibilitäten findet sich in Abbildung 4.5(b). Sowohl am graphischen Vergleich der beiden DF's mit und ohne HO als auch an dem exemplarisch ausgewerteten Realteil der DF bei $\tilde{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$ erkennt man einen etwas höheren Verlauf von ε' für das Modell mit HO. Entsprechend muß die Dicke der Schicht etwas geringer werden.

Außer der Strukturbeschreibung im UV bewirkt der Oszillator einen Anstieg des Realteils der DF im Bereich unterhalb seiner Resonanzfrequenz, also für $\tilde{\nu} < \tilde{\nu}_0 \lesssim 50\,000\text{ cm}^{-1}$,

Fitparameter	ohne HO	mit HO
Harmonischer Oszillator		
$\tilde{\nu}_0$ [cm ⁻¹]	0	63796
$\tilde{\nu}_p$ [cm ⁻¹]	0	105120
$\tilde{\nu}_\tau$ [cm ⁻¹]	0	0,0010
OJL-Parameter		
E_0 [cm ⁻¹]	27136	26915
γ [cm ⁻¹]	1036	1067
Decay [cm ⁻¹]	13932	14256
ratio	1,0	1,0
m	3,7938	2,9154
ε_∞	3,1645	0,5505
d_{WO_x} [nm]	456,5	451,0
Abweichung [10 ⁻⁴]	3,850	0,798
Extrahierte Größen		
ε' (20 000 cm ⁻¹)	4,870	4,965
$d \cdot \sqrt{\varepsilon'(20\,000\text{ cm}^{-1})}$ [nm]	1007,1	1004,9
$E_0 - 2\gamma$ [cm ⁻¹]	25064	24781

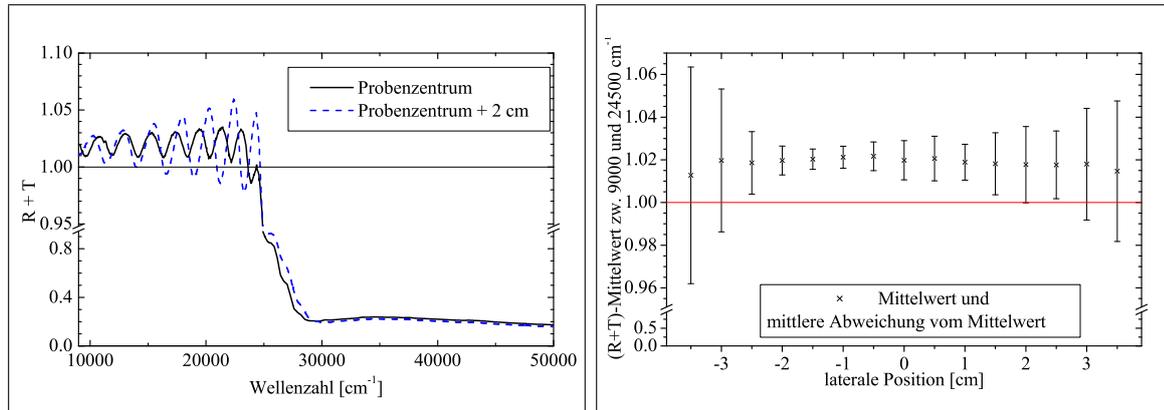
TABELLE 4.1: Vergleich der WO_x-DF-Parameter zu den Simulationen aus Abbildung 4.4 und den DF's aus Abbildung 4.5. Als wichtigste Konsequenz für die weiteren Auswertungen dieser Arbeit ist zu erkennen, daß ε' um etwa 0,1 durch die Hinzunahme des HO's steigt, und zwar bei allen Messungen, die mit beiden Modellen simuliert wurden. Da die optische Dicke $d \cdot n = d\sqrt{\varepsilon'}$ konstant bleiben muß, um die Periode der Simulationen zu reproduzieren, sinkt d entsprechend. Der UV-Oszillator dient lediglich zur Parametrisierung der DF, wie schon die viel zu kleine Dämpfung $\tilde{\nu}_\tau$ zeigt.

und damit im gesamten Meßbereich. Entsprechend muß der Beitrag des Parameters ε_∞ reduziert werden. Damit setzt sich die DF im Bereich des UV bzw. der Bandkante aus drei Suszeptibilitäten zusammen, und mehrere Werte-Kombinationen der Fitparameter können zu vergleichbar guten Übereinstimmungen zwischen Simulation und Messung führen. Speziell sind folglich außer den Parametern des UV-Oszillators auch ε_∞ sowie der „Decay“-Parameter und der Parameter m des OJL-Modells nicht eindeutig. Diese Parameter dienen damit im wesentlichen einer Parametrisierung ohne allzu viel physikalischen Gehalt³. Auch insgesamt sind die Aussagen für den UV-Bereich, in dem die WO_x-Schicht nicht mehr transparent ist, mit Vorsicht zu betrachten, da dort effektiv nur die Reflexionsmessung Informationen über die WO_x-Schicht enthält⁴. Der Verlauf dieser R -Messung kann aber im UV mit verschiedenen Kombinationen von ε' und ε'' erreicht werden, die dort daher ebenfalls nicht eindeutig sind.

Um dennoch ein Maß für die Größe von ε' zu erhalten, wurde häufig gezielt der Wert der DF z.B. bei $\tilde{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$ ausgewertet. Für absorptionsfreie Schichten kann damit

³Die Aussagekraft läßt sich zumindest für vergleichende Untersuchungen erhöhen, wenn so viele dieser Parameter wie möglich in allen Simulationen konstant gehalten werden [135]. Darauf wurde in dieser Arbeit allerdings verzichtet.

⁴Einen Ausweg könnten weitere Reflexionsmessungen bei anderen Winkeln oder unter s - und p -Polarisation bieten.



(a) In der Summe $R(\tilde{\nu}) + T(\tilde{\nu})$ erwartet man intuitiv bei absorptionsfreien Schichten einen konstanten Wert von 100 %. Es zeigen sich aber bei vielen Messungen ähnlich wie hier Oszillationen mit Maximalwerten von etwa 103 % bis 110 %. Hier ist eine Messung im Probenzentrum und eine um 2 cm zum Probenrand hin versetzte Messung gezeigt.

(b) Der Mittelwert zwischen $\tilde{\nu} = 9000$ und 25000 cm^{-1} der in Teil (a) dargestellten Kurven (bei $l = 0 \text{ cm}$ bzw. 2 cm) liegt bei etwa 102 %. Außerdem fällt auf, daß die mittlere Abweichung vom Mittelwert zum Probenrand hin zunimmt. Sie ist ein Maß für die Höhe der Oszillationen in $R(\tilde{\nu}) + T(\tilde{\nu})$.

ABBILDUNG 4.6: Zunächst unerwartete Oszillationen in der Summe von $R + T$ und ein Verlauf über 100 %.

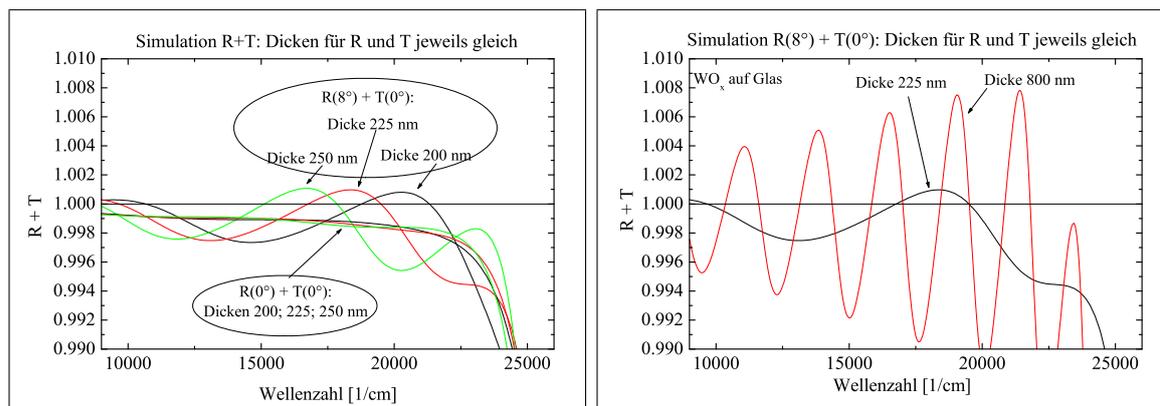
leicht auf den Brechungsindex $n = \sqrt{\epsilon'}$ bei dieser Wellenzahl zurückgerechnet werden. Aus den Simulationen bleibt auch prinzipiell die Größe $E_0 - 2\gamma$ aussagekräftig, die die Lage der Bandkante beschreibt.

4.5 Energieerhaltung in der Spektroskopie? !

Obwohl die Simulation der meisten Spektren zufriedenstellende Ergebnisse liefert, ergeben sich bei genauerer Betrachtung einige kleinere Unstimmigkeiten, die theoretisch zunächst nicht erklärbar scheinen. So verliefen die simulierten Kurven häufig etwas unter den experimentellen — unabhängig von den gewählten Parametern der DF. Außerdem wurden die Positionen der Minima bzw. Maxima in R und T nicht immer exakt getroffen — oder nur in einer der beiden Messungen. Für die R - und T -Messung an derselben Probe erwartet man aber aus der Theorie an den Stellen $\tilde{\nu}_{T,\max}$ der Interferenzmaxima in T die Minima in R und umgekehrt.

Zuletzt ergab eine detailliertere Analyse, daß die Summe $R(\tilde{\nu}) + T(\tilde{\nu})$ vieler Spektren im transparenten Bereich bis etwa $\tilde{\nu} = 24500 \text{ cm}^{-1}$ interferenzähnlich in Abhängigkeit von $\tilde{\nu}$ oszilliert, siehe Abbildung 4.6. $R+T$ liegt dabei in den Maxima häufig bei 103 bis 108 % — in Extremfällen sogar noch darüber — was aber auf den ersten Blick den theoretischen Erwartungen widerspricht: für die Energieerhaltung muß $R + T + A = 100 \%$ gelten, wenn A die Absorption der als streuungsfrei angenommenen Probe ausdrückt. Die Interferenzen in R sollten bei einer Summenbildung die Interferenzen in T gerade ausgleichen.

Der Effekt mußte eingehend untersucht werden, da die Auswertung präziser Werte der DF später die Grundlage für das Verständnis einiger Phänomene liefern wird.



(a) Einfluß des Einfallswinkels in der Reflexionsmessung (0° oder 8° zum Lot) bei senkrechtem Einfall in Transmission. Für 8° entsteht eine geringfügige Oszillation um einen Mittelwert von $R + T \approx 100\%$, während die Summe für 0° fast konstant bleibt. Geringe Änderungen der Dicke (hier von 200 bis 250 nm) wirken sich nur auf die Position der Maxima und Minima aus, aber kaum auf ihren Hub.

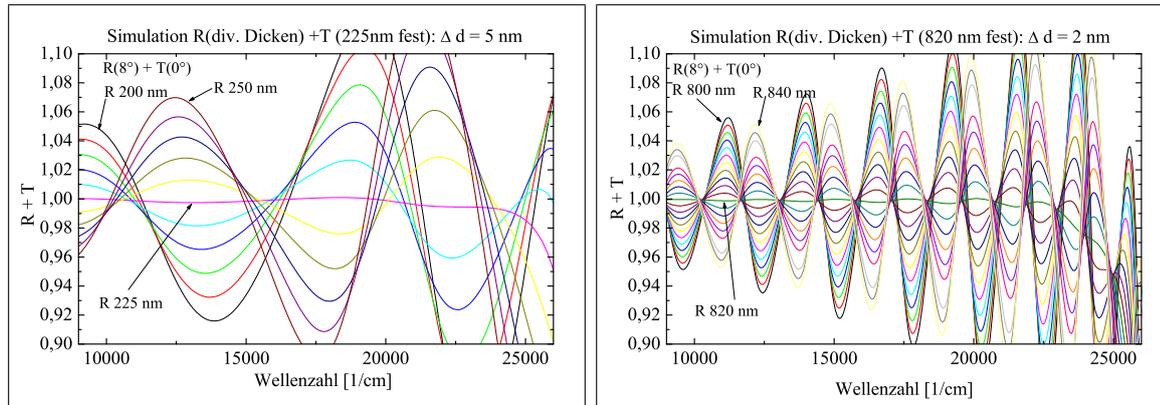
(b) Einfluß der Schichtdicke auf $R(8^\circ) + T(0^\circ)$. Für die dickere Schicht (820 nm) ist die Oszillation etwas ausgeprägter als für die 225 nm dicke Schicht aus (a). Für beide liegt das Maximum der Oszillationen aber um weniger als 1% über der 100%-Linie.

ABBILDUNG 4.7: Simulationen zu möglichen Ursachen für eine Verschiebung der Interferenzminima und -maxima zwischen R - und T -Messung. Zur besseren Darstellung ist auf der Abszisse nur der absorptionsfreie Bereich $\tilde{\nu} < 25\,000\text{ cm}^{-1}$ dargestellt und in der Summe $R + T$ nur der Bereich um 100%.

4.5.1 Ursachen für die gemessenen Oszillationen in der Summe $R + T$

Einfluß der Winkelabhängigkeit

Ein erster Erklärungsversuch beruht darauf, daß bei der verwendeten Meßgeometrie die Reflexion R unter 8° zum Lot gemessen wird, während T unter senkrechtem Einfall zur Oberfläche gemessen wird. Damit ergibt sich für den interferierenden Teilstrahl in der Reflexionsmessung ein etwas längerer Weg von der Vorder- zur Rückseite der Schicht als in Transmission — was eine Verschiebung der Positionen der Minima in R gegen die Maxima in T und umgekehrt bewirken sollte. Eine Simulation dieser Überlegungen an dem Modellsystem WO_x auf Glas zeigt Abbildung 4.7(a). Zum einen ist dort die erwartete Summe $R(0^\circ) + T(0^\circ)$ für beide Messungen unter 0° zum Lot aufgetragen. Die Simulationen wurden zur Überprüfung für unterschiedliche Schichtdicken durchgeführt und zeigen unabhängig davon den erwarteten Verlauf: Sie oszillieren fast nicht und liegen komplett geringfügig unter 100% (die verwendete DF für das WO_x beinhaltet einen leicht absorbierenden Ausläufer des OJL-Modells). Zum anderen ist dort die simulierte Summe $R(8^\circ) + T(0^\circ)$ für die experimentellen Verhältnisse aufgetragen. Hier zeigt sich immerhin schon das nach dem Erklärungsversuch erwartete Verhalten: eine leichte Oszillation der Summe um einen Mittelwert von 100%. Zudem fällt auf, daß für größere Schichtdicken die Abweichungen von 100% größer werden — ein erklärbares Phänomen, da mit wachsender



(a) Variation der Dicke für die simulierte Reflexion zwischen 200 nm und 250 nm in Schrittwerten von 5 nm. Die in der simulierten Transmission angenommene Dicke beträgt 225 nm.

(b) Variation der Dicke für die simulierte Reflexion zwischen 800 nm und 840 nm in Schrittwerten von 2 nm. Die in der simulierten Transmission angenommene Dicke beträgt 820 nm.

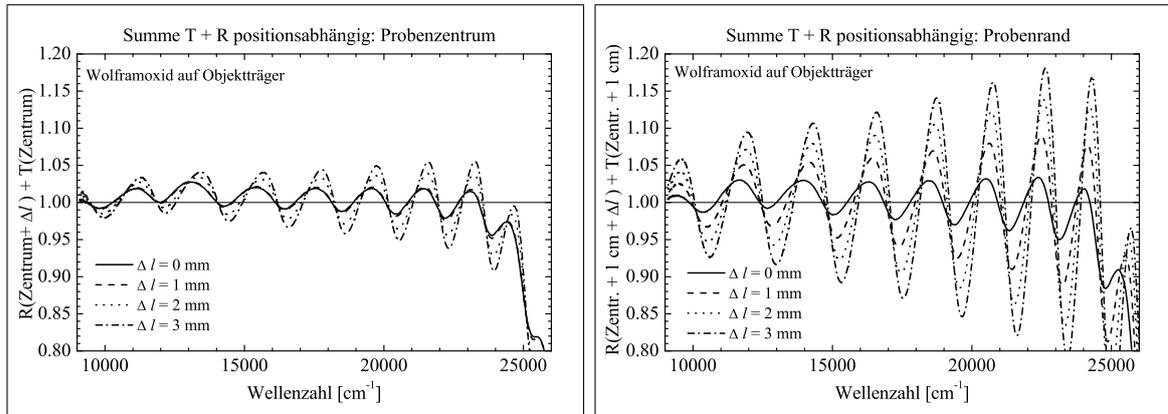
ABBILDUNG 4.8: Simulation zum Einfluß einer um Δd unterschiedlichen Schichtdicke zwischen R - und T -Messung auf die Oszillation der Summe $R(d + \Delta d) + T(d)$. Bei dicken Proben ist der Effekt stärker ausgeprägt und wird bereits bei sehr geringen *relativen* Abweichungen ($\Delta d/d$) deutlich. In (a) ergibt sich für die dünnere Schicht ($d_T = 220$ nm) mit einer Dickenabweichung von $\Delta d = 5$ nm oder $(\Delta d/d) = 2,2\%$ ein Maximum in $R + T$ von 102,7 %. Im Vergleich bewirkt für die dickere Schicht ($d_T = 820$ nm) in (b) eine ähnliche Dickenabweichung von $\Delta d = 4$ nm mit einer deutlich kleineren relativen Abweichung von $(\Delta d/d) = 0,5\%$ ein ähnliches Maximum von 102,5 %. Bereits für nur $\Delta d = 8$ nm oder $(\Delta d/d) = 1\%$ werden 105,3 % für die dicke Schicht erreicht!

Schichtdicke auch die Gangunterschiede für den Durchgang unter 0° bzw. 8° größer werden und R und T zunehmend außer Phase geraten. Allerdings liegt das Maximum auch bei einer 800 nm dicken Schicht lediglich bei 100,8 %, was bei weitem nicht das gemessene Verhalten mit Summen von bis zu 108 % widerspiegelt.

Einfluß von Dickeneffekten

Ein zweiter Erklärungsversuch berücksichtigt die Beobachtung, daß die Schwankungen um so größer werden können, je dicker die untersuchten Schichten sind. Eine Ursache könnte der relativ große laterale Dickengradient der deponierten Schichten sein: Typischerweise beträgt die relative Dicke im Vergleich zum Probenzentrum bei einem Versatz um $\Delta x = \pm 1$ cm etwa 95 %, bei $\Delta x = \pm 2$ cm etwa 75 % bis 85 %. Dieser Effekt wird später im Kapitel 5.3 eingehend diskutiert. Wenn die Messungen von Reflexion und Transmission nun also nicht an exakt dergleichen Stelle stattfinden, der Meßfleck also leicht verschoben wird, ändert sich folglich auch die Dicke der untersuchten Schicht zwischen beiden Messungen. Die absolute Dickenänderung $\Delta d_{R,T}$ ist umso größer, je dicker die Probe ist.

In zwei Simulationsreihen wurde jeweils für eine relativ dünne ($d_1 = 225$ nm) und eine dickere ($d_2 = 820$ nm) WO_x -Schicht die Transmission simuliert. Für die dazugehörigen Reflexionen wurden exemplarisch mehrere Dicken zwischen 200 nm und 250 nm bzw. zwischen 800 nm und 840 nm angenommen. Schließlich wurden die Summen $R(d_i + \Delta d) + T(d_i)$ gebildet ($i = \{1, 2\}$). Sie sind in Abbildung 4.8 dargestellt.



(a) Der relativ geringe Dickengradient im Zentrum der Probe sorgt trotz Verschiebung nur für relativ geringe Oszillationen in $R + T$.

(b) Der größere Dickengradient zum Rand hin bewirkt stärkere Oszillationen in $R + T$ im Vergleich zu (a).

ABBILDUNG 4.9: Experimentelle Überprüfung des Einflusses von Dickeninhomogenitäten auf $R(d + \Delta d) + T(d)$ durch gezielte laterale Verschiebung der Proben zwischen aufeinanderfolgenden R -Messungen um jeweils $\Delta l = 1$ mm. Wegen des lateralen Dickengradienten (siehe z.B. Abbildung 5.4) werden Messungen an unterschiedlich dicken Probenpunkten addiert. Damit kommt es zu einer Phasenverschiebung zwischen R - und T -Messung, die sich in den Oszillationen von $R + T$ äußert.

Die Größe der Oszillationen wird im wesentlichen durch die *absolute* Dickendifferenz zwischen R - und T -Messung bestimmt. Sie sind fast gleich mit 102,7% für $\Delta d = 5$ nm bei der dünnen Schicht und mit 102,5% für $\Delta d = 4$ nm bei der dicken Schicht. Die relative Dickenabweichung von 2% bei der dünnen Probe bewirkt also noch Oszillationen mit relativ geringem Hub. Umgekehrt ergibt sich fast derselbe Hub für die viel kleinere relative Dickenabweichung von nur $\Delta d/d = 0,5\%$ bei der dicken Probe. Dort wächst der Hub schon bei nur 1% Abweichung ($\cong 10$ nm) auf 105,3%.

Dieser Befund wurde gezielt überprüft: In Abbildung 4.9 ist die experimentell ermittelte Summe von Reflexions- und Transmissionsmessungen an einem einfachen WO_x -Film von etwa 1010 nm Dicke dargestellt. Dabei wurde die Probe zunächst am selben Probenort l in Transmission und Reflexion vermessen. In weiteren drei darauffolgenden Reflexionsmessungen wurde die Probe jeweils lateral um $\Delta l = 1$ mm weiter verschoben, um den Einfluß des Dickengradienten auf die Verschiebung der Interferenzen zu dokumentieren. In Abbildung 4.9(a) war der Ausgangspunkt der T -Messung die Probenmitte $l = 0$ cm. Bis zu $\Delta l = 3$ mm bildet die Summe $R(0 \text{ cm} + \Delta l) + T(0 \text{ cm})$ immer größere Oszillationen mit einem Maximum von etwa 105,5% aus. In Abbildung 4.9(b) war der Ausgangspunkt der T -Messung ein um $l = 1$ cm von der Probenmitte entfernter Punkt. Wieder bilden sich mit steigendem Δl immer größere Oszillationen in der Summe $R(1 \text{ cm} + \Delta l) + T(1 \text{ cm})$, die im Vergleich zum ersten Fall deutlich größer sind. Selbst für eine nur um $\Delta l = 1$ mm verschobene Probe ergibt sich im Maximum von $R + T$ bereits 108%. Dies ist zu erklären durch den stärkeren Dickengradient im Randbereich.

Damit ist die Ursache für die auftretenden Oszillationen geklärt: Ein Grundhub ist bedingt durch die unterschiedlichen Einfallswinkel, während größere Oszillationen auf Dickenunterschiede zwischen R - und T -Messung zurückzuführen sind.

4.5.2 Konsequenzen für die Simulation in SCOUT2

Um diesen Einfluß unterschiedlicher Dicken in der Simulation zu berücksichtigen, kann man in SCOUT auf einen Trick zurückgreifen. Normalerweise wird *ein* Schichtsystem („Layer Stack“) angenommen, das den Schichtaufbau beschreibt (hier ein $990\ \mu\text{m}$ dickes Glas mit inkohärenter Überlagerung der Vorder- und Rückseitenreflexe mit einer kohärenten WO_x -Schicht der Dicke d_{WO_x}), mit dem beispielsweise die R - und T -Messung simuliert wird. Als Ausweg können nun *zwei* Schichtsysteme angesetzt werden, in denen die verwendeten DF's identisch sind, aber die Dicken zwischen R - und T -Messung unterschiedlich sein können⁵. Das eine Schichtsystem wird dann für die Simulation der Transmission verwendet, das andere für die der Reflexion. Die aus der Simulation resultierenden Dickenunterschiede liegen bei den meisten Proben bzw. Messungen unter $5\ \text{nm}$. Trotzdem ergeben sich dabei noch deutliche Verbesserungen der Abweichung von bis zu $25\ \%$. Liegen die Dickenabweichungen bei mehr als $10\ \text{nm}$, lassen sich sogar Verbesserungen der Fitqualität um $50\ \%$ oder mehr erzielen.

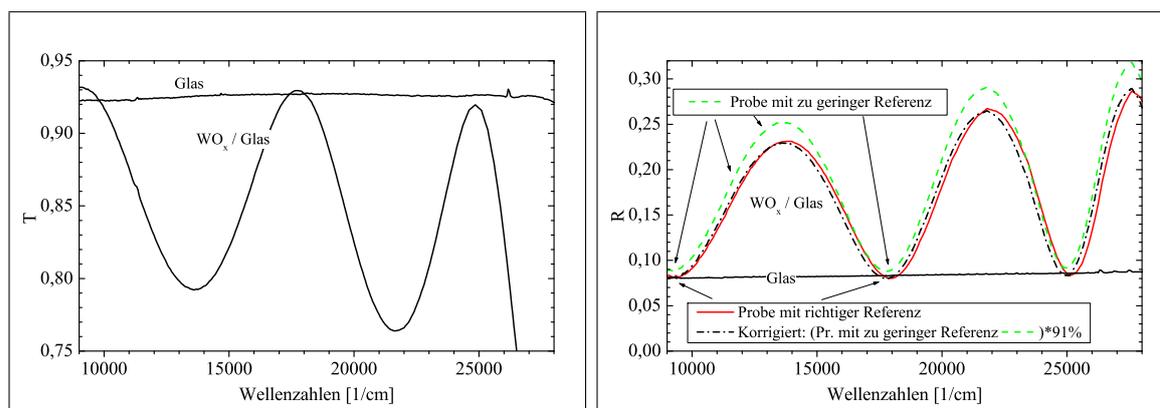
Natürlich ändert sich bei einem Verschieben der Probe auch der Brechungsindex. Dieser Effekt auf die Simulation kann aber nicht einfach in die SCOUT-Modelle einfließen, da aus programmtechnischen Gründen nur zwei *komplett unabhängige* DF's für Reflexion und Transmission verwendet werden könnten, was ihre Aussagekraft in Frage stellen würde. Der Einfluß auf mögliche Fehler in der DF wird weiter unten diskutiert.

4.5.3 Mögliche Ursachen für den erhöhten Mittelwert

Mit den gerade diskutierten Dickeninhomogenitäten lassen sich also bereits die größten unerwarteten Abweichungen bzw. die Oszillationen in $R+T$ erklären. Nicht erklärt werden kann damit allerdings, daß der Mittelwert der Summe $R(\tilde{\nu}) + T(\tilde{\nu})$ für $9\,000\ \text{cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 24\,000\ \text{cm}^{-1}$ bei den meisten Messungen bei etwa $101\ \dots\ 102\ \%$ liegt, also um mindestens $1\ \%$ zu hoch. Dies gilt leider für fast alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen am LAMBDA-2-Spektrometer, da dieser feine Meßfehler erst relativ spät entdeckt wurde und nicht alle Messungen wiederholt werden konnten.

Zwei Beispiele in Abbildung 4.10 machen klar, wie es zu der zu großen Summe kommt: Die Transmission von WO_x auf Glas übersteigt die von reinem Glas um bis zu $\Delta T = 1\ \%$ (Abbildung 4.10(a)). Das Spektrum von reinem Glas sollte aber theoretisch das obere Limit für Oszillationen einer optisch dichteren Schicht (hier: WO_x) auf Glas bilden. In Reflexion ergibt eine falsche Referenzmessung, in der die Referenz weniger reflektiert als erwartet, im Verhältnis für die Probe ein zu großes Reflexionsvermögen (Abbildung 4.10(b)). Dargestellt ist wieder die Messung an Glas, die jetzt das untere theoretische Limit bildet. Die eine Probenmessung mit „richtiger“ Referenzmessung erreicht im Minimum wie erwartet das Limit vom Glas. Die andere Messung mit zu geringer, „falscher“ Referenz erscheint relativ zu hoch, und zwar auch im hier nicht dargestellten UV-Bereich mit einem absoluten Unterschied von $\Delta R = 2,5\ \%$. Es deutet auf einen Meßfehler hin, daß diese beiden Messungen sehr stark voneinander abweichen, obwohl sie an Proben mit sehr

⁵Um zu verhindern, daß die beiden Dicken zu stark voneinander variieren, können sie durch die Verwendung von zwei sogenannten „master parameters“ gekoppelt werden, von denen einer z.B. die Dicke d in der Transmissionsmessung angibt und der andere die Abweichung Δd für die Reflexionsmessung. Dieses Δd wird dann beschränkt.



(a) Transmission von reinem Glas und WO_x auf Glas.

(b) Reflexion von reinem Glas und von 2 Proben WO_x auf Glas.

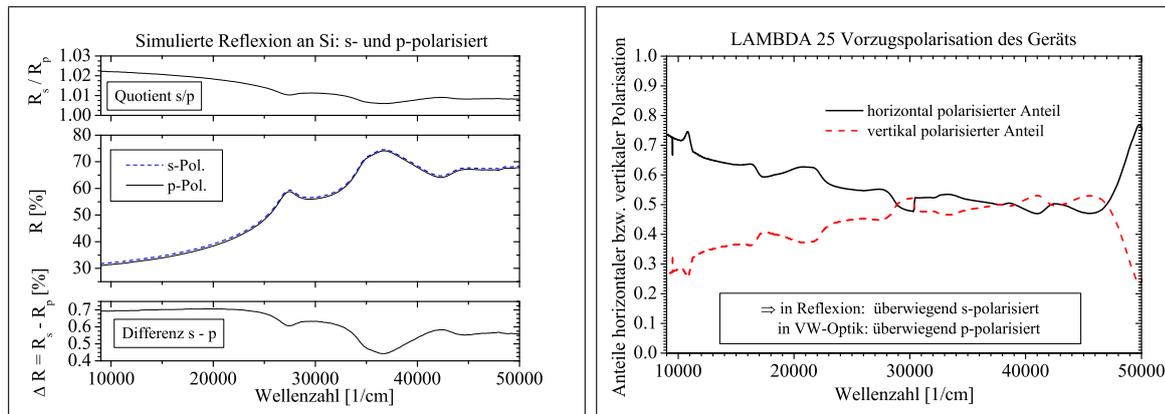
ABBILDUNG 4.10: Beispiele für Meßfehler. (a) Im Widerspruch zur Theorie geht in manchen Meßserien die Transmission von WO_x auf Glas bis zu $\Delta T = 1\%$ über die vom reinen Glas hinaus. Letztere sollte eigentlich bei Beschichtung mit einem optisch dichteren Medium das obere Limit bilden.

(b) Reflektiert in einer Reflexionsmessung die Referenz weniger als erwartet, so erscheint die Reflexion der Probe relativ größer. Dargestellt ist wieder die Messung an Glas, die jetzt das untere theoretische Limit bildet. Dieses Limit wird im Minimum von der einen Probenmessung (—) mit „richtiger“ Referenzmessung erreicht. Die andere Probenmessung (- - -) mit zu geringer, „falscher“ Referenz erscheint relativ zu hoch und zeigt im Vergleich zu der fast identischen anderen Probe eine Abweichung um $\Delta R = +1 \dots +3\%$. Korrigiert man die Probe mit „falscher“ Referenz mit einem Faktor von 91%, so erhält man eine Kurve (- · - · -), die fast perfekt mit der anderen Probe „richtigen“ Reflexionsmessung übereinstimmt.

ähnlichen Schichteigenschaften durchgeführt wurden. Korrigiert man die fehlerbehaftete Messung mit einem Faktor von 91%, so stimmt das korrigierte Spektrum im gesamten Verlauf mit der anderen Probenmessung überein. Diese beiden Effekte machen nachvollziehbar, warum die Simulationen von R und T meist unter den Meßwerten liegen, wie schon in Abbildung 4.6 gezeigt wurde. Mögliche Ursachen wurden untersucht:

Mögliche Ursachen erhöhter Transmission

Die erhöhte Transmission läßt mehrere Effekte als mögliche Ursachen erscheinen: Die optischen Eigenschaften des verwendeten Glases können sich durch Alterungseffekte (Auslaugung an Luft) oder durch unterschiedliche Zusammensetzung der Inhaltsstoffe bei der Glasherstellung ändern. Dafür sprechen Vergleichsmessungen zwischen einem verpackungsfrischen und einem über vier Jahre an Laborluft gelagerten Objektträger, die eine leichte Änderung der Transmission um bis zu $\Delta T = 1\%$ und der Lage der Absorptionskante um bis zu $\Delta \tilde{\nu} = 500 \text{ cm}^{-1}$ zeigen. Entsprechend müßte man zu jeder Probenreihe das aktuelle Glas neu vermessen und eine möglicherweise modifizierte DF bestimmen. Bisher galt die Annahme, daß das Glas sich in seinen optischen Eigenschaften nicht ändert. Als Ursache für die im Vergleich zum Glas zu hohe Transmission in Abbildung 4.10(a) erscheint die Verwendung eines Glases mit ungewöhnlich hoher Transmission als Substrat für die WO_x -Schicht jedoch nicht wahrscheinlich, da in der Abbildung bereits das Glas



(a) Vergleich der simulierten Reflexion an Si unter s- und unter p-Polarisation (Mitte). Im unteren Teil ist die absolute Differenz der beiden Spektren abgebildet sowie im oberen Teil der Quotient R_s/R_p aus s- zu p-polarisierter Reflexion.

(b) Verhältnis von horizontal zu vertikal polarisierten Anteilen des Strahls aus dem LAMBDA-25. Bedingt durch die Vorzugsrichtung der monochromatisierenden Optik und des Strahlteilers im Spektrometer ergibt sich ein Verhältnis zu Gunsten des horizontal polarisierten Anteils.

ABBILDUNG 4.11: Überlegungen zum Einfluß von s- und p-Polarisation auf das Reflexionsvermögen der Si-Referenz. Unter s-Polarisation ist R_{Si} etwas größer als unter p-Polarisation. Die horizontale Vorzugsrichtung in der Polarisation bewirkt am Standard-Reflexionshalter bevorzugt s-Polarisation, in der VW-Optik bevorzugt p-Polarisation.

mit der größten hier je gemessenen Transmission eingetragen ist.

Alternativ könnte am LAMBDA-2-Spektrometer der Strahl derart dejustiert gewesen sein, daß durch das Einschoben des 1 mm dicken Objektträgers (unabhängig von einer möglichen Beschichtung) der Strahlfokus bei der Abbildung auf den Detektor leicht verschoben wurde und so etwas mehr Intensität als erwartet gemessen wird. Als dritte Fehlerquelle kommen Sprünge um bis zu $\pm 1\%$ in der transmittierten Intensität in Frage, die am LAMBDA-2 in unregelmäßigen Abständen gemessen wurden — auch schon bei reinen Wiederholungen der Leerkanalmessung *ohne Probe*. Diese Sprünge konnten zurückgeführt werden auf leichte Verschiebungen in der Strahlführung, so daß mitunter die Blenden mehr oder weniger intensive Teile des Strahls abblockten. Die Verschiebungen waren vermutlich bedingt durch Filterwechsel oder das mechanische Drehen des Gittermonochromators. Seitdem werden Blenden mit 6,2 mm Durchmesser statt 3 mm verwendet. An dem inzwischen angeschafften, prinzipiell baugleichen LAMBDA-25-Spektrometer tauchten diese Sprünge bei Verwendung der 6 mm-Blenden nicht mehr auf. Die Sprünge sollten allerdings gleichermaßen zu Abweichungen nach oben und unten führen, also nicht für die systematische Abweichung des Mittelwertes um $+1 \dots +2\%$ verantwortlich sein.

Mögliche Ursachen erhöhter Reflexion

Für die Fehler in Reflexionsmessungen erscheinen mehrere Ursachen möglich. Zunächst sollen die Gründe für die Abweichung zwischen den beiden Messungen aus Abbildung 4.10(b) diskutiert werden. Die Messungen wurden im Zuge der Überprüfung von lateralen Probeninhomogenitäten (siehe Kapitel 5) an derselben Probe an den Positionen

$l = \pm 0,5$ cm rechts bzw. links der Probenmitte vorgenommen und sollten sich aufgrund der Probensymmetrie stark ähneln. Damit sollten sie zum einen einen ähnlichen Interferenzhub besitzen, zum anderen das gleiche untere Limit der Glasreflexion.

Gradientenschichten könnten zwar eine Abweichung von der Glas-Reflexion als Limit erklären; es erscheint jedoch sehr unwahrscheinlich, daß um $\Delta l = 1,0$ cm benachbarte Probenpunkte einmal mit und einmal ohne Gradient aufwachsen. Ein Vergleich der erreichten Reflexionen im Interferenzminimum ergibt eine relative Abweichung von $(R_{\text{richtig}} - R_{\text{falsch}})/R_{\text{richtig}} = 8 \dots 10\%$. Für die Reflexionen im Interferenzmaximum ergeben sich ähnliche relative Abweichungen. Davon ausgehend, daß für die ähnlichen Schichten dieselben Werte in den Minima und Maxima erreicht werden sollten (\Rightarrow derselbe Hub für denselben Brechungsindex), bedeutet dies, daß die eine Messung einen um relativ $8 \dots 10\%$ zu hohen Verlauf aufweist. Mit diesem relativen Abstand verlaufen die beiden Kurven auch nahezu parallel im UV.

Als Ursache dafür erscheint eine ähnlich starke Drift der Lampenintensität über den gesamten Spektralbereich innerhalb von maximal drei Messungen à zwei Minuten sehr unwahrscheinlich. Bei der nachträglichen Analyse von einigen solcher „Ausreißerspektren“ stellte sich heraus, daß zwischen diesen und „normalen“ Messungen stets eine neue Referenzmessung vorgenommen worden war. Einzelne Wiederholungsmessungen solcher Proben ergaben einen Verlauf ohne vertikalen Versatz. Folglich erscheint nur eine Variation von fast 10% in der Messung der Referenz als mögliche Ursache! Eine Erklärung wäre, daß der Si-Referenzspiegel Bereiche mit unterschiedlichem Reflexionsvermögen hatte, die eine Verschiebung einzelner Spektren zu zu großen Reflexionen möglich machen. Entscheidend für die Größe der *Probenreflexion* wäre dann auch die Position des Si-Wafers, die zur Referenzmessung vermessen wurde. Alternativ könnte eine leichte Verkippung des Spiegels bei der Referenzmessung diesen Effekt erklären, so daß bei der Referenzmessung der Detektor nicht voll getroffen wurde. Eine Überprüfung der Referenz konnte leider nicht mehr vorgenommen werden, da sie zum Zeitpunkt der Entdeckung dieser Meßfehler bereits gegen eine neue ausgetauscht worden war. Eine Korrektur der fehlerbehafteten Messung mit dem Faktor 91% ergibt die in Abbildung 4.10(b) dargestellte gute Übereinstimmung der Messungen an beiden Proben.

Abgesehen von sprunghaften Erhöhungen der Reflexion von einer zur nächsten Probe stellte sich aber prinzipiell auch die Frage, ob nicht noch ein anderer Effekt für die erhöhte Summe von $R + T$ verantwortlich sein könnte, falls nicht die gesamte Erhöhung auf die zu hohe Transmission zurückgeführt wird. So würde ein Fehler in der VW-Messung zur Bestimmung des Si-Reflexionsvermögens als Versatz in allen verrechneten Probenspektren mitgeführt. Ein zu groß bestimmtes Reflexionsvermögen des Referenzspiegels ergibt für alle Proben eine zu große Reflexion. Erste Tests zeigen, daß das aus der VW-Messung gewonnene absolute Reflexionsvermögen R_{Si} der Si-Referenz mit einem großen Fehlerbalken behaftet ist, weil die Referenz nicht reproduzierbar genug in die VW-Optik eingesetzt werden kann. Diese Frage war bei Ende der Arbeit allerdings noch nicht abschließend geklärt.

In weiteren Überlegungen erschien das unterschiedliche Reflexionsvermögen des Si-Referenzspiegels in s- und p-Polarisation als ein möglicher Grund, warum speziell die in Reflexion bestimmten Werte falsch sein könnten: Theoretisch berechnete Spektren ergeben für Silizium wellenlängenabhängig Reflexionswerte zwischen 32% und 75% , wobei

die Reflexion unter s- im Vergleich zur p-Polarisation um $\Delta R_{s,p} = 0,4 \dots 0,7\%$ größer ist (siehe Abbildung 4.11(a))⁶. Aus den gleich aufgeführten geometrischen Gegebenheiten erklärt sich, daß eine Reflexionsmessung mit dem Standard-Probenhalter zum größeren Anteil unter *s-Polarisation* erfolgt, während die Bestimmung des absoluten Reflexionsvermögens in der VW-Optik bevorzugt unter *p-Polarisation* geschieht: Der monochromatisierte Lichtstrahl, mit dem die Probe beleuchtet wird, besitzt eine Vorzugspolarisation in horizontaler Richtung, die wellenlängenabhängig zwischen 1 und 3-mal so stark ist wie in vertikaler Richtung. Den Vergleich von horizontal und vertikal polarisiertem Licht zeigt Abbildung 4.11(b). Die Proben werden auf dem Reflexionsprobenhalter horizontal aufgelegt und von unten beleuchtet, so daß mit der horizontalen Vorzugsrichtung bevorzugt *s-polarisiert* beleuchtet wird. Umgekehrt wird die Probe in der VW-Optik *vertikal* eingebaut und von der Seite mit einem horizontal verlaufenden Strahl beleuchtet, so daß die Beleuchtung von der Seite überwiegend *p-polarisiert* erfolgt.

Damit ergibt sich aber ein Effekt, der entgegengesetzt zur Beobachtung liegt: In der VW-Messung wird das absolute Reflexionsvermögen des Si-Wafers bevorzugt unter *p-Polarisation* bestimmt, das nach obigen Simulationen *unter* dem für *s-Polarisation* liegen sollte. In einer normalen Reflexionsmessung wird nun die Intensität $I_{s,Si}$ der Si-Referenz *s-polarisiert* vermessen und die Intensität I_{Probe} der Probe im Verhältnis $I_{Probe}/I_{s,Si}$ dazu. Daraus wurde standardmäßig das absolute Reflexionsvermögen der Probe berechnet gemäß $R_{p,Si} \cdot I_{Probe}/I_{s,Si}$. Da $R_{p,Si}$ aber kleiner als das eigentlich zu verwendende $R_{s,Si}$ ist, wäre zu erwarten, daß das Reflexionsvermögen der Probe zu klein bestimmt würde — und nicht wie beobachtet zu groß. Der relative Fehler $\Delta R_{s,p}/R_{s,Si}$ liegt zwischen $-0,6\%$ und -2% , was am Beispiel der Wolframoxide auf Glas mit ihrem Reflexionsvermögen zwischen 8% und 25% zu einer maximalen Abweichung von $\Delta R_{Probe} = -0,25 \cdot 0,02 = -0,5\%$ führt. Wegen der Abweichung nach *unten* kann auch dieser Effekt nicht die zu große Summe $R + T$ erklären. Zudem ist in der Praxis dieser Effekt weniger stark ausgeprägt, da alle Messungen mit gemischter Polarisation durchgeführt wurden (s.o.), und nicht wie in der Diskussion zur Abweichung zuletzt angenommen in reiner s- oder p-Polarisation.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß für präzise Messungen insbesondere in Reflexion immer wieder Plausibilitätskontrollen durchgeführt werden müssen, wie sie in der vorangegangenen Abschnitten diskutiert wurden.

4.5.4 Resultierende Genauigkeit für die Bestimmung von ε'

Aufgrund der genannten Abweichungen kommt es natürlich zu einem Fehler in der Bestimmung der DF und im speziellen bei der Bestimmung von ε' ($\tilde{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$). Er liegt je nach Qualität der Messung zwischen $\Delta\varepsilon' = 0,05$ und $0,35$.

Innerhalb einer Meßserie sind die relativen Abweichungen von einer Messung zur nächsten eher im Bereich der unteren Fehlerschranke. Allerdings wurde alle drei bis fünf Messungen eine neue Referenzmessung durchgeführt, die wie oben gezeigt vor allem in Reflexion für einen Sprung in den Spektren sorgen kann. Die Auswirkung auf die aus einer solchen Meßserie gewonnenen DF's zeigt Abbildung 4.12. Dort wurde eine Probe lateral spektroskopisch in R und T vermessen (Details zur lateralen Auswertung folgen

⁶Die Abweichung bleibt auch in ähnlicher Größe erhalten, wenn man anstelle des reinen Si-Wafers in der Simulation noch eine SiO_x -Schicht auf dem Si-Wafer annimmt.

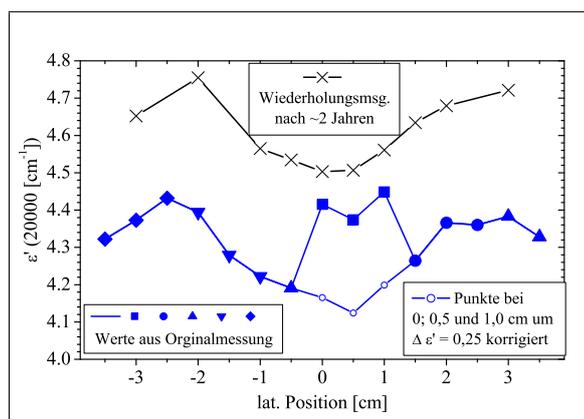


ABBILDUNG 4.12: Einfluß von Meßfehlern auf die Bestimmung von ε' ($20\,000\text{ cm}^{-1}$). Verglichen sind ε' -Werte, die aus der Originalmessung (gefüllte Symbole) und einer Nachmessung (\times) etwa zwei Jahre später bestimmt wurden. (Die Messungen stammen aus der lateralen Untersuchung der Probeneigenschaften, die in Kapitel 5 noch ausführlich diskutiert wird.) Bei den der Bestimmung der DF's zu Grunde liegenden 15 Original-Reflexionsmessungen wurde jeweils nach 3 Probenmessungen eine Referenzmessung vorgenommen. Ergebnisse zu den unterschiedlichen Referenzen sind durch die unterschiedlichen gefüllten Symbole markiert. Es fällt auf, daß für die Originalmessung die drei ε' -Werte bei den Positionen 0,0 cm, 0,5 cm und 1,0 cm aus einem stetigen „Wannenverlauf“ herauspringen. Die Analyse der Reflexionsmessungen ergibt, daß sich die drei zugehörigen Spektren wie in Abbildung 4.10 gezeigt durch nach oben verschobene Reflexionswerte von den Messungen der Nachbarpunkte unterscheiden. Auch ihr Interferenzhub in R ist höher als bei den benachbarten Punkten, so daß in der Simulation ein größeres ε' angenommen wird.

Der Verlauf der Werte für die Nachmessung verläuft bis auf die drei Punkte fast mit konstantem Abstand von $\Delta\varepsilon' = +0,35$ zum Original, für die drei Punkte beträgt der Abstand etwa $+0,1$. Die hohlen Kreise zeigen die Werte der drei Fehlmessungen entsprechend um $\Delta\varepsilon' = 0,35 - 0,1 = 0,25$ nach unten korrigiert, davon ausgehend, daß sich für alle Punkte derselbe Abstand ergeben sollte.

Bei den Originalmessungen konnte der experimentelle Interferenzhub — das Maß für $\varepsilon'_{\text{WO}_x} - \varepsilon'_{\text{Glas}}$ — auf Grund der zu hohen Transmissionswerte nicht in der Simulation reproduziert werden. Der höhere Verlauf in ε' für die Wiederholungsmessungen läßt sich mit der besseren Qualität der Messungen erklären, da bei ihnen die zuvor diskutierten „offensichtlichen“ Meßfehler deutlich kleiner sind: Die Summe $R + T$ beträgt nur noch 100,5 % im Vergleich zu zuvor 102 % und die limitierenden R - bzw. T -Spektren von reinem Glas werden für die Messungen an WO_x auf Glas eingehalten. Entsprechend kann in der Simulation der volle experimentelle Hub der Interferenzen reproduziert werden, was das größere ε' ergibt. Die größere Zuverlässigkeit der Wiederholungsmessungen spiegelt sich auch in einer deutlich geringeren Abweichung wieder.

in Kapitel 5). In den mit „Original“ bezeichneten Messungen kam es genau für die drei Reflexionsmessungen an den Positionen 0,0 cm ... 1,0 cm aufgrund einer „falschen“ Referenzmessung wie in Abbildung 4.10 beschrieben zu einer vermeintlich größeren Reflexion. Die Messungen an allen anderen Positionen liegen tiefer und deuten auf „richtige“ Referenzmessungen hin. In der Auswertung zeigt sich dies durch einen Sprung im ε' -Verlauf um $\Delta\varepsilon' = +0,2 \dots +0,25$ im Vergleich zu den Nachbarpunkten bei -0,5 cm und +1,5 cm.

Eine Wiederholung der Messungen an derselben Probe etwa zwei Jahre später mit

dem neuen LAMBDA-25 ergab in der Auswertung den um etwa $\Delta\varepsilon' = 0,35 \dots 0,4$ höheren Verlauf. Dort liegen die Werte an den Positionen 0,0 cm \dots 1,0 cm wie intuitiv erwartet in einem kontinuierlichen Verlauf. Der Grund für die erhöhten ε' -Werte liegt zum einen in den verbesserten R - und T -Messungen, die alle zuvor diskutierten Abweichungen nicht zeigen. Zum anderen kann sich die Probe durch die Lagerung an Luft natürlich auch verändert haben. Der Trend des lateralen ε' -Verlaufs wird aber in Abbildung 4.12 unter Beachtung einer Korrektur richtig wiedergegeben.

Das Beispiel zeigt zweierlei: Meßfehler können in der Auswertung der DF eine Verschiebung der ε' -Werte bewirken. Es können einerseits innerhalb der Serie (nach dem Beispiel durch falsche Referenzmessungen vor allem in Reflexion) Sprünge entstehen, andererseits können Wiederholungsmessungen mit der richtigen Transmission zu deutlich verschobenen ε' -Werten führen. Gerade aus diesem Grund war es nicht immer möglich, aufwendige vergleichende Meßserien komplett zu wiederholen, wenn an manchen Messungen im nachhinein mit einem zu großen zeitlichen Abstand Sprünge speziell in den Reflexionsmessungen festgestellt wurden. Dadurch kommt es in manchen Auswertungen leider zu unklaren Aussagen für ε' oder die Lage der Bandkante, deren Ursache zwar anhand mißglückter Reflexionsmessungen erklärbar, aber nicht mit vertretbarem Aufwand z.B. durch Nachmessungen aufzulösen ist. Wichtig ist trotz allem die Feststellung, daß bei Wiederholung derselben Fehler (z.B. permanent zu hohe Transmissionsmessungen innerhalb einer Serie mit dem Effekt der Verschiebung von ε' im Vergleich zu einer Nachmessung mit richtiger Transmission) die Werte untereinander vergleichbar sind.

4.6 Absorption blaugefärbter Schichten

Bisher wurden die Eigenschaften von WO_x -Schichten beschrieben, die im sichtbaren und im NIR transparent sind. Da das gasochrome Einfärben die Polaron-Absorption im IR ausnutzt, soll die optische Modellierung dafür diskutiert werden. Ein Beispiel für eine im IR absorbierende, in Transmission blau erscheinende Schicht zeigt Abbildung 4.13.

4.6.1 Korrelation von Optischer Dichte OD und Farbzentrendichte y

Ein Problem bei der Beschreibung einfärbbarer Schichten ist die Suche nach dem geeigneten Maß zur Charakterisierung der Einfärbtiefe. Dies gilt im Rahmen der Arbeit sowohl für dauerhaft blaue Schichten wie auch für Schichten, die dynamisch gasochrom geschaltet werden. Die üblicherweise hierfür herangezogene Größe ist die schon am Anfang auf S. 8 in Gleichung (1.1) erwähnte optische Dichte OD . Ihre Definition sei hier nochmals wiederholt:

$$OD(\tilde{\nu}) := -\log\left(\frac{T(\tilde{\nu})}{T_0(\tilde{\nu})}\right). \quad (4.9)$$

Dort wurde auch schon erwähnt, daß diese leicht aus den Transmissionsmessungen bestimmbare Größe auf den Absorptionskoeffizienten α zurückgeführt werden kann, wenn man annimmt, daß Vielfachreflexe keine Rolle spielen, also daß das Lambert-Beersche

Gesetz $T(\tilde{\nu}) = T_0(\tilde{\nu}) \cdot \exp[-\alpha(\tilde{\nu})d]$ Gültigkeit besitzt. Unter dieser Annahme gilt

$$OD(\tilde{\nu}) = \alpha(\tilde{\nu})d \cdot \log e \approx 0,434 \cdot \alpha(\tilde{\nu})d. \quad (4.10)$$

Auf dieser Vereinfachung basieren die meisten publizierten Arbeiten zum Färbeverhalten von Wolframoxiden.

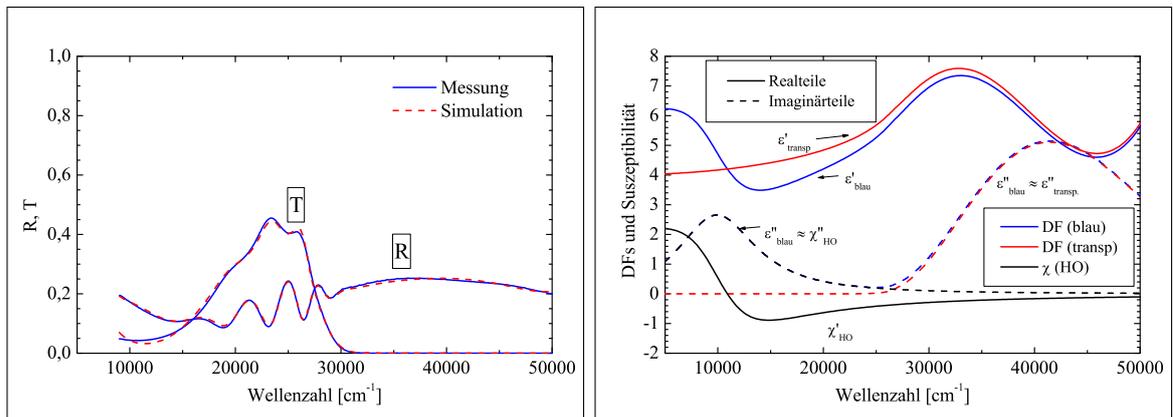
Ferner wird, wie bereits in Kapitel 1 ausgeführt, in einigen Untersuchungen berichtet, daß der Absorptionskoeffizient proportional zu dem eingelagerten Wasserstoffanteil im H_yWO_x ist, also $\alpha \sim y$. y wurde dabei aus der bei elektrochromen Einfärbeexperimenten gemessenen Ladungsmenge bestimmt. In der Sprechweise nach dem Sauerstoffausbaumodell bezeichnet y die Farbzentrenkonzentration. Damit gilt

$$y(t) = \frac{1}{d} \frac{A}{e\rho N_A C_E} \cdot OD(t), \quad (4.11)$$

wobei d die Schichtdicke, A die Molmasse von WO_x , C_E die Einfärbeefferizienz der Schicht nach Gleichung (1.3) und N_A die Avogadro-Zahl ist. Damit ist die Farbzentrenkonzentration mit der OD korreliert. Der Vorteil dieser Methode ist, daß prinzipiell die Messung der Transmission bei einer Wellenlänge genügt. Andererseits entstehen durch Interferenzeffekte Fehler in der Bestimmung der OD .

4.6.2 Modell der DF

Eine präzisere Charakterisierung kann natürlich mit spektral aufgelösten R - und T -Messungen gelingen. Zur Simulation von blaugefärbtem WO_x ist eine Erweiterung der



(a) Reflexions- und Transmissionsspektrum einer blaugefärbten Schicht mit Simulation.

(b) DF mit „transparentem“ Anteil und HO zu der Schicht aus (a). Der Bereich kleiner 9000 cm^{-1} wurde nicht gemessen und ist insofern spekulativ.

ABBILDUNG 4.13: Spektren und DF $\tilde{\epsilon}_{\text{blau}}$ einer blaugefärbten WO_x -Schicht. Die Polaron-Absorptionsbande kann durch Ergänzung der DF von transparentem WO_x , $\tilde{\epsilon}_{\text{transp}}$, um einen HO χ_{HO} simuliert werden. Dessen Parameter lauten $\tilde{\nu}_p = 16020 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{TO} = 10900 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_\tau = 9290 \text{ cm}^{-1}$. Im IR bestimmt der HO praktisch den Verlauf des Imaginärteils. Im Realteil bewirkt er eine Modulation im Vergleich zur DF des transparenten WO_x . Am Interbandübergang hat der HO im Imaginärteil fast keinen Einfluß mehr.

DF um einen harmonischen Oszillator nötig, der die IR-Polaron-Absorption zumindest für den hier durch Messungen abgedeckten Frequenzbereich beschreiben kann.⁷ Die restlichen, wellenzahlabhängigen Beiträge zur DF bleiben wie für den oben beschriebenen Fall einer transparenten Probe erhalten durch einen OJL-Term, einen HO im UV und einen konstanten Term. Sie werden für die folgende Diskussion zusammengefaßt in einem Term $\tilde{\epsilon}_{\text{transp}}(\tilde{\nu})$. Sie haben indirekt einen kleinen Einfluß auf die Polaron-Absorption, wobei $\tilde{\epsilon}_{\text{transp}}(\tilde{\nu})$ fast absorptionsfrei ist im Bereich unterhalb von $\tilde{\nu} = 24\,000\text{ cm}^{-1}$ und eine leichte Dispersion aufweist. Die DF schreibt sich dann als

$$\tilde{\epsilon}_{\text{blau}}(\tilde{\nu}) = \tilde{\epsilon}_{\text{transp}}(\tilde{\nu}) + \tilde{\chi}_{HO,IR}(\tilde{\nu}). \quad (4.12)$$

Die Lage des Absorptionsmaximums beim WO_x wird typischerweise durch $\tilde{\nu}_{TO} = 9\,000 \dots 13\,000\text{ cm}^{-1}$ beschrieben. Das Quadrat der Plasmafrequenz $\tilde{\nu}_p^2 = (0 \dots 20\,000\text{ cm}^{-1})^2$ gibt die Stärke des harmonischen Oszillators an und die Stoßfrequenz $\tilde{\nu}_\tau \approx 8\,000 \dots 12\,000\text{ cm}^{-1}$ ihre Breite. Die DF ist in Abbildung 4.13(b) dargestellt. Die Simulation der Absorptionsbande gelingt mit den in der Bildunterschrift angegebenen Werten.

Für einzelne, insbesondere für dauerhaft blaue Proben ist die Messung von R und T und daraus die Bestimmung der DF experimentell leicht zu realisieren. Eine geeignete Größe zur Aussage über die Stärke der Einfärbung ist dann wieder der Absorptionskoeffizient. Er ist gemäß

$$\alpha = 4\pi\kappa\tilde{\nu} = 4\pi\tilde{\nu} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\epsilon' + \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}} = 4\pi\tilde{\nu} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon'}{2}} \sqrt{-1 + \sqrt{1 + \frac{\epsilon''^2}{\epsilon'^2}}} \quad (4.13)$$

mit den anderen optischen Größen verknüpft. ϵ'' steigt linear mit $\tilde{\nu}_p^2$. Es wäre nun praktisch, wenn α eine ähnlich einfache, z.B. lineare oder quadratische Abhängigkeit von dem Parameter $\tilde{\nu}_p$ hätte. Dann wäre ein einfacher Vergleich des jetzt präzise aus der DF bestimmten α mit der gröberen Abschätzung von α aus der Messung der OD nach Gleichung (4.10) möglich. Einige Abschätzungen zeigen jedoch, daß sich α nicht intuitiv auf $\tilde{\nu}_p$ zurückführen läßt, siehe Anhang B.1. Daher bleibt als Ausweg nur die direkte Berechnung von α aus der zuvor simulierten DF.

Abschließend stellt sich die Frage, wie genau die Absorption mit dem vereinfachten Verfahren nach Lambert-Beer bestimmt werden kann. Die Ausführungen hierzu mit einigen Simulationen finden sich ebenfalls im Anhang (B.2). Die Abweichungen liegen demnach in Abhängigkeit von der Stärke der Absorption und der Dicke der Schicht bei maximal 10%. Da es bei den meisten Messungen zur Einfärbtiefe aber nicht auf absolute Werte ankommt, ist die Näherung nach Lambert-Beer zulässig. In Kapitel A.2 wird die Bestimmung von α nach beiden Methoden für einen kompletten Färbe- und Entfärbezyklus vorgestellt.

⁷Der Meßbereich des Lambda-2 deckt den unteren Frequenzbereich der Polaron-Absorption nicht ab, so daß mit dem HO nur die obere Flanke beschrieben werden mußte. Gegen Ende der Arbeit deuteten Simulationen von einzelnen Messungen mit einem Fourier-Spektrometer FTS 135 der Firma BIORAD im Bereich von $3\,500\text{ cm}^{-1}$ bis $10\,000\text{ cm}^{-1}$ an, daß durch einen sogenannten „Kim“-Oszillator [137, 71] evtl. eine noch bessere Übereinstimmung von Simulation und Messung über den gesamten Absorptionsbereich erreicht werden kann.

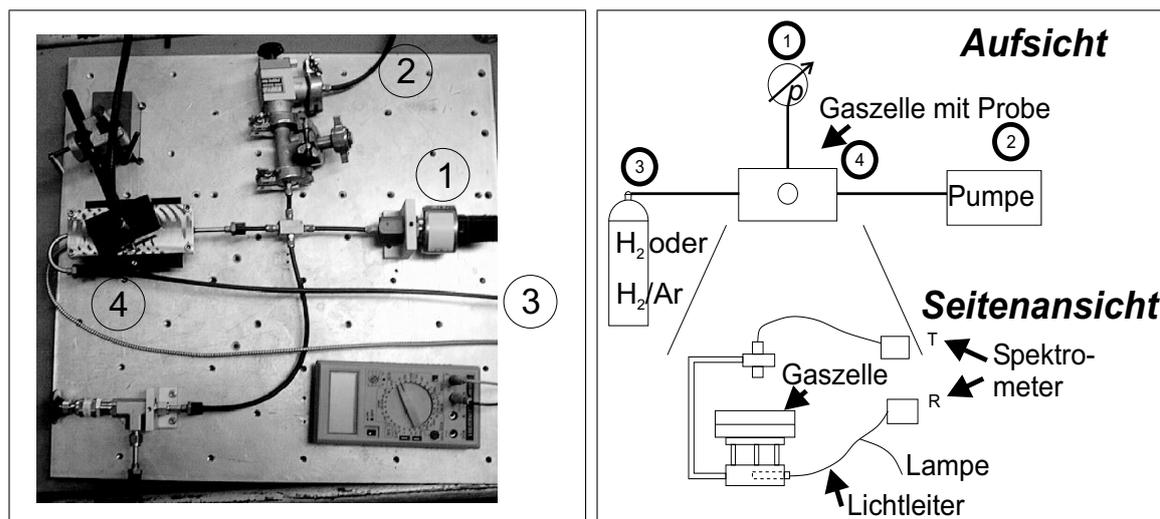
4.7 Der Schaltstand und das Diodenzeilenspektrometer

4.7.1 Die Gaszelle

In Zusammenarbeit mit G. Thissen und M. Beckers wurde eine gasdichte Schaltzelle konzipiert und von der Werkstatt gebaut, in der die beschichteten Objektträger auf ihr optisches Schaltverhalten hin bei Drücken bis zu $6 \cdot 10^5$ Pa untersucht werden können [138, 13]. Ein Foto und eine Prinzipskizze zum Meßaufbau zeigt Abbildung 4.14. Im Boden und im Deckel der Zelle (4) ist zur Lichtein- und -auskopplung jeweils ein Quarzglas eingebaut, die Probe liegt dazwischen in dem abgeschlossenen Gasvolumen. Die Gasatmosphäre ist mit zwei computergesteuerten Magnetventilen auf der einen Seite von der Gaszufuhr (3), auf der anderen Seite von einer Hoch-Vakuumpumpe (2) getrennt. Zur Druckmessung dient ein zwischen 0 und $6 \cdot 10^5$ Pa linear arbeitender *Druckmeßumformer P22* der Firma MÄTTIG, der als Druckdose wie das im Herstellungskapitel erwähnte Baratron nach einem kapazitiven Prinzip arbeitet (1). Das minimal auswertbare Signal entspricht $2 \cdot 10^3$ Pa. Es wird über eine AD-Wandlerkarte vom Computer aufgenommen und kann zusätzlich mit einem Digitalvoltmeter kontrolliert werden.

4.7.2 Das Diodenzeilenspektrometer

Zur zeitaufgelösten Messung der Transmission beim Schalten der Wolframoxide unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre stand ein gekoppeltes ZEISS MCS-320 / MCS-340 Diodenzeilenspektrometer für den Bereich von 200 bis 620 nm bzw. von 600 bis 1010 nm zur Verfügung, zeitweise auch ein MCS-400, das den gesamten Bereich von 200 bis 1050 nm



(a) Ein Foto des gasochromen Schaltstandes.

(b) Prinzipskizze des gasochromen Schaltstandes.

ABBILDUNG 4.14: Der gasochrome Schaltstand mit Gaszelle und Diodenzeilenspektrometer zur zeitaufgelösten Messung der optischen Transmission (und prinzipiell auch Reflexion). (1) Druckmeßumformer, (2) zur Pumpe, (3) Gasversorgung, (4) Meßzelle.

abdeckt. Im Spektrometer wird das eingekoppelte Licht durch ein Gitter auf eine Diodenzeile abgebildet, weshalb dem Signal jeder Diode eine bestimmte Wellenlänge zugeordnet werden kann. Die Meßzeit / Messung des gesamten Spektrums beträgt bei vertretbarer Intensität minimal 42 ms, allerdings wurden meist 60 oder 100 Messungen akkumuliert bei einer Meßzeit von dann 3,3 s oder 5,5 s ⁸.

Die Beleuchtung geschah mit einer Halogenlampe und wurde über einen Ast einer „Y“-Quarz-Lichtleitfaser zugeführt. Prinzipiell kann über den zweiten Ast zusätzlich mit einer Deuteriumlampe beleuchtet werden, um die optischen Eigenschaften im UV messen zu können. Allerdings begünstigen die UV-Anteile nach den Ausführungen zum photochromen Schalten in Kapitel 1.4.2 das Einfärben der Schichten. Daher wurde darauf verzichtet, um die Ergebnisse zum gasochromen Schalten nicht zu verfälschen. Das aus der Glasfaser austretende Licht wird über eine Fokussierungsoptik von unten auf die Probe gelenkt. Der transmittierte Anteil wird über der Probe von einer Sammellinse wieder in eine Glasfaser eingekoppelt, die das Licht zu den Spektrometern führt.

Prinzipiell kann bei Verzicht auf die Beleuchtung mit der Deuteriumlampe mit der oben erwähnten Y-Faser zeitgleich zur Transmissionsmessung das von der Probe reflektierte Licht aufgesammelt und bei Verwendung des zweiten Spektrometers mit diesem gemessen werden. Allerdings ergaben sich durch Vielfachreflexe einige Probleme zur Aussagekraft und Interpretation dieser Messungen, so daß sie für diese Arbeit nicht berücksichtigt wurden. Um die prinzipiell interessanten in-situ Reflexionsmessungen dennoch in Zukunft zu ermöglichen, werden einige Probleme und mögliche Abhilfe dazu im Ausblick der Arbeit kurz geschildert.

4.7.3 Die Einstellung des H₂-Partialdrucks

Zum Einfärben der Proben wird als Wasserstoffquelle entweder eine Gasflasche mit 2 % H₂ in Ar oder mit reinem H₂ verwendet. Der gewünschte Gesamtdruck p_{ges} wird über das jeweilige Reduzierventil an der Gasflasche grob eingestellt. Vor dem Schaltvorgang wird die Zelle stets evakuiert auf ein Restvakuum⁹ < 10 Pa. Das zwischen Pumpe und Zelle liegende Magnetventil wird anschließend geschlossen und nach einigen Sekunden das zweite Magnetventil zur Gasflasche hin geöffnet. Ist ein zuvor eingestellter Solldruck in der Zelle erreicht, so schließt dieses Ventil wieder computergesteuert.

Dieses Verfahren erlaubt mit einiger Sorgfalt reproduzierbare Ergebnisse, birgt jedoch einige Unzulänglichkeiten: Bei einem deutlich zu hoch eingestellten Vordruck kann das Ventil nicht schnell genug reagieren und schließt zu spät, so daß der tatsächliche den gewünschten Druck übersteigt (z.B. $p_{\text{ges}} = 1,5 \cdot 10^5$ Pa statt $1,3 \cdot 10^5$ Pa). Aber bei geeignet eingestelltem Vordruck lag die Reproduzierbarkeit für einen Solldruck von $1,30 \cdot 10^5$ Pa bei ca. $0,05 \cdot 10^5$ Pa, was für die durchgeführten Experimente ausreichte. Der erreichbare Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} liegt hier zwischen minimal $0,001 \cdot 10^5$ Pa und $6 \cdot 10^5$ Pa ($1 \text{ mbar} < p_{\text{H}_2} < 6 \text{ bar}$).¹⁰

⁸Die rechnerische Diskrepanz zu 60 bzw. $100 \times 42,6$ s ergibt sich aus der Verzögerung durch das Speichern der Spektren auf der Festplatte bei den verwendeten PCs.

⁹Die Messung erfolgte mit einer Ionivac-Meßröhre IE10 der Firma Leybold und erreichte auf Grund der relativ kleinen Rohrquerschnitte nur den angegebenen Wert. Direkt am Eingang der UHV-Pumpe vom Typ Leybold *Turbovac 50* wird ein Druck von etwa 10^{-3} Pa erreicht.

¹⁰ Gleichwohl wurde gegen Ende der Arbeit noch die Neukonzeption und der Aufbau eines Gasmisch-

Nach einer typischen Einfärbezeit unter H_2 -haltiger Atmosphäre von 8 bis 12 Minuten wird für etwa 3 Minuten evakuiert, bevor die Zelle mit Luft auf Umgebungsdruck geflutet wird, wobei die Probe wieder entfärbt. In typischen Schaltzyklen wurde die Probe in 30 bis 40 Minuten hin- und hergeschaltet.

4.8 Zeitaufgelöste Messungen und ihre Auswertung

Eine typische Serie zeitaufgelöster Transmissionsmessungen beim Schalten des Systems Pd/ WO_x /Glas zeigt Abbildung 4.15. Die recht geringe Ausgangstransmission zwischen 60 % und 65 % ist auf die starke Absorption des etwa 2,5 nm dicken Pd-Katalysators zurückzuführen. Viele Schaltversuche an WO_x wurden mit dieser Pd-Dicke oder mit etwa 7,5 nm dickem Pd durchgeführt, auch wenn prinzipiell ein Schalten mit dünneren Pd-Dicken möglich ist (nachgewiesen für bis zu 0,5 nm). Eine genauere Diskussion zur Rolle des Katalysators folgt in Kapitel 8.

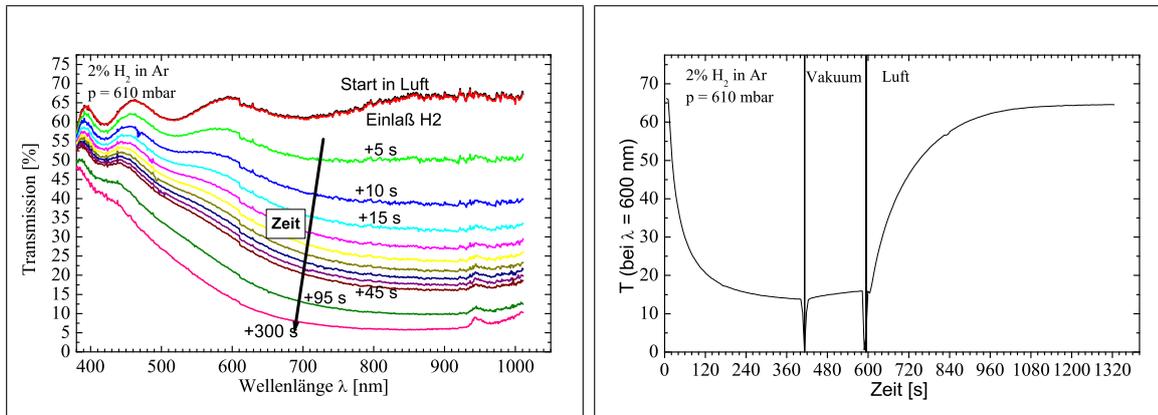
Die Spektren in Abbildung 4.15 wurden mit einer Zeitauflösung von $\Delta t \approx 5$ s aufgenommen. Die ersten Messungen geschehen zu Referenzzwecken in Luftatmosphäre, dann wird die Zelle evakuiert. Zum mit $t = 0$ s bezeichneten Zeitpunkt wird die Zelle im dargestellten Fall mit 2 % H_2 in Ar geflutet, bis in der Zelle ein Schaltdruck von $p_{\text{H}_2} = 632$ mbar erreicht ist. In Abbildung 4.15(a) stellt das mit $t = 0$ s bezeichnete Spektrum den ungefärbten Ausgangszustand dar, der sich mit fortschreitender Zeitdauer zunehmend einfärbt, bzw. dessen Absorption mit einer Resonanzposition bei $\lambda \approx 1 \mu\text{m}$ zunimmt.

Abbildung 4.15(b) stellt die zeitliche Entwicklung der Transmission bei einer Wellenlänge dar, die sich aus einem Schnitt durch die Spektren aus Abbildung 4.15(a) ergibt. Man erkennt vom Moment des H_2 -Einlasses bei t_{Start} eine Zunahme der Absorption. Nach 300 s in wasserstoffhaltiger Atmosphäre ändert sich das Spektrum in der linearen Auftragung kaum noch.

Umgekehrt erkennt man an der Auftragung der OD in Abbildung 4.15(c) gut, daß der Schaltprozeß bei $t = 300$ s noch nicht abgeschlossen ist. Außerdem erkennt man die zu Beginn der Einfärbung schnellere Zunahme der OD bzw. des Absorptionskoeffizienten oder der Farbzentrendichte y . Speziell für die Bildungsrate der Farbzentrenkonzentration zu Beginn der Einfärbung liefert die auf S. 9 in Gleichung (1.2) erwähnte Schaltgeschwindigkeit

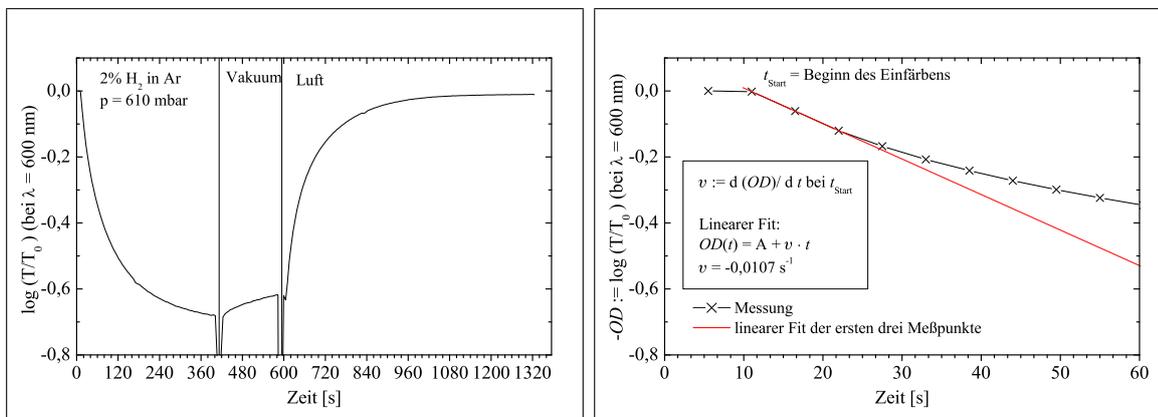
$$v := \left(\frac{dOD(t)}{dt} \right)_{|t=t_{\text{Start}}} \quad (4.14)$$

standes initiiert und mitbegleitet, um reproduzierbarere, sauberere Verhältnisse einstellen zu können. Dort wird inzwischen programmgesteuert über Massflowcontroller in einer Vorabmischzelle die gewünschte Gasmischung mit einem bestimmten Wasserstoffanteil eingestellt [120, 30]. Die Gaszelle wird evakuiert und dann ein Zwischenventil zur Mischzelle geöffnet. Bei bekanntem Volumenverhältnis zwischen Misch- und Gaszelle kann so der gewünschte Partialdruck an Wasserstoff sehr präzise zwischen 20 Pa und $5 \cdot 10^5$ Pa eingestellt werden. Zudem kann das Entfärben dort unter reproduzierbareren Bedingungen erfolgen, da nicht Luftsauerstoff, sondern ein einstellbarer Ar/ O_2 -Mix großer Reinheit verwendet wird. Zusätzlich ist die Einstellung einer konstanten Luftfeuchte möglich, die ebenfalls für ein reproduzierbares Schaltverhalten wichtig ist. Nicht zuletzt können über die Rechnersteuerung Schaltzyklen mit gewünschten Gasmischungen für fast beliebige Zeiten eingestellt werden. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit kam der neue Mischstand jedoch zu spät.



(a) Zeitliche Entwicklung des Transmissionspektrums nach Einlaß von 2% H₂ in Ar in die Schaltzelle zum Zeitpunkt $t = 0$ s. Mit zunehmender Zeit erkennt man die Abnahme der Transmission insbesondere im IR, die auf die Polaronabsorption zurückzuführen ist. Im blauen Spektralbereich findet eine deutlich geringere Absorption statt. Der bei 940 nm entstehende Peak ist ein Artefakt des Spektrometers.

(b) Ein Schnitt durch die Spektren aus (a) bei $\lambda = 600$ nm liefert die zeitaufgelöste lineare Darstellung der Transmission als Funktion der Zeit t . Hier ist auch die Phase unter Vakuum zu sehen, die an die H₂-haltige Atmosphäre anschließt, und schließlich das Entfärben unter Luft. An den Schaltpunkten wurde die Beleuchtung abgeschattet, um den Zeitpunkt im Spektrum klarer kenntlich zu machen.



(c) Die Optische Dichte $OD(t) = -\log T(t)/T_0$ (hier negativ aufgetragen) zu den Transmissionsdaten aus (b) verdeutlicht die Änderung der Absorption durch die Einfärbung. Obwohl bei den letzten Spektren aus (a) nach 300 s kaum noch Änderungen zu erkennen sind und sich auch die lineare Transmission aus (b) nur noch geringfügig ändert, erkennt man an dieser Auftragung, daß der Färbeprozess bei 300 s noch nicht abgeschlossen ist.

(d) Die Schaltgeschwindigkeit ist definiert als die zeitliche Änderung der OD aus (c) zu Beginn des Einfärbeprozesses bei t_{Start} . Sie ist ein Maß für die Zunahme der Farbzentrenkonzentration $y(t = t_{\text{Start}})$.

ABBILDUNG 4.15: Beispiel für zeitaufgelöste Messungen während des Schaltens von Pd/WO_x/Glas, hier in 2% H₂ in Ar bei $p_{\text{ges}} = 610$ mbar. $d_{\text{Pd}} \approx 3$ nm, $d_{\text{WO}_x} = 435$ nm, Depositionsdruck WO_x: $p_{\text{Ion.}} = 9$ Pa, neues W-Target.

ein geeignetes Maß. Damit lassen sich Rückschlüsse auf den Mechanismus der Einfärbung ziehen, die in Kapitel 8.1 noch näher diskutiert werden.

4.9 Automatisierte Auswertung der optischen Messungen

Wie später gezeigt wird, waren für die Analyse des lateral inhomogenen Schaltverhaltens orts aufgelöste optische Messungen mit anschließender Simulation der R - und T -Spektren für jeden dieser Punkte nötig. So ergaben sich für jede Probe bis zu 15 Meßpaare aus R und T . Von Messung zu Messung unterscheiden sich die Proben meist nur in ihrer Dicke und in Details ihrer dielektrischen Funktion. Somit kann, nachdem einmal eine Vorlage für die Simulation beispielsweise einer reinen WO_x -Schicht auf Glas erstellt wurde, prinzipiell immer wieder auf diese Vorlage zur Simulation weiterer Messungen zurückgegriffen werden. Allerdings wäre bei typischerweise 50 bis 100 Spektrenpaaren pro Meßserie das manuelle Einlesen, erneute Simulieren und Auslesen der neugewonnenen Fitparameter sehr zeitaufwendig und aufgrund der Monotonie auch fehleranfällig von Seiten des Benutzers.

Um den Analyseaufwand bei der Vielzahl der untersuchten Proben zu reduzieren, können Spektren z.B. durch EXCEL per „Fernsteuerung“ in SCOUT eingelesen und dort simuliert werden¹¹. Nach Abarbeitung eines Fitalgorithmus werden die resultierenden Fitparameter automatisch ausgelesen und in einer Tabelle abgelegt, die zugehörigen DF's können zur weiteren graphischen Analyse als Datensätze in Dateien abgespeichert werden. Ein Schleifenalgorithmus in einem EXCEL-Makro bewirkt, daß alle gewünschten Spektrensätze nacheinander abgearbeitet werden. Bei beispielsweise 50 Spektrensätzen mit einer durchschnittlichen typischen Simulationszeit von 5 bis 10 Minuten (Pentium I, 200 MHz) können die Simulationen bequem automatisiert in einem Nachfit abgearbeitet werden – im Gegensatz zu 50 manuellen Simulationen. Da aus dieser Analyse wichtige Ergebnisse gewonnen wurden, soll der Algorithmus mit einigen Feinheiten im folgenden vorgestellt werden.

4.9.1 Der automatische Fitalgorithmus für viele Spektren mit SCOUT und OLE

Zur Kommunikation mit anderen Programmen stellt SCOUT 2 eine OLE-Schnittstelle zur Verfügung. Die wichtigsten Befehle sind damit aus diesen Programmen heraus zugänglich, z.B. zum Einladen von gemessenen Spektren, zum Starten und Stoppen einer Simulation, zum Einladen zuvor festgelegter Vorlagedateien für die zu verwendenden Fitparameter, zum Setzen und Auslesen ebendieser Fitparameter oder nicht zuletzt zur Ausgabe der resultierenden DF's und der erreichten Fitgüte („Deviation“). Konkret realisiert wird die Ansteuerung aus EXCEL heraus mit Hilfe von in Visual Basic programmierten Makros. Dabei wurde auf eine Vorlage von W. Theiß zurückgegriffen (siehe Hilfedatei zu [137]), die um einige notwendige Methoden erweitert wurde. Die zu simulierenden Spektrensätze

¹¹Tatsächlich genügt ein OLE-fähiges Programm (Object Linked Embedding), das eine Basisprogrammierung zur Abarbeitung von Schleifen und diversen Abbruchkriterien ermöglicht.

(bzw. die zugehörigen Dateinamen) werden in EXCEL in einer Tabelle angelegt, die dann sukzessive an SCOUT 2 übergeben und in einer Schleife abgearbeitet werden. Für jedes dieser Spektrensets (hier jeweils bestehend aus einer R - und T -Messung, prinzipiell könnten aber beispielsweise weitere Messungen aus dem IR oder aus Ellipsometriemessungen ergänzt werden) wird eine mehrstufige Optimierungsroutine durchlaufen.

4.9.2 Fitroutine: Mehrstufiger Algorithmus mit „Fitparameter Sets“

Allgemein

Im vorhergehenden Kapitel 4.4 wurde bereits beschrieben, wie beispielsweise das Modell der DF für transparentes WO_x in dieser Arbeit aus Einzelbeiträgen zusammengesetzt wird. Aber auch wenn bereits eine gute Vorlage existiert, in der z.B. die Bandlückenenergie und die Größe von ε' im sichtbaren Spektralbereich schon einigermaßen richtig gewählt sind, so besteht die Simulation solcher Spektren doch aus mehreren Schritten bzw. der sukzessiven Verfeinerung diverser Fitparameter, wie das einfache Beispiel am vorher diskutierten transparenten WO_x zeigen soll. Allgemein muß eine solche Routine zunächst für ein gegebenes Problem als „Musterlösung“ erarbeitet werden, die anschließend automatisiert für viele Spektrensets abgearbeitet werden kann.

Zu Beginn der Simulation muß eine Grobeinstellung der Dicke und des Brechungsindex des WO_x erfolgen: Da die Dicken bei den untersuchten Schichten zum Teil deutlich voneinander abweichen, würde der Downhill-Simplex-Fitalgorithmus in SCOUT 2 bei einer beliebigen Startdicke sehr wahrscheinlich bei einer falschen Dicke ein lokales Minimum für die Abweichung finden und dort die Optimierung beenden. Als Nutzer erkennt man sofort z.B. an der nicht passenden Periode der Interferenzen den falschen Wert und kann korrigierend eingreifen. Für einen automatischen Fit muß allerdings ein geeigneter Startwert gefunden werden, der dem richtigen schon nahe kommt.

Dazu wurde SCOUT 2 im Lauf der Arbeit von W. Theiß um die Option „fit on the grid“ ergänzt: Das Programm testet für einen Parameter, z.B. die Dicke, auf bis zu 100 äquidistanten Stützstellen in einem einstellbaren Intervall die Abweichung zwischen Simulation und Messung und setzt den gewählten Fitparameter auf den Wert, für den sich die geringste Abweichung ergibt. Somit kann häufig ein geeigneter Startwert der Dicke bestimmt werden, der mit dieser groben Einstellung der optischen Dicke $n \cdot d$ die richtige Periode der Interferenzen trifft. Um anschließend die optische Dicke und den Interferenzhub (bzw. $n_{WO_x} - n_{Glas}$) genauer einzustellen, werden Dicke und ε'_∞ alleine einer Voraboptimierung unterzogen. Diese beiden Parameter bilden dann ein (sehr kleines) „Fitparameter Set“, das als Vorlage für weitere Simulationen abgespeichert und bei Bedarf wieder eingeladen werden kann.

Im nächsten Optimierungsschritt können bei einfachen transparenten Schichten bereits die anderen sinnvollen Fitparameter freigegeben werden. Bei dem oben beschriebenen Modell für WO_x sind dies die Dicke, der dielektrische Hintergrund ε'_∞ , von den OJL-Parametern E_0 , m , γ und „decay“ sowie alle drei Parameter des harmonischen Oszillators im UV. Die beiden Größen „Ratio = 1“ aus dem OJL-Modell und $\varepsilon''_\infty = 0$ werden konstant gehalten. Dieses neue „Fitparameter Set“ wird wieder für den späteren Gebrauch abgespeichert. Wichtig ist außerdem die Eigenschaft, daß für einzelne Parameter obere

und untere Limits angegeben werden können, so daß sie in einem physikalisch sinnvollen Bereich bleiben¹².

Für schwierigere Probleme, beispielsweise den automatisierten Fit blaufärbter WO_x -Schichten, muß zur Beschreibung der Blaufärbung die DF noch um den Beitrag eines harmonischen Oszillators im IR mit $\tilde{\nu}_{TO} = 9\,000 \dots 13\,000 \text{ cm}^{-1}$ ergänzt werden. Die Anzahl der abzuarbeitenden Fitparameter Sets steigt, um schließlich eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung zu erhalten.

Umsetzung in EXCEL

In EXCEL können in einem Vorabfit (bzw. „Prefit“) zunächst ein oder mehrere Startsets testweise mit konkreten Startwerten für die Fitparameter angegeben werden, die von SCOUT auf das am besten geeignete Startset hin durchsucht werden¹³. Hierbei ist zusätzlich für einen der Parameter (meist die Dicke) die Durchführung eines „fit on the grid“ möglich.

Danach wird die zuvor ausgearbeitete Fitroutine als Liste der aufeinanderfolgenden Fitparametersets angegeben bzw. abgearbeitet. Für jedes dieser Sets wird ein Abbruchkriterium angegeben, nach dem SCOUT die Optimierung beendet: entweder eine maximale Fitzeit oder einen „Toleranz“ genannten Parameter, der angibt, in welchem „Radius“ um die aktuellen Parameter SCOUT bessere Lösungen sucht. Wird er unterschritten, bricht der Fitalgorithmus ab.

Nach Ausführung des letzten Schrittes aller Stufen des Fitalgorithmus werden die erhaltenen Fitparameter zusammen mit der Abweichung zwischen Simulation und Messung in einer Tabelle abgelegt. Die Abweichung dient als Kriterium für die Qualität des Fits und zeigt an, wo gegebenenfalls noch „Handarbeit“ nötig ist. Wie später gezeigt wird, erlaubt der für eine gewünschte Wellenzahl $\tilde{\nu}$ ebenfalls abgelegte Realteil $\varepsilon'(\tilde{\nu})$ der WO_x -DF eine schnelle Charakterisierung der optischen Eigenschaften für einen Vergleich zwischen den unterschiedlichen Proben. ε' wurde einheitlich bei $\tilde{\nu} = 20\,000 \text{ cm}^{-1}$ ausgewertet und ebenfalls automatisch in der Tabelle abgelegt¹⁴. Dann wiederholt sich die Fitroutine mit dem nächsten Spektrenset.

Fitalgorithmus für blaue WO_x -Proben

Speziell für dauerhaft blaue Wolframoxide mußte ein ausgefeilterer Weg gefunden werden, um das automatische Auffinden einer guten Lösung zu ermöglichen. Zunächst ist wie zuvor beschrieben eine Erweiterung der DF um einen harmonischen Oszillator nötig, der die IR-Polaron-Absorption zumindest für die hier durchgeführten Messungen beschreiben kann.¹⁵

¹²So kann der Bereich für E_0 z.B. zwischen $23\,000 \text{ cm}^{-1}$ und $30\,000 \text{ cm}^{-1}$ eingeschränkt werden oder der für die Resonanzfrequenz $\tilde{\nu}_{TO,UV}$ des harmonischen Oszillators im UV zwischen $50\,000$ und $100\,000 \text{ cm}^{-1}$. Aus Gründen der Programmstabilität erwies es sich als sinnvoll, den Wert für $\gamma > 20 \text{ cm}^{-1}$ zu halten und Werte für die Dämpfung eines harmonischen Oszillators $\tilde{\nu}_\tau > 0,0001 \text{ cm}^{-1}$.

¹³Außerdem ist so für die Vielzahl aufeinanderfolgender Spektrensets gewährleistet, daß alle Durchläufe mit denselben Startwerten beginnen.

¹⁴Der Wert kann relativ willkürlich im absorptionsfreien Bereich gewählt werden, sollte aber weit genug weg von der Bandkante bei ca. $24\,000 \text{ cm}^{-1}$ liegen.

¹⁵Siehe Fußnote 7 auf S. 82.

Das grundsätzliche Problem bei der Simulation blaugefärbter Wolframoxide besteht darin, sowohl die Dicke als auch die Absorption und die Größe von ε' im gering absorbierenden Bereich zwischen $20\,000$ und $25\,000\text{ cm}^{-1}$ zu bestimmen. Beispielsweise sind bei der Simulation der IR-Absorption, die grob nach Lambert-Beer gemäß $T(\lambda) = T_0(\lambda) \exp(-\alpha(\lambda) \cdot d)$ beschrieben wird, $\alpha(\lambda)$ und d invers zueinander. d wird zwar durch die noch erkennbaren Interferenzen im Bereich geringerer Absorption festgelegt, der automatische Fit erreicht möglicherweise aber ein anderes lokales Minimum mit einem falschen Wert für κ und entsprechend falschem Wert für die Dicke. Daher werden im Vorabfit zuerst etwa 10 Startsets mit unterschiedlichen Oszillatorstärken für den IR-Oszillator bei $10\,000\text{ cm}^{-1}$ getestet. Dadurch werden unterschiedlich stark gefärbte Schichten simuliert. Für jedes dieser Sets wird zusätzlich ein „fit on the grid“ für die Dicke durchgeführt.

In der anschließenden Fitprozedur werden zunächst in insgesamt vier Schritten zwei Mal wechselweise d_{WO_x} mit ε_∞ sowie die Parameter für den IR-Oszillator optimiert. Durch die wechselweise Freigabe der Fitparameter ist sichergestellt, daß beispielsweise der dielektrische Hintergrund und die Dicke im dritten Simulationsschritt auf die im zweiten Simulationsschritt verfeinerte IR-Absorption angepaßt werden. Dadurch gelingt es zunächst grob, den gemessenen Verlauf zu reproduzieren. Dann werden wie beim transparenten WO_x auch die anderen Parameter freigegeben, was bereits eine gute Übereinstimmung ergibt. Ohne den doppelten Durchlauf zu Beginn könnte gerade beim vollautomatisierten Fitten die Dicke bei einem falschen Wert einrasten.

Gleichwohl war noch eine weitere Verfeinerung durch die Programmierung eines Makros außerhalb von SCOUT nötig, da die Dicke nicht optimal getroffen wurde: die Interferenzen von Simulation und Messung sind im IR leicht außer Phase, was dort aber bei einsetzender Absorption nur durch genaues Hinsehen auszumachen ist und daher geringe Beiträge zur Abweichung liefert. Der Algorithmus hängt in einem lokalen Minimum und findet die richtige Dicke nicht, da für einen besseren Fit die Dicke, die Oszillatorstärke und der dielektrische Hintergrund zeitgleich geeignet geändert werden müßten.

Abhilfe schafft ein Suchalgorithmus, der ausgehend von einem bereits sehr weit fortgeschrittenen Fit die Feinabstimmung vornimmt: In einem frei wählbaren Intervall um den aktuellen Dickenwert (z.B. $\pm 5\%$) werden ähnlich wie beim fit on the grid, aber dieses Mal von EXCEL aus, $2n + 1$ festgelegte Dicken testweise in die Simulation eingesetzt¹⁶. Diese Dicken werden „eingefroren“, also nicht variiert, und nur die Parameter des IR-Oszillators zusammen mit dem dielektrischen Hintergrund in $2n + 1$ kurzen Testsimulationen freigegeben. So können Interferenzhub und optische Dicke nochmals optimiert nachgefittet werden. Die Endwerte aus der besten Testsimulation ergeben meist eine leicht geänderte Dicke im Vergleich zu den Startwerten und werden dann für die finale Optimierung der Parameter weiterverwendet. Nun liegt die Simulation meist auch im IR mit der Messung in Phase. In einem Beispiel ergab die Simulation *vor dem Verfeinerungsschritt* eine Dicke von $d = 1840\text{ nm}$. *Nach dem Verfeinerungsschritt* lag die Dicke bei $d = 1750\text{ nm}$, also um etwa 5% darunter. Die Fitgüte verbesserte sich durch diesen Schritt um etwa 40% !

Das Beispiel zeigt bei allen Vorteilen der automatischen Simulation, daß immer wieder die genaue Überprüfung der Ergebnisse nötig ist. Der Automatismus erleichtert dennoch die Auswertung erheblich. Ein Beispiel für eine solche automatisierte Simulation folgt in Kapitel A.2.

¹⁶Dabei liegt $n \in \mathbb{N}$ typischerweise zwischen 2 und 7.

Kapitel 5

Optische Charakterisierung und Schaltverhalten des WO_x

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln drei der elementaren Schritte beschrieben wurden, nämlich die Herstellung der Schichten, die Grundcharakterisierung der optischen Eigenschaften sowie die Grundlagen zur Bestimmung der optischen Schalteigenschaften, werden in diesem Kapitel wesentliche Erkenntnisse zu den Eigenschaften der Wolframoxide in Abhängigkeit der Herstellungsparameter erarbeitet. In Abhängigkeit dieser Eigenschaften wird das Schaltverhalten diskutiert. In den darauffolgenden Kapiteln werden diese Ergebnisse mit weiteren Methoden, insbesondere der Röntgenreflektometrie zur Bestimmung von Dichte, Dicke und Rauigkeit der Schichten, untermauert.

Wie in Kapitel 1 angedeutet gibt es zum Schaltverhalten von Wolframoxiden noch eine Vielzahl ungeklärter Fragen und komplexer Zusammenhänge. Entscheidend für den gewählten und im folgenden vorgestellten Untersuchungsschwerpunkt ist das Phänomen, daß die am Institut gesputterten Schichten ein lateral inhomogenes Schaltverhalten zeigen, dessen Ursache näher untersucht wurde. Die Motivation lag in der Suche nach einem besseren Verständnis des Sputterprozesses, der diese Inhomogenität bewirkt. Die Ergebnisse wurden im wesentlichen in Zusammenarbeit mit C. Salinga erarbeitet, weshalb sich einige der im folgenden diskutierten Aspekte auch in [119] und [118] wiederfinden.

5.1 Einführung: Die Herstellung schaltfähiger Schichten

Am Institut wurden erste Versuche mit schaltfähigen Wolframoxiden außer an gesputterten auch an thermisch aufgedampften Schichten durchgeführt ([138]), die im Anschluß an ihre Herstellung in die Sputteranlage transferiert und dort mit einer Pd-Katalysatorschicht versehen wurden. Sie zeigten ein schnelles und homogenes Einfärben und erschienen unter diesem Aspekt interessant für weitere Untersuchungen. Allerdings ergaben sich größere Probleme zur reproduzierbaren Herstellung dieser Schichten, die eine systematische Variation in Abhängigkeit von den Depositionsparametern (Restdruck, O_2 -Gehalt, Substrattemperatur, Stöchiometrie des Verdampfungsgutes, Aufdampfrate . . .) deutlich erschwerten. Weil für die Lösung dieser Probleme zeitintensive Experimente nötig gewesen wären,

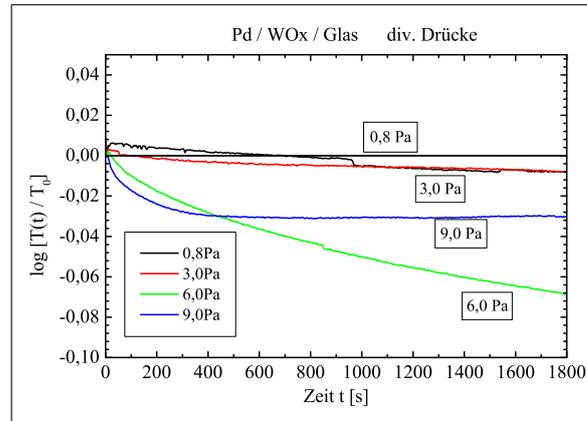


ABBILDUNG 5.1: Einfluß des Sputterdepositionsdrucks p_{Ion} auf die gasochrome Einfärbbarkeit der Schichten. Nur bei 6,0 Pa und 9,0 Pa zeigt sich ein echtes Einfärben nach dem Einlaß von 2 % H_2 in Ar bei $t = 0$ s. Die Variation bei 0,8 Pa und 3,0 Pa ist lediglich eine Schwankung des Spektrometers, wie eine Analyse der Gesamtspektren zeigt. Altes W-Target, $q(O_2) = 25$ sccm, $I_{\text{sp}} = 400$ mA (DVM); 7,5nm Pd; Färben im Probenzentrum.

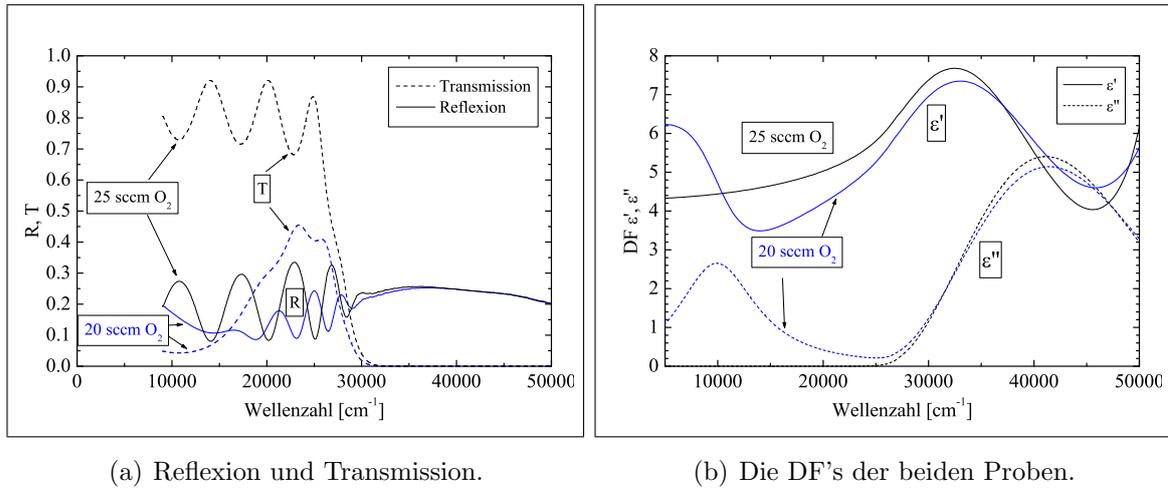
wurde auf die vergleichende Herstellung und Untersuchung gedampfter und gesputterter Schichten verzichtet und im weiteren Verlauf nur noch gesputtertes Wolframoxid untersucht.

Die ersten Probenserien wurden mit einem „alten“ am Institut vorhandenen Sputtertarget hergestellt, das zu diesem Zeitpunkt bereits durch frühere vielstündige Nutzung einen ausgeprägten Sputtergraben aufwies. Im Unterschied dazu wurden spätere Chargen mit einem „neuen“ Target gesputtert, bei dem sich der Sputtergraben erst im Lauf der Nutzung entwickelte. Die Targets werden im weiteren Gebrauch durch die Wortwahl „altes“ bzw. „neues“ Target oder Target W(1) bzw. W(2) unterschieden. Es wird sich zeigen, daß die Beschaffenheit der Targets eine entscheidende Rolle für die Eigenschaften der resultierenden Filme spielt.

Wie in Kapitel 2.3.2 angedeutet, sind zur Herstellung gasochrom schaltfähiger Wolframoxide vergleichsweise hohe Depositionsdrücke nötig. Während beispielsweise bei optischen Wärmefunktionsschichten typischerweise ein recht geringer Depositionsdruck um $p_{\text{Ion}} = 0,8$ Pa verwendet wird (siehe z.B. [100, 150, 101]), um so haftfeste, kompakte Schichten aufzuwachsen, ergeben sich für diesen Druck zu kompakte Wolframoxidschichten, die beschichtet mit einem Pd-Katalysator keine erkennbare Änderung ihrer optischen Eigenschaften unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre zeigen. Weitere Experimente ergaben, daß bei höheren Drücken mit $p_{\text{Ion}} = 6 \dots 12$ Pa schaltfähige Schichten entstehen, so daß für die folgenden Untersuchungsreihen meist Schichten in diesem Druckbereich hergestellt wurden. Ein erstes Beispiel¹ dafür zeigt Abbildung 5.1.

Die Sputtereigenschaften wurden bereits in Kapitel 2.3.2 diskutiert. Die meisten der Schichten wurden bei einem Sauerstofffluß von $q(O_2) = 25$ sccm hergestellt, bei dem sich unabhängig vom Depositionsdruck transparente Schichten ergeben. Die Abhängigkeit vom Druck wird in Kapitel 7 eingehend diskutiert.

¹Die Gründe für das immer noch relativ langsame Einfärben der Schichten folgen in Kapitel 7.5.



(a) Reflexion und Transmission.

(b) Die DF's der beiden Proben.

ABBILDUNG 5.2: Einfluß des Sauerstoffflusses auf die optischen Eigenschaften von WO_x . Die dauerhaft blaue Probe wurde bei 20 sccm, die transparente Probe bei 25 sccm hergestellt. Man erkennt schön die Absorption der blauen Probe im IR. Die Simulationsparameter der blauen Probe sind in Abbildung 4.13 aufgeführt. Altes W-Target, $p_{\text{Ion.}} = 0,8 \text{ Pa}$, $I_{\text{sp}} = 660 \text{ mA}$ (PC).

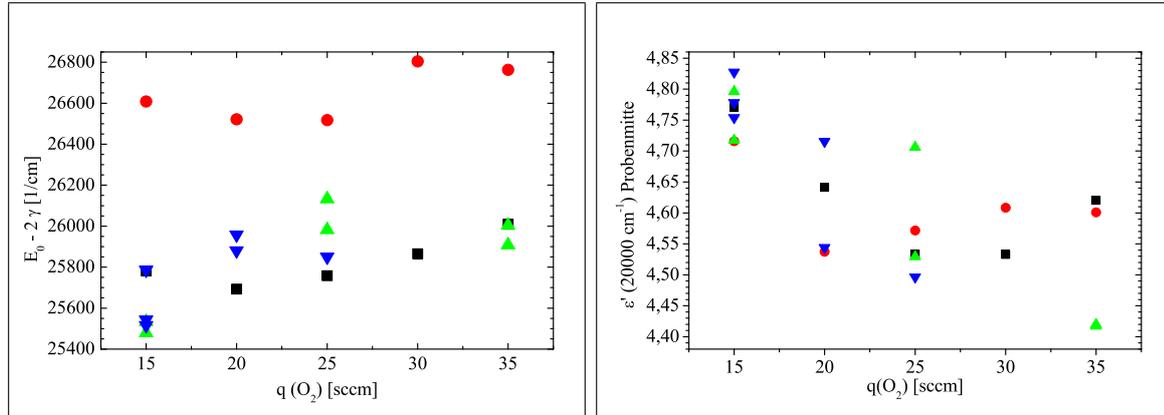
5.2 Abhängigkeit der DF vom Sauerstofffluß

Die Bestimmung geeigneter Arbeitspunkte für den Sputterprozeß steht am Anfang der Experimente. Ein Ausschnitt davon wurde schon mit der Beschreibung der Sputterparameter in Kapitel 2 beleuchtet. Nun folgen die optischen Eigenschaften der hergestellten Schichten in Abhängigkeit vom Sauerstofffluß $q(\text{O}_2)$ beim Sputtern, und zwar wie schon in Kapitel 2.3.2 erwähnt bei $p_{\text{Ion.}} = 0,8 \text{ Pa}$ und $I_{\text{sp}} = 660 \text{ mA}$ (PC) sowie bei $6,0 \text{ Pa}$ und 400 mA (DVM).

5.2.1 Optische Eigenschaften bei $p_{\text{Ion.}} = 0,8 \text{ Pa}$ am alten Target

Abbildung 5.2 zeigt exemplarisch die Spektren und die daraus gewonnenen DF's zweier Proben, die bei 20 sccm und 25 sccm Sauerstofffluß mit dem alten Target hergestellt wurden. Die Probe bei 20 sccm weist eine deutliche Absorption um $\tilde{\nu} = 10\,000 \text{ cm}^{-1}$ auf, wie an der reduzierten Transmission in Abbildung 5.2(a) zu erkennen ist. Sie ist auf die Bildung von Polaronen zurückzuführen, wie sie nach den Untersuchungen von Gerard et al. [46] und den Ausführungen von Kapitel 1.4 auf Seite 19 für blaugefärbte WO_x -Schichten mit einem Sauerstoffgehalt von $2,45 < x < 2,55$ beobachtet wird. Entsprechend ergibt die Simulation der Spektren einen großen Beitrag zu ϵ'' im NIR und im roten Spektralbereich (Abbildung 5.2(b)). Etwa bei $26\,000 \text{ cm}^{-1}$ setzt die Absorption auf Grund von Interbandübergängen ein. Für 15 sccm ergeben sich ähnliche Schichten wie für 20 sccm. Für noch geringere Flüsse ergeben sich Schichten mit einer mäßigen Restleitfähigkeit, die über den gesamten Spektralbereich stark absorbieren, bis hin zum metallischen Wolfram mit guter Leitfähigkeit.

Im Gegensatz dazu entsteht bei $q(\text{O}_2) = 20 \text{ sccm}$ eine im nahen IR und im sichtbaren Bereich absorptionsfreie Schicht, bei der $\epsilon''(\tilde{\nu})$ erst ab dem Einsetzen der Interbandübergänge bei etwa $25\,500 \text{ cm}^{-1}$ merkliche Beiträge liefert. Für 30 sccm und 35 sccm



(a) Bandlücke im Probenzentrum abhängig von $q(O_2)$.

(b) ϵ' im Probenzentrum abhängig von $q(O_2)$.

ABBILDUNG 5.3: Kenngrößen der DF in Abhängigkeit vom Sauerstofffluß $q(O_2)$. Unterschiedliche Symbole markieren unterschiedliche Probenreihen. Neues W-Target, $p_{\text{Ion.}} = 6,0 \text{ Pa}$, $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM).

ergeben sich ebenfalls transparente Schichten, die lediglich geringe Unterschiede in ϵ' im Vergleich zu 25 sccm aufweisen.

Damit lassen sich im Hinblick auf die optischen Eigenschaften der resultierenden Schichten drei klar getrennte Bereiche feststellen: Der Umschlagpunkt vom Sputtern „halbmetallischer“, breit absorbierender Filme über blau absorbierende zu transparenten Schichten geschieht an demselben Arbeitspunkt bei 15 sccm, an dem auch die Rate in Abbildung 2.4 ihr Maximum erreicht. Nach den Ausführungen zur möglichen sauerstoffabhängigen Hysterese beim Sputtern der Schichten ist dies auch der Punkt, an dem der Sauerstoffgehalt im Rezipienten so groß wird, daß die Targetoberfläche beginnt zuzuoxidierten. Gleichzeitig beginnt die Rate zu sinken.

5.2.2 Optische Eigenschaften bei $p_{\text{Ion.}} = 6,0 \text{ Pa}$ am neuen Target

Für das Sputtern bei 6,0 Pa mit dem neuen Target wurde der Fluß $q(O_2)$ in mehreren Serien zwischen 15 sccm und 35 sccm variiert, woraus nur noch transparente Schichten resultieren. Die Ergebnisse der optischen Untersuchungen jeweils für die Probenmittelpunkte zeigt Abbildung 5.3 mit unterschiedlichen Symbolen für die unterschiedlichen Serien. Hier werden nicht die gesamten DF's dargestellt, sondern nur Werte für die Bandlücke $E_{\text{BL}} = E_0 - 2\gamma$ und den Brechungsindex bzw. für ϵ' ($20\,000 \text{ cm}^{-1}$), um mögliche Abhängigkeiten von steigendem $q(O_2)$ besser zu erkennen.

Die Abhängigkeit von $q(O_2)$ sowohl für ϵ' als auch für E_{BL} ist nicht stark, da z.B. für ϵ' innerhalb einer Serie keine strenge Monotonie herrscht und die Werte für denselben Sauerstofffluß von Serie zu Serie um bis zu $\Delta\epsilon' = 0,2$ differieren können. Ähnliches gilt für E_{BL} , wo in einer der Serien überhaupt keine Änderung auftritt. Eventuell vorhandene Abhängigkeiten gehen in den zu großen Fehlerbalken der ϵ' -Bestimmung unter.

Bestenfalls ergibt sich ein leichter Trend: Für größere Sauerstoffflüsse wandert die Bandlücke zu größeren Wellenzahlen bzw. Energien, während simultan der Realteil sinkt. Dieses Verhalten ist in sich konsistent, da die monoton steigende Kurve von $\epsilon'(\tilde{\nu})$ mit

steigender Bandlücke gewissermaßen nach „rechts“ zu größeren Wellenzahlen verschoben wird, bzw. da der durch den Interbandübergang ausgelöste Anstieg von ε' später einsetzt. Damit sinkt der Wert von ε' bei einer festen Wellenzahl.

Im Gegensatz dazu berichten Kaneko et al. für WO_x -Schichten, die bei etwa $p = 8$ Pa und einem Target-Substrat-Abstand von 3,9 cm im reaktiven DC-Verfahren gesputtert wurden (ohne Magnetron!), für zunehmendem Sauerstoffpartialdruck von einer deutlichen Abnahme der optischen Bandlücke von 3,15 eV auf 2,98 eV (entspricht $E_{\text{BL}} = 25400 \dots 24030 \text{ cm}^{-1}$), was einer Änderung von $\Delta E_{\text{BL}} = 1370 \text{ cm}^{-1}$ entspricht [66]. Der Brechungsindex war wie bei den hier untersuchten Schichten auch bei ihnen fast konstant. Der Wert lag deutlich höher um $n = 2,4 \dots 2,45$ (entspricht $\varepsilon' = 5,76 \dots 6$), allerdings geben sie nicht die zugehörige Wellenzahl an. Die größten Änderungen in E_{BL} ergeben sich für die von ihnen untersuchten Schichten im Bereich unmittelbar hinter dem Umschlagpunkt zwischen metallischem und oxidischem Sputtern.

Möglicherweise wachsen für die im Rahmen der Arbeit hergestellten Schichten bei 6,0 Pa in dem untersuchten $q(\text{O}_2)$ -Bereich mit $q(\text{O}_2) \geq 15$ sccm nur noch Schichten nahezu gleicher Stöchiometrie, da der gewählte Sauerstofffluß zu weit vom Umschlagpunkt zum oxidischen entfernt ist. Somit ergeben daß sich kaum noch signifikante Änderungen der optischen Eigenschaften mit $q(\text{O}_2)$. Gleichwohl ergibt sich für die Probenherstellung eine deutliche Abhängigkeit der Beschichtungsrate in Abhängigkeit von $q(\text{O}_2)$, wie schon in Abbildung 2.4 gezeigt wurde. Sie fällt fast linear von 2,5 nm/s bei 15 sccm auf etwa 0,8 nm/s bei 35 sccm O_2 , und ist vermutlich auf den wechselnden Oxidationsgrad des Targets im Sputterprozeß zurückzuführen.

5.3 Laterale Probeninhomogenitäten

5.3.1 Lateraler Dickengradient

Aufgrund der kreisförmigen Targets kommt es lateral auf den Proben zu Dickeninhomogenitäten, die bei dickeren Schichten bereits mit dem Auge als um das Probenzentrum liegende Interferenzringe erkennbar sind. Dieses Phänomen ist in der Literatur bekannt (siehe z.B. [70, S. 185–186]) und wurde auch schon in früheren Arbeiten über am Institut hergestellte Schichten für verschiedenste Materialien berichtet [133, 101, 6]. Vor allem der Target-Substrat-Abstand beeinflusst die Ausprägung des Gradienten, aber auch der Depositionsdruck, das Targetmaterial und das Targetalter bzw. die Tiefe des Erosionsgrabens spielen eine Rolle.

Um neben diesem Phänomen auch andere, weiter unten diskutierte Effekte genauer zu charakterisieren, wurde die Probe lateral entlang der Längsachse in 15 äquidistante Punkte mit einem Abstand von $\Delta l = 0,5$ cm eingeteilt. Die Probenmitte wurde mit $l = 0$ cm bezeichnet, der äußerste rechte Punkt am Probenrand entspricht $l = +3,5$ cm, der äußerste linke Punkt $l = -3,5$ cm. Nun wurde die Probe orts aufgelöst an diesen Punkten spektroskopisch in Reflexion und Transmission vermessen.

Ein typisches Ergebnis zeigt Abbildung 5.4. Dabei beträgt die relative Dicke im Vergleich zum Probenzentrum bei einem Versatz um $\Delta l = \pm 1$ cm etwa 95 %, bei $\Delta l = \pm 2$ cm etwa 75 % bis 85 %.

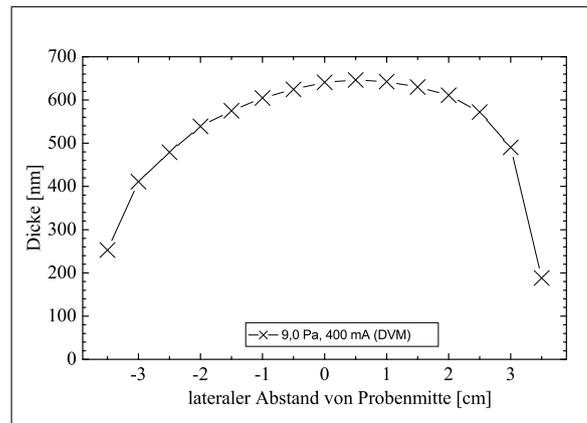
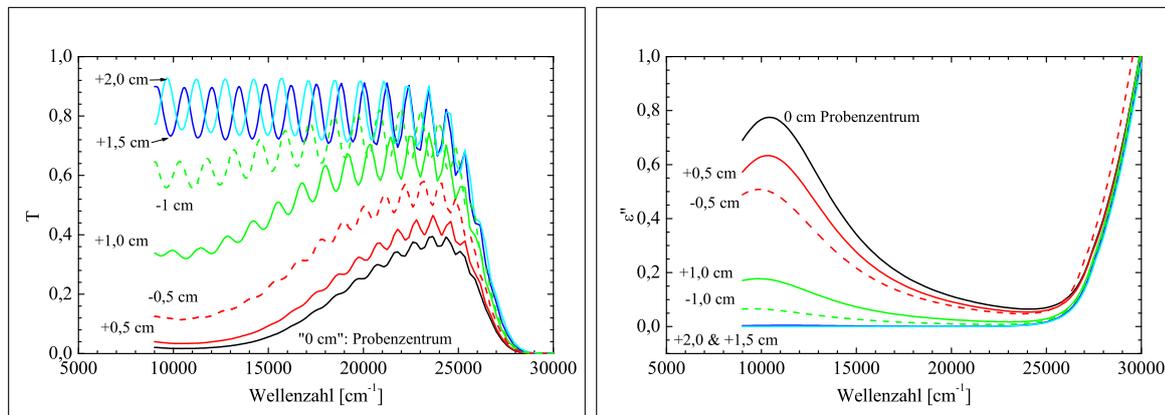


ABBILDUNG 5.4: Lateraler Dickengradient beim Sputtern mit dem kreisförmigen Target. Exemplarisch ist der Fall für das Sputtern von WO_x vom alten Target bei $p_{\text{Ion.}} = 9.0 \text{ Pa}$, $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$ und $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM) dargestellt.



(a) Transmissionsspektren an unterschiedlichen Probenpunkten.

(b) Imaginärteil der DF's zu den Spektren aus (a).

ABBILDUNG 5.5: Beim Sputtern mit dem alten W-Target bei $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$ und $3,0 \text{ Pa}$ entsteht im Probenzentrum ein blauer Fleck, der an der stark reduzierten Transmission im IR abzulesen ist. Die Zahlen als Kurvenbezeichnung geben den Abstand des Meßflecks vom Probenzentrum an. Um das Zentrum der Probe bei „0 cm“ liegt ein blaugefärbter Bereich mit einem Radius von ungefähr $1,0 \dots 1,5 \text{ cm}$. Am Ort $l = +2 \text{ cm}$ vom Zentrum ist die Schicht wieder vollständig absorptionsfrei. Im Imaginärteil der DF erkennt man, daß die Schicht im Zentrum am intensivsten absorbiert und sich nach außen hin immer mehr einer absorptionsfreien Probe nähert. Das Zentrum der Absorption liegt bei $\tilde{\nu}_0 = 10\,000 \dots 12\,000 \text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zu Abbildung 5.2 mit den dort allerdings komplett blauen Schichten fällt auf, daß hier ein sehr viel kleineres ϵ'' ausreicht, obwohl die Transmissionen zum Teil ähnlich stark abgeschwächt sind. Die ähnliche Gesamtabsorption kommt von der hier viel größeren Schichtdicke, die sich auch an der Anzahl der Interferenzen ablesen läßt. Die Oszillatorstärke beträgt hier $\tilde{\nu}_p = 8\,350 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu $\tilde{\nu}_p = 16\,020 \text{ cm}^{-1}$ für die andere Probe.

5.3.2 Blaue Flecken im Probenzentrum

Während die meisten untersuchten Proben einheitlich transparent sind, ergeben sich (abgesehen von den komplett blaugefärbten Proben, die in Abbildung 5.2 vorgestellt wurden) bei manchen Schichten im Probenzentrum blaugefärbte Bereiche mit einem typischen Durchmesser von etwa 1 cm. Das Zentrum zeigt dabei eine intensive Absorption, die zum Rand hin abnimmt und schließlich in einen transparenten Bereich übergeht, wie in Abbildung 5.5 dargestellt ist.

Eine genauere Analyse zeigt, daß die Fleckenbildung nur bei Proben auftaucht, die mit dem alten W-Target bei $I_{\text{sp}} = 400$ mA (DVM), $q(\text{O}_2) = 25$ sccm und einem Druck von $p_{\text{Ion.}} = 3,0$ Pa gesputtert wurden. Der Effekt ist zu verstehen mit Hilfe der zuvor gewonnenen Erkenntnisse: Für geringe Sauerstoffflüsse resultieren komplett blaugefärbte Proben, wie in dem oben diskutierten Fall bei $p_{\text{Ion.}} = 0,8$ Pa, $I_{\text{sp}} = 660$ mA (PC) und $q(\text{O}_2) = 15 \dots 20$ sccm am alten Target. Am Substrat steht nicht ausreichend viel Sauerstoff zur Verfügung, um alle Bindungen der ankommenden Wolfram-Atome zu sättigen, es entsteht eine Stöchiometrie von etwa $\text{WO}_{2,5}$ mit blauen $\text{W}^{\text{V}+}$ -Zuständen (siehe Kapitel 1.5). Der Übergang zu transparenten Filmen geschieht relativ scharf zwischen $q(\text{O}_2) = 20$ und 25 sccm (siehe Abbildung 5.2(b)). In diesem Bereich beginnt die Massenbelegungsrate zu fallen (siehe Abbildung 2.4), es erreicht also weniger Wolfram das Substrat und gleichzeitig ist mehr Sauerstoff im Rezipienten vorhanden, weshalb dort transparente Filme mit einem höheren Sauerstoffgehalt entstehen.

Beim Sputtern mit $p_{\text{Ion.}} = 3,0$ Pa, $q(\text{O}_2) = 25$ sccm und $I_{\text{sp}} = 400$ mA am alten Target ist genau der Übergangspunkt im Sauerstofffluß getroffen: Im Probenzentrum erreichen so viele Wolfram-Teilchen das Substrat, daß mit dem dort zur Verfügung stehenden Sauerstoff wieder „nur“ $\text{WO}_{2,5}$ entstehen kann. Für den zum Probenrand fallenden W-Fluß, der aus der lateralen Ratenabhängigkeit von oben abgelesen werden kann, steht offensichtlich gerade ausreichend viel Sauerstoff zur Bildung der transparenten Filme zur Verfügung.

Wie in Kapitel 2.3.2 gezeigt wurde, erreicht die Beschichtungsrate bei 3,0 Pa mit $r \approx 1,7 \dots 1,9$ nm/s gerade ihr druckabhängiges Maximum beim Sputtern mit 25 sccm O_2 -Fluß und 400 mA (DVM) (siehe Abbildung 2.5(a)). Da bei geringeren oder größeren Drücken die Rate kleiner ist, z.B. bei 0,8 Pa mit $r \approx 1,4 \dots 1,5$ nm/s, erreichen wieder weniger Wolfram-Teilchen das Zentrum, so daß auch dort, und natürlich auch am Rest der Probe, transparente WO_x -Schichten entstehen. Daher sind nur bei den Proben an diesem Arbeitspunkt gemischt blau-transparente Schichten entstanden. Für Arbeitspunkte, bei deren Druck sich geringere Raten einstellen, wären solche gemischten Schichten bei geringerem O_2 -Fluß zu erwarten.

Es bleibt festzuhalten, daß für die WO_x -Schichten der Sauerstoff- zu Wolfram-Gehalt x lateral auf der Probe variieren kann.

5.4 Die Beobachtung: Lateral inhomogenes Einfärben der gesputterten WO_x -Schichten

Auch wenn damit der erste Schritt, die Herstellung schaltfähiger Schichten, mit den bisher gezeigten Ergebnissen durch Sputtern bei hohem Druck prinzipiell erreicht wurde, so zeigen diese mit dem alten Target hergestellten Schichten doch ein unerwartetes Schalt-

verhalten: die Färbe- und Entfärbegeschwindigkeit ist lateral deutlich inhomogen. Der Effekt wurde schon anfangs in Kapitel 1.1 durch Abbildung 1.1 dokumentiert. Sie zeigt eine Schicht, die in den Randbereichen deutlich schneller färbt und entfärbt als im Zentrum der Probe. Mit Hilfe der im folgenden vorgestellten Untersuchungen gelang die Identifikation der hier verantwortlichen Kenngrößen für langsames oder schnelles Schalten und eine Korrelation der lateralen Inhomogenität mit den Prozeßparametern.

Offensichtlich müssen eine oder mehrere relevante Schichteigenschaften lateral variieren, die entscheidenden Einfluß auf die Schaltkinetik haben. Nach den Ausführungen in Kapitel 1 zu Erkenntnissen aus der Literatur kommen dafür mehrere Größen in Frage: der Wassergehalt oder die Stöchiometrie der Schichten, eine unterschiedliche Kristallinität durch ein Temperaturprofil des Substrats bei der Deposition der Schicht, eine unterschiedliche Porosität bzw. Dichte des WO_x oder auch ein Dickengradient. Wenigstens ein weiterer möglicher Parameter, nämlich der Einfluß eines lateral inhomogenen Katalysators, konnte durch einen Vergleich mit den oben erwähnten Experimenten an gedampften Schichten ausgeschlossen werden: Auch dort wurde der Pd-Katalysator durch Sputtern aufgebracht, und zwar mit denselben Parametern wie auf die gesputterten WO_x -Schichten. Im Gegensatz zu diesen schalten die gedampften WO_x -Schichten jedoch völlig homogen, wodurch mögliche Inhomogenitäten in der Katalysatorschicht als Verursacher zunächst ausgeschlossen werden konnten. Gleichwohl wird der Einfluß des Katalysators auf das Schaltverhalten später nochmals eingehender beleuchtet, siehe Kapitel 8.

5.5 Die Analyse: Lateral aufgelöste Messungen der Probeneigenschaften

5.5.1 Lateral aufgelöste Einfärbekinetik

Um die Einfärbegeschwindigkeit mit den Schichteigenschaften zu korrelieren, wurden WO_x -Probenpaare mit identischen Depositionsparametern hergestellt und jeweils eine der beiden Proben zusätzlich mit einer Pd-Katalysatorschicht versehen. Die reine WO_x -Schicht wurde dann durch optische Spektroskopie (und bei Bedarf auch durch die später beschriebenen Verfahren) charakterisiert, während die Probe mit Katalysator für die optischen Schaltexperimente verwendet wurde. So können die WO_x -Eigenschaften ohne die störende Pd-Deckschicht analysiert werden in der Annahme, daß sie bei der Probe mit Katalysator identisch sind. Um die Vergleichbarkeit der Schaltergebnisse zwischen unterschiedlichen WO_x -Schichten zu gewährleisten, wurde die Pd-Schicht meist mit denselben Parametern hergestellt, so daß in erster Näherung Einflüsse des Katalysators von Probe zu Probe vernachlässigbar sein sollten.

Nun war es nötig, die lateral unterschiedliche Schaltgeschwindigkeit nicht nur als visuellen Eindruck festzuhalten, sondern sie auf vergleichbare Werte zurückzuführen. Wie zuvor bei den optischen lateralen Untersuchungen wurde alle 0,5 cm die Probe jetzt auf ihr Schaltverhalten analysiert. Dazu wurde die Depositionskammer vor dem Start evakuiert und dann nach der ersten Messung mit 2% H_2 in Ar auf einem Druck von $p_{\text{ges}} = 1000 \dots 1400$ mbar befüllt. Die Probe wurde dem Gas für 30 Minuten ausgesetzt, wobei die zeitliche Änderung der Spektren gemessen wurde. Nach dem Entfärben der Probe an

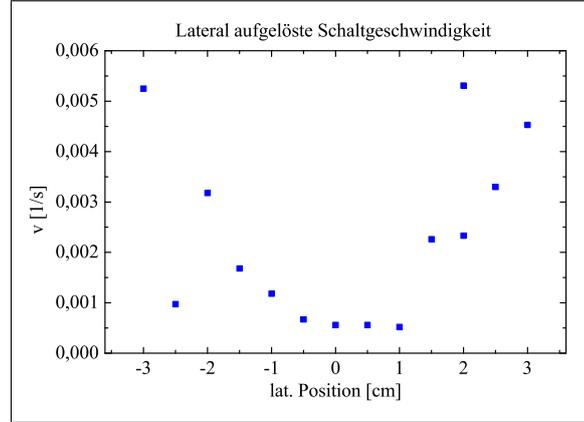


ABBILDUNG 5.6: Lateral aufgelöste Messung der Schaltgeschwindigkeit. Der Rand färbt deutlich schneller als das Probenzentrum. Altes Target, $p_{\text{Ion.}} = 9 \text{ Pa}$, $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$ und $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$.

Luft wurde die Probe lateral verschoben und an einer anderen Stelle vermessen.

Die Proben wurden mit den Daten aus den Schaltzyklen auf ihre Einfärbegeschwindigkeit hin analysiert. In Abbildung 5.6 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt, die den visuellen Eindruck bestätigt: Die Schaltgeschwindigkeit im Probenzentrum ist etwa um einen Faktor 10 kleiner als am Rand.

5.5.2 Laterale optische Charakterisierung der Schichten vom alten W-Target

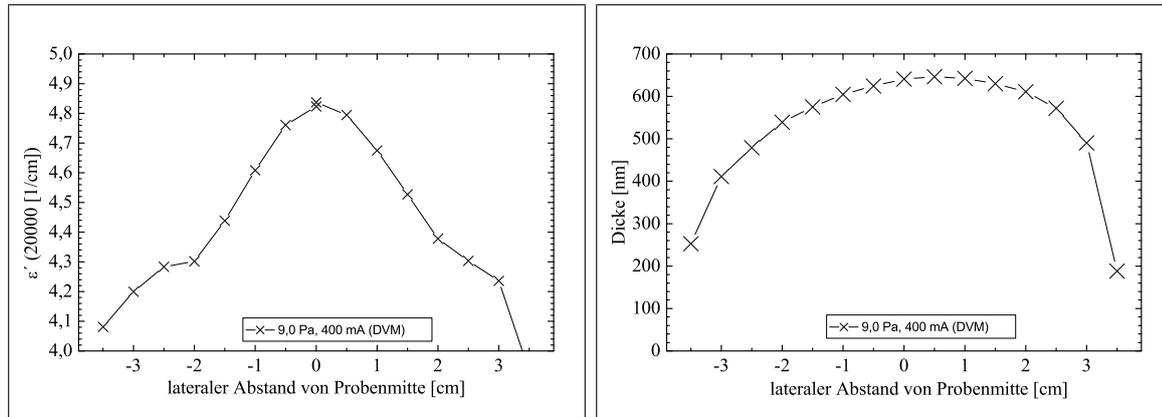
Entsprechend der oben auf ihre Schaltgeschwindigkeit hin analysierten Proben wurden die zugehörigen, katalysatorfreien reinen WO_x -Schichten auf Glas optisch lateral untersucht. In Abbildung 5.7 sind zum einen der Realteil der DF ε' bei $\tilde{\nu} = 20\,000 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 5.7(a)) und zum anderen die optisch bestimmte Dicke d_{WO_x} (Abbildung 5.7(b)) in Abhängigkeit von ihrer lateralen Position aufgetragen. Beide Größen zeigen einen ähnlichen Verlauf mit einem ausgeprägten Maximum im Zentrum der Probe. Aus den Ergebnissen zur Schaltgeschwindigkeit kann nun entweder eine geringe Schaltgeschwindigkeit mit einer größeren Dicke oder einem größeren Realteil der DF korreliert werden.

Das Dickenprofil wurde schon zuvor kurz diskutiert. Die Dicke selbst erscheint aber nicht als wahrscheinliche Ursache für ein langsames *Einfärben*, da ansonsten sehr dicke Schichten gar nicht mehr oder sehr viel langsamer einfärben sollten als dünnere — entgegen anderer Beobachtungen.

Idee: Kopplung von ε' mit der Dichte oder Porosität des WO_x

Umgekehrt erscheint ein erhöhter ε' -Wert unter folgendem Aspekt als möglicher Indikator für ein langsames Einfärben: Nach der Lorentz-Lorenz Beziehung (oder auch Clausius Mosotti) [73] ist ε' in einem absorptionsfreien Bereich mit der Dichte ρ des Materials verknüpft gemäß:

$$\rho(\varepsilon') = \frac{3\varepsilon_0}{N_A} \cdot \frac{A_{\text{ges}}}{\alpha_{P,\text{ges}}} \cdot \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2}. \quad (5.1)$$



(a) Das laterale ϵ' -Profil.

(b) Das laterale Dickenprofil.

ABBILDUNG 5.7: Lateral aufgelöste Messung der optischen Eigenschaften der reinen WO_x -Probe auf Glas, hergestellt mit dem alten W-Target. Sowohl für den Realteil ϵ' ($\tilde{\nu}=20\,000\text{ cm}^{-1}$) der DF als auch für die Dicke der WO_x -Schicht ergibt sich ein Verlauf mit einem klar ausgebildeten Maximum im Probenzentrum. Vom Pendant zu dieser Probe aus Pd/ WO_x /Glas ist in Abbildung 5.6 die Schaltgeschwindigkeit dargestellt. Dort ist das Zentrum der Bereich mit der langsamsten Schaltgeschwindigkeit. Die Probe wurde bei 9,0 Pa und 400 mA (DVM) gesputtert.

Dabei sind N_A die Avogadro-Zahl, A_{ges} die Molmasse der Verbindung und α_P die elektronische Polarisierbarkeit der Verbindung. In diesem Frequenzbereich sind die elektronischen Polarisierbarkeiten ausschlaggebend. Nach Gleichung (5.1) bedingt ein größeres ϵ' eine größere Dichte und damit weniger Poren in dem Wolframoxid, wodurch ein Ein- und Ausbau des Wasserstoffs erschwert werden könnte. Das Gegenteil gilt für Bereiche mit kleinem ϵ' . Der Effekt wäre in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Dazu kommt ein physikalisches Interesse an der Ursache für diesen Gradienten, da die Änderung der DF mit der lateralen Position am Institut bisher noch nicht festgestellt oder analysiert worden war. Als mögliche Ursachen erscheinen ein inhomogener Beschuß der Schicht mit Teilchen oder Ionen aus dem Sputterprozeß, eine inhomogene Verteilung des zum Schichtwachstum zur Verfügung stehenden Sauerstoffs und nicht zuletzt eine ungleichmäßige Erwärmung der Probe durch den Sputterprozeß. Diese Möglichkeiten werden im folgenden analysiert.

5.5.3 Rolle des Sauerstoffs im Hinblick auf das laterale ϵ' -Profil

Aus dem Modell zur Entstehung der blaufleckten Proben erscheint es verlockend, den Anstieg von ϵ' zum Zentrum hin ebenfalls mit einem sich lateral ändernden Sauerstoff-zu Wolfram-Verhältnis x zu erklären: x wäre im wesentlichen bestimmt aus der Ratenverteilung der Wolfram-Atome, wenn man davon ausgeht, daß überall am Substrat gleich viel Sauerstoff zur Verfügung steht. Bei dem gegebenen Dickenprofil müßte folglich x im Zentrum am kleinsten sein und zum Rand hin ansteigen, gegenläufig zu ϵ' . Ein sinkendes x müßte also ein steigendes ϵ' bedingen.

Die zuvor beschriebenen Ergebnisse zur Sauerstoffabhängigkeit von ϵ' im Abschnitt 5.2 stützen diesen Befund allerdings nur schwach durch den leichten Trend, der in Abbildung 5.3 ausgemacht werden konnte: Die größten ϵ' -Werte ergeben sich zwar für $q(O_2)$

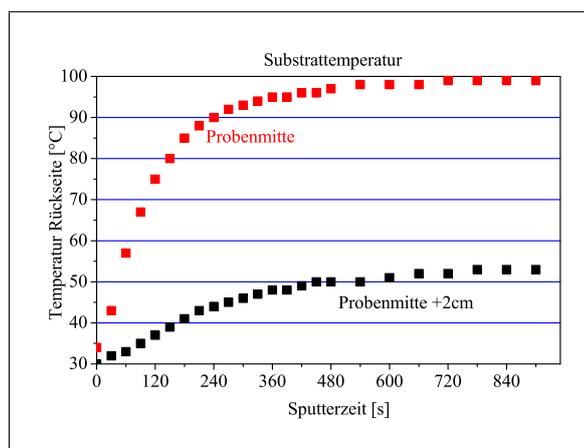


ABBILDUNG 5.8: Zeitliche Zunahme der Substrattemperatur durch den Sputterprozeß (gemessen von der Probenrückseite). Die Mitte erwärmt sich deutlich stärker als der 2 cm daneben liegende Punkt.

= 15 sccm und die kleinsten für $q(\text{O}_2) = 35$ sccm mit einem Hub vom $\Delta\varepsilon' \approx 0,4$ (in der Abbildung: \blacktriangle). Andererseits gibt es auch gegenläufige Effekte, bei denen zwischen $q(\text{O}_2) = 20$ sccm und 35 sccm kaum ein Unterschied in ε' auftaucht (\blacksquare oder \bullet). Von daher schien die Situation nicht ganz eindeutig und weitere Untersuchungen wurden angestellt.

5.5.4 Untersuchung des lateralen Temperaturgradienten beim Sputtern auf die Schichteigenschaften

In einem ersten Experiment zum Einfluß der Temperaturverteilung auf ε' wurden daher reine WO_x -Schichten bei Depositionsdrücken von 0,8 Pa, 3 Pa und 6 Pa aufgebracht. Die Depositionsdauer betrug jeweils 900 s bei einem Sputterstrom von 400 mA (DVM) und einem Sauerstofffluß von $q(\text{O}_2) = 25$ sccm. Von der Substratrückseite her waren an jeder Probe jeweils zwei Thermoelemente angebracht, und zwar in ihrem Zentrum bei $l = 0$ cm und zum Probenrand hin bei $l = 2$ cm. In Abbildung 5.8 ist exemplarisch für die bei 0,8 Pa deponierte Probe gezeigt, wie sie sich mit der Sputterzeit abhängig vom Ort erwärmt: Im Zentrum ist nach etwa 9 Minuten das Maximum von $T \approx 100^\circ\text{C}$ erreicht, während sich nur 2 cm davon entfernt lediglich 55°C ergeben. Für die anderen Drücke ergeben sich ähnliche Werte von bis zu 70°C in der Randposition und etwa 85°C im Zentrum.² Der Gradient rührt daher, daß die Wärme vom Probenzentrum im Vergleich zur Position bei $l = 2$ cm

² Nach einem ersten Ansatz ist zu erwarten, daß sich bei geringeren Drücken höhere Temperaturen einstellen, da die Wärmeabfuhr durch Konvektion geringer sein sollte. Zudem sollten die das Substrat erreichenden Teilchen wegen des geringeren Drucks mit größerer kinetischer Energie das Substrat erreichen und damit mehr Energie eintragen, da die Wahrscheinlichkeit thermalisiert zu werden mit dem Druck sinkt. Andererseits steigt die Rate mit steigendem Druck zunächst, bevor sie für noch größere Drücke wieder sinkt. Entsprechend war ein klarer Trend nicht festzustellen, auch da die Abweichungen (auf Grund des nicht optimierten Aufbaus für die Halterung der Thermoelemente) zwischen Proben gleichen Drucks relativ groß waren ($\Delta T = \pm 10^\circ\text{C}$). Zudem war die Anzahl der in einer Serie untersuchbaren Proben zu gering, da für die orts- und druckabhängigen Messungen nur 10 Thermoelemente zur Verfügung standen, von denen eines ausfiel und zwei verrutschten. Für genauere Analysen des Temperaturgradienten müßte der Aufbau bzw. die Fixierung der Thermoelemente optimiert werden; für die Zwecke dieses Experiments sind die Ergebnisse aber hinreichend genau.

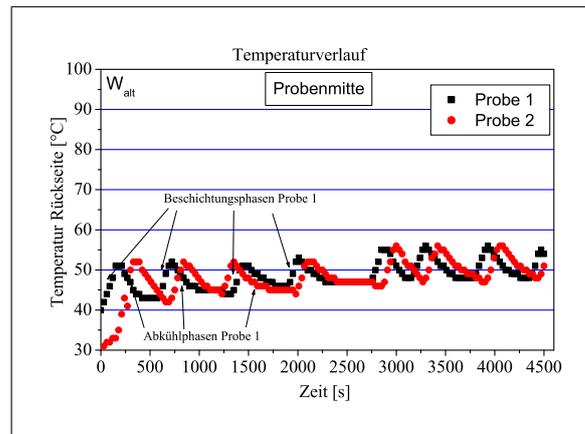


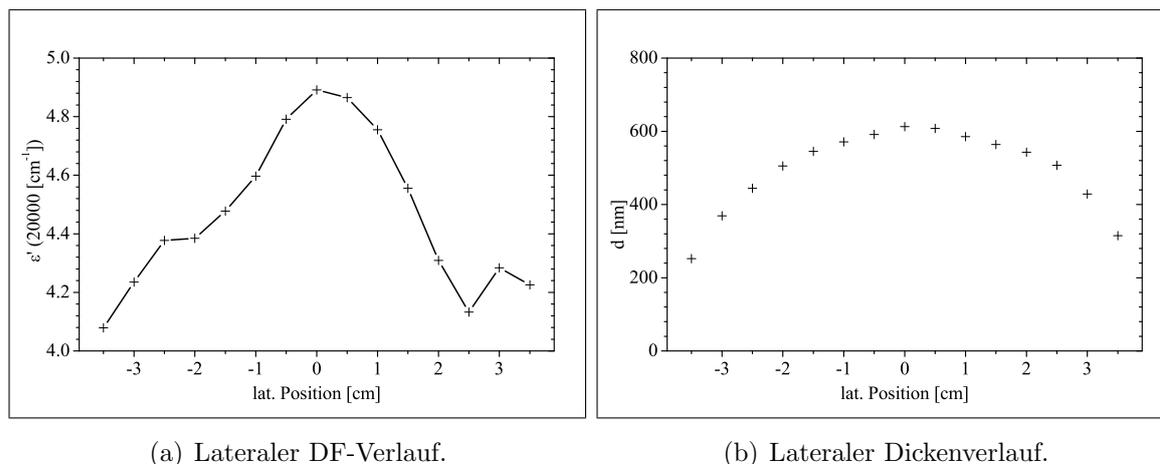
ABBILDUNG 5.9: Sputtern von WO_x mit Temperaturlimit. Die Schicht wurde in mehreren Etappen beschichtet mit einer Gesamtzeit von wieder 900 s. Um zu verhindern, daß sich die Probe im Zentrum auf mehr als 55°C erwärmt, wurde sie bei Erreichen dieser Temperatur aus dem Sputterprozeß herausgedreht und statt ihr eine Nachbarprobe beschichtet. Die Temperaturverläufe beider Proben sind dargestellt und einige Beschichtungs- und Abkühlphasen markiert. Wenn beide Temperaturkurven auf konstantem oder sinkendem Wert verlaufen, wird keine der Proben dem Sputterprozeß ausgesetzt. Die Proben kühlen wegen der erhöhten Umgebungstemperatur in der Sputterkammer aber auch nicht weiter ab. Die Temperatur steigt von anfangs etwa 30°C auf knapp 50°C an.

langsamer bzw. über einen weiteren Weg in Richtung des metallischen Probenhalters abfließt.

Der oben erwartete Temperaturunterschied stellt sich also tatsächlich ein und erscheint auf den ersten Blick als möglicher Grund für den erhöhten Realteil der DF im Zentrum: Durch die größere thermische Energie können sich die Schichten kompakter ordnen und erzielen so einen größeren Brechungsindex. Es wurde ein ähnlicher Gradient wie zuvor (siehe Abbildung 5.7) sowohl in der Dicke als auch in ε' beobachtet.

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte im folgenden Experiment die gesamte Probe unter $T = 55^\circ\text{C}$ verbleiben und so den „Temperaturvorteil“ des Probenzentrums gegenüber dem Rand ausgleichen. Gemäß der Arbeitshypothese sollte sich ein homogener Verlauf in ε' oder zumindest ein kleineres ε' im Probenzentrum ergeben. Zu diesem Zweck wurden die Schichten nun in mehreren Etappen zu insgesamt 900 s beschichtet, und zwar immer nur solange, bis sie im Zentrum ein Maximum von $T = 55^\circ\text{C}$ erreichten. Dann wurde die aktuelle Probe herausgedreht und die benachbarte Probe beschichtet. Waren beide Proben zu warm, wurde der Probenhalter so gestellt, daß keine der Proben beschichtet wurde. Den Temperaturverlauf während des Sputterprozesses zeigt Abbildung 5.9.

Die resultierende Schicht wurde wieder lateral optisch untersucht, das Ergebnis zeigt Abbildung 5.10. Wie zuvor in Abbildung 5.7 ergibt sich ein Verlauf mit einem Maximum des Realteils der DF im Probenzentrum. Die Reduktion der Temperatur bewirkt nicht die erwartete Absenkung. Die Temperatur ist also zumindest im Bereich unter 100°C bei den hier hergestellten Schichten nicht verantwortlich für den erhöhten Realteil. Auch das Dickenprofil ändert sich nicht signifikant.



(a) Lateraler DF-Verlauf.

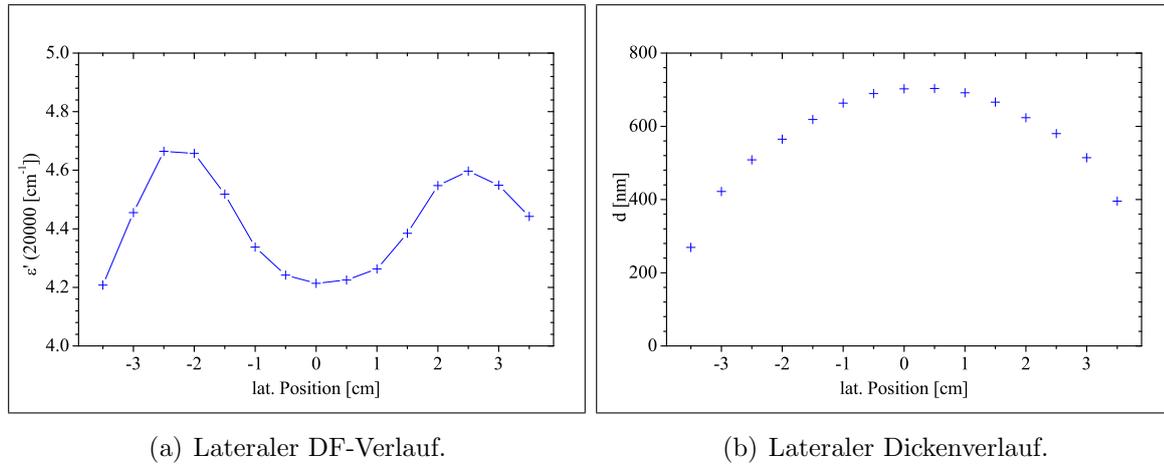
(b) Lateraler Dickenverlauf.

ABBILDUNG 5.10: Der laterale Verlauf von ϵ' und Dicke für eine mit dem Temperaturlimit nach Abbildung 5.9 bei 9 Pa mit dem alten Target gesputterte WO_x -Schicht. Die akkumulierte Gesamtbeschichtungszeit betrug 900 s, was bei einer Rate von 0,681 nm/s einer Dicke von 613 nm entspricht. Offensichtlich hat die Reduktion mit $\mathcal{T} \leq 55^\circ \text{C}$ keinen merklichen Einfluß auf den erhöhten Wert von ϵ' im Probenzentrum. Das Profil mit dem Maximum im Zentrum ist vergleichbar mit dem der Probe aus Abbildung 5.7, die ohne Temperaturlimit gesputtert wurde. Dasselbe gilt für das Dickenprofil. Altes W-Target, $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$.

5.5.5 Laterale optische Charakterisierung der Schichten vom neuen W-Target

In der Probenserie zum Sputtern mit Temperaturlimit kam außer dem „alten“ Wolfram-Target, das zu diesem Zeitpunkt bereits einen deutlichen Erosionsgraben aufwies, auch erstmals ein neues zum Einsatz, dessen Oberfläche bei seinen ersten Probenreihen noch plan war bzw. kaum Erosionsspuren aufwies. Die Sputterparameter waren dieselben wie die bei Verwendung des alten Sputtertargets, lediglich die Spannung fiel von etwa 520 V auf 500...505 V. Wie zuvor ergibt sich für die Schicht ein lateraler Dickenverlauf, der in der Probenmitte sein Maximum aufweist (Abbildung 5.11(a)). Im Gegensatz dazu zeigt sich hier allerdings ein deutlich geänderter Verlauf für die laterale Verteilung von ϵ' : Im Probenzentrum liegt jetzt ein Minimum, während sich bei $l = \pm 2,5 \text{ cm}$ zwei Maxima erheben, siehe Abbildung 5.11(b). Dieser Verlauf wird im folgenden mit „Doppelhügelstruktur“ bezeichnet. Insgesamt liegen die Werte von ϵ' etwas unter denen der mit dem alten Target hergestellten Schichten.

Eine visuelle Analyse der Schaltgeschwindigkeit ergibt im Zentrum ein *schnelleres* Schalten als etwa 2 cm zum Rand hin. Noch weiter zum Probenrand hin nimmt die Schaltgeschwindigkeit wieder zu. Das Einfärbeverhalten ist also invers zu dem eingangs beschriebenen an einer Schicht, die mit dem alten Target hergestellt wurde!



(a) Lateraler DF-Verlauf.

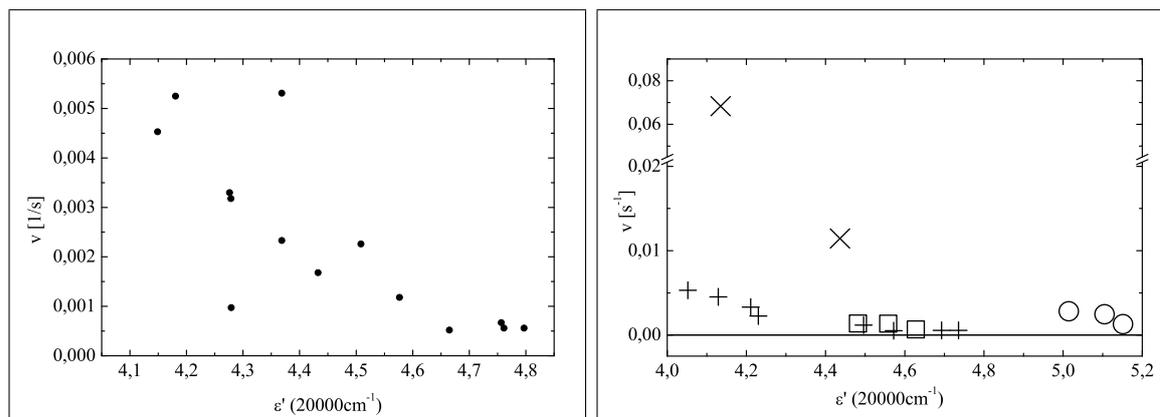
(b) Lateraler Dickenverlauf.

ABBILDUNG 5.11: Laterales ϵ' -Profil einer bei 9 Pa gesputterten Schicht, die mit dem *neuen* W-Target fast ohne Erosionsgraben, also von einer planen Oberfläche, gesputtert wurde. Wie zuvor in Abbildung 5.10 wurde die Schicht in Etappen so hergestellt, daß das Probenzentrum während des Sputterns nicht wärmer als 55°C wurde. Im Unterschied zu dem zuvor mit dem alten Target gesputterten Film befindet sich an Stelle des Maximums nun ein Minimum von ϵ' im Probenzentrum, während sich bei $l = \pm 2,5 \text{ cm}$ zwei Maxima ausgebildet haben. Das Dickenprofil zeigt wiederum keine signifikante Änderung.

5.6 ϵ' als Indikator für schnelles und langsames Schalten

Zusammengefaßt läßt die Analyse der oben diskutierten Ergebnisse mehrere Rückschlüsse zu:

- Erstens verursacht der *Temperaturgradient* das ϵ' -Profil weder am neuen noch am alten Target.
- Zweitens ist der *Dickengradient* nicht verantwortlich für die unterschiedliche Schaltkinetik, da das Dickenprofil unabhängig vom Nutzungsgrad bzw. vom Erosionsgraben des Sputtertargets zum Rand hin abfällt; es unterscheidet sich nur unwesentlich vom alten zum neuen Target. Die Schichten vom neuem Target zeigen im Vergleich zum altem Target aber einen lateral unterschiedlichen Trend ihrer Schaltgeschwindigkeit.
- Drittens erscheint es aus demselben Grund unwahrscheinlich, daß ein lateral *unterschiedlicher Sauerstoffgehalt* x die alleinige Ursache für das ϵ' -Profil ist. Zumindest unter der Annahme einer gleichmäßigen Sauerstoffverteilung am Substrat könnte x nur ein zum Rand abnehmendes ϵ' erklären.
- Viertens lassen sich sowohl bei dem neuen als auch bei dem alten Target Bereiche der Schicht mit größerem *Realteil der DF* ϵ' einem langsameren Schaltverhalten zuordnen, während Bereiche mit geringerem ϵ' schneller schalten. Dieses Verhalten ist auch konsistent mit der zum Anfang des Kapitels gemachten Beobachtung, daß nur bei hohem Druck gesputterte Schichten mit geringerem ϵ' schaltfähig sind.



(a) Meßwerte der Probe aus Abbildung 5.6 und 5.7(a). Mit steigendem ε' fällt die Schaltgeschwindigkeit.

(b) Die Punkte aus (a) um weitere Werte anderer Proben ergänzt. Unterschiedliche Symbole markieren unterschiedliche Proben.

ABBILDUNG 5.12: Vergleich von Schaltgeschwindigkeiten und ε' . Es zeigt sich, daß verschiedene Punkte auf einer Probe (dargestellt durch gleich Symbole) der Regel gehorchen, daß ein kleineres ε' eine größere Schaltkinetik bedingt. Allerdings läßt sich ein Wert für ε' nicht zwingend als Maßstab der zu erwartenden Schaltgeschwindigkeit von einer Probe auf die nächste übertragen.

Abbildung 5.12 zeigt die an verschiedenen Proben gewonnenen Werte von ε' aufgetragen gegen die jeweilige Schaltgeschwindigkeit. Zumindest für die Punkte auf einer Probe zeigt ein geringerer Wert für ε' eine größere Schaltkinetik an, siehe Abbildung 5.12(a). Insofern bildet ε' einen Indikator für schnelles oder langsames Schalten. Der Vergleich macht aber auch klar, daß ε' *kein* absolutes Maß für die zu erwartende Schaltgeschwindigkeit darstellt, sondern daß noch andere Faktoren eine Rolle spielen, siehe Abbildung 5.12(b). Dort sind die Schaltergebnisse von anderen Proben ergänzt, die bei gleichem ε' -Wert zum Teil deutlich unterschiedliche Geschwindigkeiten zeigen.

Gleichwohl soll die Bedeutung von ε' für die Schaltgeschwindigkeit zunächst weiter untersucht werden. Auf der Suche nach der Ursache für den inhomogenen Verlauf von ε' soll in einem ersten großen Schritt die Vermutung überprüft werden, ob ε' tatsächlich nach der Lorentz-Lorenz Gleichung (5.1) mit der Dichte der Schichten verknüpft ist. Daher wird im nächsten Kapitel das zur Bestimmung der Dichte benötigte Verfahren vorgestellt.

Kapitel 6

Röntgenuntersuchungen

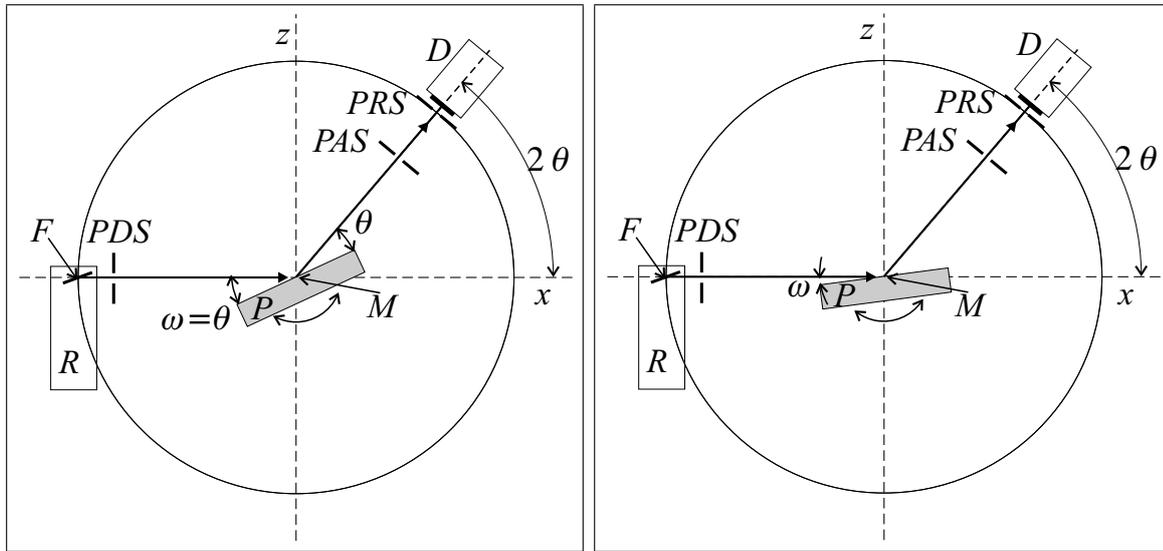
Durch Röntgenstrahlung können wichtige Eigenschaften der Proben bestimmt werden. Wie in Kapitel 1 erwähnt hängt die Einfärbekinetik von der Porosität der Schichten ab. Ein geeignetes Maß für die Porosität bildet die Dichte der Materialien. Durch Röntgenreflektometrie (XRR, X-Ray-Reflection) kann diese Dichte ρ mit einer großen Genauigkeit von bis zu 1 % bestimmt werden. Außerdem lassen sich damit sehr präzise die Schichtdicken d und mäßig gut Grenzflächenrauigkeiten σ ermitteln. Von geringer Bedeutung für die Ergebnisse dieser Arbeit sind Röntgenbeugungsmessungen (XRD, X-Ray-Diffraction), mit denen die Kristallstruktur der Schichten sowie mögliche Vorzugsorientierungen oder Verspannungen bestimmt werden.

Alternative Verfahren zur Bestimmung der Dichte haben den Nachteil, daß sie oft nicht die benötigte Genauigkeit liefern. Am häufigsten findet sich in Veröffentlichungen ein Verfahren, das auf der Messung der Masse einer Schicht durch einen Schwingquarz basiert. Die Grundfläche ist bekannt und die Dicke wird durch optische Spektroskopie oder mit einem Profilometer bestimmt. Hüppauff, Bange und Lengeler schätzen den Fehlerbalken bei der Bestimmung der Dichte über solche Schwingquarzmessungen mit typischerweise 10 % ab [62]. Masetti et al. geben für von ihnen an WO_x ebenfalls mit dieser Methode gemessene Dichten einen Fehlerbalken von $0,3 \text{ g/cm}^3$ an, was einem relativen Fehler von 4,5 % entspricht. Wie die deutlich bessere Auflösung durch XRR-Messungen erreicht werden kann, ist Thema dieses Kapitels. Die in dem darauffolgenden Kapitel durchgeführte Analyse wird zeigen, daß der Vergleich der im Rahmen der Arbeit untersuchten WO_x -Proben diese hohe Genauigkeit benötigt — und den hohen Aufwand rechtfertigt.

Der Abschnitt 6.1 behandelt kurz das Prinzip von Röntgenmessungen. Darauf folgen in Abschnitt 6.2 die Grundlagen zum XRD und in Abschnitt 6.3 die theoretischen Grundlagen zum XRR. In Abschnitt 6.4 finden sich Erklärungen zur Strahlgeometrie und den verfügbaren Diffraktometern. Schließlich vervollständigen die Abschnitte 6.5 und 6.6 mit einer Diskussion zur Durchführung und Auswertung von XRR-Messungen das Kapitel.

6.1 Das Prinzip

In diesem Abschnitt sollen nur kurz die Grundlagen zur Strahlführung erläutert werden, die zum Verständnis der XRD- und XRR-Messungen nötig sind. In Kapitel 6.4 werden später die Anlagenparameter und Spezialitäten der Meßgeometrie im Detail diskutiert.



(a) $\theta/2\theta$ -Scan: Es gilt Einfallswinkel $\omega = (2\theta)/2 = \theta =$ Ausfallswinkel. Der Detektor D dreht sich mit der doppelten Geschwindigkeit wie die Probe P . In dieser Anordnung tragen nur Netzebenen (XRD) oder Schichten (XRR) parallel zur makroskopischen Probenoberfläche zum Signal bei.

(b) 2θ -Scan: Der Einfallswinkel ist fest, nur der Detektor D (2θ) wird bewegt. Diese Anordnung ist gut geeignet, um bei polykristallinen Filmen oder Pulverproben die Netzebenenabstände zu vermessen bei geringem Untergrund vom Substrat (siehe auch Abbildung 6.3).

ABBILDUNG 6.1: Aufsicht in der x - z -Ebene. Der Strahl verläßt die Röhre R entlang der x -Achse und trifft unter dem Glanzwinkel ω auf die Probe P . Die Intensität wird als Funktion des doppelten Reflexions- bzw. Beugungswinkels 2θ gemessen. Die Drehung ω der Probe und die des Detektors (2θ) geschieht um eine gemeinsame Drehachse M ($= y$ -Achse senkrecht zur Zeichenebene). Die Probe muß so justiert werden, daß die Drehachse in der Probenoberfläche liegt. Mehrere Blenden bestimmen die Strahlführung und sind beim X' Pert pro der PHILIPS Anlage programmierbar ausgelegt. Die Detektorblende (PRS , *programable receiving slit*) legt den *Detektorkreis* fest, auf dem aus Geometrie Gründen auch der Anodenfokus F der Röhre liegen muß. Durch die Divergenzblende (PDS , *programable divergence slit*) wird die Divergenz des beleuchtenden Strahls eingestellt, durch eine Anti-Streustrahlblende ($PASS$, *programable anti-scatter slit*) wird der Akzeptanzwinkel der den Detektor erreichenden Strahlung eingestellt. Siehe auch Abbildungen 6.7 und 6.4.

Bei den hier vorgestellten Röntgenuntersuchungen wird eine Probe (im Idealfall) mit monochromatischem Röntgenlicht der Wellenlänge λ unter einem Glanzwinkel ω bestrahlt und die unter einem Winkel 2θ zur Einfallrichtung reflektierte Intensität gegen den Reflexionswinkel gemessen. Einen schematischen Meßaufbau zeigt Abbildung 6.1.

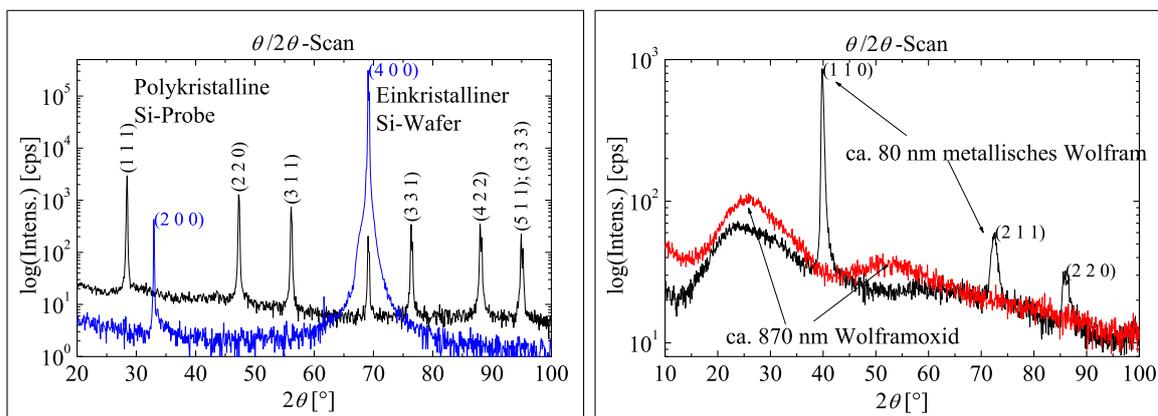
Je nach Meßziel können Detektor und Probe gekoppelt miteinander bewegt werden, so daß bei doppelter Geschwindigkeit des Detektors stets der Einfallswinkel ω zur Probe gleich dem Ausfallswinkel ist. Man spricht dann von einem $\theta/2\theta$ -Scan, bei dem $\omega = (2\theta)/2 = \theta$ gilt. Für manche Zwecke ist es sinnvoll, Probe und Detektor auch gekoppelt zu bewegen, allerdings in einem sogenannten Offset-Scan oder ω - 2θ -Scan, bei dem $\omega \neq (2\theta)/2$ ist. Alternativ wird der Einfallswinkel ω konstant gehalten und nur der Detektor bewegt. Man spricht dann von einem 2θ -Scan. Bei einem ω -Scan (auch „Rocking-Curve“) steht der Detektor unter einem Winkel 2θ fest und nur die Probe wird bewegt.

Der Strahl muß durch Blenden und genaue Positionierung des Röhrenfokus F so justiert sein, daß er über den gemeinsamen Drehmittelpunkt M von Probe und Detektor kreis führt. Genauso muß die Probe beim Einbau mit der Probenfläche in die Drehachse gebracht werden (siehe Kapitel 6.5).

Beim XRR bilden sich unter sehr flachen Einfallswinkeln zur Oberfläche ($\omega = (2\theta)/2 = \theta = 0 \dots 5^\circ$) wie in der klassischen Optik Interferenzen bei der Reflexion an einer oder mehreren planparallelen Schichten auf einem Substrat aus. Diese winkelabhängigen Interferenzen werden in Kapitel 6.3 näher beschrieben. An (poly-)kristallinen Proben auftretende Beugungseffekte werden beim XRD ausgewertet und im nächsten Abschnitt kurz vorgestellt.

6.2 Röntgenbeugung (XRD)

Da das in dieser Arbeit vornehmlich untersuchte WO_x nach seiner Deposition röntgenamorph ist und keine weiteren Untersuchungen an getempertem, dann ab einer gewissen Temperatur kristallinem WO_x vorgenommen wurden, soll dieses Unterkapitel nur einige Merkmale der Charakterisierung von kristallinen Proben anreißen. Weiterführende Litera-



(a) Polykristallines Si und monokristalliner (100)-Si-Wafer. Die polykristalline Probe zeigt alle erlaubten Reflexe, weil die Körner zufällig orientiert sind. Der Wafer zeigt nur die Peaks der Netzebenen parallel zur Probenoberfläche. Der (200)-Peak ist bei einer Diamantstruktur eigentlich verboten, beim Si aber dennoch zu sehen (wenn auch mit deutlich geringerer Intensität als der (400)-Peak).

(b) Amorphes WO_x (870 nm, gesputtert bei $p = 6,0 \text{ Pa}$, $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$ und $I_{\text{SP}} = 400 \text{ mA}$), im Vergleich zu metallischem Wolfram (80 nm). Das Wolframoxid ist bei allen im Rahmen der Arbeit gesputterten Schichten amorph. Für geheizte Substrate wird auch von kristallinen Wolframoxidschichten berichtet. Das Wolfram wächst polykristallin in einer bcc-Struktur auf, wobei das Fehlen des (200)-Peaks bei $2\theta = 58,2^\circ$ auf eine leichte (110)-Textur hindeutet: bei einer Pulverprobe wäre für den (200)-Peak eine doppelt so große Intensität wie für den (220)-Peak zu erwarten.

ABBILDUNG 6.2: XRD: Vergleich von amorphen und kristallinen Proben. Man beachte auch die deutlich unterschiedlichen Intensitäten bei identischen Meßparametern der 4 Messungen. Die Peakbreite bei der monokristallinen Probe ist deutlich geringer als bei den polykristallinen Proben. Das WO_x zeigt nur einen sehr breiten amorphen Peak.

tur zu Auswahlregeln für Röntgenreflexe, zur Phasenidentifikation oder Kristallitgrößenbestimmung findet sich z.B. in [104, 58, 108].

An den Netzebenen (poly-)kristalliner Proben kommt es zur Beugung gemäß der Bragg-Gleichung

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda, \quad (6.1)$$

mit deren Hilfe beim XRD Netzebenenabstände d_{hkl} gemessen und daraus Rückschlüsse auf die Kristallstruktur gezogen werden können. Dabei bildet θ_{hkl} den Beugungswinkel an passend orientierten Netzebenen. Da typische Netzebenenabstände d_{hkl} im Ångström-Bereich und darunter liegen, ergeben sich für die verwendete Wellenlänge der Cu- K_α -Linie von $\lambda(K_\alpha) = 1,5406 \text{ \AA}$ Beugungspeaks bei Winkeln von $\theta_{hkl} = 10 \dots 90^\circ$. Je nach Grad der Kristallinität zeigen sich unterschiedlich stark ausgeprägte Beugungsreflexe. In Abbildung 6.2 sind diese Fälle exemplarisch vorgestellt.

Amorphe Proben, oder genauer: **röntgenamorphe Proben**, haben in der Anordnung ihrer Atome eine zu geringe Fernordnung, als daß es zu regelmäßigen Überlagerungen der an den verschiedenen Atomen gebeugten Wellen kommen könnte. Glas ist ein typischer Vertreter für eine solche röntgenamorphe Probe, aber auch durch Sputtern oder thermisches Verdampfen auf ungeheizten Substraten aufgebracht WO_x ist röntgenamorph. Solche Proben zeichnen sich durch einen sehr breiten „amorphen“ Beugungsreflex aus, siehe Abbildung 6.2(b).

Polykristalline Proben bilden viele ausreichend große Kristallite aus, an deren Netzebenen bereits Beugungseffekte auftreten. An Pulverproben, aber häufig auch in anderen Schichten oder Materialien, sind diese Kristallite zufällig orientiert. In einem $\theta/2\theta$ -Scan, der nur empfindlich auf Kristallebenen parallel zur Probenoberfläche mißt, aber auch in einem reinen 2θ -Scan mit einem festen, sehr kleinen Einfallswinkel ($\omega \approx 0,5 \dots 1^\circ$) zur Probenoberfläche, sind alle erlaubten Reflexe zu sehen: Es findet sich immer ein passend orientierter Kristallit, der die Bragg-Bedingung erfüllt. In beiden Scans sollten sich gleiche Intensitätsverhältnisse für alle beobachteten Peaks zeigen. Den Vergleich einer polykristallinen Si-Probe im Vergleich zu einem monokristallinen Wafer zeigt Abbildung 6.2(a).

Texturierte polykristalline Proben zeichnen sich dadurch aus, daß die Kristallite in ihrer Orientierung eine Vorzugsrichtung besitzen, die mehr oder weniger stark ausgeprägt ist. Z.B. kann ZnO in seiner Wurtzitstruktur fasertexturiert aufwachsen, so daß meist die (002)-Richtung senkrecht zur Probenoberfläche steht, der Kristallit um diese c -Achse jedoch beliebig rotieren kann [67]. Ein $\theta/2\theta$ -Scan registriert unter dem zugehörigen Beugungswinkel $2\theta_{(002)}$ diesen Peak entsprechend stark. Das Intensitätsverhältnis im Vergleich zu anderen Kristallebenen, die nicht parallel zur Probenoberfläche orientiert sind, ist stark überhöht.

Monokristalline Proben kommen bei gesputterten Schichten höchstens als Substrat in Form eines Si-Wafers vor. Wegen der nahezu perfekten Fernordnung der Atome im Kristall tragen sehr viele Netzebenen zu einem Beugungsreflex bei. Entsprechend sind diese Peaks von großer Intensität und geringer Breite. Sollen Schichten auf einem Si-Wafer untersucht werden, so empfiehlt sich bei einem $\theta/2\theta$ -Scan häufig eine gezielte Verkippung des Einfallswinkels ω gegen $(2\theta)/2$ um $1 \dots 2^\circ$. Dadurch ist für den Si-Peak (z.B. (111) oder (004)) die Braggbedingung nicht erfüllt und der Peak stört nicht die Aufnahme der meist deutlich schwächeren Peaks der Schicht.

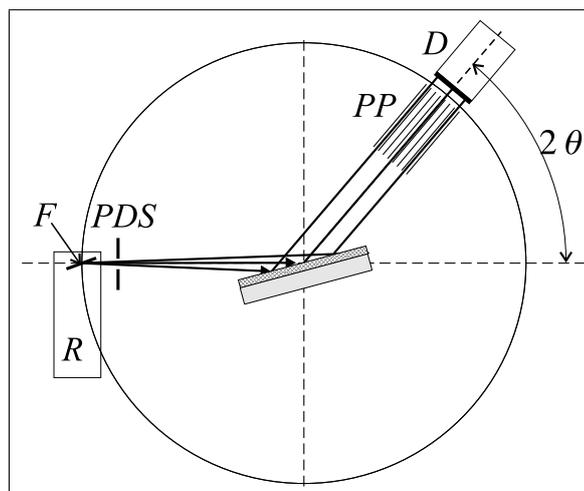
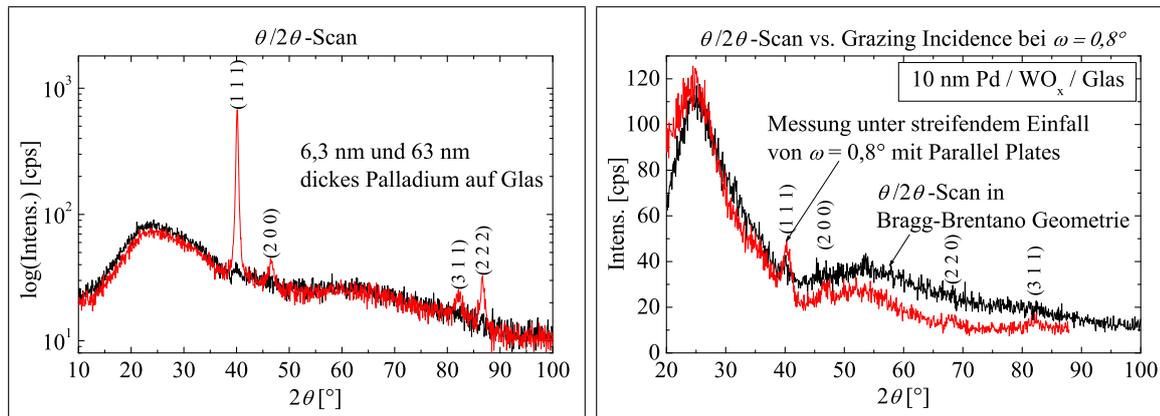


ABBILDUNG 6.3: XRD-Messung unter streifendem Einfall (grazing incidence). Eine vertikale Anordnung paralleler Platten PP (entspricht einem vertikalen Soller-Spalt) statt einem Blendenpaar vor dem Detektor sammelt viele Reflexe unter dem doppelten Beugungswinkel 2θ . Der Untergrund durch Beiträge vom Substrat kann durch sehr flachen Einfall ($\omega \approx 1^\circ$) gering gehalten werden. (Tatsächlich ist die Divergenz des beleuchtenden Strahls kleiner als hier dargestellt, ebenso ω und die Probengröße.) Siehe auch Abbildungen 6.1(b) und 6.4.

XRD-Meßgeometrien

Für XRD-Messungen werden bevorzugt zwei Meßgeometrien verwendet. Durch Messung unter *streifendem Einfall* wird bei fixiertem Einfallswinkel ($\omega \approx 0,4 \dots 1^\circ$, s.o. unter „Polykristalline Proben“ und Abbildung 6.3) eine sehr große Probenoberfläche bestrahlt proportional zur (*Strahlbreite*)/ $\sin \omega$. Das Signal wird in einem 2θ -Scan aufgenommen (auch grazing incidence). Um alle Reflexe der beleuchteten Fläche unter dem selben Winkel aufzunehmen, ist vor dem Detektor eine Anordnung vieler paralleler Platten angebracht, so daß das Signal im Vergleich zu einem Blendenpaar deutlich stärker ist. Außerdem legt der Strahl in der oberen Schicht einen langen Weg zurück, bevor er das Substrat erreicht. Dadurch nimmt das bestrahlte Schichtvolumen und damit die Intensität des Probensignals zu. Umgekehrt werden Beiträge von tiefer liegenden Schichten oder des Substrats und damit der Meßuntergrund reduziert. Durch Variation von ω in verschiedenen Messungen kann die Eindringtiefe des Strahls eingestellt und eine Art Tiefenscan durchgeführt werden. Die Sensitivität einer solchen Messung im Vergleich zu einem $\theta/2\theta$ -Scan zeigt Abbildung 6.4.

Alternativ wird ein $\theta/2\theta$ -Scan durchgeführt, bei dem der Strahl durch Blenden wie in Abbildung 6.1(a) eingeschränkt wird. In der Meßanordnung nach *Bragg-Brentano* wie in Abbildung 6.5 dargestellt, wirkt eine mit dem passenden Radius R gekrümmte Probenoberfläche autofokussierend: Jeder vom Röhrenfokus F ausgehende Strahl, der die Probenoberfläche in einem beliebigen Punkt P' trifft und dort von einem geeignet orientierten Kristalliten unter dem doppelten Beugungswinkel 2θ gebeugt wird, trifft den Detektorspalt D . Der Fokussierkreis wird von den Punkten F , D und P , dem Punkt der Probe, der mit der Drehachse des Goniometers zusammenfällt, aufgespannt. Der Radius R dieses Kreises mit Mittelpunkt M_F ändert sich mit dem doppelten Beugungswinkel 2θ gemäß $R = r/(2 \sin \theta)$ — eine Annahme, die bei starrer Probe nur für einen Winkel zu rea-



(a) Vergleich der XRD-Spektren ($\theta/2\theta$ -Scan) einer reinen Palladium Schicht von 6,3 nm bzw. 63 nm Dicke. Sogar an der dünnen Probe sind bereits erste kristalline Beugungsreflexe erkennbar. Für die dicke Probe deutet sich eine (111)-Texturierung an, da der (111)-Peak im Vergleich zum (220)-Peak deutlich überhört ist und der (220)-Peak bei $68,17^\circ$ völlig fehlt. Palladium kristallisiert in der fcc-Struktur mit $a_{\text{Lit.}} = 3,89\text{\AA}$.

(b) Vergleich $\theta/2\theta$ -Scan mit einem 2θ -Scan unter streifendem Einfall ($\omega = 0,8^\circ$, GI: grazing incidence) an 10 nm Pd / 800 nm WO_x / Glas. Die GI-Messung ist empfindlicher für dünne Schichten, da der in der Schicht zurückgelegte Weg länger bzw. das zum Signal beitragende Streuvolumen größer ist. Zudem wird der Untergrund des amorphen WO_x und des Glassubstrats reduziert. Im Vergleich zu Abbildung 6.4(a) läßt sich bei der GI-Messung trotz der dünnen Probe sogar der (220)-Peak erahnen.

ABBILDUNG 6.4: XRD-Messungen an dünnen Pd-Schichten.

lisieren ist. Daher kommt es an den normalerweise in ihrer Krümmung nicht angepaßten Probenoberflächen zu Abweichungen. r ist der Radius des Goniometerkreises.

Es sei noch bemerkt, daß diese Autofokus-Eigenschaft *nur* für die Abbildung durch Beugung gilt! Bei der spekularen Reflexion, die beim XRR ausgewertet wird, wird der Strahl aus P' im allgemeinen *nicht* in den Detektorspalt D reflektiert. Vielmehr wirkt die Probe beim XRR wie ein Spiegel, für den bei der Reflexion an der Oberfläche Einfallswinkel = Ausfallswinkel gilt.

6.3 Röntgenreflektometrie (XRR)

Die hier vorgestellten Überlegungen gelten für spekulare Reflexion der Röntgenstrahlung an der Probe, also unter der Voraussetzung, daß $\omega = (2\theta)/2$ gilt (Einfallswinkel = Ausfallswinkel). Alle Messungen wurden entsprechend als $\theta/2\theta$ -Scans durchgeführt.¹ Grundlage der Reflexion von Röntgenstrahlung an Grenzflächen ist der Unterschied in der Elektronendichte der benachbarten Schichten, der dem Brechungsindexunterschied in der klassischen Optik entspricht. Im Bereich sehr flacher Einfallswinkel bis zum kritischen Winkel ($\theta < \theta_C$) herrscht Totalreflexion. Aus der Größe von θ_C läßt sich die Schichtdichte ρ bestimmen. Für größere Winkel ergeben sich winkelabhängige Schichtdickeninterferenzen,

¹Korrekturen, die z.B. durch Grenzflächenrauigkeiten verursachte nichtspekulare Reflexe berücksichtigen (sie werden in asymmetrischen ω - 2θ -Scans aufgenommen und von dem $\theta/2\theta$ -Scan abgezogen), wurden nicht vorgenommen.

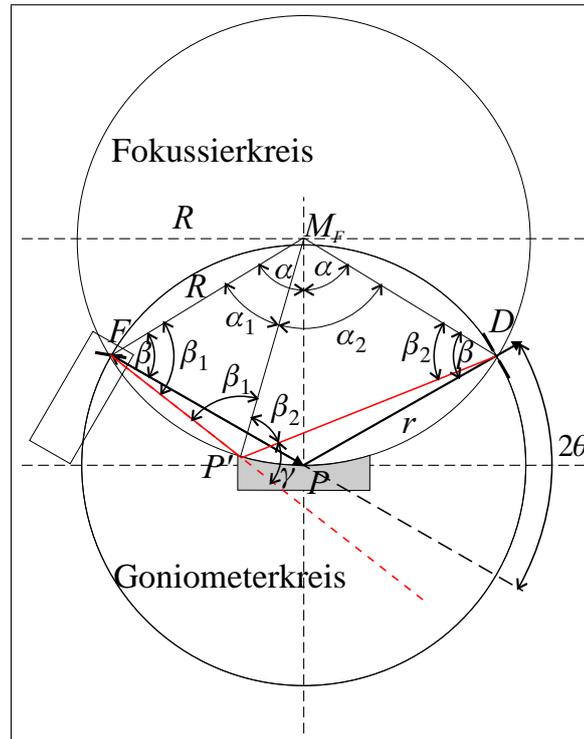


ABBILDUNG 6.5: Bragg-Brentano Geometrie. Der Röhrenfokus F , der Detektorspalt D und der Punkt P der Probe, der im Mittelpunkt des Goniometerkreises mit Radius r liegt, definieren den sogenannten *Fokussierkreis*. Sein Radius R und sein Mittelpunkt M_F ändern sich mit dem doppelten Beugungswinkel 2θ . In der Bragg-Brentano Geometrie liegen alle Punkte P' der *gekrümmten* Probenoberfläche auf diesem Fokussierkreis. Jeder von F ausgehende und in einem beliebigen P' unter dem doppelten Beugungswinkel 2θ gebeugte Strahl wird genau auf den Detektorspalt D abgebildet ($\Leftrightarrow \gamma = 2\theta$). Der Beweis folgt aus den Eigenschaften der gleichseitigen Dreiecke $\triangle(FM_F P)$ und $\triangle(DMP)$: Dort gilt $\alpha := \angle(FM_F P) = 180^\circ - 2\beta = 2\theta$. In den gleichseitigen Dreiecken $\triangle_1(FM_F P')$ und $\triangle_2(DMP')$ gilt $\gamma = 180^\circ - \beta_1 - \beta_2 = \alpha_1/2 + \alpha_2/2 = \alpha = 2\theta$ q.e.d. Die Bragg-Brentano-Optik beruht auf einem Beugungseffekt und funktioniert daher nicht für XRR!

aus deren Periode die Schichtdicken und aus deren Abfall die Grenzflächenrauigkeiten folgen. Dieses Reflexionsverhalten kann mit der im Kapitel 3.2 vorgestellten Theorie analysiert und berechnet werden. Bei nicht zu rauhen Schichten (Grenzflächenrauigkeiten $\sigma < 20 \dots 30 \text{ \AA}$) liegen die auflösbaren Schichtdicken im Bereich zwischen 1 und 250 nm mit einer Genauigkeit zwischen 1 und 3 \AA . Die Dichten können auf bis zu 1% genau bestimmt werden und die Rauigkeiten auf wenige \AA gestromen.

6.3.1 Der Brechungsindex im Bereich der Röntgenstrahlung und die Dichte der Schicht

Der komplexe Brechungsindex im Röntgenstrahlungsbereich weicht nur geringfügig von eins ab (s. z.B. [132, 86]) und schreibt sich als

$$\tilde{n} = 1 - \delta + i\beta. \quad (6.2)$$

Die Röntgenstrahlung koppelt mit den Elektronen der Atome, die der Anregung allerdings aufgrund der großen Frequenz nicht folgen können. In einem ersten Ansatz läßt sich der Realteil der Suszeptibilität χ' nach Gleichung (4.2) bzw. (4.4) für Frequenzen $\tilde{\nu}$ weit oberhalb aller Resonanzfrequenzen $\tilde{\nu}_0$ nähern, so daß mit $n = 1 - \delta \approx \sqrt{1 + \chi'}$ folgt²

$$\delta = \frac{e^2 n_e}{2\varepsilon_0 m (2\pi c)^2} \lambda^2 = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \cdot n_e. \quad (6.3)$$

r_0 gibt den Bohrschen Atomradius an. Die Elektronenkonzentration $n_e = Z \cdot n_{\text{Atom}}$ bzw. der zu Z proportionale Beitrag pro Atom wird in einem genaueren Ansatz korrigiert um Beiträge des komplexen Atomformfaktors $\tilde{f} = f_0 + f' + if'' = Z + f' + if''$. Die dispersionsabhängigen Korrekturterme $f' + if''$ berücksichtigen Einflüsse möglicher Röntgenabsorptionskanten. Damit folgt für δ und β

$$\delta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \cdot (Z + f') \cdot n_{\text{Atom}} \quad (6.4)$$

$$\text{und} \quad \beta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \cdot f'' \cdot n_{\text{Atom}}. \quad (6.5)$$

Dabei gilt $\delta \approx 10^{-5}$ und $\beta \approx 10^{-6}$. Mit der Atomkonzentration

$$n_{\text{Atom}} = \frac{N_A}{A} \cdot \rho$$

kann aus δ oder β die Dichte ρ bestimmt werden. Hier sind N_A die Avogadrozahl und A die Molmasse.

Für Verbindungen mit der Komposition $x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots + x_m M_m$ muß über die Einzelbeiträge der verschiedenen Atomsorten M_j addiert werden. Mit der „Molekülkonzentration“ $n_{\text{ges}} = N_A \rho_{\text{ges}} / A_{\text{ges}}$ und der Molmasse $A_{\text{ges}} = \sum_j x_j A_j$ der Verbindung ergibt sich als Konzentration für die j . Atomsorte $n_j = x_j n_{\text{ges}}$. Für Verbindungen folgt dann anstelle von (6.4) und (6.5)

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_j [(Z_j + f'_j) \cdot n_j] \\ &= \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_j x_j (Z_j + f'_j) \cdot n_{\text{ges}} \\ &= \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_A \sum_j x_j (Z_j + f'_j) \cdot \frac{\rho_{\text{ges}}}{A_{\text{ges}}} \end{aligned} \quad (6.6)$$

$$\begin{aligned} \text{und} \quad \beta &= \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_j x_j f''_j \cdot n_{\text{ges}} \\ &= \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_A \sum_j x_j f''_j \cdot \frac{\rho_{\text{ges}}}{A_{\text{ges}}}. \quad |^3 \end{aligned} \quad (6.7)$$

Bei Kenntnis der Komposition kann aus δ oder β wieder die Dichte ρ_{ges} bestimmt werden.

²Beachte: $\tilde{\nu}^2 = 1/\lambda^2$.

6.3.2 Informationen über die Schichteigenschaften

Dicke und Dichte der Schicht

Nachdem die Grundlagen für den Brechungsindex im Röntgenbereich geklärt sind, kann man mit dem in Kapitel 3.2 beschriebenen ρ - τ -Algorithmus die Reflexion an einer oder mehreren Schichten auf einem Substrat, das hier als hinterer Halbraum h fungiert, berechnen. Zu beachten ist, daß nach Gleichung (3.26) \tilde{N} für den Winkel α zum Lot definiert wurde. Mit dem beim XRR üblichen Glanzwinkel θ ergibt sich $\alpha = \pi/2 - \theta$, bzw. unter der Wurzel wird $\sin^2 \alpha$ durch $\cos^2 \theta$ ersetzt. Bestrahlt man die Probe aus dem vorderen Halbraum Luft, gilt mit $n_v = n_{\text{Luft}} \approx 1$

$$\tilde{N}_{X,i}(\theta) := \tilde{N}_i(\alpha = \frac{\pi}{2} - \theta) \quad (6.8)$$

$$= \sqrt{(1 - \delta_i + i\beta_i)^2 - \cos^2 \theta} \quad (6.9)$$

$$\approx \sqrt{\theta^2 - 2\delta_i + i \cdot 2\beta_i} \quad \text{für } \theta \ll 1. \quad (6.10)$$

Im folgenden sollen am Beispiel einer Einzelschicht 1 auf einem Substrat die wichtigsten Grundlagen der Auswertung von Röntgenmessungen beschrieben werden. Für die qualitative Diskussion genügt die Betrachtung einer absorptionsfreien Schicht mit $\beta = 0$. In die Simulationen der Messungen geht β selbstverständlich ein.⁴

Zunächst tritt für Einfallswinkel $\theta < \theta_C$ Totalreflexion auf, da aus dem optisch dichteren Medium Luft mit $n_{\text{Luft}} \approx 1$ in ein Medium mit Brechungsindex $n_1 = 1 - \delta$ einstrahlt wird. Der kritische Winkel θ_C bestimmt sich aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz und der Näherung der Cosinus-Funktion zu

$$\begin{aligned} 1 - \delta &= \cos \theta_C \\ &\approx 1 - \frac{\theta_C^2}{2} \\ \Leftrightarrow \theta_C &\approx \sqrt{2\delta} \\ &\stackrel{(6.6)}{=} \sqrt{\frac{r_0 \lambda^2}{\pi} N_A \sum_j \left((Z_j + f'_j) \frac{x_j}{A_{\text{ges}}} \right) \cdot \rho_{\text{ges}}} \quad (6.11) \end{aligned}$$

Der Totalreflexionswinkel ist in der Messung gekennzeichnet durch einen starken Abfall der Reflexion. In Abbildung 6.6 sind zum Vergleich zwei Messungen und Simulationen an WO_x -Schichten unterschiedlicher Dichte dargestellt.

³In der Literatur findet sich auch der Begriff der *partiellen Dichte* ρ_j , die als $\rho_j := \rho_{\text{ges}} \cdot x_j A_j / A_{\text{ges}}$ definiert ist. Obige Formeln schreiben sich dann als $\delta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_A \sum_j \left(\frac{Z_j + f'_j}{A_j} \cdot \rho_j \right)$ bzw. $\beta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_A \sum_j \left(\frac{f''_j}{A_j} \cdot \rho_j \right)$.

⁴Eine genauere Beschreibung unter Beachtung der Absorption ist nach Gleichungen (3.23) - (3.24) mit der Näherung $\tilde{N}_{X,i} \approx \sqrt{\theta^2 - 2\delta_i + i \cdot 2\beta}$ (siehe Gleichung (6.10)) möglich. Dasselbe Ergebnis erhält man mit dem Ansatz des Snelliusschen Brechungsgesetzes für komplexe Brechungsindizes und komplexe Winkel, siehe [86, 101]. Dort findet sich auch eine Diskussion des Einflusses der Absorption auf den Kurvenverlauf.

Qualitativ liefert jedoch auch der absorptionsfreie Ansatz im Hinblick auf Dichte und Dicke der Schicht das richtige Ergebnis.

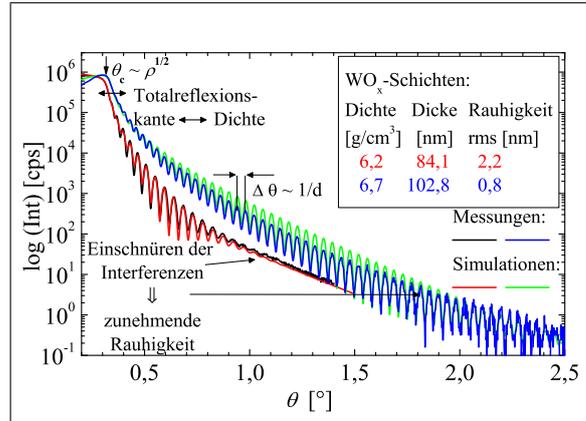


ABBILDUNG 6.6: XRR-Messungen und Simulationen zweier unterschiedlich dichter WO_x -Filme auf Glas. Aus der Lage der Totalreflexionskante kann grob auf die Dichte der Schicht geschlossen werden. Die Kurve zur Schicht mit der um $\Delta\rho = 0,5 \text{ g/cm}^3$ kleineren Dichte ist mit der Totalreflexionskante um $\Delta\theta_c = 0,012^\circ$ nach links zu kleineren Winkeln verschoben. Dies veranschaulicht, daß die Lage der Kante für eine genaue Bestimmung der Dichte sehr präzise bestimmt werden muß. Dies kann nur erreicht werden, wenn auch die Position der Interferenzminima und -maxima berücksichtigt wird, siehe Kapitel 6.6. Der Abstand der Interferenzminima oder -maxima ist indirekt proportional zur Dicke der Schicht (s. Gleichung (6.17)). Die zunehmende Rauigkeit der Schicht zeigt sich in einem früheren Einschneiden und Absterben der Interferenzen für große Winkel. Ein rauheres Substrat hätte einen stärkeren Abfall des gesamten Kurvenverlaufs zur Folge, siehe z.B. [32, 86].

Für Winkel $\theta > \theta_C$ dringt die Welle in den Film ein. Es kommt wie in Kapitel 3.2 beschrieben zu Reflexen an der Oberseite v_1 und an der Unterseite $1h$ des Films, die hier allerdings nicht wie in der Spektroskopie zu frequenzabhängigen, sondern zu winkelabhängigen Interferenzen führen. Wegen des geringen Reflexionsvermögens einer Grenzfläche oberhalb des kritischen Winkels ($\rho_{a,b} \sim 1/\sin^2\theta \Rightarrow R_{a,b} = |r_{a,b}|^2 \sim 1/\sin^4\theta \approx 1/\theta^4$) können Vielfachreflexe vernachlässigt werden. Das m -te Interferenzmaximum findet sich für einen optischen Gangunterschied von

$$m\lambda = \Delta = 2d\tilde{N}_{X,1}(\theta_m) \quad (6.12)$$

$$\approx 2d\sqrt{\theta_m^2 - \theta_C^2} \quad \text{mit } m \in \mathbb{N}. \quad (6.13)$$

$$\Leftrightarrow \theta_m^2 \approx m^2 \frac{\lambda^2}{4d^2} + 2\delta \quad (6.14)$$

$$= m^2 \frac{\lambda^2}{4d^2} + \theta_C^2. \quad (6.15)$$

Ist das Substrat h optisch dichter als der Film (also von *geringerer* Dichte ρ), muß noch ein Phasensprung von π bei der Reflexion an $1h$ beachtet und m durch $m + \frac{1}{2}$ ersetzt werden.

Die Gleichung (6.14) ist in doppelter Hinsicht wichtig: Zum einen kann aus der Differenz für zwei benachbarte Maxima (oder analog: Minima) die Dicke bestimmt werden gemäß

$$d \approx \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{\theta_{m+1}^2 - \theta_C^2} - \sqrt{\theta_m^2 - \theta_C^2}} \quad (6.16)$$

$$\approx \frac{\lambda}{2\theta_{m+1} - \theta_m}, \quad \text{für } \theta_m \gg \theta_C. \quad (6.17)$$

Liegen in der Messung Interferenzen über einen großen Winkelbereich vor, kann die Dicke mit einer sehr großen Genauigkeit von wenigen Ångström bestimmt werden (siehe Kapitel 6.6). Der auflösbare Bereich liegt bei 2 nm ... 300 nm. Die Interferenzminima und -maxima zeigt Abbildung 6.6.

Zum anderen liefert Gleichung (6.14) eine wichtige Verknüpfung zwischen der Position der Maxima — für die Minima läßt sich ähnliches herleiten — und der Größe δ bzw. dem kritischen Winkel θ_C , und damit der Dichte ρ ! Diese Abhängigkeit ist bei der exakten Auswertung der Dichte von großer Wichtigkeit, wie im folgenden (Kapitel 6.6) noch gezeigt wird.

Rauhigkeit der Grenzflächen

XRR liefert außerdem eine Information über die Rauhigkeit der Grenzflächen, deren Effekt in Abbildung 6.6 zu erkennen ist. Die Rauhigkeit an einer Grenzfläche a,b führt teilweise zu einer diffusen Reflexion der aus a einlaufenden Welle, so daß die reflektierte Intensität abgeschwächt wird. Nach einem Ansatz von Névot und Croce [105] äußert sich die Rauhigkeit der Schicht b durch ihre Dickenschwankungen, die gaußförmig mit einer Schwankungsbreite $\sigma_{a,b}$ um die mittlere Schichtdicke d_b verteilt sind⁵. In der Simulation wird der Fresnelkoeffizient $\rho_{a,b}$ mit einem exponentiellen Abschwächungsfaktor korrigiert:

$$\rho_{a,b} \cdot \exp \left\{ -2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \sigma_{a,b}^2 \tilde{N}_{X,a} \tilde{N}_{X,b} \right\}.$$

Das Modell wird eingehender diskutiert z.B. in [86, 148, 62, 101, 32, 33]. Weitere Rauhigkeitseffekte und die Einflüsse diffuser Streuung nach dem Modell von Sinha et al. [128] werden z.B. in [157, 148] diskutiert.

6.4 Strahlgeometrie und die Diffraktometer

Bevor der konkrete Ablauf einer XRR-Messung und Simulation den folgenden Unterkapiteln beschrieben werden, sollen in diesem Abschnitt die bei Röntgenuntersuchungen zu Grunde liegenden geometrischen und technischen Überlegungen sowie ihre konkrete Umsetzung anhand der beiden zur Verfügung stehenden Diffraktometer vorgestellt werden. Weitere Angaben finden sich z.B. in [104, 101, 32, 108].

6.4.1 Allgemein

Bei den beiden Diffraktometern handelt es sich um sogenannte $\theta/2\theta$ -Aufbauten, bei denen die Röhre fest steht und Probe und Detektor um eine gemeinsame vertikale Achse in der horizontalen Ebene gedreht werden. Entsprechend wird die Probe dabei vertikal eingebaut.⁶

⁵Man kann $\sigma_{a,b}$ auch als Dicke der Grenzfläche a,b interpretieren.

Strahlerzeugung und Strahlengang

Die hier verwendete Röntgenstrahlung entsteht durch Beschuß einer Kupferanode mit Elektronen bei einer typischen Beschleunigungsspannung von 45 kV bzw. 40 kV (s.u. Philips bzw. Siemens Gerät). Der „weißen“ Röntgenbremsstrahlung sind die elementspezifischen, „charakteristischen“ Linien überlagert. Für Kupfer-Röntgenröhren erhält man vor allem die K_α -Linie⁷ bei $\lambda_{K_\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ sowie die K_β -Linie bei $\lambda_{K_\beta} = 1,3922 \text{ \AA}$. Das Intensitätsverhältnis liegt zunächst bei 5:1. Die Bremsstrahlung ist nur als schwacher Untergrund vorhanden. Die spektrale Zusammensetzung läßt sich schön winkelaufgelöst zeigen, wenn bei einem $\theta/2\theta$ -Scan als Probe ein Einkristall, z.B. ein Si-Wafer verwendet wird, siehe [101, S. 53].

Monochromatisierung: Als grober „Monochromator“ wird häufig eine Folie aus Nickel verwendet, dessen Absorptionskante als Nachbarmaterial zum Kupfer genau zwischen der K_α - und K_β -Linie des Kupfers liegt. Das Intensitätsverhältnis wird zu Gunsten der K_α -Linie erhöht, die Gesamtintensität und die wellenlängenabhängige Strahlzusammensetzung nimmt je nach Foliendicke ab [101, S. 52f].

Alternativ wird in den Strahlengang z.B. sekundärseitig vor dem Detektor ein Kristallmonochromator integriert, der sich mit dem Detektorarm mitbewegt. Dadurch ist der Winkel α zwischen dem an der Probe reflektierten Strahl und der Kristalloberfläche konstant. Durch geeignete Justage des Winkels α_{hkl} kann durch einen Braggreflex (s. Glg. (6.1) auf S. 110) an einer Netzebene mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} eine Wellenlänge λ der gebeugten Röntgenstrahlung eingestellt werden, die dann den Detektor erreicht. Der typische Intensitätsverlust für die K_α -Linie beträgt 50...60%.

Der Kristall kann eben oder gekrümmt ausgebildet sein und besteht in beiden Fällen aus einkristallinem Graphit. Ein ebener Kristall wird hinter einem Parallel-Plates Aufbau (s.u.) eingesetzt, da alle Teilstrahlen parallel sind und unter demselben Winkel α_{hkl} an den Kristallebenen gebeugt und auf den flächigen Detektor abgebildet werden. Dagegen wird in Bragg-Brentano Geometrie *hinter* dem PRS ein gekrümmter Kristall angebracht, der die durch den PRS kommenden Strahlen auf eine weitere Eintrittsblende *vor* dem Detektor gemäß einer Bragg-Brentano Geometrie monochromatisch abbildet. Dazu müssen wie in Abbildung 6.5 gezeigt jetzt PDS, Kristall und die weitere Blende auf einem Kreisbogen liegen.

Auf Vielschichtreflexen beruht ein Verfahren, bei dem (häufig primärseitig) ein ellipsoidförmig gebogener Spiegel mit einer vielfach wiederholten Doppelschicht aus einem niedrig- und einem hochbrechenden Material in den Strahlengang eingebaut ist. An solchen Schichten kommt es unter einem bestimmten Einfallswinkel zu einer konstruktiven

⁶Ein sogenannter θ - θ -Aufbau, bei dem Röhre und Detektor um eine horizontale Achse in der Vertikalen rotieren, bringt höhere Ansprüche an die mechanische Stabilität der Goniometerarme mit sich. Dafür bietet der Aufbau den Vorteil, daß die Proben horizontal liegend eingebaut und während der Messung nicht bewegt werden, was die Untersuchung flüssiger Filme ermöglicht.

⁷Diese Linie ist eigentlich nochmals in die $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Linien aufgespalten. Der damit verbundene Effekt durch Peakaufspaltung ist jedoch nur bei der Analyse einkristalliner Proben oder epitaktisch gewachsener Schichten relevant. Dann wird die Strahlung durch spezielle Doppel-Kristallmonochromatoren auf die $K_{\alpha 1}$ -Linie beschränkt. Bei den im Rahmen der Arbeit untersuchten Proben spielt die Aufspaltung keine Rolle.

Überlagerung aller an den einzelnen Grenzflächen reflektierten Strahlen [13, 10].⁸ Der Röhrenfokus liegt dann in einem Brennpunkt der Ellipse, wodurch die an verschiedenen Spiegelpunkten reflektierten Strahlen als paralleles Strahlenbündel austreten.⁹

Strahlgeometrie: Ausgangspunkt des Strahls ist der Röhrenfokus. Die Glühwendel, aus der die Richtung Anode in einem Hochspannungsfeld beschleunigten Elektronen austreten, wird auf die Anode abgebildet. Dieser „Röhrenfokus“ bildet die Quelle der Röntgenstrahlung und ist z.B. beim *X'Pert pro* der Firma Philips ca. 0,4 mm breit und 12 mm hoch (Lang-Fein-Fokus Keramikröhre). Es gibt zwei Austrittsfenster aus Beryllium, durch die der Strahl das Röhrengehäuse verlassen kann. Das seitliche Fenster ist unter 6° zur Ebene des Fokus angeordnet. Dadurch wird der austretende Strahl auf eine Breite von $(0,4 \text{ mm}) \cdot \sin(6^\circ) \approx 40 \mu\text{m}$ projiziert, während die volle Höhe erhalten bleibt. Man spricht von einem „Strichfokus“. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden alle mit diesem Fokus durchgeführt. Durch das über dem Fokus ebenfalls unter 6° zur Ebene des Fokus angeordnete Fenster tritt der Strahl mit einer projizierten Höhe von $(12 \text{ mm}) \cdot \sin(6^\circ) \approx 1,25 \text{ mm}$ bei 0,8 mm Breite aus. Man spricht dann von einem „Punktfokus“, der bei Texturmessungen zur Überprüfung der Kristallorientierungen einer Probe oder zu Spannungsmessungen verwendet wird. Die Auswahl zwischen beiden Typen geschieht durch Drehen der Röhre und damit des gewünschten Fensters in Richtung der Probe. Das jeweils andere Fenster wird durch einen Metallschieber automatisch geschlossen.

Als Konvention sei im weiteren angenommen, daß sich der Strahl zwischen Röhrenfokus und Probe entlang der x -Achse ausbreitet, seine „Höhe“ liege in der vertikalen y -Richtung und seine „Breite“ in der horizontalen z -Richtung (siehe auch Abbildung 6.7 oder 6.1).

Zur exakten Strahlführung und -begrenzung wird ein System aus Schlitzblenden genutzt, das primärseitig, also zwischen Röhre und Probe, herkömmlicherweise aus ein oder zwei Blenden besteht. In Abbildung 6.1 sind die Positionen der Blenden dargestellt. Blende 1 heißt auch Divergenzblende (divergence slit) und legt die horizontale Divergenz des Strahls fest, unter der dieser den Fokus verlassen und die Probe bestrahlen kann. Blende 2 heißt Anti-Streustrahl-Blende (anti scatter slit). Sekundärseitig, also nach dem Reflex des Strahls an der Probe auf dem Weg zum Detektor, bestimmt die 4. Blende, auch Detektorspalt (receiving slit) genannt, unter welchem doppelten Winkel der detektierte Strahl reflektiert bzw. gebeugt wurde. Die Breite des Detektorspaltes bestimmt die Winkelauflösung bzw. das Winkelintervall, über das für einen Meßpunkt gemittelt wird. Blende 3 fungiert wieder als Anti-Streustrahl-Blende (anti scatter slit). Direkt hinter dem Detektorspalt folgt als Eintritt in den Detektor ein sehr breites Detektorfenster. Der Röhrenfokus und der Detektorspalt liegen in demselben Abstand r , dem Radius des Detektorkreises, zum gemeinsamen Drehmittelpunkt von Detektor und Probe. Die vertikale Divergenz wird durch einen „Soller“-Spalt begrenzt, eine Anordnung von horizontal, parallel übereinander

⁸Dieses Prinzip findet in der klassischen Optik als Bragg-Reflexe in einer inversen Funktion als schmalbandiger Transmissionsfilter z.B. beim DWDM (dense wave division multiplexing) Verwendung.

⁹In Vorabuntersuchungen konnten für die am Institut relevanten Methoden keine signifikanten Vorteile bei Messungen mit diesem Spiegel erkannt werden. Daher ist ein solcher Spiegel bisher am Institut nicht verfügbar.

angeordneten Metallplättchen.

Alternativ zu den Blenden 3 und 4 kann nach Abbildung 6.3 in Kapitel 6.2 sekundärseitig eine größere Zahl vertikal angeordneter paralleler Platten (auch parallel plates collimator), im Grund ein vertikaler Soller-Spalt, die Winkelauswahl begrenzen.

6.4.2 Die Diffraktometer

Zur Durchführung der Messungen stand anfangs ein *D500* der Firma *Siemens* zur Verfügung. Gegen Ende der Arbeit wurden die Untersuchungsmöglichkeiten durch ein *X'Pert pro* der Firma *Philips* erweitert. An diesem Gerät wurde der Großteil der ermittelten Eigenschaften bestimmt.

Das *D500*

Das *D500* soll hier kurz beschrieben werden, um die Hauptunterschiede zum *X'Pert pro* und damit die Entwicklung der letzten 20 Jahre zu verdeutlichen. Eine ausführlichere Dokumentation findet sich in [101] und [108]. Die verwendete Cu-Röhre wird mit 40 kV Beschleunigungsspannung bei 30 mA Röhrenstrom betrieben. Als Detektor dient ein NaJ-Szintillationszähler, der möglichst in seinem linearen Bereich unter 100 000 cps betrieben wird.

Die Genauigkeit der Bewegung des Goniometers beträgt $(1/1\,000)^\circ$ für die Probenbewegung und $(2/1\,000)^\circ$ für den Detektorkreis. Die Strahlführung wird im Bragg-Brentano Aufbau bestimmt durch die Position des Röhrenfokus sowie durch zwei primärseitige und zwei sekundärseitige, manuell einzusetzende Blenden. Die Breite dieser Blenden bestimmt die horizontale Divergenz des Strahls. Zwei Blendensets ermöglichen wahlweise eine Divergenz von $0,3^\circ$ für XRD-Messungen oder von etwa $0,04^\circ$ für XRR-Messungen. Die Strahlbreite am Probenort für die XRR-Messungen beträgt damit ca. $200\ \mu\text{m}$. Ein Soller Spalt begrenzt die vertikale Divergenz des Strahls auf etwa 1° . Die Strahlhöhe beträgt ca. 15 mm. Die grobe Monochromatisierung des Strahls wird durch Einsetzen einer Ni-Folie von $20\ \mu\text{m}$ bzw. $100\ \mu\text{m}$ Dicke erreicht. Im Bereich hoher Intensität wird zum Schutz des Detektors mit der dicken Folie gearbeitet, ansonsten mit der dünneren Folie. Die Änderung der spektralen Zusammensetzung (s. [101, S. 52f]) muß bei diesem Verfahren in Kauf genommen werden.

Im Lauf dieser Arbeit wurde sekundärseitig von W. Njoroge [108] ein Parallel-Plates Aufbau in Kombination mit einem Nachmonochromator aus einem LiF-Kristall realisiert. Dadurch kann auf die Ni-Folie verzichtet werden und Beugungsmessungen mit einem sehr geringem Rauschlevel von 2...10 cps (für große bzw. kleine Reflexionswinkel 2θ) sind möglich, siehe z.B. [78, 110].

Gleichwohl besitzt das *D500* einige Nachteile, die speziell bei XRR-Messungen offenbar werden: Zum einen ist eine möglichst hohe Intensität nötig, um bei dem Abfall über mehrere Größenordnungen in der reflektierten Intensität über ein ausreichend großes Winkelintervall messen zu können. Dies ist aufgrund der im Dauerbetrieb erreichbaren Röhrenleistung von vergleichsweise geringen 1 200 W nicht gegeben.

Zum anderen ermöglichen die zur Verfügung stehenden Blenden lediglich eine minimale Strahlbreite b am Probenort von $b = 200\ \mu\text{m}$,¹⁰ die aber im Bereich der Totalre-

flexion mit $\theta \approx 0,2^\circ$ noch eine beleuchtete Probenlänge von $b/\sin\theta \approx 5,7$ cm bedeutet (bei $\theta = 1^\circ$ also immer noch 11 mm). Auf dieser Länge ist die Schicht häufig inhomogen, viel schwerwiegender sind aber unter Umständen Welligkeiten des Substrats, die zu schwer auswertbaren Messungen führen, siehe Kapitel 6.5 und Abbildung 6.10(a). Ziel muß daher ein schmalerer Strahl sein. Bei Versuchen, dies durch schmalere Blenden mit Spaltbreiten von $\approx 25 \mu\text{m}$ zu erreichen, ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten: Für das schmale sowie für das breite Blendenset müssen jeweils vier Blenden und der Röhrenfokus optimal in einer Fluchtlinie über den Goniometermittelpunkt geführt werden, so daß sich derselbe Strahlnullpunkt ergibt; ein Unterfangen, das bei den mechanischen Gegebenheiten der über 20 Jahre alten Anlage und der nicht ausreichenden mechanischen Genauigkeit beim reproduzierbaren Einsetzen der Blenden aufgrund des neu gelieferten *X'Pert pro* nicht weiter verfolgt wurde. Gleichwohl ist das *D500* weiterhin gut geeignet für XRD-Messungen.

Das *X'Pert pro*

Das *X'Pert pro* zeichnet sich durch eine sehr hohe mechanische Präzision aus und ermöglicht durch auf Blöcken vorjustierte Optiken („Pre-Fix Optiken“), die auf hochpräzisen Schwalbenschwanzführungsschienen reproduzierbar befestigt werden, einen einfachen, schnellen Wechsel zwischen diesen Optiken für verschiedene Meßzwecke. Dadurch entfällt eine langwierige Feinjustage nach einem Umbau des Meßaufbaus.¹¹ Probe und Detektor lassen sich mit einer Genauigkeit von $(1/10\,000)^\circ$ bewegen, ihre aktuelle Position wird dauernd durch optische Encoder kontrolliert. Der Goniometerradius r beträgt 320 mm. Die Anlage wird bis auf einige Masken und optionale manuelle Filter komplett computergesteuert betrieben und bietet dadurch einen sehr hohen Komfort in der Benutzung. Abbildung 6.7 zeigt ein Foto der Anlage und der wichtigsten Bewegungsachsen, die im folgenden weiter vorgestellt werden.

Die Optiken: Primärseitig stehen zwei Optiken zur Verfügung: Zum einen eine Polykapillar-Optik, die aus einem Bündel vieler kleiner hohler Glasröhrchen besteht und für Texturmessungen Verwendung findet, bei den hier vorgestellten Ergebnissen aber nicht zum Einsatz kam. Zum anderen eine Optik, die eine programmierbare Divergenzblende (PDS) nebst einem automatischen Abschwächer sowie einem Soller-Spalt mit einer vertikalen Divergenz von $2,3^\circ$ enthält. Eine vertikale Maske kann die bestrahlte Probenfleckhöhe auf Werte zwischen 5 und 20 mm begrenzen.

Die PDS besteht aus zwei parallel nebeneinander angeordneten Halbzylindern, die jeweils durch Stellmotoren um ihre Längsachse rotieren können. Dadurch läßt sich die Öffnungsbreite zwischen beiden Backen der Halbzylinder exakt auf Werte zwischen $50 \mu\text{m}$

¹⁰Nach [101] betrug die Strahlbreite $60 \mu\text{m}$, dieser Wert war allerdings zu optimistisch.

¹¹So dauert beispielsweise der Umbau zwischen Strich- und Punktfokus (=Abschalten und Drehen der Röhre) nebst Austausch der primärseitigen Optiken und Kontrolle des neuen Nullpunkts des Strahls durch einen 2θ -Scan nur ca. 15 Minuten. Eine Nachjustage ist im allgemeinen nicht nötig. Lediglich der unabgelenkte Strahl bzw. der Nullpunkt in 2θ kann geringfügig wandern und muß neu bestimmt werden. Dieselbe Aufgabe beansprucht bei dem *D500* einen halben Tag mühseliger Justagearbeit! Dort wird z.B. nicht nur die Röhre sondern das ganze Röhrenschutzgehäuse gedreht.

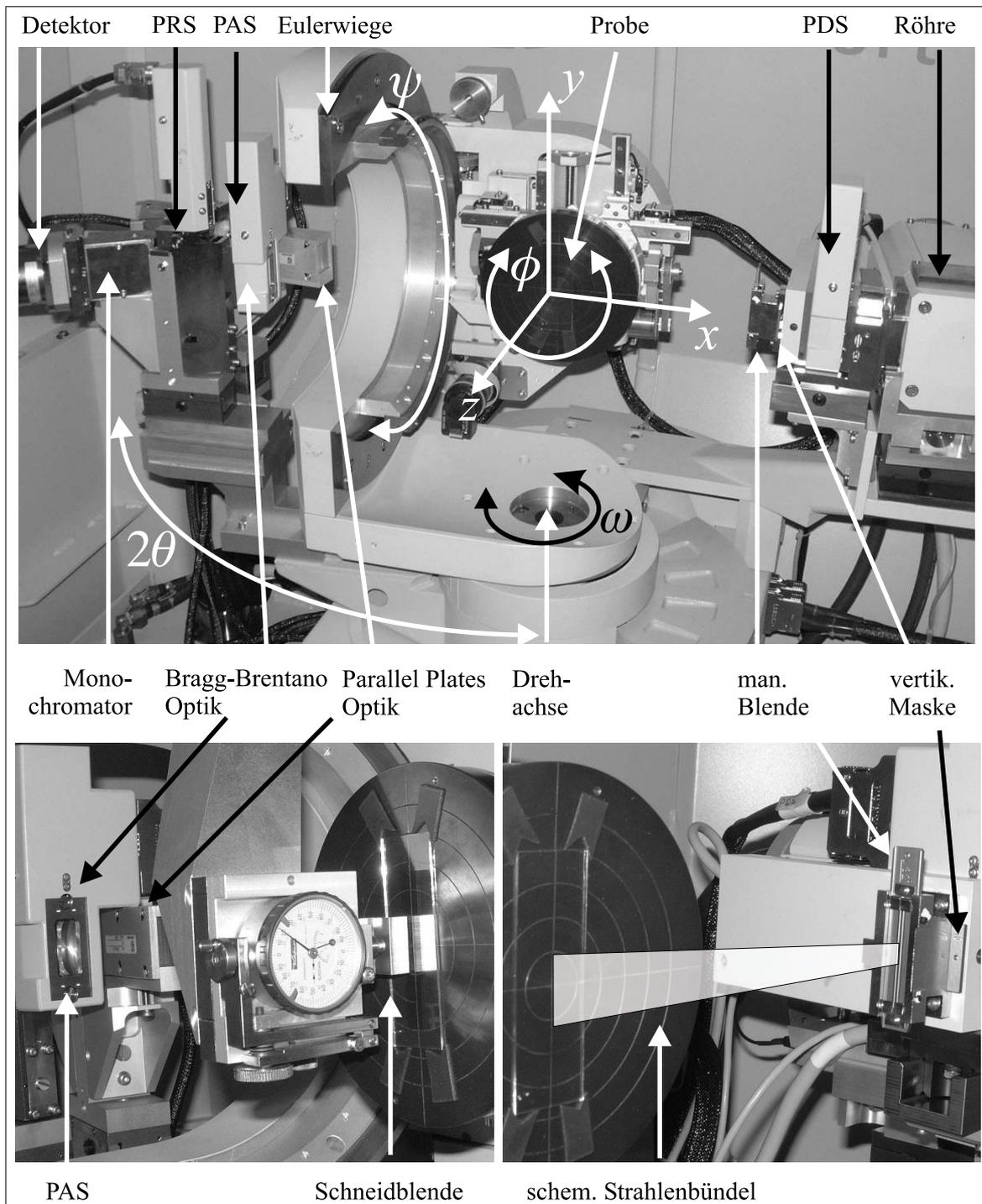


ABBILDUNG 6.7: Die Philips-Röntgenanlage *X'Pert pro*. Oben: Gesamtansicht ohne Schneidblende. Unten links: Detail mit Schneidblende. Durch eine Justageschraube an der Meßuhr kann der Abstand zur Probe auf $1\ \mu\text{m}$ genau eingestellt werden. Unten rechts: Die vertikal montierte Probe wird von den Ecken her geklemmt. Der einfallende Strahl wird durch die manuelle Blende in seiner Divergenz extrem stark eingeschränkt. Die Höhe des Strahls wird durch eine vertikale Maske eingestellt, siehe auch Abbildung 6.1.

und $320\ \mu\text{m}$ einstellen, was bei dem vorgegebenen Abstand von etwa 10 cm zum Röhrenfokus Divergenzwinkeln zwischen $(1/32)^\circ$ und 4° entspricht.

Gleichwohl ist mit dieser Standardblende auch „nur“ eine minimale Strahlbreite am Probenort von 150 bis $250\ \mu\text{m}$ möglich (je nach verwendeter vertikaler Maske), die nach dem zuvor gesagten nicht ausreichend klein ist. Daher wurde von Philips eine manuelle Blende von $50\ \mu\text{m}$ Breite ergänzt, die in einem Abstand von 155 mm zum Fokus angebracht ist. Dadurch wird die Divergenz auf ca. $(1/50)^\circ$ eingeschränkt, was einer Strahlbreite am Probenort von $100\ \mu\text{m}$ entspricht.

Für Proben mit geringer Verkrümmung oder Welligkeit der Oberfläche ist diese Kombination bereits sehr gut geeignet, um eine präzise Auswertung der XRR-Messungen zu ermöglichen. Um noch kleinere bestrahlte Probenbereiche zu realisieren, kann über dem Drehmittelpunkt direkt an der Probe eine sogenannte „Schneidblende“ (SB, auch knife edge) angesetzt werden. In ihrer Wirkung entspricht sie einer weiteren Blende, deren Breite den Bedürfnissen angepaßt werden kann. Ihr Abstand zur Probe ist mit einer Genauigkeit von $1\ \mu\text{m}$ einstellbar. Die Schneidblende kann auch in ihrem Neigungswinkel gekippt werden, um eine möglichst parallele Ausrichtung zur Probenoberfläche zu erreichen. Damit sind effektive Strahlbreiten am Probenort unter $40\ \mu\text{m}$ erreichbar.

Sekundärseitig besteht die Wahl zwischen zwei fest installierten Optiken: Optik 1 besteht aus einem Parallel Plates Kollimator mit einer Divergenz von $0,18^\circ$. Daran schließt sich ein flacher Kristallmonochromator aus Graphit an, der die ankommenden Photonen der gewünschten Wellenlänge auf den Detektor beugt. Diese Optik wird für XRD-Messungen unter streifendem Einfall sowie für Texturmessungen verwendet.

Mit Optik 2 wird ein klassischer Bragg-Brentano Aufbau realisiert. Sie besteht aus zwei programmierbaren Blenden, die wie die PDS arbeiten. Blende 3 ist eine Streustrahlblende (PASS, programable anti-scatter slit), Blende 4 die Detektorblende (PRS, programable receiving slit). Auf die Detektorblende folgt ein gekrümmter Kristallmonochromator, der die Strahlung auf eine weitere Blende vor dem Detektor abbildet.

Bei Bedarf können die Monochromatoren zu Gunsten höherer Intensität entfernt werden. Dank der Pre-Fix Optiken ist auch hier ein anschließender Wiedereinbau ohne längere Justage einfach möglich. Zur Monochromatisierung wird dann primärseitig eine Ni-Folie eingesetzt.

Intensitäten: Die Röntgenröhre wurde bei allen Messungen mit einer Beschleunigungsspannung von 45 kV bei einem Röhrenstrom von 40 mA betrieben. Der Detektor ist ein mit Xenon gefülltes Proportionalzählrohr, das bis zu einer Zählrate von 500 000 cps linear arbeitet.¹² Liegt die Intensität darüber, muß ein Abschwächer eingeschaltet werden. Dazu steht entweder ein manueller Cu-Abschwächer mit einem Dämpfungsfaktor von 7 800 zur Verfügung, oder der oben erwähnte automatische Abschwächer aus Nickel mit einem Abschwächungsfaktor von 147,77. Im Vergleich zum Betrieb der *D500* erleichtert dieser automatische Abschwächer speziell XRR-Messungen erheblich, weil ein manuelles Entfernen des Filters beim Unterschreiten der maximal möglichen Zählrate des Detektors nicht mehr nötig ist. Im Meßprogramm können zwei Schwellwerte eingestellt werden, die das Schaltverhalten des Abschwächers regeln. Der Einsatzpunkt für die Aktivierung des Ab-

¹²Die Sättigungsgrenze liegt bei 1 Million cps. Wird der Detektor höheren Intensitäten ausgesetzt, erholt sich er sich erst nach einem längeren Zeitraum.

schwächers wurde bei allen Messungen zu 500 000 cps gewählt. Aus einem Bereich hoher Intensität mit aktiviertem Abschwächer kommend wurde er unter 450 000 cps deaktiviert.

Bei einer Messung wird von der Software automatisch die tatsächliche Zählrate mit dem Abschwächungsfaktor eines eventuell aktivierten Abschwächers multipliziert und abgespeichert. Außerdem werden die ausgegebenen Zählraten bereits um die bei hohen Intensitäten auftretenden Totzeiten des Detektors korrigiert.

Die erreichten Intensitäten im Direktstrahl betragen bei Messungen mit den schmalsten Blenden ($(1/32)^\circ$ PDS, 5 mm vertikale Maske, manuelle Blende, „0“ PASS¹³ und 0,05 mm PRS) ca. 1,2. . . 1,4 Mio. cps. Bei Verwendung der 10 mm vertikalen Maske werden etwa 5 Mio. cps erreicht.

Eulerwiege: Die Probe wird vertikal auf dem automatisch in x -, y - und z -Richtung verfahrenbaren Probenstisch montiert. Die z -Richtung bezeichnet dabei die Richtung senkrecht zur Drehachse des Goniometers, mit der die Probe „vor und zurück“ bewegt werden kann, so daß sie mit ihrer Oberfläche schließlich genau in der Drehachse liegt. Diese z -Richtung spielt bei der exakten Justage der Probe eine wichtige Rolle (s. Kapitel 6.5). Wegen des schmalen Strahls beträgt die Genauigkeit der Positionierung $\Delta z = 1 \mu\text{m}$, der größtmögliche Hub 10 mm. In y -Richtung wird die Probe nach „oben und unten“ (parallel zur Drehachse) bewegt, in x -Richtung nach „links und rechts“. Die Genauigkeit in x - und y -Richtung beträgt 0,1 mm bei einem maximalen Verfahrensweg von 100 mm.

Insbesondere für Texturuntersuchungen und Spannungsmessungen ist die Euler-Wiege nützlich, die eine Rotation der Probe um die Probennormale (= ϕ -Richtung) sowie eine Verkipfung der Probe aus der senkrechten heraus (= ψ -Richtung) ermöglicht. Aber auch für die Feinjustage der Probe für XRR-Messungen ist die Einstellung in ψ -Richtung nötig, wie im folgenden Unterkapitel ausgeführt wird.

6.5 Die Durchführung der XRR-Messungen

Röntgenreflektometrie ist ein extrem empfindliches Verfahren und verlangt daher für jede einzelne Probe eine sorgfältige Justage, um gute Ergebnisse zu erzielen. So ist z.B. für die Bestimmung der Dichte eines Films mit einer Genauigkeit von einem Prozent die Position des kritischen Winkels auf 0,5% zu bestimmen ($\Delta\rho/\rho \sim 2\Delta\theta_c/\theta_c$) — das entspricht bei typischen Dichten einer Genauigkeit von ca. $(2/1000)^\circ$. Da wichtige Ergebnisse dieser Arbeit von einer exakten Bestimmung der Dichte abhängen, soll in diesem Unterkapitel der Algorithmus ausführlich beschrieben werden, mit dem die in dieser Arbeit vermessenen Proben justiert und vermessen. Darauf folgt in Kapitel 6.6 die Auswertung und Simulation der Messungen.

6.5.1 Vorbereitungen

Um insbesondere die Dichten möglichst gut zu bestimmen, wurden bei allen XRR Messungen die Blenden mit der geringsten horizontalen Divergenz verwendet, also PDS = $(1/32)^\circ$, PRS = 0,05 mm und PASS = „0“. Bei später untersuchten Proben war schließlich

¹³PASS = 0 bedeutet, daß für den PASS dieselbe Breite eingestellt wird wie für den PRS.

auch die manuelle Blende verfügbar. Da es bei den Proben stark auf die lateral unterschiedlichen Eigenschaften ankommt, wurden die Proben mit der langen Seite entlang der y -Richtung, also parallel zur Drehachse, eingebaut und mit einer vertikal limitierenden Maske jeweils nur ein 5 mm hoher Streifen analysiert. Für das Abrastern der Probe wurde sie einfach in Schritten von $\Delta y = 10$ mm nach oben oder unten weiterverschoben. Den Aufbau verdeutlicht Abbildung 6.7.

Bei diesem Probeneinbau ergibt sich ein weiterer Vorteil: Wie oben erwähnt beleuchtet der auf die Probe projizierte Strahl der Breite b einen Probenfleck der Länge $l = b / \sin \omega$. Das kann gerade bei flachen Einfallswinkeln im Bereich der Totalreflexion Werte um $l \approx 6$ cm ergeben, was zu unerwünschten Strahlprofilen bei großflächigen welligen Proben führen kann (siehe dazu auch den Abschnitt zur Justage der Schneidblende auf S.129 bzw. Abbildung 6.10(a) auf S.129). Die Probe ist in dieser Projektionsrichtung bei aufrechtem Einbau aber nur 2,6 cm breit, so daß ein Teil des Strahls die Probe gar nicht trifft und der Einfluß von Welligkeiten meist nicht so schwerwiegend ist. Die Überstrahlung führt natürlich zu einem Verlust an Signal, der in der Simulation (s.u.) berücksichtigt werden muß.

Zu Beginn jeder Meßserie wird der Nullpunkt des Direktstrahls, also des unabgelenkten Strahls überprüft. Ohne Probe wird dazu ein 2θ -Scan durchgeführt. Das resultierende Strahlprofil sollte die Form einer Gaußkurve besitzen. Abweichungen davon und / oder eine zu geringe Intensität sind gute Indikatoren für eine Fehljustage der optischen Elemente¹⁴. Die Profildbreite (Halbwertsbreite, FWHM, full width at half maximum) beträgt dabei typischerweise $\Delta 2\theta \approx 0,0370^\circ$, woraus sich bei dem Radius von $r = 320$ mm eine Strahlbreite am Probenort von $b = r \tan((\Delta 2\theta)/2) \approx 100 \mu\text{m}$ ergibt. Die Grundintensität I_0 wird zum späteren Vergleich notiert und beträgt in dem oben erwähnten Aufbau ca. 1,2... 1,4 Mio. cps.

6.5.2 Befestigung der Probe und Verkrümmungen

Speziell XRR-Messungen sind empfindlich auf Verkrümmungen der Oberfläche. Die Probe wirkt wie ein Spiegel, für den bei der Reflexion des Strahls an der Oberfläche Einfallswinkel = Ausfallswinkel gilt. Für eine plane Oberfläche wird ein von der Röhre kommendes divergentes Strahlenbündel nach der Reflexion seine Divergenz beibehalten. Konkav oder Konvex gekrümmte Proben wirken wie entsprechend fokussierend oder erhöhen die Divergenz weiter — was jeweils die spätere Analyse stört. Besonders kritisch, und leider nicht selten, sind Proben, die eine unregelmäßige Welligkeit besitzen und somit einen breiteren Strahl diffus auffächern. Weiter unten wird der Fall an Hand von Rocking-Curves diskutiert.

Daher ist insbesondere bei dünnen Substraten darauf zu achten, daß durch die Befestigung keine zusätzlichen Verkrümmungen der Probe induziert werden. So kann ein

¹⁴Da der verwendete Strahl beim XRR durch nur $50 \mu\text{m}$ breite Blenden eingeschränkt wird und alle Elemente — Röhrenfokus, PDS, manueller Spalt, PASS und PRS — möglichst gut fluchtig justiert sein müssen, können selbst geringfügige Abweichungen weniger Mikrometer deutliche Änderungen hervorrufen. Kandidaten für eine Nachjustage sind entweder die Führung für die schmale manuelle Blende nach einem Wechsel von XRD zum XRR, oder die Position des Röhrenfokus. Dieser kann aufgrund thermischer Ausdehnung geringfügig wandern oder nach einem Wechsel von Punkt- nach Strichfokus nicht exakt an der optimalen Stelle wieder eingebaut werden.

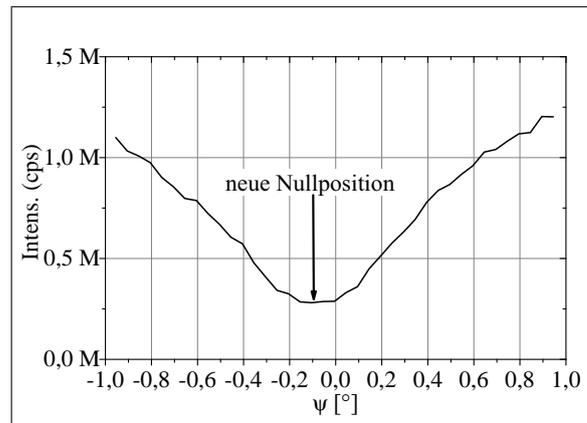


ABBILDUNG 6.8: XRR-Justage: Ein ψ -Scan zum Ausrichten der Probe im Direktstrahl. Der Pfeil markiert die Stelle, an der Probe und Drehachse parallel zueinander sind.

Klemmen von oben durch einen Bügel oder Magneten schon zu unerwünschten Effekten führen. P. Franz und W. Njoroge berichten für 500 μm dicke Si-Wafer von solchen Effekten [35, 108].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Schichten für Röntgenuntersuchungen auf 1 mm dicken Objektträgern deponiert. Die Proben wurden zur Befestigung seitlich von ihren Ecken her durch winkelförmige Magnetstreifen nur leicht angedrückt (siehe Abbildung 6.7), um zusätzliche Verkrümmungen zu vermeiden.

6.5.3 Justage der Probe

Ziel der gesamten Probenjustage ist die Einstellung einer exakten $\theta/2\theta$ -Geometrie, so daß mit Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel genau der spekulare Reflex vermessen wird.

Justage im Direktstrahl

Zuerst wird eine Vorjustage im Direktstrahl vorgenommen, bei der der Detektor fest auf $2\theta = 0^\circ$ steht. Die Probe muß parallel zum Strahl in x -Richtung ausgerichtet und genau mit ihrer Oberfläche in der Drehachse des Goniometers positioniert werden. Im Idealfall befindet sich die Probenoberfläche dann genau in der x - y -Ebene.

Dazu wird die Probe zunächst abwechselnd in ω -Richtung verdreht und in z -Richtung verschoben. Die parallele Ausrichtung zum Strahl erkennt man bei einem ω -Scan an der Peak-Position: eine Abweichung von dieser Peak-Position und damit von der Parallelität bewegt die vordere oder hintere Kante der Probe weiter in den Strahl, wodurch die Intensität abnimmt. Die Peakposition wird als vorläufige 0-Position in ω -Richtung notiert. Die Intensität dieses Peaks wird durch ein Verschieben in z -Richtung solange reduziert, bis sie auf die Hälfte $I_0/2$ der Anfangsintensität abgesunken ist. Dann halbiert die Probe genau das Strahlprofil, von dem angenommen wird, daß es über die Drehachse führt, so daß auch die Probenoberfläche schon fast in der Drehachse liegt. Der zugehörige z -Wert wird zunächst notiert.

Tiltkorrektur

Jetzt kann die Probe noch gegen die Drehachse (bzw. y -Achse) um einen Tiltwinkel ψ verkippt sein, weshalb ein weiterer von Anderson vorgeschlagener Justageschritt vorgenommen wird [4]. Die Probe wird in z -Richtung weiter in den Strahl hineingeschoben, typischerweise um $\Delta z = 20 \mu\text{m}$, bis die Intensität auf $(0,1 \dots 0,2) \cdot I_0$ abfällt. Jetzt wird ein ψ -Scan vorgenommen von typischerweise $\psi = -1 \dots +1^\circ$ mit einer Schrittweite von $\Delta \psi = 0,05^\circ$. Es ergibt sich ein Verlauf wie in Abbildung 6.8, in dem die Probe auf das Minimum ausgerichtet werden muß. Diese Position wird als neue 0-Position für ψ festgelegt und entspricht einer parallelen Ausrichtung zur y -Achse.

Den Sachverhalt illustriert Abbildung 6.9. Ohne Probe mittelt der feststehende Detektor über das in Teilbild a) gezeigte Strahlprofil, das über die Höhe in y -Richtung homogen ist und in z -Richtung einem Gauß-Profil folgt. Nach der Vorjustage kann die Probe zur y -Achse noch um den Winkel ψ verkippt sein (Teil b)). Ist die Probe wie oben beschrieben um Δz verschoben, so schneidet sie in der Ausrichtung parallel zur y -Achse (Teil d)) oben wie unten gleichermaßen den Großteil des gaußförmigen Intensitätsprofils ab und der Detektor mißt eine insgesamt geringe Intensität (z.B. $0,1 \cdot I_0$). Ist die Probe um ψ verkippt, gibt sie z.B. oben das Maximum der Gaußverteilung frei, während unten auch die letzten Ausläufer des Gaußprofils abgeschnitten werden, so überwiegt der Anteil der oben mehr gemessenen Intensität deutlich den der unten weniger gemessenen Intensität, weshalb die gesamte Intensität steigt (z.B. auf $0,2 \cdot I_0$, siehe Teilbild c)).

Nachjustage im Direktstrahl

Nun schließt sich eine Nachjustage im Direktstrahl an, d.h. die z -Verschiebung von $20 \mu\text{m}$ wird rückgängig gemacht und wie zuvor werden ω und z solange feinjustiert, bis der Peakwert des ω -Scans eine Intensität von $I_0/2$ aufweist. Hierbei ändert sich z meist nur noch um weniger als $4 \mu\text{m}$. Jetzt liegt die Probenoberfläche fast perfekt in der x - y -Ebene, zumindest aber über der Drehachse.

Justage im Bereich der Totalreflexion

Im Direktstrahl wurde die Probe so justiert, daß die beiden exponiertesten Kanten in Flucht mit dem Strahl ausgerichtet sind. Im ungünstigen Fall besitzt die Probe aber eine gewisse Welligkeit, so daß die Oberfläche an dem zu vermessenden Spot nicht parallel zur Verbindung dieser beiden Kanten ist, also noch nicht exakt $\omega = (2\theta)/2$ eingestellt ist. Daher wird nun der Detektor auf $2\theta = 0,4^\circ$ verfahren und mit der Probe ein ω -Scan bzw. eine Rocking-Curve um $\omega = 0,2^\circ$ mit einer Schrittweite von $\Delta \omega = 0,001^\circ$ durchgeführt.

Der Bereich um $2\theta = 0,400^\circ$ zeichnet sich dadurch aus, daß dort die meisten Materialien noch totalreflektierend sind. Im Idealfall erwartet man also die Abbildung eines perfekten Spiegels, der das Strahlprofil des Direktstrahls mit seiner Drehung um ω langsam über den Detektor verschiebt. Das Signal sollte daher einen gaußförmigen Verlauf mit einem eindeutigen Peak ergeben. Diese Peakposition wird nun als $\omega := 0,200^\circ$ festgelegt. Meist ergibt sich im Unterschied zur Justage im Direktstrahl noch eine kleine, aber signifikante Verschiebung um bis zu $(1/100)^\circ$.

Damit ist für ebene Proben die Justage abgeschlossen und die eigentliche Messung kann

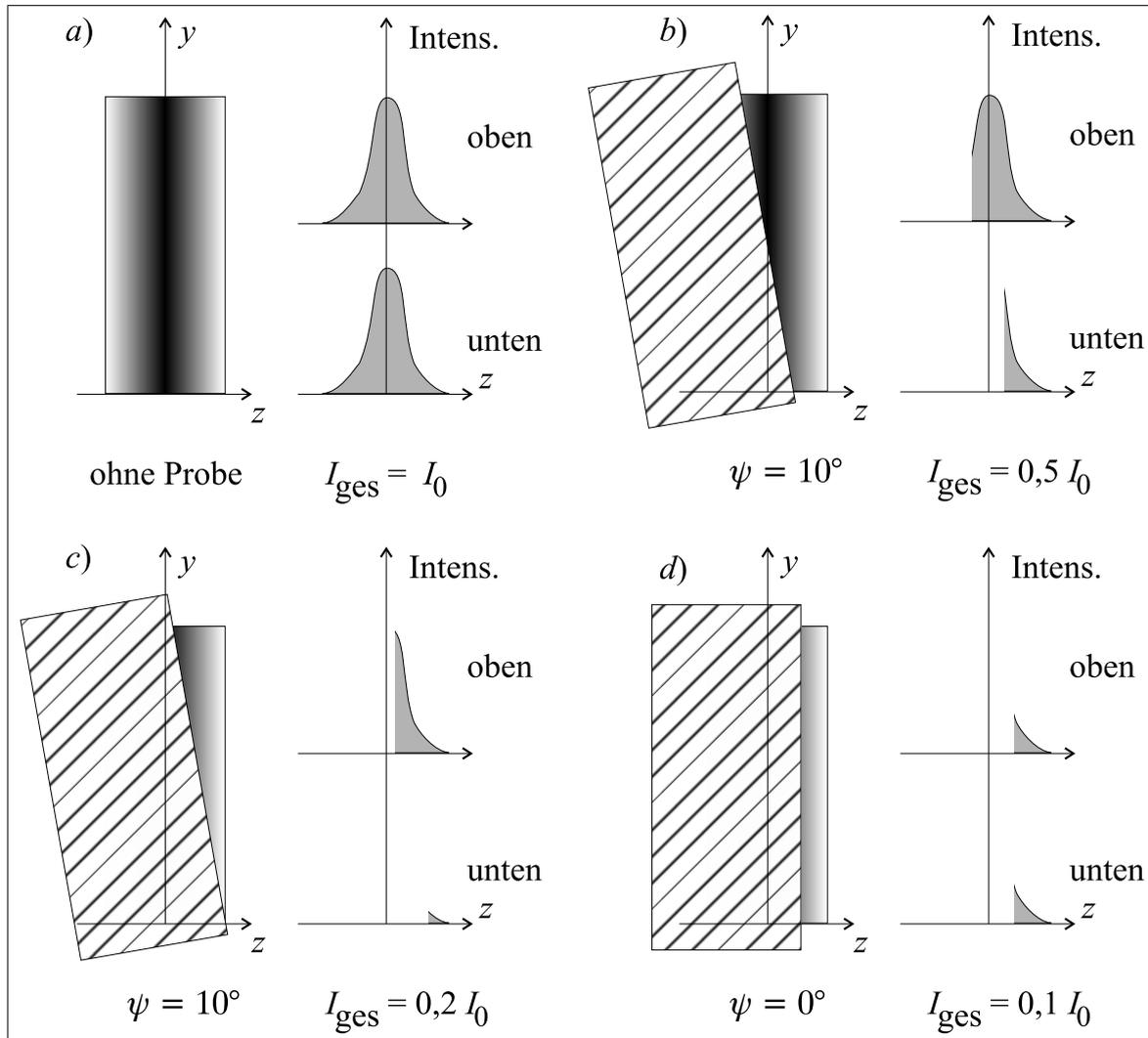
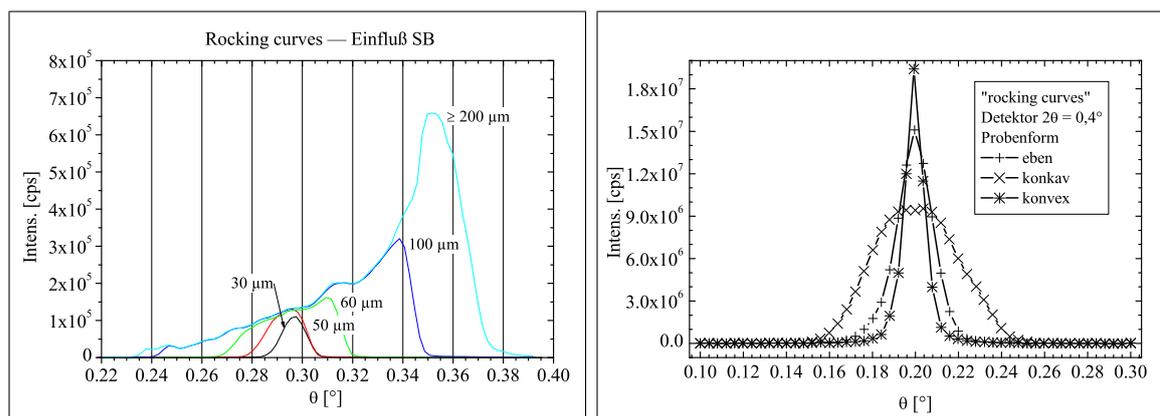


ABBILDUNG 6.9: Motivation des ψ -Scans. Die linken Teilbilder zeigen jeweils einen Blick vom Detektor aus in Strahlrichtung (senkrecht zur Zeichenebene). Bereiche höherer Intensität sind dunkler gefärbt. Die rechten Teilbilder zeigen jeweils einen Schnitt des Strahlprofils in z -Richtung im oberen bzw. unteren Detektorbereich. Darunter ist die vom Detektor über das gesamte Fenster integrierend gemessene Intensität angegeben. *a)* zeigt das Strahlprofil des Direktstrahls mit der Gesamtintensität $I_{\text{ges}} = I_0$. Die Profile oben und unten und damit die Beiträge zur Gesamtintensität sind gleich. *b)* zeigt die Situation nach der Vorjustage, wenn die Probe noch gegen die Drehachse um den Winkel ψ verkippt ist. Die Beiträge zur Gesamtintensität sind oben größer als unten. *c)* ist die Situation zu Beginn der ψ -Korrektur. Große Beiträge in der oberen Detektorhälfte sorgen für einen großen Intensitätsbeitrag. *d)* Im Minimum des ψ -Scans werden die Beiträge der unteren Hälfte im Vergleich zu *c)* nur geringfügig größer, dafür nehmen die Beiträge oben deutlich ab. Die Probe steht parallel zur Drehachse und muß nun noch um Δz zurückbewegt werden. Siehe auch Abbildung 6.8.

beginnen. Allerdings können auch Abweichungen von diesem Gaußprofil vorkommen, die auf eine Welligkeit oder Verkrümmung der Probe hindeuten. Ein extremes Beispiel zeigt Abbildung 6.10(a). Dort ist die Probe so gewellt, daß die Reflexe von verschiedenen Positionen auf der Probe in unterschiedliche Richtungen laufen. Es entsteht kein sauberer Peakverlauf. Eine Justage wie oben mit der Definition des Einfallswinkels θ kann nicht vorgenommen werden, da er für die unterschiedlichen Positionen stark differiert. Als Folge ergeben sich insbesondere für kleine Winkel im Bereich der Totalreflexionskante Überlagerungen, die nicht sinnvoll ausgewertet werden können. Erst für größere Einfallswinkel θ zieht sich die bestrahlte Fläche zusammen, so daß schließlich nur noch eine homogenere Fläche im Zentrum zum Reflex beiträgt. Dann stimmt das XRR-Spektrum wieder mit dem einer großflächig ebenen Probe überein.

Justage der Schneidblende

Für solche Proben muß mit der Schneidblende SB der bestrahlte Bereich weiter eingeschränkt werden, so daß auch für kleine Winkel nur noch der zentrale Probenbereich



(a) Einfluß der SB auf die Rocking-Curve bei $2\theta = 0,4^\circ$ an einer welligen Probe, die entlang der langen Seite bestrahlt wurde. So können Reflexe von vielen lateralen Probenstellen zum Meßsignal beitragen. Die SB wurde stückweise von der Probe entfernt und die Rocking-Curves wiederholt. Für 30 und 50 μm Abstand ergeben sich geeignete gaußförmige Peaks. Für größere Abstände zeigt die Messung einen immer breiteren Verlauf. Für Entfernungen größer als 200 μm oder auch ganz ohne Schneidblende unterscheiden sich die Messungen nicht mehr. Die Messungen zeigen außerdem, daß eine Justage auf dem Hauptpeak (hier: ganz rechts) die falsche Wahl sein kann. Allerdings liegt der „richtige“ Punkt für die Justage auch nicht immer wie hier in der Mitte eines breiten Verlaufes.

(b) Rocking-Curves an unterschiedlich gekrümmten Proben. Die Krümmung wirkt wie bei einem Hohlspiegel entweder fokussierend oder defokussierend. Obwohl der Peakverlauf immerhin die gewünschte Form besitzt, so wird dadurch bei der konvexen Probe die Intensität zu groß und der eigentliche Peak zu schmal, während für die konkav gekrümmte Probe das Gegenteil zutrifft. Für beide Proben ergeben sich Schwierigkeiten in der Simulation: Für kleine Winkel θ im Bereich der Totalreflexion ist die Intensität zu groß oder zu klein, während sie sich für größere θ der „richtigen“ Intensität annähert, da die (de-)fokussierende Wirkung abnimmt. Nach [3].

ABBILDUNG 6.10: XRR-Rocking-Curves bei $2\theta = 0,4^\circ$ für wellige und gekrümmte Proben. In 6.10(a) ist der Einfluß für eine unterschiedlich weit entfernte Schneidblende (SB) zu erkennen.

beleuchtet wird und zum Reflex beitragen kann.

Dazu wird die Probe vorübergehend in z -Richtung aus dem Strahl verschoben und der Detektor wird wieder in den Direktstrahl ($2\theta = 0^\circ$) gesetzt. Die Schneidblende ist wie die Probe in z -Richtung verfahrbar, allerdings nähert sie sich im Gegensatz zu ihr von vorne der Drehachse. Ihre Position wird so eingestellt, daß sie vom Strahl $1/3$ seiner Grundintensität I_0 abschneidet. Fährt man jetzt die Probe an ihre zuvor bestimmte 0-Position in z zurück, so bleibt zwischen Probe und Schneidblende ein Streifen frei, der $(1 - 1/3 - 1/2) = 1/6$ der Grundintensität I_0 durchläßt. Das Zurückbewegen der Probe muß vorsichtig geschehen, um eine Kollision mit der SB zu verhindern. Die SB kann ebenfalls in ψ verkippt werden, um eine nach Augenmaß parallele Ausrichtung zur Probe zu gewährleisten. Der resultierende Abstand h zwischen SB und Probe läßt sich zu ca. $35 \mu\text{m}$ abschätzen, was etwa einer Strahlbreite s vom doppelten Wert entspricht, wie aus geometrischen Überlegungen in Abbildung 6.11 zu entnehmen ist.

Alternativ wurde versucht, die Schneidblende durch visuelle Kontrolle so nahe wie möglich an die Probe anzunähern. Bei dieser Annäherung kommt es aber meist zur Kollision, so daß die Probe leicht dejustiert werden kann. Auch ein vermeintlich sanftes Aufsetzen der SB auf die Probe und ein anschließendes Wegziehen hatte denselben Effekt. Daher wurde auf diese Methoden verzichtet.

Den Einfluß der SB auf die Meßkurve zeigt Abbildung 6.10(a). Durch das Annähern an die Probe wird der beleuchtete Probenbereich immer weiter eingeschränkt und immer weniger „Hügel und Täler“ sorgen für Reflexionspeaks. Zuletzt wird nur noch ein sehr kleiner Bereich unmittelbar unter der Schneidblende beleuchtet, der praktisch eben ist. Das reflektierte Signal nimmt wieder ein gaußförmiges Profil an.

In der gezeigten Messung ist die Probe ausnahmsweise längs entlang der Strahlrichtung eingebaut. Wie weiter vorne im Text erwähnt, reduziert die geringere zur Verfügung stehende Spiegelfläche bei hochkant eingebauten Proben die mögliche Anzahl störender Peaks. Somit wird die Einstellung der $\theta/2\theta$ -Bedingung leichter möglich.

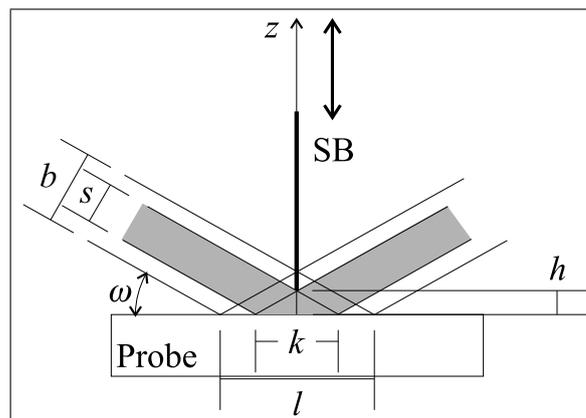


ABBILDUNG 6.11: Wirkung der Schneidblende. Der Strahl der Breite b fällt unter dem Winkel ω auf die Probe und beleuchtet ohne die Schneidblende SB eine projizierte Länge $l = b / \sin \omega$. Die SB im Abstand h zur Probe reduziert die beleuchtete Länge auf den Wert $k = 2h / \tan \omega$. Damit entspricht die effektive Strahlbreite $s = k \cdot \sin \omega = 2h \cdot \cos \omega \approx 2h$ für kleine Einfallswinkel ω , und sie ändert sich für kleine Winkel kaum. Daher ist keine winkelabhängige Intensitätskorrektur nötig, die Gesamtintensität reduziert sich aber natürlich um den Faktor $2h/b$.

Den Verlauf einer Rocking-Curve für eine homogen gekrümmte im Vergleich zu einer ebenen Probe zeigt Abbildung 6.10(b) (nach [3]). Dort führt die Krümmung zu einer Fokussierung oder Defokussierung des Strahls, die ebenfalls durch den Einsatz der SB unterdrückt oder zumindest reduziert werden können.

6.5.4 Die Meßparameter

Nach dieser 15 bis 30 minütigen Probenjustage wird die Messung gestartet. Das Programm erlaubt für einen $\theta/2\theta$ -Scan die Einstellung einer Schrittweite $\Delta\theta$ sowie die der Meßzeit t pro Meßpunkt. Detektor bzw. Probe werden dann entsprechend mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit von $2\Delta\theta/t$ bzw. $\Delta\theta/t$ *kontinuierlich* bewegt¹⁵.

Für einen schnellen Scan wird üblicherweise $t = 1$ s gewählt, so daß bei einer Schrittweite von $\Delta\theta = 0,004^\circ$ eine Messung z.B. von $\theta = 0 \dots 2^\circ$ in 8 Minuten eine gute Übersicht bietet. Eine anschließende genauere Gesamtmessung wird in 2 bis zu 5 Teilintervalle aufgespalten, in denen die Meßzeit t pro Punkt dem Intensitätslevel angepaßt wird. Während t im Bereich hoher Intensität meist zwischen 1 s und 5 s gewählt wird, ist für große Winkel θ mit geringerer Intensität ($I \approx 0,2 \dots 20$ cps) eine Meßzeit von 20...50 s nötig, um ein nicht zu verrauschtes Signal zu erhalten. So kann ein sinnvoller Kompromiß zwischen Gesamtmeßzeit und Signal- zu Rauschverhältnis erreicht werden. Die Meßwerte der Einzelintervalle werden anschließend wieder in einer Datei zusammengeführt, um eine Simulation der Spektren zu ermöglichen. Eine typische Messung dauert zwischen 1 und 4 Stunden, für präzise Messungen über einen größeren Winkelbereich mit geringer Intensität sind auch Nachmessungen nötig.

Die Schrittweite $\Delta\theta$ wurde in allen Intervallen konstant gehalten und betrug in den meisten Messungen $0,004^\circ$. Neuere Messungen wurden allerdings zu Gunsten einer exakteren Bestimmung der Dichte mit einer Schrittweite von $\Delta\theta = 0,002^\circ$ durchgeführt.

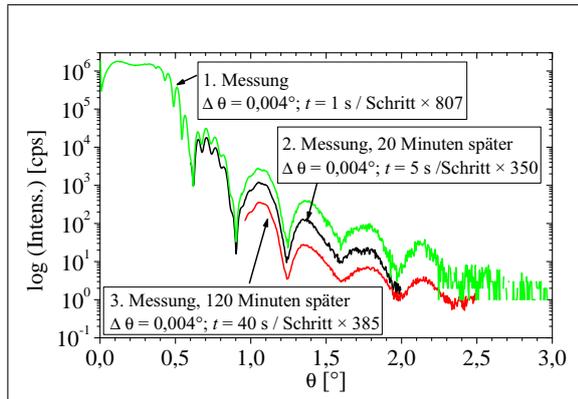
6.5.5 Meßfehler durch wandernde Peakposition

Wie zur Justage der Probe mit Hilfe der Rocking-Curves bei $2\theta = 0,4^\circ$ erwähnt, wird die Winkelposition ω , bei der der Peak der Rocking-Curve erscheint, als halber Detektorwinkel 2θ festgelegt, also als $\omega = \theta = 0,2^\circ$. Gelegentlich wurde beobachtet, daß sich diese Peakposition mit der Zeit verändert, siehe Abbildung 6.12. In Fällen, bei denen dieser Effekt auffiel, wurde nach ungefähr zwei Stunden eine Stabilisierung festgestellt, der Peak wanderte nicht mehr.

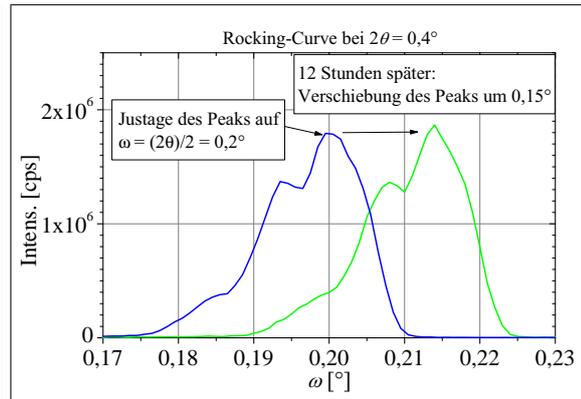
Die Auswirkung einer solchen Verschiebung sind gerade bei XRR-Messungen erheblich. So sollten zwei aufeinanderfolgende Messungen reproduzierbar sein. Es ergeben sich aber zum Teil deutliche Unterschiede. Weil dieser Effekt nicht systematisch auftaucht, konnte die Ursache für diese Verschiebung noch nicht abschließend geklärt werden. Möglich erscheinen zur Zeit folgende Gründe:

1. Die Halterung der Probe mit den Magneten wie oben beschrieben ist nicht langzeitstabil, so daß die Probe noch einen gewissen Bewegungsspielraum hat, bevor sie in

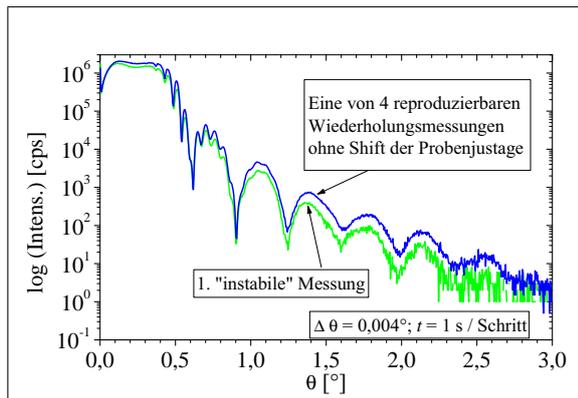
¹⁵Programm und Anlage ermöglichen auch eine Betrieb im „Step-Scan“, bei dem schrittweise Probe und Detektor auf die nächste Winkelposition verfahren werden. Dieser Modus dauert allerdings *deutlich* länger als der „continuous mode“.



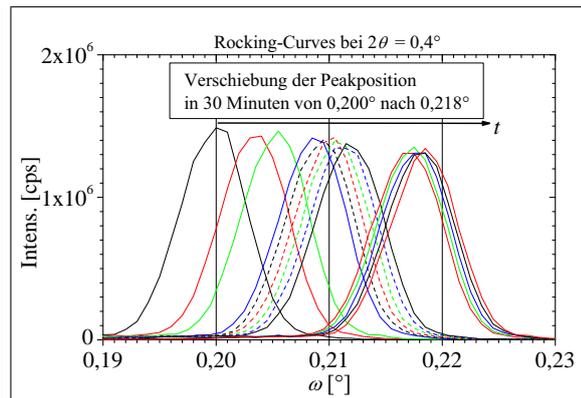
(a) XRR-Messung mit 2 Wiederholungsmessungen für größere Winkel mit längeren Meßzeiten. Die zweite Messung stimmt im überlappenden Bereich nicht mit den Werten der ersten Messung überein, ebensowenig die dritte Messung mit der zweiten. Grund ist eine fortschreitende Dejustage der Probe während der Messung.



(b) Rocking-Curves zur Justage der Probe vor den XRR-Messungen in 6.12(a) und als Wiederholung danach etwa 12 Stunden später. Deutlich zu erkennen ist die große Verschiebung des Peaks um $\Delta\theta = 0,15^\circ$. Dies legt nahe, daß die zweite und dritte XRR-Messung mit einer zunehmend dejustierten Probe durchgeführt wurden, bei der nicht mehr $\omega = (2\theta)/2$ gewährleistet war.



(c) Vergleich der ersten Messung aus Teil 6.12(a) mit einer stabilen Wiederholungsmessung. Die Wiederholung erfolgte vier mal (nur eine dargestellt) und ergab immer dieselbe Meßkurve. Offensichtlich bewegte sich die Probe während der ersten Messung noch, während ihre Position und / oder Verkrümmung bei den Wiederholungsmessungen stabil blieb.



(d) An einer anderen Probe konnte das Wandern der Peakposition mit der Zeit gut dokumentiert werden. Anfangs war der Aufbau so justiert, daß der Peak bei $\omega = 0,2^\circ$ lag. Im Lauf von nur 30 Minuten wanderte er um etwa $0,015^\circ$!

ABBILDUNG 6.12: Beispiel zum Einfluß einer instabilen Justage auf die XRR-Messung und Rocking-Curve an Pd / Gd / Pd / Glas.

einer Ruhelage „relaxiert“.

- Die Proben selbst werden unter Einfluß der Röntgenstrahlung z.B. so modifiziert, daß sich zusätzliche Spannungen aufbauen, die zu einer Verkrümmung der Probe und damit zu einer Veränderung der Peaklage führen. Für die dokumentierten Fälle an dem Mg / Pd-System erscheint eine Alterung denkbar, ebenfalls für die Wolf-

ramoxide. Allerdings werden solchen Erfahrungen auch von W. Njoroge an Phasen-Wechsel-Schichten zur optischen Datenspeicherung aus GeTeSb berichtet [109].

3. Die Schneidblende ist bei ungenauem Justieren in Kontakt mit der Probe und übt einen permanenten Druck auf sie aus, so daß sie sich mit der Zeit verschiebt, bis der Druck abgebaut ist. Allerdings wurde die Verschiebung des Peaks auch an Proben ohne die Verwendung einer SB beobachtet. Damit könnte sie allenfalls zusätzlich den Effekt verstärken, für den es aber auch andere Ursachen geben muß.

Am wahrscheinlichsten erscheint Möglichkeit 1.

Um sicherzugehen, daß aufeinanderfolgende Messungen an derselben Probe (z.B. mit längerer Meßzeit pro Intervall im Bereich schwacher Intensität) mit der Justage auf den gleichen Meßpunkt vorgenommen werden, empfiehlt sich nach jeder einzelnen XRR-Messung zur Kontrolle eine erneute Rocking-Curve-Messung bei $2\theta = 0,400^\circ$. Die Peakposition muß dann exakt bei $\theta = 0,200^\circ$ liegen und die anfängliche, zur Justage dienende Rocking-Curve reproduzieren. Außerdem kann gerade bei sehr gründlichen Messungen mit langen Meßzeiten noch abschließend ein Schnellscan in 5 bis 10 Minuten über den gesamten Meßbereich durchgeführt werden, der die vorhergehenden Ergebnisse bestätigen sollte. So ergäbe sich auch ein gute Kontrolle für alternde Schichten, die in kurzer Zeit oxidieren oder einen Wasserfilm absorbieren.

6.5.6 Einfluß weiterer Justagefehler

Bei ungenauer Justage des Röntgenstrahls kommt es zu einem Versatz des gemessenen Signals. Einen ähnlichen Effekt bewirkt eine falsche Positionierung der Probe in z -Richtung. Abschätzungen zum Einfluß auf die Ergebnisse finden sich im Anhang B.3.

6.6 Die Simulation der XRR-Messungen

Dieser Abschnitt schildert die unterschiedlichen Erfahrungen mit den getesteten Simulationsprogrammen und beschreibt die zur Verfügung stehenden Simulationsparameter. Es zeigt dann auf, warum ein computerisiertes Fitten der Meßkurven nicht die gewünschte Genauigkeit liefert und folglich eine Simulation „von Hand“ nötig macht.

6.6.1 Die Fitparameter und prinzipielle Überlegungen zu ihrem Einfluß auf die Simulation

Als Fitparameter stehen für jede der Schichten j die Dicke d_j , die Dichte ρ_j und die Rauigkeit σ_j zur Verfügung, für das Substrat ρ_S und σ_S . Als Anlagenparameter gehen die Strahldivergenz φ_{div} , die Grundintensität I_0 und der Hintergrund I_H ein. Mit einem weiteren Fitparameter für den Abschneidewinkel θ_{Grenz} wird berücksichtigt, daß für Winkel $\theta < \theta_{Grenz}$ die Probe der Länge l_P überstrahlt wird. Dabei wird die Intensität der simulierten Kurve um den Anteil reduziert, der die Probe nicht trifft und daher den Detektor nicht erreichen kann. Diese Anlagenparameter werden weiter unten noch etwas detaillierter diskutiert.

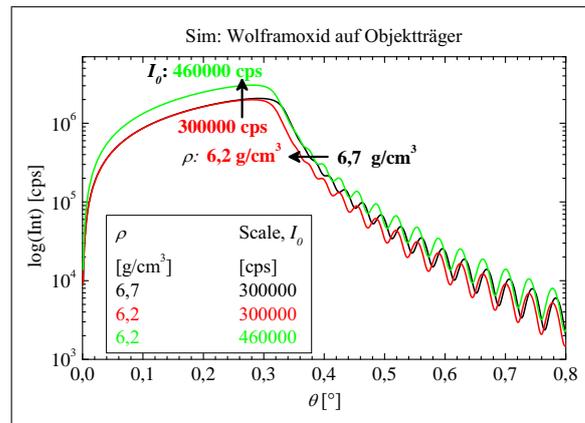


ABBILDUNG 6.13: Beispiel zum Einfluß der Dichte und der Grundintensität auf die Simulation der Totalreflexionskante beim XRR. Bei den drei gerechneten Kurven wurde ausgehend von der rechten Kurve mit einer Dichte von $\rho = 6,7 \text{ g/cm}^3$ zunächst die Dichte auf $6,2 \text{ g/cm}^3$ reduziert. Die Kurve wird dadurch nach „links“ zu kleineren Winkeln verschoben. Durch eine anschließende Erhöhung der Intensität von 300 000 auf 460 000 cps wird diese Kurve nach oben verschoben und kommt im Kantenverlauf wieder zur Deckung mit der ersten. Allerdings ist das Niveau des Totalreflexionsplateaus erhöht und die Position der Minima und Maxima zu kleineren Winkeln verschoben. Den Einfluß einer Dichteänderung an gemessenen Spektren zeigt Abbildung 6.6. Zum Vergleich mit Simulationsversuchen einer Messung und der gegenseitigen Abhängigkeit von Dichte und Intensität siehe Tabelle 6.1 und Abbildung 6.14.

Bei den im Laufe der Arbeit vermessenen Schichten handelt es sich zum Großteil um Einzelschichten aus WO_x oder Palladium auf Glas, von denen insbesondere ihre Dichte und Dicke genau bestimmt werden sollen. Meist kann die gemessene Kurve bei einer Modellannahme mit einer Schicht nicht über den ganzen Winkelbereich „auf Strichstärke“ gefittet werden. Die Annahme einer zweiten, dünnen „Oberflächenschicht“ könnte häufig die Simulationen zu einer deutlich besseren Übereinstimmung mit der Messung bringen. Andererseits kann durch ausreichend viele Fitparameter fast jede Messung simuliert werden — die physikalische Aussagekraft kommt aber möglicherweise zu kurz. Daher wurden alle Schichten nur als Einzelschichten simuliert mit der Intension, die Hauptmerkmale der Schichten sicher zu ermitteln und Oberflächen- oder Randeefekte zu vernachlässigen.

Dieses Vorgehen reduziert zwar speziell die Signifikanz der Rauigkeitsparameter; gleichwohl kann die Dicke aus der Periode der Interferenzen sehr exakt bestimmt werden — der Fehler beträgt maximal 1 nm, häufig liegt er unter $1 \dots 3 \text{ \AA}$.

Die Dichte hängt gemäß den Gleichungen (6.6) bzw. (6.11) mit δ bzw. dem kritischen Winkel θ_C zusammen. Dieser läßt sich grob am Einsetzen der Absorption und damit am Abfall der Totalreflexionskante ablesen. Für ein absorptionsfreies Medium ergäbe sich ein sehr steiler Kantenverlauf. In der Realität ist die Kante allerdings auf Grund von Absorption „ausgeschmiert“. Damit ergibt sich folgendes Problem: Der Verlauf erscheint im Kantenbereich wie eine abfallende Gerade. Liegt eine Simulation zu weit „links“, also bei kleineren Winkeln als die Messung, so kann man sie durch Erhöhen der Dichte und damit des kritischen Winkels nach „rechts“ zu größeren Winkeln verschieben. *Alternativ* kann die Simulation aber auch durch Erhöhung der Grundintensität I_0 nach „oben“ verschoben und damit in Deckung mit der Messung gebracht werden. Den Sachverhalt illustrieren

Vorgegebene Dichte $\text{WO}_x \rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$	WO_x		Glas	I_0 [10^3 cps]
	$d \text{ [nm]}$	$\sigma \text{ [nm]}$	$\sigma \text{ [nm]}$	
6.90	80,7	0,67	0,49	420
6.85	80,6	0,67	0,53	380
6.80	80,6	0,65	0,45	385
6.75	80,6	0,68	0,53	400
6.70	80,6	0,68	0,53	420
6.65	80,6	0,67	0,53	435

TABELLE 6.1: Einige der XRR-Fitparameter aus Abbildung 6.14. Mit fallender Dichte nehmen die Intensitäten ab. Die Ausnahme bildet die Simulation bei $\rho = 6,90 \text{ g/cm}^3$, die nicht auf den Kantenverlauf, sondern auf die Lage der Minima / Maxima bei großen Winkeln optimiert wurde. Daher ist die Intensität vergleichsweise hoch, was auch an der Darstellung in Abbildung 6.14 zu erkennen ist. Die weitreichenden Interferenzen legen die Dicke der Schicht unabhängig von der eingestellten Dichte auf $\pm 1 \text{ \AA}$ fest.

drei simulierte Kurven in Abbildung 6.13. Die Lage der Totalreflexionskante kann also bei Verringerung der Dichte durch eine Erhöhung der Grundintensität gleichgehalten werden.

Hilfen für die richtige Wahl der Parameter können dann zwei Indikatoren bieten: Erstens läßt die Höhe des Totalreflexionsplateaus insbesondere bei einer linearen Darstellung (siehe Abbildung 6.14) erkennen, welcher Intensitätsbereich noch sinnvoll ist. Allerdings gelingt eine genaue Simulation des Plateaus und des Bereichs kleinerer Winkel fast nie. Häufig wirkt sich nämlich im Bereich der Totalreflexionskante trotz SB noch der Einfluß von Probenwelligkeiten aus, die dort für eine Abweichung der Intensität vom erwarteten Betrag sorgen und so die Simulation schwierig machen. Zudem beeinflußt auch der Wert für den Abschneidewinkel θ_{Grenz} die Intensität für den Bereich $\theta < \theta_{\text{Grenz}}$. Beide Effekte sorgen für einen relativ großen Fehlerbalken in der Festlegung der Grundintensität.

Zweitens sind die Positionen der Minima und Maxima mit der Dichte bzw. mit θ_C über Gleichung (6.15) gemäß $\theta_m^2 \approx m^2 \cdot \lambda^2 / (4d^2) + \theta_C^2$ verknüpft. Das ist auch in Abbildung 6.13 zu erkennen: Die Minima und Maxima verschieben sich beim Verkleinern der Dichte zu kleineren Winkeln, wobei der Effekt wegen der quadratischen Gleichung für kleinere Winkel ausgeprägter ist als für große. Nun könnte die Lage des m -ten Minimums und Maximums durch eine leichte Variation der Dicke d richtig simuliert werden. Dies gelingt aber bestenfalls entweder für den Bereich kleiner Winkel oder für den Bereich großer Winkel, jedoch nie über den gesamten Meßbereich. Je weiter die Interferenzen zu erkennen sind, was häufig mit einer geringen Rauigkeit der Schichten verbunden ist, desto genauer läßt sich die Dicke festlegen, und damit auch die Dichte.

Damit ist die genaue Simulation der Positionen von Minima und Maxima ein wichtiger Bestandteil bei der Bestimmung der Dichte!

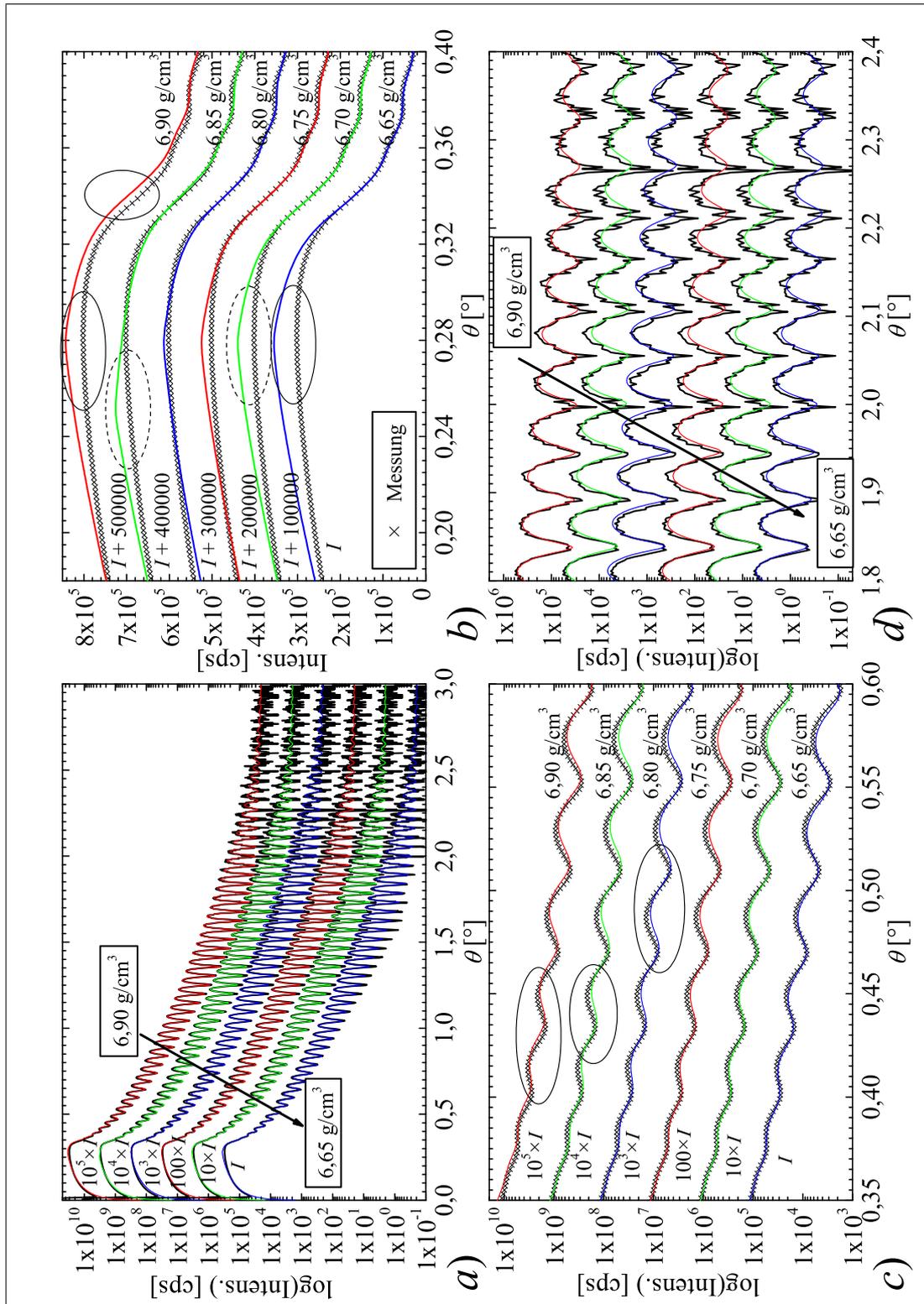


ABBILDUNG 6.14: Vergleich mehrerer Simulationen einer XRR-Messung unter Annahme unterschiedlicher Dichten zwischen $6,65 \text{ g/cm}^3$ und $6,90 \text{ g/cm}^3$. Die einzelnen Simulationen sind zur besseren Unterscheidbarkeit um den Faktor 10 bzw. um den Summanden 100 000 getrennt dargestellt. Erläuterungen siehe Text. *a*) Übersichtsscan. *b*) Lineare Darstellung der Totalreflexionskante. *c*) Vergrößerung für kleine θ . *d*) Vergrößerung für große θ .

6.6.2 Beispiel einer manuellen Simulation: Spektrenvergleich für verschiedene angenommene Dichten

Abbildung 6.14 zeigt mehrere Simulationsversuche an einer XRR-Messung, wobei jeweils die Dichte in Abständen von $0,05 \text{ g/cm}^3$ auf einen Wert zwischen $6,65$ und $6,90 \text{ g/cm}^3$ fixiert und die anderen Parameter im Hinblick auf gute Übereinstimmung optimiert wurden. Die Simulationsergebnisse wurden dann kritisch verglichen im Hinblick auf den Kantenverlauf, die Höhe des Plateaus und die Lage der Minima / Maxima. Dabei wurde prinzipiell versucht, den Kantenverlauf durch Anpassung von I_0 mit einer Genauigkeit von $(1/1000)^\circ$ zu simulieren und die Positionen der Minima / Maxima mit einer kleineren Abweichung als der gewählten Schrittweite (meist $\Delta\theta = (4/1000)^\circ$) eventuell durch leichte Variation der Dicke zu reproduzieren.

Die Darstellung erfolgt der besseren Übersichtlichkeit wegen versetzt. Abbildung 6.14 a) zeigt eine halblogarithmische Übersicht von Messung und unterschiedlichen Simulationen. In dieser Darstellung ist fast kein Unterschied in der Fitgüte auszumachen. Für eine genaue Abwägung müssen die angeführten Details analysiert werden. In Teil b) ist der Verlauf der Totalreflexionskante in linearer Auftragung vergrößert dargestellt. Die Unterschiede sind fein, erlauben aber immerhin einen Ausschluß der Simulationen mit $6,65$ und $6,90 \text{ g/cm}^3$. Im letzten Fall wurde die Kante nicht getroffen, in beiden Fällen ist die Intensität im Plateau zu hoch. Von den anderen vier sind die Simulationen mit $6,75$ und $6,80 \text{ g/cm}^3$ am besten. In Teil c) ist der Bereich der ersten Interferenzen dargestellt. Hier zeigen sich leichte Abweichungen in der Position der Minima oder Maxima für die oberen drei Simulationen mit $6,80 \text{ g/cm}^3$, $6,85 \text{ g/cm}^3$ und $6,90 \text{ g/cm}^3$. In Teil d) schließlich liegen alle Kurven vergleichbar gut — bei gleich angenommener Dicke und großen Winkeln spielt die Verschiebung durch die Dichte wegen der zuvor erläuterten quadratischen Abhängigkeit kaum noch eine Rolle. Gleichwohl ist diese Kontrolle bei möglichst großen Winkeln wichtig, da sonst durch Anpassung der Dicke die ersten Minima besser simuliert werden könnten.

Es bleibt die Simulation mit $6,75 \text{ g/cm}^3$, die den experimentellen Verlauf etwas besser beschreibt als die beiden benachbarten mit $6,70$ und $6,80 \text{ g/cm}^3$. Die Dichte kann hier sehr genau mit einem sehr kleinen Fehlerbalken von $\pm 0,025 \text{ g/cm}^3$ angegeben werden. Das Beispiel zeigt aber auch, daß eine genaue Angabe der Dichte eine sehr exakte Analyse erfordert, die selten unter 30 Minuten dauert.

Die Simulationswerte sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Bei dieser Probe ist die Rauigkeit im Vergleich zu anderen Wolframoxiden relativ gering, so daß die Interferenzen bis zu großen Winkeln klar ausgeprägt sind¹⁶. Dadurch ist die Dicke gut festgelegt und sie weicht in den Simulationen kaum voneinander ab. Wie zuvor schon erläutert ergibt sich für kleinere Dichten eine größere Intensität.

¹⁶Bei rauheren Schichten (siehe z.B. Abbildung 6.6) sterben die Interferenzen bereits bei $\theta = 1 \dots 1,5^\circ$ aus, so daß die Dicke einen etwas größeren Fehlerbalken besitzt. Die Rauigkeit dort resultiert aus dem hohen Depositionsdruck von 12 Pa beim Sputtern und wird in Kapitel 7.4.1 eingehender diskutiert.

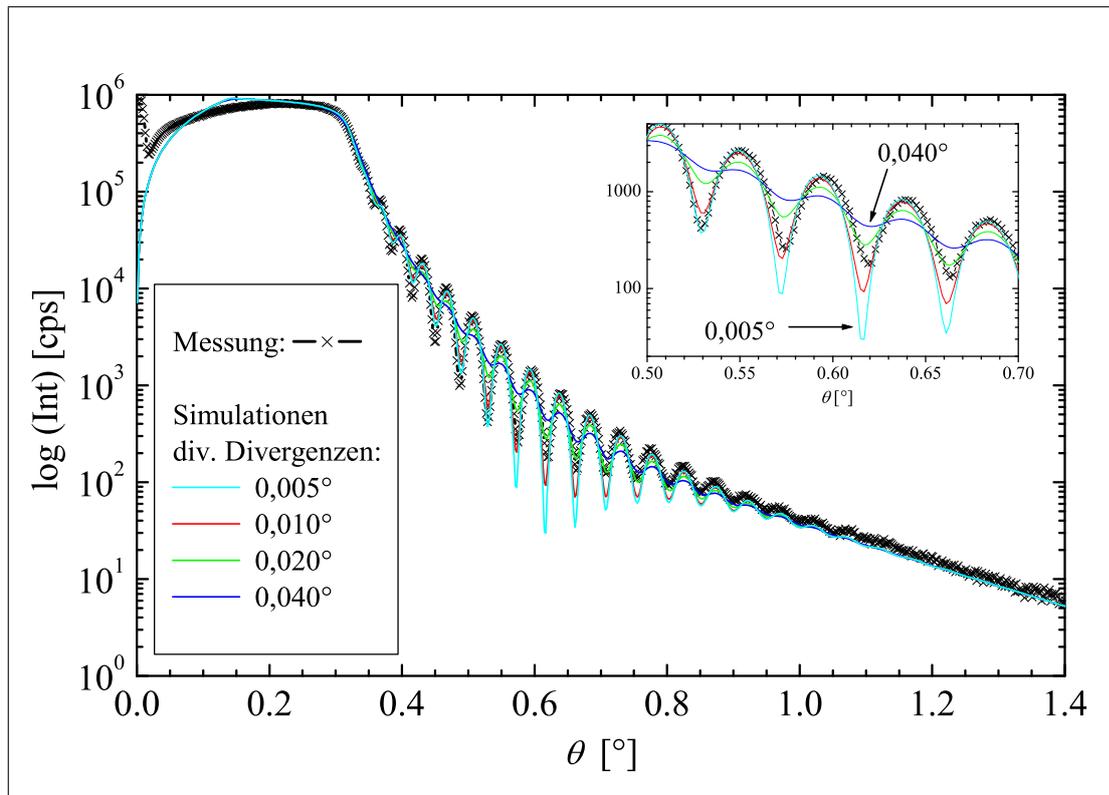


ABBILDUNG 6.15: Einfluß der Strahldivergenz auf das simulierte Spektrum einer WO_x -Probe. Die Messung steht im Vergleich mit 4 Simulationen, in denen als Parameter die Divergenz variiert wurde. Für die zu geringe Divergenz von $0,005^\circ$ werden die simulierten Minima zu ausgeprägt, für $0,010^\circ$ sind sie etwa richtig, während für $0,020^\circ$ oder $0,040^\circ$ der Interferenzhub zu gering wird. Die Probe hat eine Dicke von ca. 103 nm bei einer Rauigkeit von 2,2 nm (identisch zur Probe in Abbildung 6.6, WO_x geringer Dichte).

6.6.3 WINGIXA, REFSIM und zusätzliche Simulationsparameter

Zur Simulation der XRR-Messungen standen zwei Programme zur Verfügung: Das Programm WINGIXA (V.1.102) der Firma *Philips* und das Programm REFSIM (V.1.1i) der Firma *Siemens*. Auch wenn der Bedienkomfort für REFSIM spricht, so überzeugt zumindest in den vorliegenden Programmversionen WINGIXA aufgrund der vielfältigeren Fitparameter.

Beide Programme berechnen Reflexionsspektren von Mehrschichtsystemen oder auch von sich wiederholenden Multilayers. In dieser Funktionalität sind sie vergleichbar. Neben den in beiden Programmen enthaltenen Standardparametern wie Dicke, Dichte und Rauigkeit für alle Schichten und Spezialfunktionen z.B. zur Berechnung von Dichtegradienten bietet WINGIXA allerdings noch einige wesentliche Parameter, die die experimentellen Bedingungen miteinbeziehen:

Ein Parameter für den *Untergrund* der Messung sorgt dafür, daß im Bereich geringer Intensitäten die Simulation auf einem Mindestlevel bleibt. So wird das Rauschen nicht durch unrealistische Rauigkeitswerte simuliert.

Ein Parameter für die *Strahldivergenz* berücksichtigt, daß der Strahl eine endliche Divergenz besitzt und daher von der Probe nicht nur für einen scharfen Winkel 2θ reflektiert wird, sondern in einem Intervall $[2\theta - \delta; 2\theta + \delta]$. Genauso besitzt der Detektor in Abhängigkeit von der Breite der PDS eine Unschärfe für das aufgenommene Winkelintervall. Entsprechend wird in der Simulation nicht nur der theoretische Reflexionswert für den exakten Winkel 2θ bzw. die aktuelle Stützstelle berechnet, sondern die Intensität über ein „Akzeptanzfenster“ gemittelt. Dadurch erhalten theoretisch sehr scharfe Minima eine geringere Amplitude und die Verwechslungsgefahr mit einer nicht vorhandenen Struktur oder Schwebung wird verringert¹⁷. Abbildung 6.15 verdeutlicht den Einfluß der Divergenz auf das simulierte Spektrum. Je nach Abstand der SB von der Probe im Experiment ist bei der Simulation eine Divergenz zwischen $0,006^\circ$ und $0,020^\circ$ sinnvoll.

In dem *Abschneidewinkel* θ_{Grenz} wird berücksichtigt, daß es für sehr kleine Winkel zu einer Überstrahlung der Probe kommt. Hat der Strahl am Probenort eine Breite b und die Probe eine Länge l_P , so trifft erst ab dem Winkel θ_{Grenz} mit $\sin \theta_{\text{Grenz}} = b/l_P$ der komplette Strahl auf die Probe. Für kleinere Winkel wird nur der Anteil $l_P \cdot \sin \theta / b = \sin \theta / \sin \theta_{\text{Grenz}}$ reflektiert. Die berechnete Intensität wird mit diesem Faktor multipliziert. Bei einer typischen Strahlbreite von $100 \mu\text{m}$ und einer Probenlänge von $2,6 \text{ cm}$ liegt der Wert bei $\theta_{\text{Grenz}} = 0,22^\circ$, kann aber von Messung zu Messung zwischen $0,18^\circ$ und $0,25^\circ$ schwanken. Damit wird die Einstellung der Grundintensität für die Simulation etwas erleichtert.

6.6.4 Automatische Fits und Maße für die Qualität der Simulation

Durch Fitalgorithmen wird jeweils versucht, die Abweichung zwischen Simulation und Messung zu minimieren, indem freigegebene Fitparameter variiert werden, bis keine Verbesserung mehr eintritt.

WINGIXA bietet drei Maße für die Güte der Fitqualität ($I_{m,j}$ = gemessene Intensität, $I_{b,j}$ = berechnete Intensität, jeweils an der j . Stützstelle) [80]:

1. Das gewichtete Abweichungsquadrat:

$$\chi_g^2 := \frac{\sum_j (I_{m,j} - I_{b,j})^2 / I_{m,j}^2}{(\text{Anz. Meßpunkte}) - (\text{Anz. Parameter})},$$

mit dem die Quadrate der relativen Fehler der simulierten Werte aufaddiert werden. Hier wird der Kantenverlauf häufig sehr gut simuliert, leider treten aber für große Winkel deutliche Abweichungen auf, insbesondere in der Periode der Interferenzen und damit der Dicke.

2. Das ungewichtete (lineare) Abweichungsquadrat:

$$\chi_u^2 := \frac{\sum_j (I_{m,j} - I_{b,j})^2}{(\text{Anz. Meßpunkte}) - (\text{Anz. Parameter})},$$

¹⁷Scharfe Minima mit stark ausgeprägtem Interferenzhub können eventuell durch größere Rauigkeitswerte oder eine zweite Deckschicht zustande kommen.

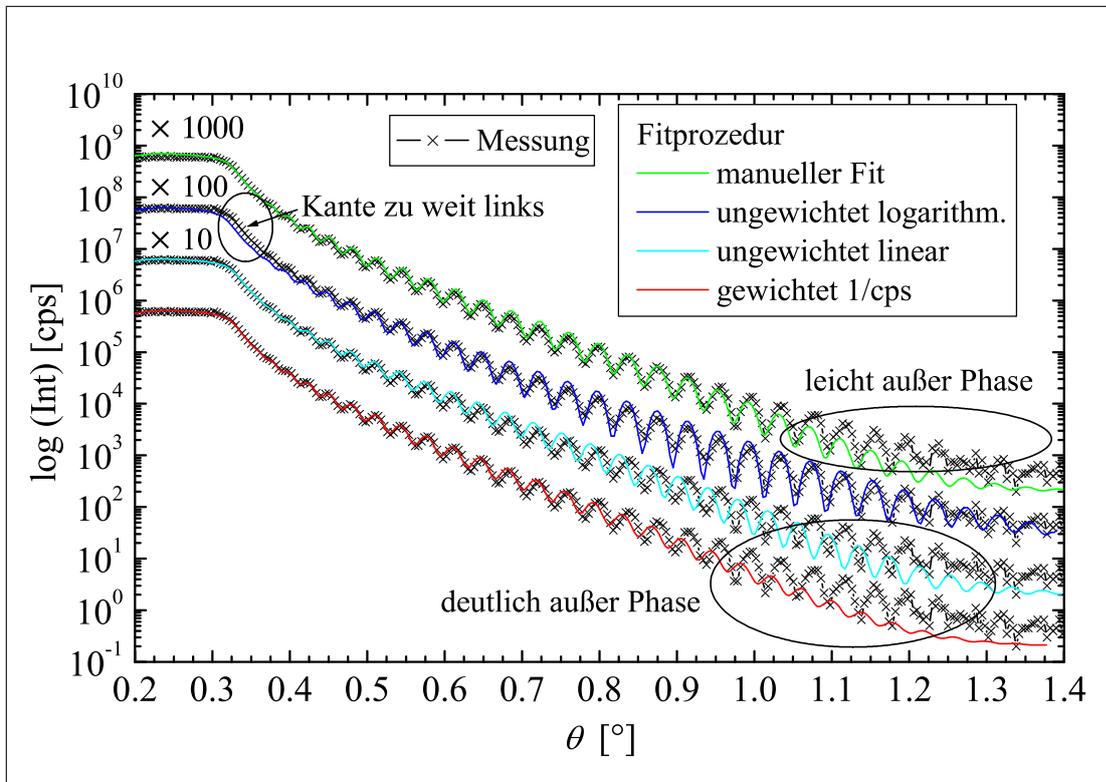


ABBILDUNG 6.16: Beispiele zu automatischen XRR-Fits an einer WO_x -Schicht auf Glas im Programm WINGIXA. Die Parameter Dicke, Dichte und Rauigkeit des WO_x , die Rauigkeit des Substrats, die Gesamtintensität, die Abschneidefrequenz und die Divergenz waren als Parameter freigegeben. Sie wurden vom Programm im Hinblick auf die auf S.139 aufgeführten Abweichungen zwischen Fit und Messung optimiert. Im Vergleich dazu ist ein manueller Fit dargestellt. Die wichtigsten Fitparameter sind in Tabelle 6.2 angegeben. Auch wenn die manuelle Simulation (oben) mit nur einer Schicht die Messung nicht optimal beschreiben kann, so wird doch fast im ganzen Kurvenverlauf die Lage der Minima und Maxima sowie der Kantenverlauf sehr gut reproduziert. Im Gegensatz dazu laufen die unteren beiden Simulationen für große Winkel außer Phase (\Rightarrow falsche Dicke), während die obere den Kantenverlauf nicht richtig beschreibt, also eine falsche Dichte oder Intensität ansetzt.

Fitprozedur	WO_x			Glas
	d [nm]	ρ [g/cm ³]	σ [nm]	σ [nm]
manuell	106.0	6.40	1.58	1.58
Wichtung $1/I$	107.1	6.48	1.60	1.81
ungewichtet lin.	107.4	6.67	1.57	1.48
ungewichtet log.	105.1	6.47	1.58	1.14

TABELLE 6.2: Einige der Fitparameter aus Abbildung 6.16. Die Dicken der automatischen Fits weichen deutlich von denen des manuellen Fits ab. Die erforderliche Genauigkeit in der Dichte wird ebenfalls nicht erreicht.

mit dem der Kantenverlauf stark betont und entsprechend gut simuliert wird. Dafür ergeben sich häufig falsche Dicken, so daß das Spektrum insbesondere für große Winkel außer Phase läuft.

3. Das ungewichtete Abweichungsquadrat der logarithmierten Werte:

$$\chi_{\log}^2 := \frac{\sum_j [\log(I_{m,j}) - \log(I_{b,j})]^2}{(\text{Anz. Meßpunkte}) - (\text{Anz. Parameter})}$$

Dadurch werden Abweichungen im Kantenverlauf deutlich unterbewertet, so daß es dort zu einer schlechten Übereinstimmung kommt.

Die Erfahrung zeigt, daß die automatisch erzeugten Fits zwar mitunter das interne Abweichungsmaß minimieren, meist aber dennoch eine falsche Wichtung vornehmen. Ein Beispiel ist in Abbildung 6.16 gegeben. Entweder wird der Kantenverlauf deutlich verfehlt, oder aber die Minima / Maxima insbesondere bei großen Winkeln laufen außer Phase, was auf eine falsche Dicke schließen läßt. Ein hier nicht dargestelltes, aber dennoch häufiges Resultat automatischer Fits ist eine Gerade als Mittelung durch alle Interferenzen mit unrealistischen Dicken oder Rauigkeiten.

Ein Grund für die ungenügende Aussagekraft der Abweichungsparameter liegt in dem großen dynamischen Bereich, der bei XRR-Messungen über mehr als sieben Größenordnungen reichen kann. Ein anderes grundlegendes Problem besteht in der Gefahr, daß automatische Fits in einem lokalen Abweichungsminimum festlaufen. Für Mehrschichtsysteme sind automatische Fitversuche meist noch weniger erfolgversprechend.

6.6.5 Versuch: Auswertung der Dichte nur anhand der Lage der Minima

Zur Dichtebestimmung wurde ein alternatives Verfahren getestet, das B. Stenkamp in [132] vorschlägt. Danach wird die Dichte nur aus der Lage der Minima oder Maxima bestimmt, ohne die Lage der Totalreflexionskante gesondert zu berücksichtigen. Grundlage zu dieser Auswertung bildet Gleichung (6.14) mit $\theta_m^2 \approx m^2 \cdot \lambda^2 / (4d^2) + 2\delta$. Der Auftrag von θ_m^2 gegen m^2 ergibt eine Gerade mit der Steigung $\lambda^2 / (4d^2)$ und dem Achsenabschnitt 2δ .¹⁸ Die Zuordnung der richtigen Interferenzordnung m_0 zum ersten ausgeprägten Minimum oder Maximum an der Stelle θ_{m_0} geschieht empirisch, indem man mehrere Kurvenscharen mit unterschiedlichen Startwerten m_0 aufträgt; die resultierenden Werte für δ bzw. die Dichte sind meist nur für eine Kurve sinnvoll.

Dieses Verfahren erwies sich allerdings als zu ungenau für die Auswertung der WO_x -Schichten. Zum einen wird der Verlauf der Kante häufig nicht gut wiedergegeben. Problematisch ist dabei, daß die Intensität der Messung bzw. die Höhe des Plateaus nicht beachtet wird. Zum anderen stehen unter Umständen nicht ausreichend viele Minima zur Verfügung, um genügend viele Stützstellen für die Interpolation der Gerade zu erhalten. Damit liegt der Fehlerbalken deutlich über dem, der mit einer manuellen Simulation der Messungen zu erreichen ist. (Vergleiche auch [138, S. 39 ff.])

¹⁸Bei Reflexion am optisch dichteren Medium muß wieder m durch $m + 1/2$ ersetzt werden.

6.6.6 Fehler in der Bestimmung von ρ bei falsch angenommener Stöchiometrie

Aus der Simulation der Messungen wird der Fitparameter δ unabhängig von der Filmkomposition gewonnen. Nach (6.6) und (6.7) kann die Dichte ρ berechnet werden, wenn die genaue Zusammensetzung des Filmes bekannt ist. Im folgenden wird gezeigt, daß der Fehler bei ungenauer Kenntnis der Stöchiometrie in vielen Fällen vernachlässigbar klein ist.

Für die Diskussion wird hier angenommen, daß der Anteil der i -ten Komponente um Δx_i von dem angenommenen Anteil x_i abweicht. Die Herleitung wird an der Funktion $\rho(\delta, x_i)$ geführt, verläuft aber völlig analog für $\rho(\beta, x_i)$.

Definiert man $f_{\text{ges}} := \sum_j ((Z_j + f'_j)x_j)$, so gilt nach (6.6)

$$\begin{aligned}\delta &= \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_A \sum_j \left((Z_j + f'_j) \frac{x_j}{A_{\text{ges}}} \right) \cdot \rho_{\text{ges}} \\ &= \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N_A \frac{f_{\text{ges}}}{A_{\text{ges}}} \cdot \rho_{\text{ges}}.\end{aligned}$$

Daraus folgt für die Berechnung der Dichte:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{ges}} &= \frac{2\pi}{N_A r_0 \lambda^2} \cdot \frac{A_{\text{ges}}}{f_{\text{ges}}} \cdot \delta \\ &\sim \frac{A_{\text{ges}}}{f_{\text{ges}}} \cdot \delta \\ \Rightarrow \left(\frac{\Delta \rho(x_i)}{\rho} \right) &= \left(\frac{\Delta A_{\text{ges}}(x_i)}{A_{\text{ges}}} - \frac{\Delta f_{\text{ges}}(x_i)}{f_{\text{ges}}} \right)\end{aligned}$$

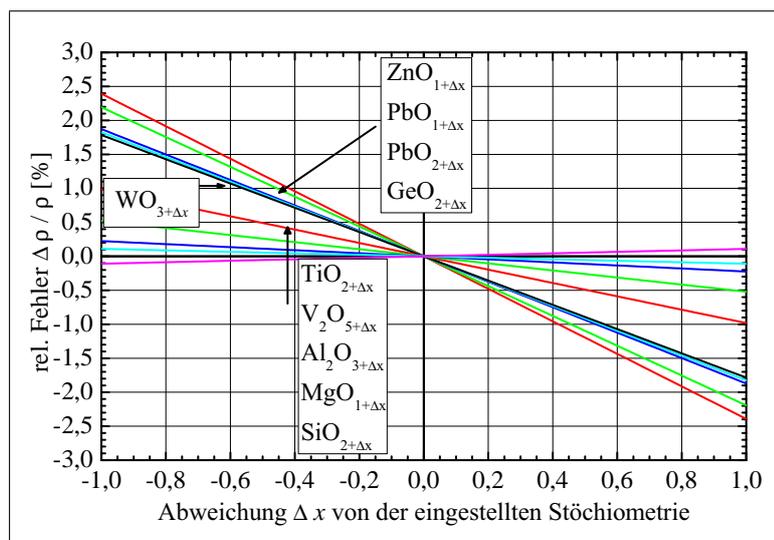


ABBILDUNG 6.17: Relativer Fehler in der Dichtebestimmung durch falsch angenommene Stöchiometrie nach Gleichung (6.18) bei Oxiden $\text{MO}_{x_0-\Delta x}$. Aufgeführt sind außer WO_3 zum Vergleich PbO , PbO_2 , SiO_2 , GeO_2 , ZnO , $\text{VO}_{2,5}$ und Al_2O_3 . Die Steigungen der Geraden können Tabelle 6.3 entnommen werden.

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{A_i}{A_{\text{ges}}} \Delta x_i - \frac{(Z_i + f'_i)}{f_{\text{ges}}} \Delta x_i \right) \\
&= \Delta x_i \cdot \left(\frac{A_i}{A_{\text{ges}}} - \frac{(Z_i + f'_i)}{f_{\text{ges}}} \right). \tag{6.18}
\end{aligned}$$

Glücklicherweise wirken die Fehler von A_{ges} und f_{ges} einander entgegen: Bei geringerem Anteil der Komponente i werden sowohl A_{ges} als auch f_{ges} kleiner, so daß sich der Quotient $\rho \sim A_{\text{ges}}/f_{\text{ges}}$ nur geringfügig ändert.

Für die Diskussion der hier untersuchten Wolframoxide reicht die Betrachtung eines oxidischen Zweikomponentensystems $\text{MO}_{x_0-\Delta x}$ aus. x_0 soll den in der Simulation angenommenen Anteil an Sauerstoff pro Bindungspartner M beschreiben, Δx die Abweichung von diesem Anteil. In Tabelle 6.3 sind zum Vergleich einige Werte aufgeführt. In Abbildung 6.17 ist der Einfluß der Abweichung Δx von der stöchiometrischen Komposition

Element	A [g/mol]	Z	f'	f_{ges}
O	15,9994	8	0,0492	8,0492
W	183,85	74	-5,4734	68,5266
Mg	24,305	12	0,1719	12,1719
Al	26,9815	13	0,213	13,213
Si	28,086	14	0,2541	14,2541
Ti	47,9	22	0,2191	22,2191
V	50,9414	23	0,0687	23,0687
Zn	65,38	30	-1,5491	28,4509
Ge	72,59	32	-1,0885	30,9115
Pb	207,2	82	-4,0705	77,9295

Verbindung	A_{ges} [g/mol]	f_{ges}	$\left(\frac{A_{\text{O}}}{A_{\text{ges}}} - \frac{(Z_{\text{O}} + f'_{\text{O}})}{f_{\text{ges}}} \right)$
WO_3	231,8482	92,6742	-0,01785
MgO	40,3044	20,2211	-0,0011
Al_2O_3	101,9612	50,5736	-0,00224
SiO_2	60,0848	30,3525	0,00109
TiO_2	79,8988	38,3175	-0,00982
V_2O_5	181,8798	86,3834	-0,00521
ZnO	81,3794	36,5001	-0,02392
GeO_2	104,5888	47,0099	-0,01825
PbO	223,1994	85,9787	-0,02194
PbO_2	239,1988	94,0279	-0,01872

TABELLE 6.3: Atomformfaktoren und Molmassen einiger Elemente und Verbindungen. Die Werte für A und den Korrekturfaktor f' stammen aus [52]. Die rechte Spalte der zweiten Tabelle gibt den Vorfaktor aus Gleichung (6.18) und damit den relativen Fehler bei einer Abweichung von einem Sauerstoffatom in der Stöchiometrieannahme an. Besteht der Film also tatsächlich aus $\text{WO}_{2,5}$ und nicht wie in der Simulation angenommen aus WO_3 , so beträgt der relative Fehler in der Dichtebestimmung ca. $-0,5 \cdot (-1,785\%) \approx 0,9\%$.

dargestellt. Es fällt auf, daß selbst für große Fehler in der Annahme des Sauerstoffgehalts — z.B. um 1 Atom pro Partneratom — die berechnete Dichte kaum vom richtigen Wert abweicht. Der Grund liegt in der geringen Elektronenzahl der Sauerstoffatome, deren Wechselwirkung mit den Röntgenphotonen im Vergleich zu den deutlich schwereren Partnern kaum ins Gewicht fällt. Speziell für WO_x sind Verbindungen von $WO_{2,5}$ keine Seltenheit, umgekehrt kann zusätzlicher Sauerstoff, der in Form von Wasser eingelagert ist, zu einem W:O-Verhältnis von ca. 1:4 führen. Nimmt man einheitlich die stöchiometrische Form WO_3 an, liegt der relative Fehler in der berechneten Dichte bei 1,8%. Aber auch für andere Verbindungen spielt der korrekte Sauerstoffanteil eine untergeordnete Rolle.

Kapitel 7

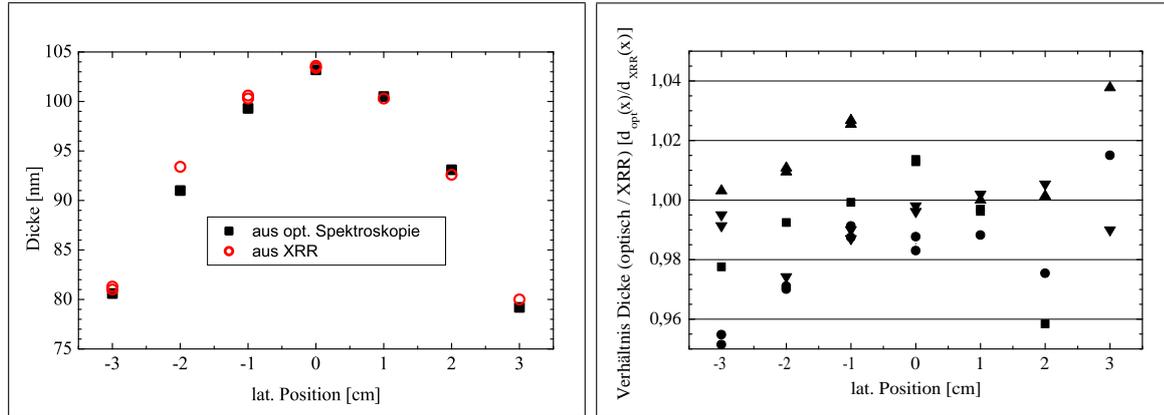
Einfluß der Depositionsparameter auf Brechungsindex und Dichte

Nachdem nun neben den Grundlagen zur optischen Analyse auch die zur Röntgenanalyse gelegt sind, soll jetzt in mehreren Experimenten getestet werden, ob sich das laterale Profil von ε' auch in der Dichte ρ widerspiegelt. Einige der XRR-Messungen wurden daher lateral aufgelöst durchgeführt. Der Vergleich ermöglicht Rückschlüsse, ob ε' als Maß für die Dichte und damit für die Porosität der Wolframoxide geeignet ist. Da sich XRR-Messungen auf Schichten mit maximalen Dicken unter 300 nm beschränken, besser sind Dicken zwischen 50 nm und 150 nm geeignet, mußten entweder solche dünneren Schichten sowohl optisch als auch mittels XRR untersucht werden. Alternativ mußte zu einem Sputter-Arbeitspunkt eine dünnere Schicht für die XRR-Untersuchung und eine dickere für die optische Spektroskopie hergestellt werden, an denen die DF besser bestimmt werden kann.

In einer Probenserie wurde der Einfluß des Sauerstoffflusses $q(\text{O}_2)$ auf die Schichteigenschaften untersucht. In einer weiteren Serie wurde der Sputterdepositionsdruck geändert, um eine größere Variation von Dichte und ε' zu erzielen. Sowohl der Einfluß dieser Druckänderungen als auch der Einfluß des Targetalters auf das laterale Dichte- und ε' -Profil runden die Untersuchungen ab. Aus all diesen Ergebnissen wird schließlich ein Modell vorgeschlagen, das die Eigenschaften der resultierenden Schichten aus dem Sputterprozeß heraus erklärt.

7.1 Dickenbestimmung mit optischer Spektroskopie und XRR

Bevor tatsächlich die Dichte aus XRR-Messungen und der Brechungsindex aus optischer Spektroskopie miteinander verglichen werden, soll als erster Konformitätstest gezeigt werden, daß die von beiden Verfahren bestimmbare Größe, nämlich die Dicke, übereinstimmende Werte liefert. Der Nachweis ist in Abbildung 7.1 dargestellt. In Abbildung 7.1(a) ist exemplarisch das laterale Dickenprofil einer WO_x -Probe gezeigt, das mit beiden Verfahren im Vergleich ermittelt wurde. Die Werte stimmen bei allen Proben auf maximal 2 nm Differenz überein, bei den meisten Proben liegt die Abweichung sogar unter 1 nm.



(a) Absolut bestimmte Dicken.

(b) Quotient der Wertepaare aus (a) sowie von weiteren Proben.

ABBILDUNG 7.1: Vergleich mehrerer Schichtdickenmessungen, die im Vergleich von XRR zu optischer Spektroskopie vorgenommen wurden. Konkret dargestellt ist ein laterales Schichtdickenprofil, wie es entlang der Probe lateral aufgelöste Messungen ergeben. (a) Beide Meßverfahren ergeben fast dasselbe Profil. (b) Der relative Fehler zwischen beiden Dickenbestimmungen beträgt maximal 5%, für 2/3 der dargestellten Messungen sogar weniger als 2%. Messungen an unterschiedlichen Proben sind mit unterschiedlichen Symbolen gekennzeichnet.

In Abbildung 7.1(b) ist für die Werte aus (a) sowie für Messungen an weiteren Proben der Quotient $d_{\text{Opt}}/d_{\text{XRR}}$ aus beiden Messungen dargestellt. Die geringe Schwankungsbreite von maximal 5% bei etwa 30 Messungen belegt die sehr gute Übereinstimmung der beiden Verfahren. Im Zentrum der Proben, wo die Homogenität der Schichten am größten ist, betragen alle Abweichungen weniger als 2%. Im Durchschnitt liegt die aus XRR-Messungen bestimmte Dicke etwas über der spektroskopisch bestimmten.

7.2 Lorentz-Lorenz Gleichung

Den Ausgangspunkt für den Ansatz, ε' und Dichte zu korrelieren, bildet die in den Ausführungen von Kapitel 5 schon erwähnte Lorentz-Lorenz Gleichung (5.1), die hier zur Erinnerung wiederholt wird [73]. Sie verknüpft den Realteil der DF ε' mit den elektronischen Polarisierbarkeiten $\alpha_{P,j}$ der vorliegenden Atome und ihren Konzentrationen n_j . Zur Bestimmung der elektronischen Polarisierbarkeit α_P einer Verbindung muß über die einzelnen Polarisationsbeiträge der Atome gemäß ihrer stöchiometrischen Verteilung summiert werden:¹ $\alpha_{P,\text{ges}} = \sum x_j \alpha_{P,j}$. Dann läßt sich schließlich die Abhängigkeit zwischen ε' und Dichte ρ ermitteln:

$$\frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_j n_j \alpha_{P,j} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_j x_j n_{\text{ges}} \alpha_{P,j} = \frac{1}{3\varepsilon_0} N_A \sum_j x_j \alpha_{P,j} \frac{\rho_{\text{ges}}}{A_{\text{ges}}}$$

$$\Leftrightarrow \rho(\varepsilon') = \frac{3\varepsilon_0}{N_A} \cdot \frac{A_{\text{ges}}}{\alpha_{P,\text{ges}}} \cdot \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2}. \quad [\text{SI}] \quad (7.1)$$

¹ Wie schon bei der Herleitung der Gleichungen (6.6) und (6.7) gilt für die Molmasse einer Verbindung $A_{\text{ges}} = \sum_j x_j A_j$ und für die „Molekülkonzentration“ $n_{\text{ges}} = N_A \rho_{\text{ges}} / A_{\text{ges}}$, wodurch sich als Konzentration für die j . Atomsorte $n_j = x_j n_{\text{ges}}$ ergibt.

Anstelle der Schreibweise in SI-Einheiten findet sich in der Literatur häufig noch die Schreibweise im cgs-System:

$$\Leftrightarrow \quad \rho(\varepsilon') = \frac{3}{4\pi N_A} \cdot \frac{A_{\text{ges}}}{\alpha_{P,\text{ges}}} \cdot \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2}, \quad [\text{cgs}] \quad (7.2)$$

Die Polarisierbarkeiten werden meist in cgs-Einheiten als $10^{-24} \text{ cm}^3 = (1 \text{ \AA})^3$ angegeben. Die Umrechnung in SI-Einheiten erfolgt durch Multiplikation mit dem Faktor $4\pi\varepsilon_0$, so daß $\alpha_{\text{SI}} [\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{V}] = 1,11265 \cdot 10^{-16} \cdot \alpha_{\text{cgs}} [\text{cm}^{-3}] = 4\pi\varepsilon_0 \cdot \alpha_{\text{cgs}} [\text{cm}^{-3}]$ gilt.

Unabhängig davon bildet diese Kurve $\rho(\varepsilon') \sim (\varepsilon' - 1)/(\varepsilon' + 2) = 1 - 3/(\varepsilon' + 2)$ fast eine Gerade in dem Bereich von $\varepsilon' \approx 4,0 \dots 5,2$, der für die hier hergestellten Proben zugänglich ist. Ein Beispiel zeigt Abbildung 7.3, in der der Kurvenverlauf von $\rho(\varepsilon')$ gemäß Gleichung (7.1) bzw. (7.1) eingetragen ist für den Fall, daß der als konstant angenommene Vorfaktor $M(\text{SI}) := 3\varepsilon_0 A/(N_A \alpha_P)$ bzw. $M(\text{cgs}) := 3A/(4\pi N_A \alpha_P)$ den Wert $11,8 \text{ g/cm}^3$ annimmt. In allen folgenden Auftragungen wird die Lorentz-Lorenz-Kurve mit demselben Vorfaktor M bzw. mit derselben Polarisierbarkeit α_P gezeigt, um eine Orientierung für die Lage der Meßwerte zu erhalten. Eine genauere Diskussion und der Vergleich mit Literaturwerten folgt im nächsten Abschnitt. Zuvor sollen jedoch erste Meßergebnisse zu ε' und Dichte gegenübergestellt werden.

7.3 Lateraler Verlauf von Dichte und ε' am neuen Target

Weil die in Kapitel 5 untersuchten Proben für XRR-Untersuchungen nicht die ideale Dicke besaßen, sollte die laterale Analyse von ε' und Dichte ρ an einer neuen Probenserie durchgeführt werden, bei der gleichzeitig die Sauerstoffabhängigkeit zwischen $q(\text{O}_2) = 20 \text{ sccm}$ und 35 sccm am neuen Target bei $p_{\text{Ion.}} = 6,0 \text{ Pa}$ und $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ überprüft wurde. Ein Teil der Ergebnisse, nämlich für ε' in den Probenmitten, wurde schon an Abbildung 5.3 diskutiert. Auch wenn sich dort keine markante Abhängigkeit von $q(\text{O}_2)$ herausstellte, sollte sich doch wenigstens die laterale Doppelhügelstruktur ähnlich zu der Probe in Abbildung 5.11(b) ergeben.

Jede dieser Proben wurde in einer sehr aufwendigen Analyse lateral in Abständen von $\Delta l = 1 \text{ cm}$ sowohl per XRR als auch durch optische Spektroskopie vermessen und anschließend ausgewertet. Die optischen R - und T -Messungen an den sieben Positionen einer Probe dauern je Probe etwa eine Stunde. Die Simulation und Bestimmung der DF's konnten nur dank der in Kapitel 4.9 beschriebenen automatisierten Auswertung auch beim lateralen Vergleich mehrerer Proben mit vertretbarem Aufwand realisiert werden. Noch viel zeitintensiver waren die XRR-Messungen, die alleine für einen einzigen lateralen Meßpunkt etwa 30 Minuten Justagearbeit erfordern und anschließend zwei bis sechs Stunden Meßzeit. Die anschließende Simulation bedarf nach den Ausführungen von Kapitel 6.6 je Messung wiederum etwa 30 Minuten! In einer weniger präzisen Analyse oder Messung könnten zwar die Schichtdicken immer noch mit sehr großer Genauigkeit bestimmt werden, die hier interessierende Dichte aber nicht.

In Abbildung 7.2 sind exemplarisch die lateral aufgelösten Ergebnisse für die bei $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$ hergestellte Probe vorgestellt. Im Unterschied zu den in Kapitel 5 diskutierten

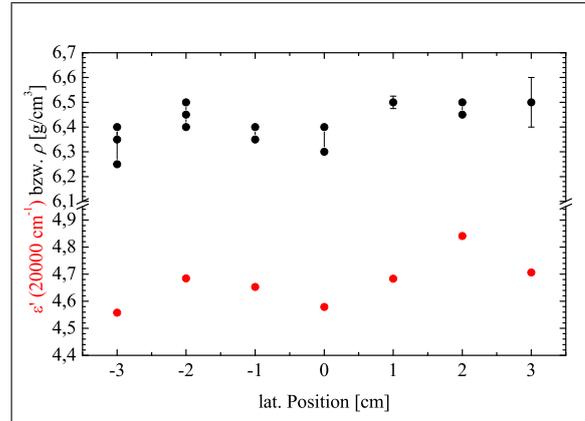


ABBILDUNG 7.2: Lateral aufgelöste ε' (aus optischer Spektroskopie) und ρ (aus XRR) für eine bei $p_{\text{Ion.}} = 6,0 \text{ Pa}$, $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$ und $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ mit dem neuen Target hergestellte Probe. Im Unterschied zu zuvor bei denselben Parametern hergestellten Proben mit einer maximalen lateralen Änderung von $\Delta\varepsilon' > 0,3$ (bisher nicht gezeigt) ergab sich hier lediglich eine Variationsbreite von etwa $\Delta\varepsilon' = 0,15$ (der Wert bei $l = 2 \text{ cm}$ wird ignoriert, da er auf fehlerbehafteten Reflexionsmessung beruht, wie sie in Kapitel 4.5 diskutiert wurden). Die Dichtevariation folgt der Doppelhügelstruktur von ε' , weist aber auch nur sehr geringe Dichteunterschiede von $\Delta\rho \leq 0,2 \dots 0,25 \text{ g/cm}^3$ auf — bei einer Meßgenauigkeit von etwa $0,05 \text{ g/cm}^3$ bzw. von $\Delta\rho/\rho \lesssim 1\%$.

Messungen ist hier die laterale Variationsbreite von ε' deutlich kleiner. Aus den bisher gezeigten Experimenten heraus könnte für die geringe Modulation prinzipiell der geringere Sputterdruck verantwortlich sein; dagegen spricht aber, daß an anderen Proben, die zu einem früheren Zeitpunkt ebenfalls bei 6 Pa mit dem alten Target hergestellt wurden, eine größere Variation von ε' festgestellt wurde (siehe Bildunterschrift). Daher sollte ein anderer Grund verantwortlich sein, der in den folgenden Untersuchungen klar werden wird. Die Dichte folgt hier prinzipiell dem ε' -Verlauf, was den Erwartungen nach Lorentz-Lorenz entspricht. Die Proben zu den anderen $q(\text{O}_2)$ -Flüssen ergaben ähnliche laterale Verläufe mit einem schwach ausgeprägten Doppelmaximum um $l = \pm 2 \text{ cm}$.

Die Abhängigkeiten der Dichte ρ von ε' sind zusammen mit der oben erwähnten Lorentz-Lorenz Kurve für die Proben mit den unterschiedlichen Sauerstoffflüssen in Abbildung 7.3 zusammengestellt. Für die Sauerstoffabhängigkeit von Dichte oder ε' läßt sich kein klarer Trend erkennen. ε' bewegt sich für alle Probenpunkte bis auf zwei Ausreißer zwischen $4,50$ und $4,75$. Ähnlich liegen bei der Dichte alle Werte bis auf zwei im schmalen Korridor zwischen $6,3$ und $6,6 \text{ g/cm}^3$. Für die Lage der Punkteschar einer Probe relativ zur Lorentz-Lorenz-Kurve kann keine Abhängigkeit vom Sauerstofffluß abgeleitet werden. Damit ist das eine Ergebnis aus Kapitel 5, daß der Sauerstofffluß vermutlich nicht die entscheidende Rolle zur Einstellung von ε' spielt, weiter unterstützt durch den Befund, daß sich auch die Dichte des Materials nicht erkennbar systematisch mit $q(\text{O}_2)$ ändert.

Andererseits ergibt sich bis auf die Probe für $q(\text{O}_2) = 20 \text{ sccm}$ im Rahmen der Meßgenauigkeit eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen für die Kopplung von ε' mit der Dichte. Für die Mehrzahl der Meßpunkte auf einer Probe ist mit einer geringeren Dichte auch ein geringeres ε' verbunden und die Lorentz-Lorenz Beziehung erfüllt. Im speziellen erhärtet sich die These aus Kapitel 5, daß der Brechungsindex bzw.

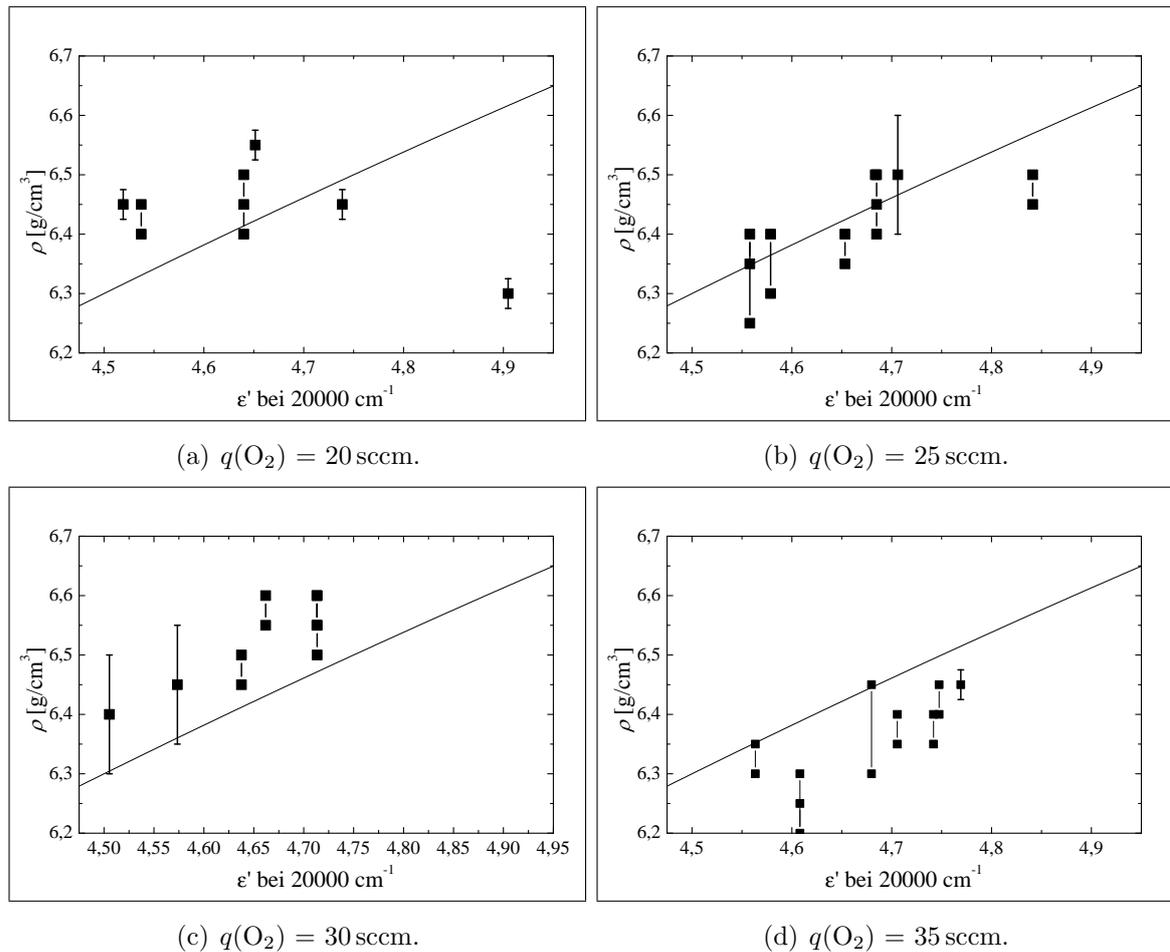


ABBILDUNG 7.3: Korrelation von Realteil der DF ε' und Dichte ρ und Überprüfung auf die Gültigkeit der Lorentz-Lorenz-Beziehung. Die eingezeichnete geradenähnliche Funktion stellt die Lorentz-Lorenz-Gleichung dar und dient zur Orientierung. Für 20 sccm ist trotz Variation von ε' die Dichte nahezu konstant. Umgekehrt erkennt man, daß für die Fälle von $q(\text{O}_2) = 25, 30$ und 35 sccm die lateral auf einer Probe verteilten Wertepaare von ρ und ε' der Funktion im wesentlichen folgen, also von ε' auf ρ geschlossen werden kann. Es gilt allerdings keine globale Abhängigkeit für alle Proben, wie man am Verlauf relativ zur Referenzkurve erkennen kann. Möglicherweise ist das eine Folge der bei manchen Proben auftretenden großen Fehlerbalken bei der Auswertung von ε' , wie sie in Kapitel 4.5.4 diskutiert wurden.

ε' mit der Dichte und damit mit der Porosität der Schichten verknüpft ist. Die feinen Unterschiede können aus den optischen und XRR-Messungen nur gewonnen werden, wenn wie hier die nötige Genauigkeit durch die aufwendige Analyse zur Bestimmung von Dichte und ε' erreicht wird, wie sie in den Kapiteln 4 und 6 beschrieben wurde. Allerdings zeigten diese Proben nicht die erwartete und erhoffte Variation in ε' bzw. ρ , und zwar weder lateral noch im Vergleich für die unterschiedlichen O_2 -Flüsse. Daher wurde auf vergleichende Schaltversuche und die Bestimmung der Schaltgeschwindigkeit verzichtet.

Element	α_P [10^{-24} cm^3]	Ion	α_P [10^{-24} cm^3]
O	0,803	$\text{O}^{\text{II}-}$	2,4
Sc	17,8	$\text{Sc}^{\text{III}+}$	0,19
Ti	14,6	$\text{Ti}^{\text{IV}+}$	0,19
Zr	17,9	$\text{Zr}^{\text{IV}+}$	0,37
Ce	29,6	$\text{Ce}^{\text{III}+}$	0,73
W	11,1	$\text{W}^{\text{VI}+}$?

TABELLE 7.1: Elektronische Polarisierbarkeiten einzelner Elemente und ihrer Ionen. Ein Literaturwert für $\text{W}^{\text{VI}+}$ wurde nicht gefunden. Die Umrechnung von α_P aus den hier angegebenen cgs-Einheiten [cm^3] in SI-Einheiten [$\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{V}$] erfolgt durch Multiplikation mit $4\pi\varepsilon_0$. Aus [90] und [73].

7.3.1 Diskussion der Polarisierbarkeiten

An diesen Ergebnissen soll nun die Polarisierbarkeit $\alpha_P(\text{WO}_x)$ diskutiert werden. Die in Abbildung 7.3 aufgetragenen Meßwerte ergeben für die Abhängigkeit zwischen ρ und $(\varepsilon' - 1)/(\varepsilon' + 2)$ den Vorfaktor $M(\text{cgs}) = 3A/(4\pi N_A \alpha_P) \approx 11,8 \text{ g/cm}^3$. Aus Literaturwerten bzw. aus Tabelle 6.3 bestimmt sich die Molmasse zu $A_{\text{WO}_3} \approx 232 \text{ g/cm}^3$. Damit liegt die Polarisierbarkeit bei $\alpha_P(\text{WO}_3) \approx 7,79 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

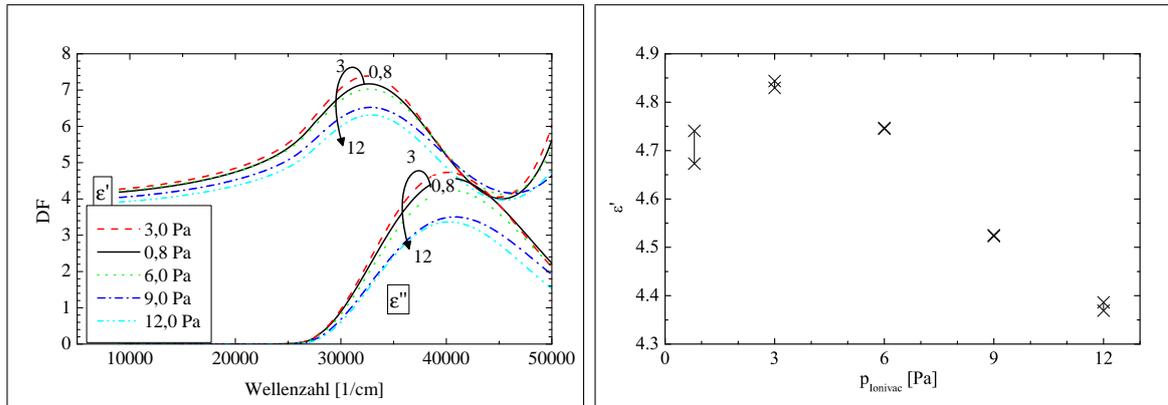
Umgekehrt betragen nach [90] die Werte für Wolfram bzw. Sauerstoff $\alpha_P(\text{W}) = 11,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ bzw. $\alpha_P(\text{O}) = 0,802 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Durch Summation folgt

$$\alpha_P(\text{WO}_3) = (3 \cdot 0,802 + 11,1) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \approx 13,51 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Einsetzen in die Gleichung für M ergibt $M \approx 6,8 \text{ g/cm}^3$. Offensichtlich weicht der oben aus den Experimenten abgeschätzte Wert deutlich von dem aus Literaturwerten berechneten ab. Möglicherweise müssen für den Fall von $\text{W}^{\text{VI}+}\text{O}_3^{\text{II}-}$ die Polarisierbarkeiten der Ionen $\text{W}^{\text{VI}+}$ und $\text{O}^{\text{II}-}$ eingesetzt werden. Für $\text{O}^{\text{II}-}$ ist ein Wert von $\alpha_P(\text{O}^{\text{II}-}) = 2,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ tabelliert (nach [73, Literatur darin]), während sich für $\text{W}^{\text{VI}+}$ leider keine Daten finden. Um Übereinstimmung mit dem experimentell abgeschätzten Wert zu erzielen, müßte $\alpha_{P,\text{Lit}}(\text{WO}_3)$ etwa um 40 % kleiner sein, so daß sich mit dem dokumentierten Wert von $\text{O}^{\text{II}-}$ für $\text{W}^{\text{VI}+}$ ein Wert von $\alpha_P(\text{W}^{\text{VI}+}) \approx 0,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ergäbe. Die Differenz zu dem Wert für $\alpha_P(\text{W})$ erscheint auf den ersten Blick groß, allerdings werden für andere Metalle ähnlich große Unterschiede zwischen ihrem ungeladenen und einem mehrfach ionisierten Zustand berichtet. Eine exemplarische Übersicht gibt Tabelle 7.1. Der Effekt ist erklärbar dadurch, daß den Ionen die leichter beweglichen Elektronen der äußeren Hülle fehlen, so daß nur schwer ein Dipolfeld aufgebaut werden kann. Insofern erscheint der experimentell genäherte Wert von $M = 11,8 \text{ g/cm}^3$ bzw. von $\alpha_{P,\text{exp}}(\text{WO}_3) \approx 7,79 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ sinnvoll.

7.4 Abhängigkeit der DF und Dichte vom Sputterdruck

Bevor in Abschnitt 7.6.1 auf die Frage eingegangen wird, warum die laterale Variation für die gerade diskutierten Proben nicht größer ist, sollten zunächst Schichten mit einer



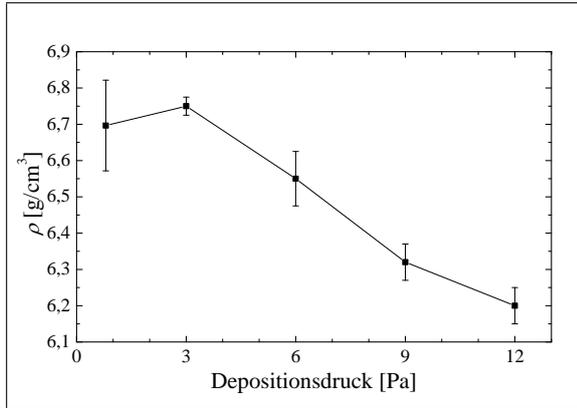
(a) Die DF bei 0,8 Pa verläuft sowohl im Real- als auch im Imaginärteil am zweithöchsten, steigt zu 3,0 Pa auf ihr Maximum an und fällt dann kontinuierlich mit weiter steigendem Druck.

(b) ϵ' im Probenzentrum. Die zwei zu jedem Druck eingetragenen Werte geben den Unterschied zwischen einer dicken und einer dünnen Probe an. (Die DF's der dicken Proben sind in (a) abgebildet.)

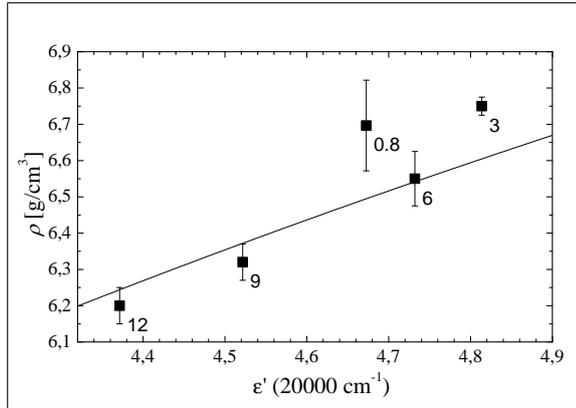
ABBILDUNG 7.4: Die DF in Abhängigkeit vom Depositionsdruck $p_{\text{Ion.}}$ bei 0,8 Pa, 3,0 Pa, 6,0 Pa, 9,0 Pa und 12,0 Pa. Neues Target, $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$, $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM). Bis 3 Pa erreichen noch genügend energiereiche Teilchen das Substrat, um dort ein dichtes Schichtwachstum mit hohem ϵ' zu bewirken. Zwischen 3 Pa und 6 Pa verlieren diese schnellen Teilchen auf dem Weg von Target zum Substrat ihre Energie durch Stöße auf Grund der reduzierten freien Weglänge. Nicht dargestellt ist das Ergebnis, daß sich die Bandlückenenergie mit von 0,8 Pa auf 12,0 Pa steigendem Druck in einem groben Trend um etwa 500 cm^{-1} ($\approx 60 \text{ meV}$) vergrößert.

größeren Bandbreite für ϵ' und Dichte hergestellt werden. Aus verschiedenen Gründen erschienen Sputterserien bei extremen Drücken als gangbarer Weg: Erstens werden für gedampfte Schichten in der Literatur durchweg geringere Dichten angegeben als für gesputterte, wobei ein Hauptunterschied der beiden Depositionsverfahren in der unterschiedlichen kinetischen Energie der verdampften im Gegensatz zu gesputterten Teilchen liegt. Die verdampften Teilchen besitzen aus dem Verdampfungsprozeß heraus nur thermische Energien. Aber auch die durch Sputtern herausgeschlagenen und damit anfangs energiereichen Teilchen können durch hohe Drücke wegen der erhöhten Stoßwahrscheinlichkeit thermalisiert werden. Zweitens zeigte die Erfahrung zur Herstellung gasochrom schaltbarer Schichten, daß diese nur beim Sputtern unter großen Drücken entstehen, siehe Kapitel 5.1. Die Zunahme der Schaltfähigkeit wiederum ist nach einem einfachen Modell mit zunehmender Porosität verknüpft, die sich also abhängig vom Druck ändern sollte. Drittens ergaben erste Analysen an mit dem alten Target gesputterten Schichten eine leichte Abnahme von ϵ' mit steigendem Depositionsdruck.

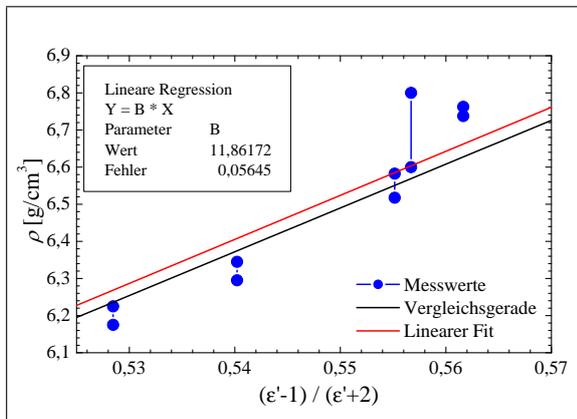
In einer neuen Serie wurden also am neuen Target gezielt Proben bei unterschiedlichen Drücken zwischen $p_{\text{Ion.}} = 0,8 \text{ Pa}$ und $12,0 \text{ Pa}$ mit $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$ und $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ hergestellt. Der Einfluß auf die DF im Probenzentrum ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Von 0,8 nach 3,0 Pa steigen Real- und Imaginärteil der DF im gesamten Verlauf leicht an, bevor sie für größere Drücke deutlich sinken (Abbildung 7.4(a)). In Abbildung 7.4(b) sind die Werte für ϵ' bei $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ dargestellt. Man erkennt schön das Maximum mit $\epsilon' \approx 4,85$ bei 3,0 Pa, während die Werte für größere Drücke fast linear abfallen bis auf einen Wert von $\epsilon' \approx 4,4$ bei 12 Pa. Die erreichte Variation beträgt etwa 10%.



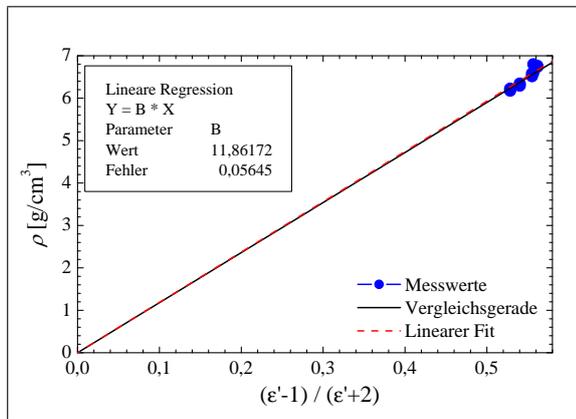
(a) Abhängigkeit der Dichte ρ vom Sputterdruck p_{Ion} .



(b) ϵ' versus ρ mit den Werten aus (a) und Abbildung 7.4(b).



(c) Linearisierte Lorentz-Lorenz-Auftragung von $(\epsilon' - 1)/(\epsilon' + 2)$ gegen die Dichte ρ .



(d) Gesamtansicht aus (c) mit Simulation durch den Nullpunkt.

ABBILDUNG 7.5: Einfluß des Sputterdrucks zwischen 0,8 Pa und 12,0 Pa auf Dichte und die Auftragung von ϵ' gegen ρ . Für 0,8 Pa und 3,0 Pa ergeben sich in der Dichte ähnliche Werte, während bei größeren Drücken sowohl ϵ' als auch Dichte deutlich sinken. Neues Target bei $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$ und $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM). Im Unterschied zur Abbildung 7.3 ist hier die Lorentz-Lorenz-Abhängigkeit in (c) und (d) zusätzlich in ihrer linearisierten Form dargestellt. Die Steigung der Regressionsgeraden durch den Ursprung liegt mit $M = 11,86 \text{ g/cm}^3$ sehr nahe an dem Wert der „Vergleichsgeraden“ von $11,8 \text{ g/cm}^3$. Im Rahmen der Genauigkeit von $0,056 \text{ g/cm}^3$ stimmen die beiden Werte überein.

Ein ähnlicher Verlauf resultiert für die Dichte: Für $p_{\text{Ion}} = 0,8$ und $3,0 \text{ Pa}$ ergeben sich zwei beinahe gleiche Dichten, die mit etwa $6,75 \text{ g/cm}^3$ sehr hoch liegen, siehe Abbildung 7.5(a). Mit zunehmendem Sputterdruck sinkt die Dichte bis 12 Pa stetig um etwa 10 % auf etwa $6,2 \text{ g/cm}^3$. In Kapitel 6.3 wurden zwei der zugehörigen Messungen schon in Abbildung 6.6 als Beispiel für ein Verschieben der Totalreflexionskante in XRR-Messungen bei geänderten Dichten gezeigt. Die Ergebnisse für diese Schichten gehorchen bis auf den Wert bei $0,8 \text{ Pa}$ auch sehr schön der Lorentz-Lorenz Beziehung, siehe Abbildung 7.5 (b)–(d). Es zeigt sich also, daß ϵ' bzw. der Brechungsindex ein geeignetes Maß ist, um Rückschlüsse auf die Dichte der Schichten zu ziehen. Als Alternative zur aufwendigen Bestimmung der Dichte durch XRR-Messungen bietet somit die spektroskopische

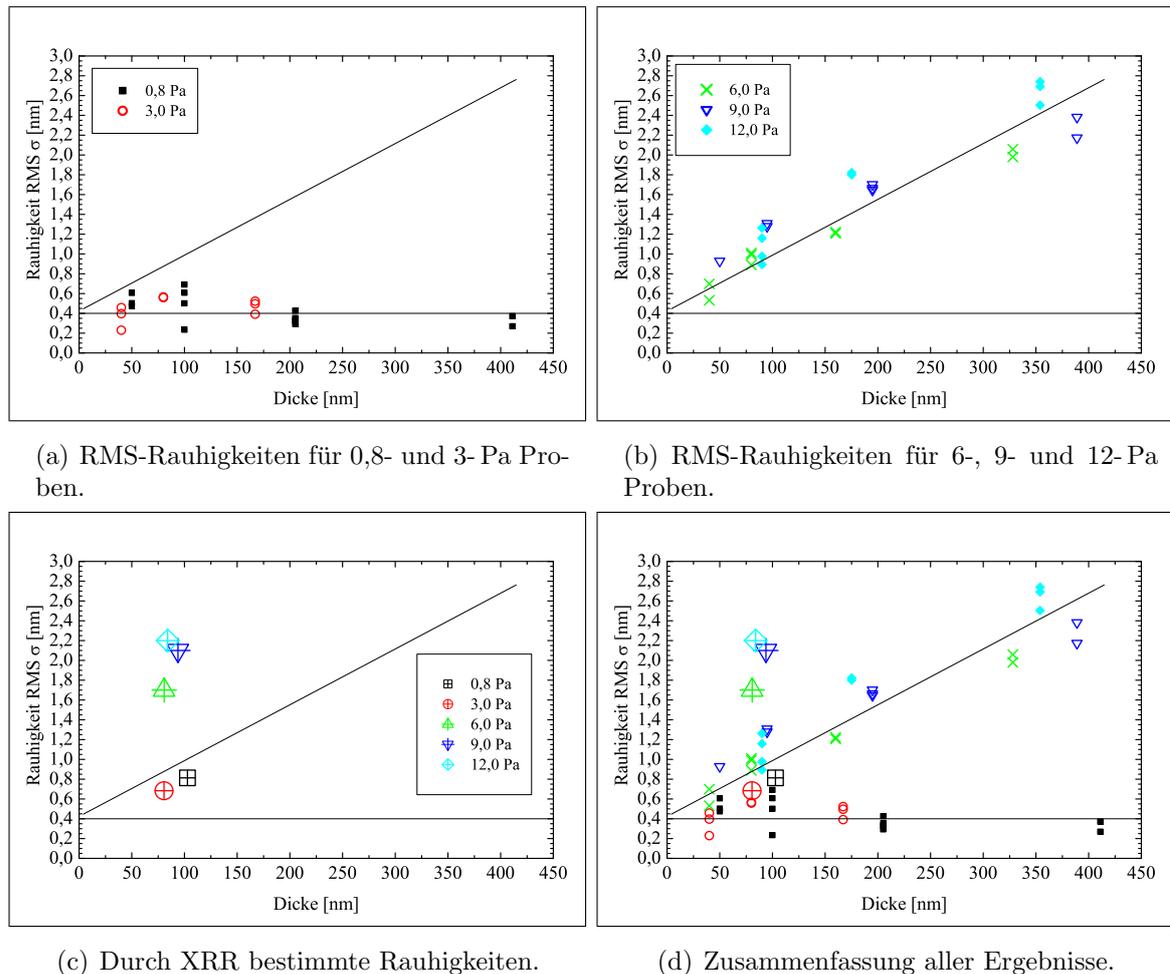


ABBILDUNG 7.6: (a) und (b): AFM-Rauigkeiten von WO_x -Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicke und des Depositionsdrucks. Die eingetragenen Geraden dienen zur Orientierung. Für 0,8 Pa- und 3,0 Pa-Proben ergibt sich ohne klare Abhängigkeit von der Schichtdicke eine RMS-Rauigkeit von $\sigma_{\text{RMS}} = 0,2$ bis $0,7$ nm. Für größere Drücke steigt die Rauigkeit nahezu linear mit der Schichtdicke auf Werte von $\sigma_{\text{RMS}} \approx 2,5$ nm bei Dicken von $d \approx 400$ nm an. (c) Die mittels XRR bestimmten Rauigkeiten bestätigen den Trend größerer Rauigkeiten für größere Depositionsdrücke. (d) Die aus XRR bestimmten Werte sind nur für kleinere Werte direkt mit denen aus AFM-Messungen vergleichbar. Ansonsten erkennt man in der gemeinsamen Auftragung schön die beiden Trends für die bei hohen bzw. geringen Drücken deponierten Schichten. Target W(2), $I_{\text{sp}} = 400$ mA (DVM), $q(\text{O}_2) = 25$ sccm.

Analyse eine schnelle, vergleichsweise einfache Methode zur Klassifizierung der Schichten.

Die Ratenabhängigkeit wurde bereits im Kapitel 2 zur Herstellung der WO_x -Schichten diskutiert. Sie zeigt ebenfalls bei $p_{\text{Ion.}} = 3,0$ Pa ihr Maximum, von wo aus sie kontinuierlich abfällt. Für diesen Druck mit höchster Rate ist die freie Weglänge gerade noch groß genug, daß die Mehrheit der abgesputterten Teilchen ohne Kollision das Substrat erreicht. Einen ähnlichen Effekt beobachtet auch O. Kappertz für von ihm gesputtertes ZnO [68].

7.4.1 Schichtrauhigkeit in Abhängigkeit von Sputterdruck und Schichtdicke

In der eben diskutierten Probenserie wurden auch Proben unterschiedlicher Dicke für die verschiedenen Drücke hergestellt. Ihre Oberflächenrauhigkeit und -struktur wurde mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM, Atomic Force Microscope) bestimmt. Die Wirkungsweise dieses Geräts ist zum Beispiel in [149] beschrieben. Die erhaltenen RMS-Rauhigkeiten (RMS: Root Mean Square, die mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert) wurden gegen die Schichtdicke in Abbildung 7.6 aufgetragen. Die Rauhigkeiten zeigen abhängig vom Depositionsdruck klar zwei Trends: Für $p_{\text{Ion.}} \leq 3,0$ Pa liegen sie unabhängig von der Schichtdicke, zumindest für den untersuchten Bereich zwischen $d = 50$ nm bis 400 nm, mit einer unsystematischen Streuung zwischen $\sigma_{\text{RMS}} = 0,2$ nm und 0,7 nm. Für $p_{\text{Ion.}} \geq 6,0$ Pa zeigt sich hingegen ein in erster Näherung linearer Anstieg von σ_{RMS} mit der Schichtdicke auf $\sigma_{\text{RMS}} \approx 2,5$ nm für $d = 400$ nm. Bereits für relativ geringe Schichtdicken zwischen 50 und 100 nm ergeben sich für die bei höherem Druck deponierten Schichten etwas größere Rauhigkeiten. Diese Abhängigkeit zeigt sich auch in der Auftragung der aus den XRR-Messungen ermittelten Rauhigkeiten in Abbildung 7.6(c). Ihre absoluten Werte sind allerdings nur für geringere Rauhigkeiten vergleichbar mit denen der AFM-Messungen, siehe Abbildung 7.6(d).

Dieser Befund zur Rauhigkeitsentwicklung ist wiederum im Einklang mit den bisherigen Erkenntnissen: Für kompakte, dichte Schichten sind ebenso wie für glatte Filme energiereiche Teilchen aus dem Sputterprozeß nötig. Bei größeren Drücken werden diese durch Stöße abgebremst, so daß porösere, rauhere Schichten entstehen.

7.5 Modell: Sputtereinflüsse auf laterales ε' - und ρ -Profil

Aus den bisherigen Ergebnissen lassen sich bereits wichtige Schlußfolgerungen für die Abhängigkeit der Schichteigenschaften von den Sputterbedingungen ziehen:

1. Das laterale Profil für ε' hängt zumindest für die in Kapitel 5 diskutierten 9,0 Pa-Schichten vom verwendeten Target ab: Das neue Target generiert eher eine Zweihügelstruktur, während das alte Target ein Maximum im Zentrum erzeugt.
2. Brechungsindex bzw. ε' und Dichte ρ sind über die Lorentz-Lorenz Beziehung zumindest in erster Näherung verknüpft. Folglich können Bereiche mit höherem ε' als Bereiche größerer Dichte angesehen werden.
3. Über eine Erhöhung des Sputterdrucks können Dichte und ε' signifikant reduziert werden. Die Thermalisierung der aus dem Sputterprozeß stammenden Teilchen ist die wahrscheinliche Ursache dafür.
4. Der laterale Verlauf von ε' am neuen Target ändert sich, also muß noch eine bisher unbekannte Größe darauf Einfluß nehmen.

Im folgenden wird ein Modell vorgestellt, das die aufgeführten Prozesse beschreiben kann und auch die weiteren experimentelle Resultate erklärt.



ABBILDUNG 7.7: Fotos der beiden verwendeten Wolfram Sputtertargets. Links ist das unbenutzte neue Target abgebildet, in der Mitte dasselbe Target nach 10 Stunden Sputterbetrieb. Das Foto rechts zeigt das alte Target nach etwa 100 Betriebsstunden. Abbildung 7.8 zeigt die zugehörigen Höhenprofile der Targetoberflächen.

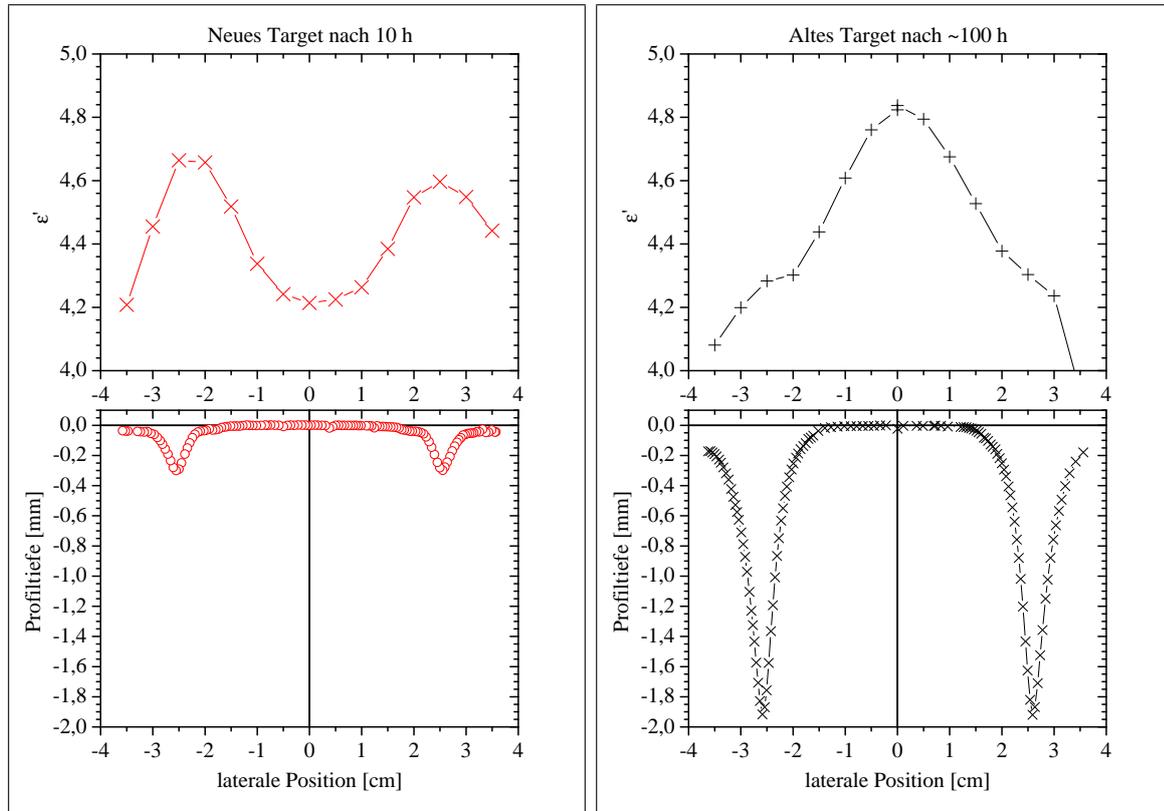
7.5.1 Unterschiede zwischen neuem und altem Target

Nach den Unterschieden zwischen neuem und altem Target stellt sich also die Frage, wie das ε' -Profil von den Targeteigenschaften abhängt. Beim Vergleich der beiden Targets ergibt sich — abgesehen von möglichen subtilen Unterschieden im Herstellungsprozeß, der Komposition oder der Kristallinität — als offensichtlicher Unterschied die Tiefe und Breite des Erosionsgrabens, der aus der Nutzungsdauer der Targets resultiert. Abbildung 7.7 zeigt die beiden Targets im Vergleich: von dem alten Target wurde bis zur Aufnahme des Photos (geschätzt) über 100 Stunden gesputtert, während das neue Target erst 10 Stunden in Betrieb war. Der Sputtergraben ist bei dem alten Target deutlich ausgeprägter. Links ist das unbenutzte neue Target abgebildet.

Eine quantitative Analyse des Targetquerschnitts wurde mit einem Koordinatenmeßgerät² *EURO-M 544* der Firma *Mitutoyo* erstellt, wobei mit dem Tastkopf die Targetoberfläche orts aufgelöst entlang einer Geraden durch den Mittelpunkt abgefahren wird und so die Höhe z der Oberfläche bzw. ihr Profil bestimmt wird. Den Vergleich zeigt Abbildung 7.8, in der außer dem Targetprofil auch der laterale ε' -Verlauf der mit dem zugehörigen Target hergestellten Schichten dargestellt ist. Das Profil der beiden Targets verdeutlicht nochmals den Effekt der Targetnutzung: Während bei dem neuen Target der Graben noch kaum ausgebildet ist und lediglich eine maximale Tiefe von 0,3 mm aufweist, zeigt das alte Target einen Graben von 1,9 mm Tiefe, der auch horizontal deutlich stärker ausgeprägt ist. Die Position des stärksten Abtrags wird durch den unter dem Target befestigten Ringmagneten bestimmt und liegt für beide Targets bei einem Radius von $l = 2,5 \dots 2,6$ cm.

Interessanter ist der Vergleich mit den zugehörigen ε' -Profilen: Es fällt auf, daß bei den mit dem neuen Target gesputterten Schichten das Maximum von ε' bei $l = \pm 2,5$ cm liegt. Dies entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit der Position des größten Sputterabtrags, an der sich im Lauf der Zeit, siehe altes Target, der Graben ausbildet. Diese Position allein kann aber nicht der Grund für die Erhöhung von ε' sein, da sie beim alten Target dieselbe ist. Der eigentliche Unterschied liegt im Targetprofil. Im folgenden wird ein Modell

²Eine etwas genauere Funktionsbeschreibung des Geräts findet sich in [119, S. 41].



(a) Das Oberflächenprofil des neuen Sputtertargets nach 10 Betriebsstunden und das ε' -Profil der damit gesputterten Schicht aus Abbildung 5.11(b).

(b) Das Oberflächenprofil des alten Sputtertargets nach etwa 100 Betriebsstunden und das ε' -Profil der damit gesputterten Schicht aus Abbildung 5.7(a).

ABBILDUNG 7.8: Laterales Höhenprofil über die Oberfläche der beiden Targets aus Abbildung 7.7 zusammen mit den ε' -Verläufen zugehöriger Schichten. Die ε' -Werte wurden an WO_x -Schichten gewonnen, die etwa 650 nm (alt) und 700 nm (neu) dick sind und bei $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$, einem Gesamtdruck von $p_{\text{Ion.}} = 9,0 \text{ Pa}$ und einem Strom von $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$ (DVM) hergestellt wurden.

vorgeschlagen, wie das Profil das Schichtwachstum beeinflussen kann.

7.5.2 Hochenergetische Teilchen bewirken größeres ε'

Die Idee beruht auf der Vorstellung, daß zum kompakteren Wachstum der Schicht größere Energien nötig sind. Die erhöhte Substrattemperatur wurde zuvor als mögliche Erklärung ausgeschlossen. Aus dem Sputterprozeß heraus bleiben also hochenergetische Teilchen, die die Schicht bombardieren und so lokal die benötigte Energie zum Umordnen der Atome in der Schicht für ein kompakteres Wachstum bereitstellen. Es kommen Elektronen, Ionen oder auch reflektierte Neutralteilchen aus dem Plasmaprozeß bzw. dem Sputtergas sowie natürlich abgesputtertes Material in Frage.

Bei der Diskussion müssen zwei Effekte voneinander getrennt bleiben: Zum einen die winkelabhängige Teilchenzahldichte $dN/d\alpha$, die letztlich das auf dem Substrat resultierende Dickenprofil bestimmt. Dabei gibt α den Winkel zum Lot der Oberfläche an. Zum anderen die energieabhängige Teilchenzahldichte dN/dE , die angibt, wie viele Teilchen

mit welcher Energie abgesputtert bzw. vom Target reflektiert werden.

Einige Abschätzungen zu Winkelabhängigkeit, Energieeintrag und PDP (Pressure Distance Product)

Als Referenzen mit konkreten Angaben zum Energieeintrag wurden leider nur Untersuchungen an elementaren Targets gefunden, die nicht reaktiv gesputtert wurden [70, S. 143ff.] und [26, 25, 27]. Die prinzipiellen Aussagen sollten jedoch Gültigkeit behalten. Die Richtungsabhängigkeit der Sputterausbeute $dN/d\alpha$ folgt bei senkrechtem Beschuß der Targetoberfläche mit Ionen einer $\cos^\nu(\alpha)$ -Verteilung, wobei ν z.B. beim Sputtern von Germanium mit Argon abhängig von der Targetspannung zwischen 0,9 und 1,1 liegt [27]. Die Exponenten ν der \cos -Verteilung hängen im wesentlichen ab von der Oberflächenbindungsenergie U_B im Targetmaterial, vom Masseverhältnis zwischen abgesputtertem Targetatom (hier W und O) und beschießendem Ion (hier Ar) sowie von der meist als $e \cdot U$ angenommenen Beschußenergie, wenn U die Beschleunigungsspannung ist.

Wiederum nur für Germanium und Argon geben Drüsedau et al. in Abhängigkeit von Beschleunigungsspannungen U explizite Kurven an für den Verlauf von dN/dE gesputterter Teilchen, die sie aus TRIM.SP Simulationsrechnungen erhielten. Für dN/dE gibt es signifikante Beiträge bis zu einer Grenzenergie, die für $U = 300$ V bei etwa 20 eV liegt und für $U = 500$ V auf etwa 40...50 eV ansteigt. Qualitativ dürfte sich für das Sputtern von Wolfram ein ähnlicher Verlauf ergeben, da zwischen $U = 250 \dots 450$ V die mittlere Energie $\langle E_{at} \rangle$ eines in reiner Argon-Atmosphäre abgesputterten Wolframatoms nach Drüsedau et al. 13 bis 20 eV beträgt. Aus diesen Daten wären für $U = 500$ V bei linearer Extrapolation etwa 22 eV zu erwarten. Bei einer Beschleunigungsspannung von 400 V kann die maximale Energie gesputterter Wolfram Atome $E_{max} = 86$ eV erreichen. Unabhängig von detaillierten Werten bleibt festzuhalten, daß aus dem Sputterprozeß nicht nur vereinzelt, sondern im Durchschnitt energiereiche Teilchen zur Verfügung stehen.

Aber nicht nur die gesputterten Teilchen, sondern auch die an der Targetoberfläche reflektierten Neutralteilchen übertragen erhebliche Energien. Für ihre Winkelverteilung gilt wie oben eine \cos -Verteilung, wobei ν wieder am Beispiel von Argon und Germanium den Wert $\nu \approx 1,5$ annimmt.

Die Energie der reflektierten Neutralteilchen ist umso größer, je größer die Masse des Targetatoms im Vergleich zum Ion ist, und nimmt daher beim Wolfram große Werte an. Das Verhältnis der Anzahl reflektierter Argon-Neutralteilchen zur Anzahl der auf das Target auftreffenden Argon-Ionen liegt für Wolfram bei 0,4 und der mittlere Energieübertrag bei 0,1, d.h. die Energie des reflektierten Neutralteilchens liegt dann bei $E_N \approx 0,1 \cdot eU$ [25]. Für metallisches Wolfram erhalten Drüsedau et al. bei $p = 0,4$ Pa, einem Target-Substrat Abstand von $d_{ST} = 8$ cm und einer Targetspannung von 300 V einen Energieeintrag je aufwachsendem Wolframatom von 112 eV nur auf Grund der reflektierten Neutralteilchen! Aus dem Artikel geht allerdings nicht hervor, ob diese hohen Werte für größere Drücke erhalten bleiben. Zu erwarten ist, daß dann der Energieeintrag aufgrund der durch Stöße stattfindenden Thermalisierung reduziert wird.

Die gesamte eingetragene Energie pro aufwachsendem Wolfram-Atom beträgt für Leistungen $P \geq 50$ W unabhängig vom Depositionsdruck konstant³ $E_{tot} \approx 136$ eV [25]. Sie

³Für andere Materialien wie Al, Si, Ge und Mo wird ein Anstieg der Energien mit steigendem Depo-

setzt sich neben der Energie reflektierter Neutralteilchen und gesputterter Atome zusammen aus der Kondensationsenergie U_B der aufwachsenden Teilchen und aus Plasmabeiträgen.

Das charakteristische PDP (pressure distance product) $(p \cdot d)_0$ gibt in der Formel von Keller-Simons [69] eine material- und prozeßabhängige Größe an, über die bei einem Druck p und einem Abstand d_{ST} zwischen Target und Substrat der Anteil ballistisch bzw. stoßfrei oder direkt transportierter Teilchen gemäß

$$\Phi_b = \Phi_0 \exp\left(-\frac{pd_{ST}}{(pd)_0}\right) \quad (7.3)$$

abnimmt. Der Gesamtfluß wird um diffus gestreute Teilchen ergänzt und beträgt

$$\Phi(pd) = \Phi_b(pd) + \Phi_d(pd) = \Phi_0 \frac{(pd)_0}{pd_{ST}} \left(1 - \exp\left(-\frac{pd_{ST}}{(pd)_0}\right)\right).$$

Nach Drüsedau et al. sind die materialabhängigen Größen, die $(pd)_0$ bestimmen, im wesentlichen die atomare Masse und der atomare Durchmesser sowie die Oberflächenbindungsenergie U_B . Als prozeßabhängige Größen ändern sich mit der Leistungsdichte die Gasdichte und mit der mittleren atomaren Teilchenenergie $\langle E_{at} \rangle$ die mittlere freie Weglänge. $\langle E_{at} \rangle$ hängt dabei unter anderem von der Targetspannung und der Oberflächenbindungsenergie ab. Genauere Ausführungen finden sich in [26]. Dort wird beim metallischen DC-Magnetron Sputtern von einem Wolfram-Target mit 90 mm Durchmesser bei 20 W Leistung der Wert für das PDP mit $(pd)_0 \approx 24 \text{ Pa cm}$ angegeben, bei 100 W Leistung mit etwa $(pd)_0 \approx 120 \text{ Pa cm}$ [26].

Es wäre verlockend, diesen Wert auf die Sputterverhältnisse in dieser Arbeit zu übertragen: Mit dem Target-Substrat-Abstand $d_{ST} = 7,8 \text{ cm}$ und einem Maximaldruck von $p_{\text{Ion.}} = 12 \text{ Pa}$ beträgt $pd_{ST} \approx 93,6 \text{ Pa cm}$ bei einer Sputterleistung von etwa 200 W. Der Wert liegt unter dem oben angegebenen Wert von $(pd)_0 = 120 \text{ Pa cm}$ zum Sputtern bei 100 W. Folglich müßten nach Gleichung (7.3) noch viele Teilchen ballistisch den Weg vom Target zum Substrat zurücklegen und selbiges mit hoher kinetischer Energie erreichen.

Der Vergleich steht natürlich unter mehreren Vorbehalten, die mit dem reaktiven Sputtern von Wolframoxid unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre zusammenhängen: Vor allem die Oberflächenbindungsenergie ändert sich vermutlich deutlich, was sich auf die mittlere Teilchenenergie abgesputterter Teilchen auswirkt:

$$\langle E_{at} \rangle = U_B^{2/3} \cdot E_{\text{max}}^{1/3}$$

mit der Oberflächenbindungsenergie U_B [25]. Für $E_{\text{max}} = k\Gamma E_0 - U_B$ ist $k \approx 0,4$ und Γ bildet die relative Masse von Target- und Projektilteilchen. Aber nicht nur die Energie, sondern auch die Streuquerschnitte bei Stößen mit Sauerstoff dürften andere sein. Daher ist fraglich, ob auch beim reaktiven Sputtern mit Sauerstoff und Argon ein ähnlich großes PDP existiert.

Andererseits ist dieser Wert deutlich größer als die thermische mittlere freie Weglänge λ , die für $p = 1 \text{ Pa}$ bei 6,65 mm liegt, was einem $(p\lambda) = 0,665 \text{ Pa cm}$ entspricht [70]. Für $d_{ST} \approx \lambda$ erreichen nur noch etwa 40% aller Teilchen ohne Stoß und Energieverlust das

sitionsdruck beobachtet.

Substrat. Für $d_{ST} \approx 2 \cdot \lambda$ sinkt dieser Anteil auf etwa 15 %, für $d_{ST} \approx 3 \cdot \lambda$ auf etwa 5 %. Für 3 Pa beträgt dann $d_{ST} \approx 36 \cdot \lambda$, so daß fast keine energiereichen Teilchen mehr stoßfrei vom Target zum Substrat kommen sollten und für ein dichtes Schichtwachstum sorgen könnten. Dort ergibt sich aber gerade das Maximum der druckabhängigen Dichten. Geht man davon aus, daß für das dichte Wachstum diese energiereichen Teilchen verantwortlich sind, so muß die „richtige“ freie Weglänge größer als die Abschätzung nach der thermischen freien Weglänge sein.

Oxidisches Sputtern: Einfluß von energiereichem Sauerstoff und Elektronen

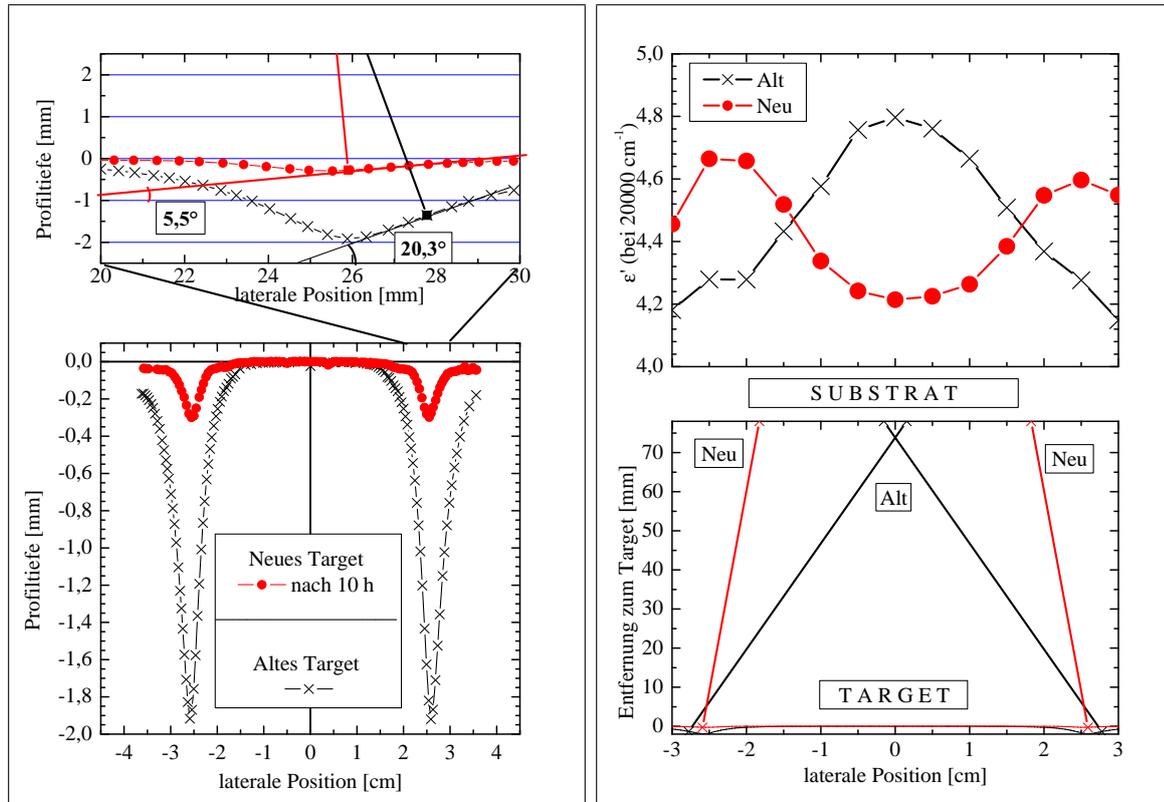
Neben den bisher diskutierten Einflüssen beim nichtreaktiven Sputtern kommt es beim oxidischen Sputtern noch zu deutlichen Energiebeiträgen durch energiereichen Sauerstoff oder energiereiche Elektronen. So berichtet Drüsedau [24], daß der Energieeintrag pro aufwachsendem Metallatom beim oxidischen Sputtern deutlich um mehrere 100 eV zunehmen kann. Die Ursache sieht er in einem verstärkten Beschuß des Substrats mit Elektronen und negativen Sauerstoffionen.

Tominaga et al. berichten [139] für das DC-Magnetron-Sputtern von ZnO von einem wie bei uns runden Target, daß der spezifische Flächenwiderstand stark von der lateralen Position auf dem Substrat abhängt. Senkrecht über dem Erosionsgraben ist der spezifische Widerstand relativ groß, während über dem Zentrum des Targets eine bessere spezifische Leitfähigkeit der aufwachsenden Schicht erreicht wird. Tominaga weist dabei nach, daß die Herabsetzung der Leitfähigkeit durch den Beschuß der Schicht mit energiereichem Sauerstoff herrührt. Dieser Sauerstoff wird von der Targetoberfläche gesputtert und im Kathodenfallraum senkrecht vom Target weg auf die Schicht beschleunigt. Daher erreicht er nur genau über der Erosionszone das Substrat. Diese Ergebnis ist wichtig für die folgende Übertragung auf die im Rahmen der Arbeit hergestellten Schichten.

7.5.3 Übertragung auf das inhomogene Wachstum der WO_x -Schichten

Die oben diskutierten Erkenntnisse aus der Literatur führen zusammen mit dem target-abhängigen ε' -Profil zu folgendem Modellbild: Aus dem Sputterprozeß stehen sowohl in Gestalt der abgesputterten Teilchen als auch durch die reflektierten Neutralteilchen energiereiche Partikel zur Verfügung, die auf dem Substrat für eine Komprimierung der Schicht sorgen können (größeres ρ und ε'). Für größere Drücke kommt es zu vermehrten Stößen, so daß die in die Schicht durch energiereiche, ballistische Teilchen eingetragene Energie gemäß Gleichung (7.3) aufgrund ihrer reduzierten Anzahl sinkt. Die gestreuten Teilchen besitzen nicht die nötige Energie zur Kompaktierung der Schicht. Die Haupttrichtung der energiereichen Teilchen folgt gemäß dN/dE einer Cosinus-artigen Verteilung und besitzt ihr Maximum senkrecht zur Targetoberfläche. Seitwärts dazu sinkt ihre Anzahl. Speziell die Sauerstoffionen werden senkrecht zur Targetoberfläche beschleunigt.

Es bleibt zu klären, wie es zum dem lateralen Profil auf dem Substrat kommt. Hier kommen nun die unterschiedlichen Targetprofile zum Tragen, die schon in Abbildung 7.8 dargestellt waren und nun gemeinsam in Abbildung 7.9 gezeigt sind: Für das alte Target mit ausgeprägtem Erosionsgraben besitzt die äußere Flanke des Grabens eine Neigung von



(a) Vergleich der beiden Erosionsgräben am neuen und am alten Target. Oben sind in einer maßstäblichen Vergrößerung die Tangenten an den Sputtergräben angelegt.

(b) Unten deuten die Linien vom Target zum Substrat die Hauptsputterrichtung an. Oben sind die ε' -Profile aus Abbildung 7.8 abgebildet. Der Target-Substrat-Abstand beträgt 78 mm.

ABBILDUNG 7.9: Vergleich von Targeterosionsgräben und den daraus resultierenden lateralen ε' -Profilen am neuen und am alten Target. Als Ergänzung zu Abbildung 7.8 ist in (a) oben der Neigungswinkel im Erosionsgraben durch Anlegen einer Tangente bestimmt. Nach dem Modell bewegen sich die energiereichen Teilchen bevorzugt senkrecht zur Targetoberfläche. Die Richtung ist in (b) durch die Geraden angedeutet. Sie treffen das Substrat im Fall des alten Targets im Zentrum, wo daher die Schicht am dichtesten aufwächst. Beim neuen Target treffen sie mehr zum Rand hin das Substrat. Entsprechend bildet sich dort das Maximum heraus.

bis zu 22° zur Horizontalen. Die Oberflächennormale zeigt in Richtung der Substratmitte, wohin von dieser Flanke der bevorzugte Abtrag stattfindet. Dies gilt für den gesamten Umlauf des Grabens, so daß die Substratmitte von überall getroffen wird. In einem anschaulichen Bild kann man sich die Hauptsputterrichtung ausgehend von dem kreisförmigen Grabenrand als einen zusammenlaufenden Kegel vorstellen. Umgekehrt besitzt die Tangente an die Flanke beim fast neuen, wenig genutzten Target einen Neigungswinkel von nur 5° , so daß der Normalenvektor und damit die Hauptrichtung der gesputterten und reflektierten Teilchen in etwa das Substrat auf einer Ringzone über dem Erosionsgraben treffen. Die Richtungen sind in Abbildung 7.9(b) eingetragen. Von der inneren Flanke des Erosionsgrabens ist derselbe Effekt zu erwarten, nur mit der Sputterrichtung vom Zentrum weg. Beim neuen Target wird wegen des geringen Winkels wieder im wesentlichen

das Gebiet auf dem Substrat über dem Graben erreicht. Für das alte Target „zielt“ der Abtrag auf eine Region außerhalb des Substrats.

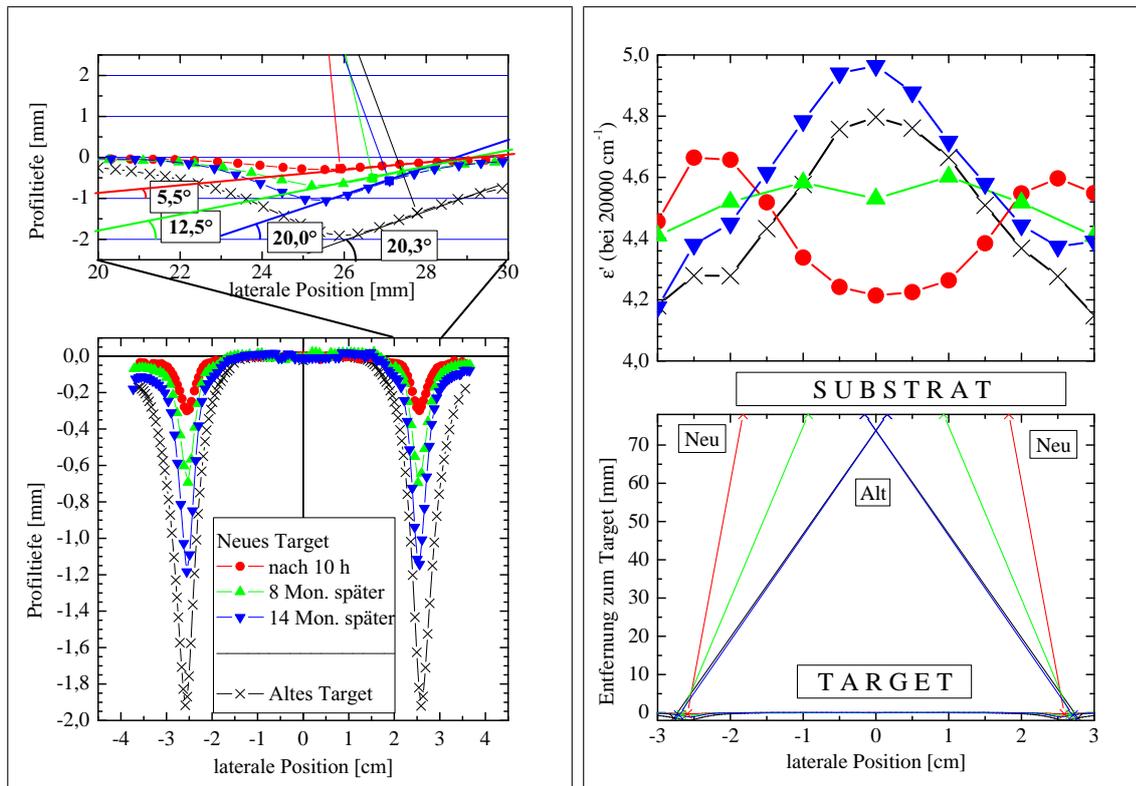
Hinzu kommt, daß für die hier eingestellten hohen Drücke nur noch in der Hauptrichtung ausreichend viele energiereiche Teilchen am Substrat ankommen, so daß dort durch einen ausreichend hohen Energieeintrag ein kompaktes Schichtwachstum bewirkt wird. An den anderen Positionen reicht der Energieeintrag nicht aus, da nicht genügend schnelle Teilchen auftreffen: Sie wurden auf dem Weg zum Substrat durch Stöße thermalisiert. Der Schnitt von Hauptsputterrichtung mit dem Substrat bildet aber beim alten Target einen Kreis im Zentrum des Substrats, während bei Verwendung des neuen Targets auf dem Substrat der ausschnittsweise an den Positionen $l = \pm 2,5$ cm beobachtete Ring mit seinem Radius von 2,5 cm entsteht. Damit wäre der targetprofilabhängige laterale Verlauf von ε' und ρ erklärt.

7.6 Weitere laterale Untersuchungen bestätigen Modell

7.6.1 Zeitliche Entwicklung des ε' -Profils mit dem Sputtergraben

Natürlich prägt sich der Sputtergraben des Targets mit zunehmender Nutzungsdauer immer stärker aus. Eine Darstellung des Profils zeigt Abbildung 7.10(a). Der Neigungswinkel der Grabenwand am Target W(2) steigt von 5° nach 10 Stunden Nutzungsdauer auf 20° nach 14 Monaten Nutzungsdauer und ist damit ebenso steil, wenn auch noch nicht so tief, wie am Target W(1). Auf Basis der Erklärung des letzten Abschnitts muß man folgerichtig erwarten, daß sich im Lauf der Nutzung nicht nur das Targetprofil, sondern auch der laterale ε' - und ρ -Verlauf ändern. Diese Erwartung bestätigt die laterale ε' -Auftragung für Schichten, die im Lauf von etwa 18 Monaten mit dem Target W(2) bei $I_{sp} = 400$ mA (DVM) und $p_{ion.} = 9,0$ Pa hergestellt wurden, siehe Abbildung 7.10(b). In Wiederholung zu zuvor erkennt man die mit dem alten Target W(1) deponierte Schicht (\times) sowie als Ausgangsverlauf (\bullet) die mehrfach diskutierte Doppelhügelstruktur von einer der ersten mit dem damals neuen Target W(2) hergestellten Schichten. Die zweite Kurve (\blacktriangle) zeigt den lateralen Verlauf einer 9 Pa-Schicht, die in demselben Zeitraum entstand wie die eingangs des Kapitels in Abbildung 7.2 diskutierte 6 Pa-Schicht, an der die ersten lateralen XRR-Messungen zur Bestimmung des Dichteprofils vorgenommen worden waren. Mit dem Modell zur Abhängigkeit vom Sputtergraben kann auch ihre geringe Modulation erklärt werden: Bei dem mäßig ausgeprägten Targetprofil (\blacktriangle) bestreichen energiereiche Teilchen halbwegs gleichmäßig verteilt das gesamte Substrat, so daß überall eine ähnliche Dichte entsteht. Für die jüngste mit dem W(2)-Target hergestellte Schicht (\blacktriangledown) wird der Übergang zur Einhügelstruktur vollzogen, die bislang nur vom alten Target W(1) (\times) bekannt war.

Insofern kann jetzt nicht mehr vom „neuen“ Target gesprochen werden, da sein Graben ebenfalls schon zu stark ausgeprägt ist. Konsequenterweise hat sich auch die laterale Einfärbegeschwindigkeit geändert: Jetzt befinden sich bei den mit dem Target W(2) gesputterten Schichten im Zentrum die langsam schaltenden Bereiche und am Rand die



(a) Entwicklung des Sputtergrabens mit der Targetnutzungsdauer.

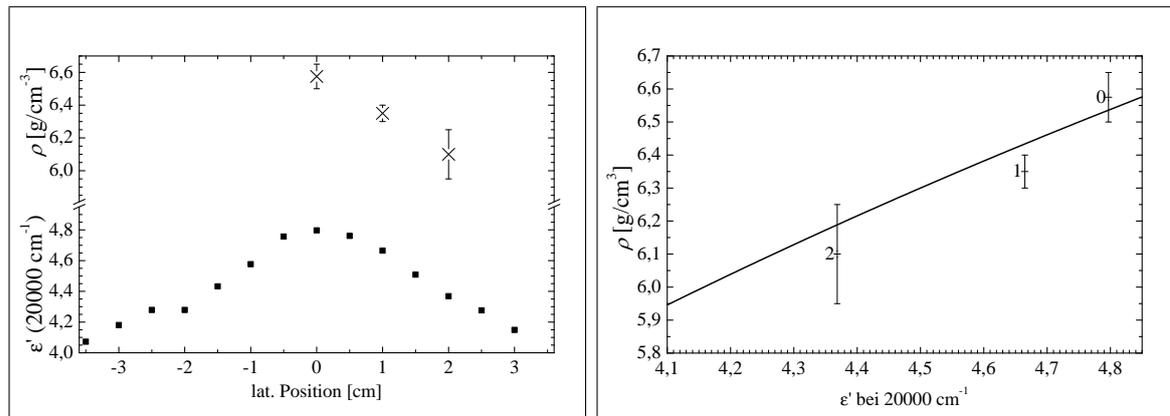
(b) Entwicklung des lateralen ε' -Profils mit der Targetnutzungsdauer.

ABBILDUNG 7.10: Vergleich der zeitlichen Entwicklung des Targeterosionsgrabens und den daraus resultierenden lateralen ε' -Profilen von bei 9 Pa deponierten Schichten. Das ε' -Profil des W(2)-Targets schlägt mit der Nutzungsdauer und dem wachsenden Erosionsgraben von der Doppelhügelstruktur um zu einer Einhügelstruktur, wie sie zuerst nur am alten W(1)-Target beobachtet wurde. Die Hauptsputterrichtung beim W(2)-Target fällt nach 14 Monaten Nutzung mit der des W(1)-Targets zusammen.

schnellen, so wie es zu Beginn der ganzen Diskussion am alten Target der Fall war.

7.6.2 Laterale Korrelation von Brechungsindex und Dichte an extremen Schichten

Die Erfahrung der lateralen Entwicklung von ε' mit dem Targetalter ließ speziell die ersten mit dem damals neuen W(2)-Target hergestellten Schichten aus Kapitel 5 für XRR-Messungen interessant erscheinen, um auch in der Dichte ρ ein entsprechendes laterales Profil nachzuweisen. Der Erosionsgraben war damals praktisch noch nicht ausgebildet. Umgekehrt zeigten die dort mit dem alten Target hergestellten Schichten die größte laterale Variation von ε' , was sie ebenfalls interessant machte, um auch auf einer Probe größere Änderungen in der lateralen Dichte nachzuweisen.

(a) Lateral aufgelöste ϵ' und ρ .

(b) Test auf Erfüllung der Lorentz-Lorenz-Beziehung.

ABBILDUNG 7.11: Korrelation des lateralen Profils von Brechungsindex und Dichte. Die Probe wurde mit dem alten Target bei $p_{\text{Ion.}} = 9,0$ Pa, $q(\text{O}_2) = 25$ sccm und $I_{\text{sp}} = 400$ mA hergestellt. In der lateralen Auftragung (a) zeigt sich für die Dichte ρ von einem Maximum in der Probenmitte derselbe Abfall zum Rand wie für ϵ' , dessen Verlauf schon in Abbildung 5.7(a) diskutiert wurde. In (b) erkennt man schön den klaren Trend, mit dem ϵ' und ρ korreliert sind. Zur Orientierung ist die funktionale Abhängigkeit eingezeichnet, die man nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung erwartet (Gleichung (5.1)). Um die XRR-Messungen zu ermöglichen, wurde die Bestimmung von DF und ρ an dem dünneren Pendant zu der Probe durchgeführt, deren DF in Abbildung 5.7 gezeigt wurde. Hier betrug die Probendicke 144 nm.

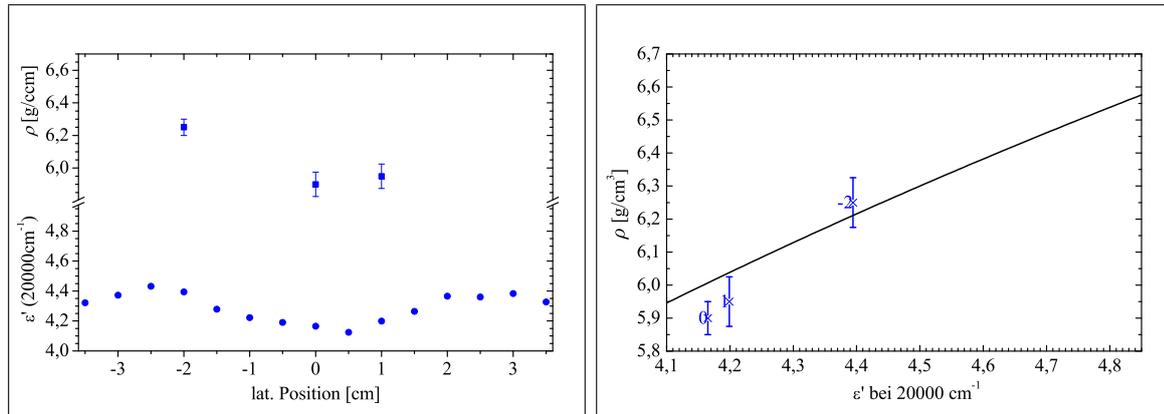
Messungen an einer mit dem alten Target hergestellten Schicht

In Abbildung 7.11(b) sind die experimentell bestimmten Dichten ρ gegen die prinzipiell schon aus Abbildung 5.7 bekannten ϵ' -Werte einer mit dem alten Target bei 9,0 Pa gesputterten Schicht verglichen. Weil deren Dicke aber mit etwa 650 nm viel zu groß für XRR-Messungen ist, wurde das dünnere Pendant mit einer Dicke von etwa 144 nm nochmals optisch und zudem per XRR vermessen und analysiert. Abbildung 7.11(a) zeigt wieder den bekannten lateralen Verlauf von ϵ' und den neu bestimmten der Dichte ρ , der für die gemessenen Stellen denselben Verlauf aufweist. Beide Größen sind in der Probenmitte maximal und fallen zum Rand hin ab. Die Dichte zeigt ebenfalls ein große Variation von 6,55 g/cm³ im Zentrum auf 6,10 g/cm³ an der Position $l = +2$ cm.

In Abbildung 7.11(b) sind nun dieselben beiden Größen ϵ' und ρ gegeneinander aufgetragen mit der weiter vorne schon erwähnten Kurve der Lorentz-Lorenz Gleichung. Für die Bestimmung der Dichten konnten aus der Analyse die eingetragenen Fehlerbalken angegeben werden. Die Zahlen an den eingetragenen Werten bezeichnen die laterale Position (in cm) des Meßpunktes auf der Probe. Im Rahmen der Genauigkeit der Bestimmung von ϵ' folgen die Ergebnisse den Erwartungen nach Lorentz-Lorenz.

Messungen an einer mit dem fast unbenutzten neuen Target hergestellten Schicht

Analog zum Fall oben wurden auch an der mit dem neuen Target bei $p_{\text{Ion.}} = 9$ Pa und $q(\text{O}_2) = 25$ sccm gesputterten Probe aus Abbildung 5.11 lateral aufgelöste XRR-Messungen

(a) Lateral aufgelöste ε' und ρ .

(b) Test auf Erfüllung der Lorentz-Lorenz-Beziehung.

ABBILDUNG 7.12: Korrelation des lateralen Profils von Brechungsindex und Dichte. Die Probe wurde als eine der ersten Schichten mit dem frischen W(2)-Target bei $I_{\text{sp}} = 400 \text{ mA}$, $p_{\text{Ion.}} = 9,0 \text{ Pa}$ und $q(\text{O}_2) = 25 \text{ sccm}$ hergestellt. (a) Im Gegensatz zu Abbildung 7.11(a) ergibt sich jetzt das Maximum für ε' etwa 2 cm zum Rand versetzt. Das Verhalten der Dichte bestätigt diesen Verlauf und ist konsistent mit den Erwartungen aus dem lateralen ε' -Profil, wie es in Abbildung 5.11(b) für das neue Target diskutiert wurde. In (b) folgen auch für diese Probe ε' und ρ den Erwartungen nach Lorentz-Lorenz. Die XRR-Messungen waren an der etwa 270 nm dicken Schicht gerade noch möglich.

durchgeführt. Die einzige in Frage kommende Probe aus den ersten Probenserien am damals neuen Target erwies sich als sehr anspruchsvoll für XRR-Messungen, da sie an einer im Zentrum etwa 270 nm dicken Schicht vorgenommen wurden, so daß die Interferenzen gerade noch aufgelöst werden konnten. Zum Probenrand hin wurde die Analyse wegen des Dickengradienten und des damit verbundenen Ausschmierens der Interferenzen noch schwieriger.

Das Ergebnis ist in Abbildung 7.12 wieder zusammen mit derselben Lorentz-Lorenz Kurve aus Abbildung 7.11 dargestellt. Wie zuvor verlaufen ε' und ρ in der lateralen Auftragung parallel, im Unterschied zum alten Target aber — wie aus den lateralen ε' -Ergebnissen erwartet — mit dem Maximum bei $l = 2 \text{ cm}$ und dem Minimum im Probenzentrum. Auch hier ist die Erwartung der Lorentz-Lorenz Bedingung erfüllt.

Zum Vergleich der Ergebnisse an beiden Targets sind in Abbildung 7.13 nochmals die Meßwerte gemeinsam mit der Kurve nach Lorentz-Lorenz dargestellt. Es zeigt sich proben- und targetübergreifend eine schöne Übereinstimmung. Die Werte sind auch konsistent mit den Lorentz-Lorenz-Auftragungen früherer Abbildungen. Bemerkenswert ist die sehr große Variation von etwa 10 % in der Dichte ρ bzw. von 20 % in ε' . Dabei stammt der niedrigste Wert aus dem Zentrum der mit dem neuen Target gesputterten Schicht, während der höchste Wert ebenfalls aus dem Zentrum stammt, aber hier aus dem der mit dem alten Target gesputterten Schicht. Beides paßt wieder zu den Erwartungen nach dem Modell: Allein der unterschiedliche Targeterosionsgraben bewirkt diese großen Unterschiede bei ansonsten gleichen Sputterparametern!

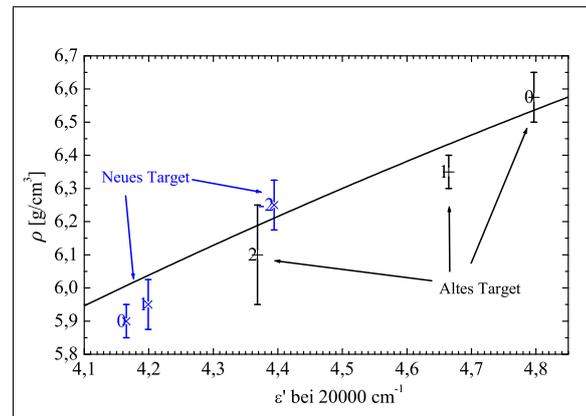
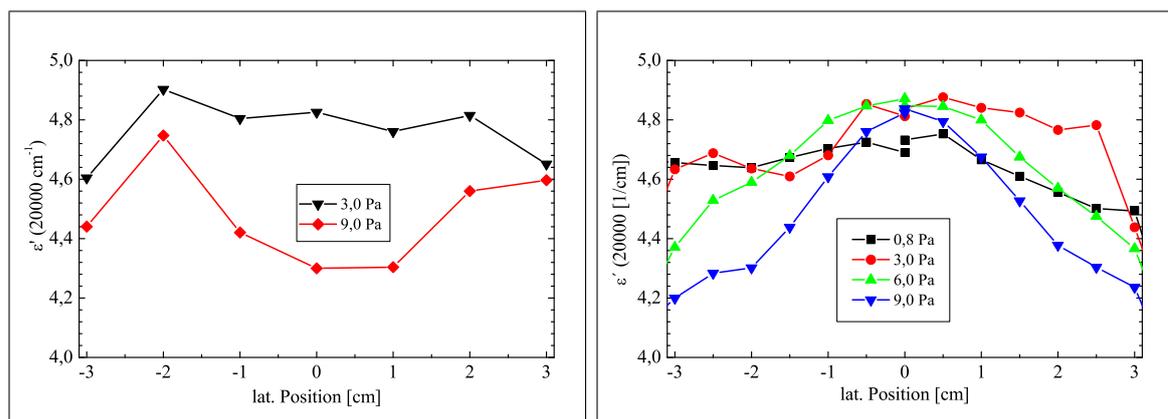


ABBILDUNG 7.13: ε' und ρ aus den Abbildungen 7.11 und 7.12. Die Werte folgen hier sogar proben- und targetübergreifend der erwarteten Lorentz-Lorenz-Funktion. Bemerkenswert ist die große Variation sowohl der Dichte als auch von ε' nur aufgrund der unterschiedlichen Targetprofile bei ansonsten gleichen Sputterparametern. Der relative Unterschied der Dichten beträgt im Zentrum der beiden Proben etwa 10 %, während für ε' sogar 20 % Abweichung nachgewiesen werden können.



(a) Entwicklung von ε' mit dem Depositionsdruck am neuen Target.

(b) Entwicklung von ε' mit dem Depositionsdruck am alten Target.

ABBILDUNG 7.14: Einfluß des Depositionsdrucks auf das ε' -Profil. Für geringe Drücke ergeben sich unabhängig vom Erosionsgraben nur gering variierte ε' -Verläufe. Erst für hohe Drücke erscheint der vom Targetprofil abhängige laterale Verlauf in ε' .

7.6.3 Einfluß des Depositionsdrucks auf laterales ε'

Bisher wurden nur die lateralen Verläufe von Schichten diskutiert, die bei einem relativ hohen Depositionsdruck von $p_{\text{Ion.}} = 6,0$ oder $9,0$ Pa gesputtert wurden. Für geringere Drücke ergibt sich zwar ein anderer Verlauf, der aber auch im Einklang mit dem oben entwickelten Modell erklärt werden kann.

Den experimentellen Befund illustriert Abbildung 7.14: Wie bisher diskutiert ergeben sich für höhere Drücke die vom Targetprofil abhängigen lateralen ε' -Verläufe. Umgekehrt ergibt sich für geringere Drücke ($0,8$ Pa oder $3,0$ Pa) aus der optischen Analyse ein viel homogenerer Verlauf des lateralen ε' -Profils mit deutlich geringerer Variation. In diesen Fällen kommen auch in Bereichen auf dem Substrat, die nicht in der Hauptrichtung

energiereicher Teilchen liegen, noch ausreichend viele solcher Teilchen an; der integrierte Energieeintrag ist groß genug, um ein dichteres Wachstum mit höherem ε' an allen Stellen des Substrats zu ermöglichen. Eine Thermalisierung der Teilchen findet kaum statt.

In den beiden gezeigten Fällen am neuen und alten Target zeigt sich aber auch bei geringem Druck immer noch eine leichte Variation von ε' gemäß der Targetprofile: Das Maximum liegt im Zentrum beim alten Target, während beim neuen zwei leichte Maxima bei ± 2 cm auszumachen sind. Aufgrund der winkelabhängigen Teilchenzahlflüsse ist der Energieeintrag in Hauptsputterrichtung immer noch etwas größer. Auffällig ist ebenfalls, daß bei ausgeprägtem Sputtergraben das Maximum von ε' in der Mitte größere Werte erreicht als beim fast planen Target die beiden Maxima bei $l = \pm 2$ cm. Dies könnte damit zusammenhängen, daß das Zentrum der Probe beim stark erodierten, kreisförmigen Sputtergraben von allen Seiten mit energiereichen Teilchen getroffen wird (die außenliegenden Flanken des Grabens zeigen von überall zur Mitte), während die Bereiche mit hohem ε' beim planen Target im wesentlichen nur von der Region direkt darunter getroffen werden.

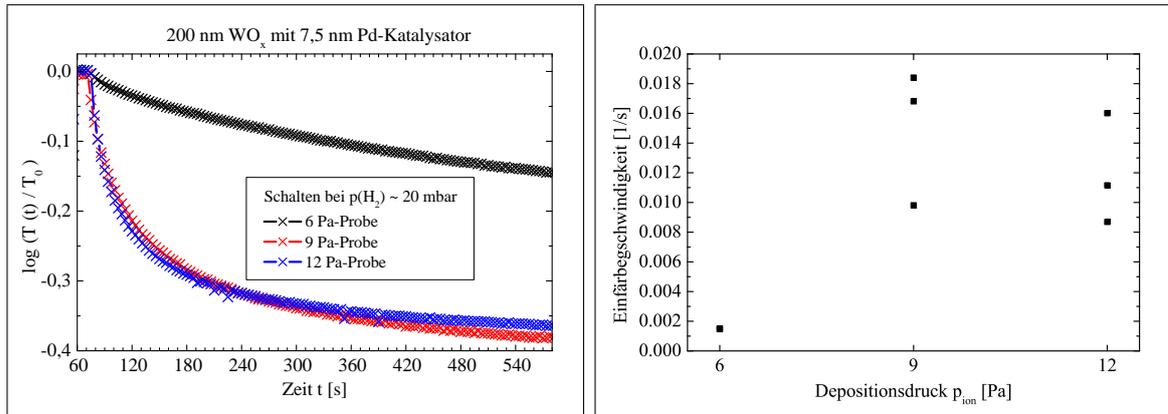
Die erreichbare Größe von ε' ist in diesem Sinn eine Funktion der durch schnelle Teilchen eingetragenen Energie: Je mehr energiereiche Teilchen ankommen, desto größer ist die eingetragene Energie, desto größer ist die resultierende Dichte der Schicht.

7.7 Einfluß des Sputterdrucks auf die Schaltkinetik

Zum Abschluß dieser Untersuchungen soll auch der Einfluß der Depositionsparameter auf die Schalteigenschaften analysiert werden. Da die in Kapitel 5 diskutierten Ergebnisse darauf hindeuten, daß mit kleiner werdendem ε' bzw. mit Zunahme der Porosität die Schaltgeschwindigkeit zunimmt, werden im folgenden gezielt Proben mit einer möglichst großen Differenz in ε' bzw. ρ untersucht. Dies sind die Proben zur Untersuchung der Druckabhängigkeit aus Kapitel 7.4. Für bei $p_{\text{Ion.}} = 0,8$ Pa und 3 Pa gesputterte Proben war zuvor *kein* gasochromes Schalten festgestellt worden (siehe Abbildung 5.1). Daher wurden nun nur bei 6,0 Pa, 9,0 Pa und 12 Pa gesputterte Proben untersucht, die alle mit einer obenliegenden Pd-Katalysatorschicht von 7,5 nm Dicke versehen waren. Exemplarisch sind typische zeitaufgelöste Schaltverläufe bei einem Wasserstoffpartialdruck von $p_{\text{H}_2} = 20$ mbar (bzw. bei $p_{\text{ges}} = 1000$ mbar für 2 % H_2 in Ar) in Abbildung 7.15(a) dargestellt. Der Einlaß von 2 % H_2 in Ar erfolgte jeweils etwa bei $t \approx 70$ s. Man erkennt, daß die Proben bei $p_{\text{Ion.}} = 9,0$ und 12,0 Pa einen ähnlichen Verlauf zeigen. Im Unterschied dazu ist das Einfärben der 6,0 Pa-Probe deutlich langsamer.

Jede der Proben wurde jeweils drei mal geschaltet und dabei ihre Schaltgeschwindigkeiten zu Beginn der Einfärbung bestimmt. Die Werte sind in Abbildung 7.15(b) zum Vergleich aufgetragen. Es fallen drei Eigenschaften auf: 1.) Während die Werte der 6 Pa-Probe reproduzierbar sind, ergeben sich für die beiden anderen Proben größere Schwankungen. 2.) Offensichtlich ist die Schaltgeschwindigkeit bei der 6,0 Pa-Probe deutlich kleiner als bei den beiden anderen Proben. 3.) Im Rahmen der Schwankungsbreite sind die Geschwindigkeiten der 9- und 12 Pa-Proben gleich.

Nach dem bisherigen Modell stand zu erwarten, daß mit sinkendem ε' bzw. sinkender Dichte die Proben schneller schalten. Offensichtlich gilt dies nur für einen gewissen Übergangsbereich: Für die 6 Pa-Probe mit reinem WO_x ohne Palladium-Katalysator ergab die Analyse in Abbildung 7.4 Werte von $\varepsilon' = 4,73$ und $\rho = 6,55$ g/cm³, während die Werte



(a) Verlauf von $-OD(t)$ bei $\lambda = 600$ nm beim Einfärben.

(b) Entwicklung der Einfärbgeschwindigkeit mit dem Sputterdepositionsdruck.

ABBILDUNG 7.15: Vergleich der Schaltgeschwindigkeiten im Probenzentrum in Abhängigkeit vom Sputterdepositionsdruck. Die bei $p_{\text{Ion.}} = 6,0$ Pa, $9,0$ Pa und $12,0$ Pa mit dem W(2)-Target hergestellten Proben besitzen jeweils eine WO_x -Dicke von etwa 200 nm und eine Pd-Dicke von etwa 7,5 nm. Der Wasserstoffpartialdruck beim Schalten beträgt $p_{\text{H}_2} = 20$ mbar.

der 9 Pa-Probe bei $\varepsilon' = 4,52$ und $\rho = 6,32$ g/cm³ liegen. Zwischen diesen Proben ist mit den Ergebnissen aus Abbildung 7.15(b) eine klare Entwicklung der Schaltgeschwindigkeit nachgewiesen. Umgekehrt bringt eine weitere Reduzierung von ε' und Dichte wie bei der 12 Pa-Probe auf $\varepsilon' = 4,37$ und $\rho = 6,20$ g/cm³ keine klare Verbesserung gegenüber der 9 Pa-Probe mehr.

7.8 Quintessenz zum Einfluß des Sputterns

Die laterale Dickenverteilung wird nur unwesentlich durch den mit dem Gebrauch zunehmenden Sputtergraben beeinflusst. Sie folgt im wesentlichen einer Cosinus-Verteilung. Die laterale ε' -Verteilung hingegen wird entscheidend von den reflektierten Neutralteilchen oder von abgesputterten Teilchen bestimmt, die mit großer kinetischer Energie auf das Substrat auftreffen und dort die Schicht komprimieren. Fehlen diese schnellen Teilchen, ergibt sich ein poröseres Wachstum. Ihr Auftreffort auf dem Substrat und damit das laterale ε' - und ρ -Profil werden vom Targetprofil und vom Druck entscheidend gesteuert. Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei den energiereichen Teilchen um Sauerstoffionen, da diese stark gerichtet senkrecht von der Targetoberfläche wegbeschleunigt werden.

Für geringere Drücke tritt der Effekt noch nicht so stark zum Vorschein, sondern erst für größere Drücke, wenn die meisten Teilchen auf dem Weg zum Substrat thermalisiert werden und nur noch wenig Energie in die Schicht eintragen. Dann erreichen lediglich entlang der Haupt Sputterrichtung ausreichend viele Teilchen mit hoher kinetischer Energie das Substrat. Mit diesem Modell können alle beobachteten Abhängigkeiten erklärt werden.

Kapitel 8

Schallexperimente

Nachdem sich die bisherigen Untersuchungen auf Sputterparameter mit ihrem Einfluß auf die Porosität und das Schaltverhalten der WO_x -Schichten konzentriert haben, sollen in diesem Kapitel weitere Größen identifiziert werden, welche die Schaltkinetik der Schichten beeinflussen. Dazu werden zunächst Modelle aus der Literatur zum zeitlichen Schaltverlauf vorgestellt und anschließend auf ihre Übertragbarkeit auf die im Rahmen der Arbeit untersuchten Schichten überprüft. Aufgrund des unerwarteten Schaltverhaltens einiger Proben wird die Rolle des Palladiums beim Schalten in mehreren Experimenten charakterisiert. In einem eigenen Abschnitt werden die Eigenschaften des Palladiums zusammengefaßt, worauf die Wechselwirkung von Pd und WO_x näher untersucht wird. Versuche zur Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck runden das Kapitel ab.

8.1 Modelle zur Schaltkinetik

Nach den bisherigen Analysen zur Schaltkinetik sollen die folgenden Ergebnisse mit den von Georg in [39, 41, 42] vorgeschlagenen Modellen zur Zeitabhängigkeit der optischen Dichte beim Einfärben verglichen werden. Zunächst werden die Modelle kurz vorgestellt. Georg unterscheidet dabei zwischen Schichten „*schneller Diffusion*“ und Schichten „*langsamer Diffusion*“.

8.1.1 Schichten schneller Diffusion

Zur Analyse seiner Färbeexperimente setzt Georg die gemessene optische Dichte $OD(t)$ proportional zur mittleren Konzentration der Farbzentren $\bar{y}(t)$ zum Zeitpunkt t an. Dieser Ansatz ist plausibel aus der Beobachtung bei elektrochromen Einfärbeversuchen, daß die $OD(t)$ proportional zur in der Zeit t geflossenen Ladungsmenge Q ist. Q wiederum setzt er mit der Anzahl der Farbzentren in der gesamten Schicht gleich (entspricht nach dem Doppelinterkalationsmodell dem Wasserstoffanteil y in H_yWO_x). Es gilt nach Gleichung (4.11)

$$\bar{y}(t) = \frac{1}{d} \frac{A}{e\rho N_A C_E} \cdot OD(t), \quad (8.1)$$

wobei d die Schichtdicke ist. Dabei erhält Georg aus elektrochromen Einfärbeexperimenten für amorphe Schichten praktisch unabhängig vom Herstellungsprozeß einen fast konstan-

ten Wert für die Einfärbeeffizienz C_E von $C_E(\lambda = 650 \text{ nm}) = 50 \text{ cm}^2/\text{C}$ [42, 39].

In einer ersten Annahme beschreibt er die Färbereaktion in vier Teilschritten [39, 41], nämlich

1. der Adsorption und Dissoziation von H_2 auf dem Katalysator;
2. dem Transport der H-Atome zur WO_x -Oberfläche;
3. der Reaktion von H mit dem WO_x und der Bildung von Farbzentren;
4. der Diffusion der Farbzentren in das Innere des WO_x .

Er nimmt die Schritte 1 und 2 als schnell im Vergleich zu 3 und 4 an, so daß einer dieser geschwindigkeitsbestimmend wirkt. Dann stellt er für die aufgeführten Teilreaktionsschritte Bilanzgleichungen auf, in welcher die Wahrscheinlichkeiten bzw. Reaktionskonstanten für die jeweilige Hin- und Rückreaktion eingehen. Daraus leitet er die Bildungsrate von Farbzentren ab, aus denen er den zeitlichen Verlauf der mittleren Farbzentrenkonzentration $\bar{y}(t)$ bestimmt. Demnach gilt

$$\bar{y}(t) = \begin{cases} 0, & \text{für } t < t_0, \\ \bar{y}_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau}\right) \right], & \text{für } t \geq t_0, \end{cases} \quad \text{mit } \tau := \frac{4L^2}{\pi^2 D} + \frac{L/b}{\alpha + \beta}, \quad (8.2)$$

unter der Annahme, daß die Farbzentren in der Schicht schnell diffundieren können bzw. daß $D\pi^2(t-t_0)/(4L^2) \gg 1$ erfüllt ist. Damit ist Schritt 3 geschwindigkeitsbestimmend. Dabei sind \bar{y}_∞ die Farbzentrenkonzentration im gesättigten Zustand für große Zeiten, L in einer ersten Interpretation die Schichtdicke, D die Diffusionskonstante der Farbzentren in WO_x und b die Dicke der ersten oberflächennahen Monolage, in der die Farbzentren gebildet werden. α bzw. β beschreiben die Reaktionskonstante für die Hin- bzw. Rückreaktion zwischen einem Wasserstoffatom auf der WO_x -Oberfläche und der Bildung von Farbzentren in der ersten oberflächennahen Monolage durch die Reaktion des Wasserstoffs mit dem WO_x . α und β hängen über die durchschnittliche Belegung der WO_x -Oberfläche mit Wasserstoff von dem umgebenden Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} ab. t_0 ist der Startpunkt des Schaltvorganges und wurde im Vergleich zu Georgs Formel ergänzt.

Erstaunlich an diesem Ergebnis ist, daß die beiden Größen, die die Kinetik bestimmen, nämlich der Grenzflächenübergang vom Wasserstoff mit der Bildung der Farbzentren und die Diffusion der Farbzentren ins Schichtinnere, gemeinsam eine Zeitkonstante τ ergeben, mit der die Farbzentren gemäß der Exponentialfunktion gebildet werden. Aus Gleichung (8.2) und (8.1) bestimmt sich dann die Färbegeschwindigkeit als zeitliche Ableitung der OD bei $t = t_0$ zu

$$v = \frac{dOD(t)}{dt} = d \cdot \frac{e\rho N_A C_E}{A} \cdot \frac{dy(t)}{dt} = \frac{e\rho N_A C_E}{A} \cdot \frac{\bar{y}_\infty}{\tau} \cdot d. \quad (8.3)$$

Damit wird für einen diffusionskontrollierten Prozeß

$$v = \frac{e\rho N_A C_E}{A} \cdot \frac{\pi^2 D}{4} \cdot \bar{y}_\infty \frac{d}{L^2}, \quad (8.4)$$

bzw. für einen oberflächenkontrollierten Prozeß

$$v = \frac{e\rho N_A C_E}{A} \cdot (\alpha + \beta)b \cdot \bar{y}_\infty \cdot \frac{d}{L}. \quad (8.5)$$

Nach dem Modellansatz sollte $d = L$ gelten, so daß sich jeweils die letzten Brüche kürzen ließen. Insbesondere sollten sich die beiden Prozesse durch die Dickenabhängigkeit der Einfärbegeschwindigkeit unterscheiden lassen: Für den diffusionskontrollierten Prozeß wäre $v \sim 1/d$ zu erwarten, während der oberflächenkontrollierte Schritt keine Dickenabhängigkeit zeigen sollte.

Georgs Schichten zeigen experimentell aber eine Färbegeschwindigkeit v , die proportional zur Schichtdicke d ist. Diesen experimentellen Befund erklärt Georg mit einer kolumnaren Struktur seiner Schichten mit großen Poren dazwischen, so daß die reaktive Oberfläche mit der Schichtdicke d wächst und der Wasserstoff sehr schnell in der gesamten Pore zur Verfügung steht. An der Säulenwand bildet sich ein Farbzentrum, das dann quer zur WO_x -Säule in ihr Zentrum diffundiert. L kann dann als Durchmesser der Säulen interpretiert werden und die Diffusion läuft nicht von der Schichtoberfläche zum Substrat durch die Schicht der Dicke L . In beiden Prozessen, diffusions- wie oberflächenkontrolliert, ist eine Abhängigkeit $v \sim d$ zu erwarten, die Georg auch beobachtet. Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten wird in Kapitel 8.3 ein entsprechender Vergleich angestellt, um die Übertragbarkeit zu testen.

Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der Farbzentren

In einer Weiterentwicklung seines Modells berücksichtigt Georg, daß sich die Reaktionskonstanten für die Bildung der Farbzentren mit zunehmender Einfärbung ändern, da sich — nach dem in Kapitel 1.7.3 vorgestellten Ansatz von Crandall et al. [20] — das chemische Potential der Schicht H_yWO_x oder gleichbedeutend damit die Bindungsstärke der Farbzentren ebenfalls mit y ändert. Es handelt sich um die Abhängigkeit gemäß Gleichung (1.29) auf S. 32. Er erhält schließlich

$$\bar{y}(t) = \begin{cases} 0, & \text{für } t < t_0, \\ \frac{W}{2Q} \tanh \left[\frac{WB}{2L}(t - t_0) + \operatorname{artanh} \left(\frac{B}{W} \right) \right] - \frac{B}{2Q}, & \text{für } t \geq t_0, \end{cases} \quad (8.6)$$

wobei B , W und Q von den Reaktionskonstanten abhängen. Mit

$$\left. \frac{dy}{dt} \right|_{t=t_0} = \frac{W^2 B}{4Q} \cdot \frac{1}{L} \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{B}{W} \right)^2 \right\} \quad (8.7)$$

(Rechnung siehe Anhang B.4) folgt für die Schaltgeschwindigkeit nach diesem Modell

$$v = \frac{e\rho N_A C_E}{A} \cdot \frac{W^2 B}{4Q} \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{B}{W} \right)^2 \right\} \cdot \frac{d}{L}, \quad (8.8)$$

also dasselbe dickenabhängige Verhalten wie zuvor für den oberflächenbestimmten Prozeß.

8.1.2 Schichten langsamer Diffusion

Im Unterschied zu den Schichten schneller Diffusion ergibt sich für die Schichten langsamer Diffusion (und nicht zu große Zeiten t) mit $D\pi^2(t - t_0) \ll 4L^2$ die mittlere Farbzentrenkonzentration zu

$$\bar{y}(t) = \begin{cases} 0, & \text{für } t < t_0, \\ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \bar{y}_\infty \sqrt{D(t - t_0)} \cdot \frac{1}{L}, & \text{für } t \geq t_0. \end{cases} \quad (8.9)$$

Die Einfärbegeschwindigkeit v bestimmt sich prinzipiell wieder aus der Steigung bei $t = t_0$, die dort allerdings eine Singularität aufweist. Da experimentell aber ohnehin nur mit der Genauigkeit der Zeitaufösung Δt der Messung die Steigung bestimmt werden kann, läßt sich v angeben zu

$$v_{\Delta t} \approx \frac{OD(t_0 + \Delta t) - OD(t_0)}{\Delta t} = \frac{e\rho N_A C_E}{A} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \bar{y}_\infty \sqrt{\frac{D}{\Delta t}} \cdot \frac{d}{L}. \quad (8.10)$$

Zum Vergleich unterschiedlicher Proben muß Δt natürlich immer gleich gewählt werden. Georg beobachtet für seine langsam schaltenden Schichten ein dickenunabhängiges Schaltverhalten über den gesamten zeitlichen Verlauf [39]. Nach seinem Modell geschieht dann im Gegensatz zu den schnell schaltenden Schichten die Diffusion senkrecht zur Oberfläche und es gilt $L \equiv d$. Die Schaltgeschwindigkeit $v_{\Delta t}$ ist konstant.

8.2 Position des Katalysators und Porosität

Für die oben bei schnell schaltenden Schichten auf Grund der Dickenabhängigkeit von v vorgeschlagene Säulenstruktur findet Georg noch weitere Nachweise: In einem Nachweis vergleicht er die Färbekinetik zweier identisch hergestellter WO_x -Schichten, bei der sich im einen Fall der von Georg verwendete Platin-Katalysator auf der Schichtoberseite und im anderen zwischen Schicht und Substrat („unten“) befindet [39]. Er beobachtet für beide Schichtkonfigurationen ein gleichermaßen schnelles Einfärben und Entfärben der Probe. Daraus schließt er, daß es in den Schichten Poren gibt, in denen durchgängig von der Oberfläche zum Substrat die Diffusion von H_2 bzw. O_2 schnell möglich ist. Unten am Katalysator werden sie dissoziiert, bevor sie atomar das anschließende Färben bzw. Bleichen bewirken.

Die Wiederholung dieses Experiments an im Rahmen der Arbeit hergestellten Schichten weist einen deutlichen Unterschied auf. Die 400 nm dicken WO_x -Schichten wurden bei 12 Pa deponiert, so daß die Probe mit der obenliegenden, 30 nm dicken Palladium-Schicht schnell schaltet. Von daher wäre eine relativ große Porosität zu erwarten, die bei der anderen Probe eine schnelle Diffusion von H_2 durch die Schicht und eine Dissoziation an dem unter der WO_x -Schicht liegenden, ebenfalls 30 nm dicken Palladium möglich machen sollte. Im Gegensatz zur Erwartung ist ein Einfärben der Probe an der Schicht mit unten liegendem Katalysator aber nicht zu beobachten. Das Ergebnis zeigt Abbildung 8.1. Eine Erklärung dafür könnte sein, daß das Palladium durch das Besputtern mit Sauerstoff und Wolfram so stark geschädigt oder oxidiert wird, daß seine katalytische Wirkung nicht mehr gegeben ist. Ein solcher Schädigungseffekt wird beim Sputtern

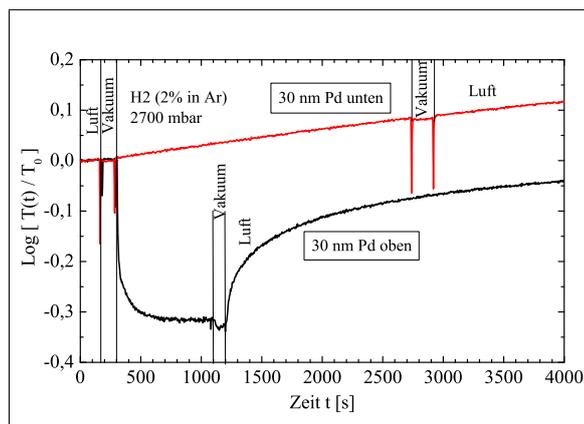


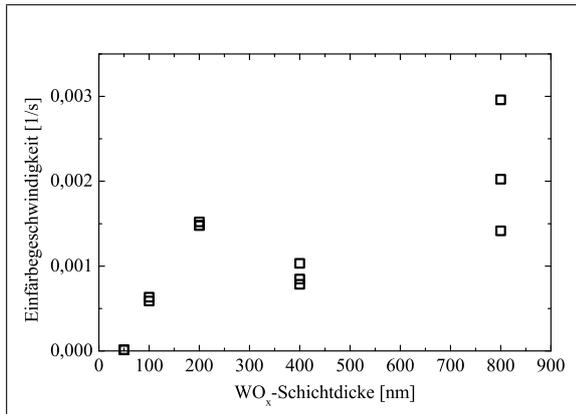
ABBILDUNG 8.1: Unterschied der Schaltkinetik bei unterschiedlicher Katalysatorposition. Der Katalysator ist jeweils 30 nm dick, das 470 nm dicke WO_x wurde bei 12 Pa deponiert. Die Schicht mit dem darüberliegenden Pd schaltet schnell und deutlich durch. Mit dem untenliegenden Pd zeigt sich praktische keine Änderung — die Schicht schaltet nicht mehr. Der Anstieg der Transmission ist vermutlich auf eine Drift des Spektrometers zurückzuführen.

zahlreicher Oxide auf bis zu 100 nm dicken Silberschichten beobachtet [92]. Zumindest gegen die Schädigung sprechen Reflexionsmessungen im IR mit optischer Spektroskopie, die andeuten, daß die Leitfähigkeit des 30 nm dünnen Palladiumkatalysators auch unter der WO_x -Schicht erhalten bleibt. Ob andererseits durch eine mögliche Oxidation des Palladiums die katalytischen Eigenschaften abnehmen, kann nicht sicher ausgeschlossen werden. Allerdings berichtet Georg, daß ein Pt-Katalysator, der zwischen WO_x und Substrat liegt und anfangs auf Grund seiner Oxidation langsam schaltet, durch langes Lagern (> 12 Stunden) unter H_2 -Atmosphäre reduziert werden kann, so daß anschließend das System wieder so schnell schaltet wie mit obenliegendem Katalysator. Ein ähnlicher Versuch wurde an einer im Rahmen der Arbeit hergestellten Schicht mit Pd-Katalysator vorgenommen, jedoch zeigte sich auch danach kein Einfärben der WO_x -Schicht.

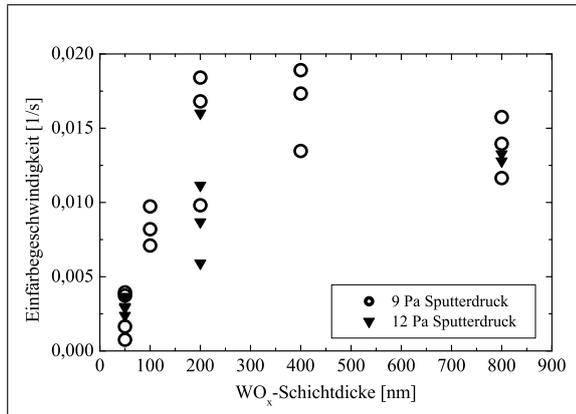
Alternativ kann das Nicht-Schalten dadurch erklärt werden, daß die Poren nicht von der Oberfläche bis zum Katalysator reichen. Folglich kann fast kein H_2 durch das WO_x hindurch den Katalysator erreichen, um dort in atomaren Wasserstoff zerlegt zu werden und Farbzentren zu bilden. Bei Georgs Proben steigt mit der Schichtdicke die WO_x -Oberfläche, an der Farbzentren entstehen können, womit er die Abhängigkeit der Schaltgeschwindigkeit von der Schichtdicke begründet. Für die hier hergestellten Proben sollte im Fall der zweiten Erklärung die Probenoberfläche *nicht* mit der Schichtdicke steigen, so wie es auch der ursprüngliche Ansatz in der Herleitung der beiden Gleichungen (8.4) und (8.5) mit $L \equiv d$ vorsieht. Daher wird im nächsten Abschnitt die Dickenabhängigkeit der Schaltgeschwindigkeit beleuchtet.

8.3 Einfluß der WO_x -Dicke

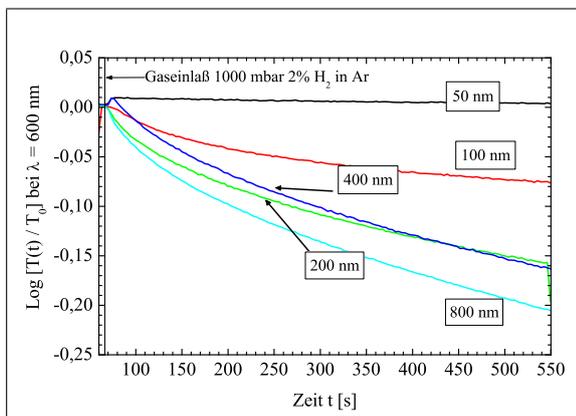
Zunächst soll für die gegebenen Modelle die Schaltgeschwindigkeit auf ihre Abhängigkeit zur WO_x -Dicke hin überprüft werden. Der Vergleich wird wie zuvor für WO_x -Schichten durchgeführt, die bei 6 Pa, 9 Pa und 12 Pa hergestellt wurden und Dicken zwischen 50 nm



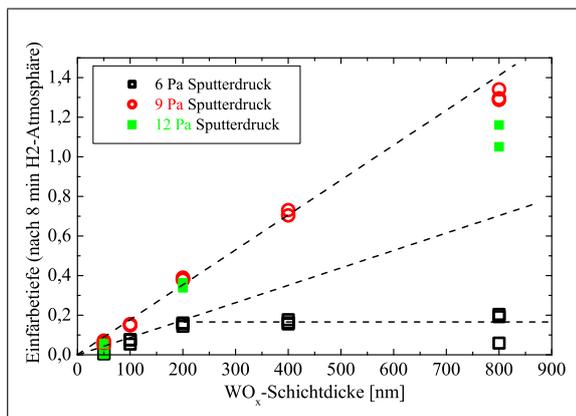
(a) Die Schaltgeschwindigkeiten für 6 Pa- WO_x -Proben.



(b) Die Schaltgeschwindigkeiten für 9 Pa- und 12 Pa- WO_x -Proben. Die Skala ist im Vergleich zu (a) verschoben.



(c) Auftragung von $-OD(t)$ in Abhängigkeit von der Dicke für 6 Pa- WO_x -Proben.



(d) Die dickenabhängige Einfärbetiefe nach 8 Minuten. Die Geraden dienen zur Orientierung.

ABBILDUNG 8.2: Dickenabhängiges Schaltverhalten für 6 Pa-, 9 Pa und 12 Pa- WO_x -Proben mit 7,5 nm dicker Pd-Katalysatorschicht. Das Schalten geschah unter 2% H_2 in Ar bei etwa $p_{\text{ges}} = 1100$ mbar typischerweise drei mal je Probe.

und 800 nm aufweisen. Darauf befindet sich immer ein 7,5 nm dicker Palladium-Film. Die Proben wurden typischerweise drei mal bei einem Gesamtdruck von $p_{\text{ges}} \approx 1100$ mbar mit 2% H_2 in Ar geschaltet.

8.3.1 Schaltkinetik und Dicke des WO_x

Bei 6 Pa hergestellte WO_x -Schichten zeigen in Abbildung 8.2(a) für die drei dünnsten Proben zwischen 50 nm auf 200 nm mit steigender Dicke eine klare Entwicklung zum schnelleren Schalten, während die 400 nm Probe zwar im Verlauf ähnlich zur 200 nm Probe ist, aber trotzdem etwas langsamer einfärbt. Zuletzt färbt die 800 nm Probe am schnellsten ein, allerdings mit einer großen Streuung. Die langsamen Proben sollten nach dem Modell *keine* Abhängigkeit von der Dicke zeigen und liegen bei Georgs Schichten¹

sogar im kompletten Verlauf fast deckungsgleich übereinander. Beides gilt für die hier als langsam bezeichneten Proben nicht, wie Abbildung 8.2(c) anschaulich zeigt.

Bei 9 Pa und 12 Pa hergestelltes WO_x zeigt ebenfalls einen Anstieg der Schaltgeschwindigkeit bis zu 200 nm, siehe Abbildung 8.2(b). Für größere Dicken bleibt sie im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Messungen konstant. Die Schichten weisen also nur für den Bereich bis 200 nm eine klare Dickenabhängigkeit in Übereinstimmung mit den beiden Modellen für schnelle Diffusion auf. Damit können für diese dünneren Schichten Poren von der Oberfläche bis zum Substrat angenommen werden. Allerdings ergibt sich für dickere Schichten ein konstanter Wert, der für eine Diffusion senkrecht zur Schichtoberfläche spräche, wobei $L \equiv d$ in die Gleichungen (8.4) und (8.5) eingesetzt werden müßte. Diese Interpretation ist konsistent mit der Beobachtung beim untenliegenden Katalysator: Die Poren sind ab einer bestimmten Schichtdicke verschlossen, die bei $d \approx 200$ nm angesetzt werden muß.

8.3.2 Schalttiefe und Dicke des WO_x

An denselben Proben konnten auch die Einfärbetiefen bestimmt werden, welche die Proben nach 8 Minuten bei $p_{\text{ges}} = 1100$ mbar unter 2% H_2 in Ar erreichen. Für alle drei Serien steigt mit der Schichtdicke die Absorption, wie in Abbildung 8.2(d) dargestellt ist. Aus thermodynamischer Sicht sollte dem durch den Wasserstoffpartialdruck eingestellten äußeren chemischen Potential eine bestimmte mittlere Farbzentrenkonzentration in der Schicht entsprechen, siehe Kapitel 1.7.3 und Gleichung (1.28). Für einen über die gesamte Schichtdicke konstanten (mittleren) Absorptionskoeffizienten α , oder gleichbedeutend damit für eine konstante (mittlere) Farbzentrenkonzentration senkrecht zur Oberfläche, muß sich folglich nach Lambert-Beer linear mit der Dicke d_{WO_x} eine steigende optische Dichte OD ergeben.

Für die langsamen 6 Pa-Proben ist bis 200 nm solch ein linearer Anstieg zu erkennen, der aber für größere Dicken abflacht. Bei diesen reicht die Zeit offenbar noch nicht aus, eine gleichmäßige Verteilung der Farbzentrenkonzentration herzustellen. Vermutlich erreichen der oberflächennahe Bereich bzw. die dünneren Schichten in der gegebenen Zeit eine höhere Farbzentrendichte und befinden sich schon näher an ihrer thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration, während die tiefer liegenden Bereiche der dickeren Schichten auf Grund der kinetischen Hemmung durch die langsame Diffusion erst eine geringere Farbzentrenkonzentration aufweisen.

Für die schnellen 9 Pa- und 12 Pa-Proben steigt die OD im wesentlichen linear zur Schichtdicke. Dies läßt im Gegensatz zu den langsamen Schichten darauf schließen, daß in der gegebenen Zeit bei den dünnen wie bei den dicken Schichten im Mittel die gleiche Farbzentrenkonzentration erreicht wird.

Für Aussagen zur Einfärbetiefe bzw. Farbzentrenkonzentration im thermodynamischen Gleichgewichtszustand sind die Färbezyklen aber sowohl für die schnellen als auch für die langsamen Schichten zeitlich zu kurz, da die Einfärbung noch nicht ihren Sättigungszustand erreicht hat. Abbildung 7.15(a) vermittelt einen Eindruck, daß vor allem die langsame 6 Pa-Probe, aber auch die beiden anderen schnelleren, in ihrem Trend stetig weiter einfärben. Einzelne Langzeitfärbeexperimente ergeben selbst für eine der schnell

¹Dies waren gesputterte Schichten mit „hohem Sputterstrom und geringem Depositionsdruck“ [39].

einfärbenden 12 Pa-Proben eine Sättigung erst nach etwa 10 Stunden. Für 6 Pa-Proben ließ sich selbst nach 13 Stunden keine Sättigung feststellen. Leider wies der Schaltstand, der für die meisten Messungen dieser Arbeit zur Verfügung stand, eine gewisse Leckrate auf, und die Spektrometer nebst Lampe sind nicht ausreichend langzeitstabil gegen Drift. Daher erscheinen längere Schaltexperimente in ihrer Aussagekraft fragwürdig, weshalb darauf verzichtet werden mußte.²

8.4 Anwendung der Modelle

8.4.1 Simulation schnell schaltender WO_x -Schichten

Die in Kapitel 8.1 diskutierten Modelle sollen nun auf die im Rahmen der Arbeit hergestellten Schichten angewandt werden. Abbildung 8.3 zeigt für die bei 9 Pa hergestellten und in Kapitel 7.7 untersuchten schnell schaltenden Schichten vier Simulationsversuche: Zunächst kann verifiziert werden, daß das Modell für Schichten langsamer Diffusion diese Schichten nicht beschreiben kann. Entsprechend wurden die beiden anderen Modelle für Schichten schneller Diffusion getestet. Für den einfach exponentiellen Fit läßt sich der Verlauf im wesentlichen beschreiben, allerdings sind auch Abweichungen erkennbar. Umgekehrt zeigt auch der tanh-Fit leichte Abweichungen, ergibt also eine ähnliche Fitgüte. Von daher kann anhand der Simulationen nicht eindeutig entschieden werden, welches der beiden Modelle das Experiment besser beschreibt. Klar ist hingegen die Aussage, daß diese bei 9 Pa oder 12 Pa hergestellten Schichten eher als Schichten schneller Diffusion beschrieben werden können.

Alternativ wurde ein doppelt-exponentieller Ansatz gewählt gemäß

$$\bar{y}(t) = A_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_1}\right) \right] + A_2 \left[1 - \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_2}\right) \right]. \quad (8.11)$$

Diesem Ansatz liegt zwar bisher kein explizites Modell zu Grunde, er wurde allerdings auch schon von Bechinger et al. in [11] zur Beschreibung der Abnahme der Absorption nach einem photochromen Einfärbeprozess erfolgreich verwendet. Wie schon dort ergibt sich hier bei schnell schaltenden Schichten eine Überlagerung eines schnell ablaufenden Prozesses mit der Zeitkonstanten τ_1 mit einem langsam ablaufenden Prozeß mit der Zeitkonstanten τ_2 . Qualitativ beschreibt der Ansatz also eine solche Überlagerung. Die finale Farbzentrenkonzentration \bar{y}_∞ ergibt sich nun als Summe der beiden Amplituden $\bar{y}_\infty = A_1 + A_2$. Der Zeitpunkt t_0 steht für den Start der Einfärbung. Die Simulation beschreibt das Experiment über den gesamten Verlauf hinweg gut und die Abweichung zwischen Messung und Simulation ist normalerweise mindestens um den Faktor zehn geringer als für den einfach exponentiellen Fit.

Aus den Simulationsparametern kann leicht die Schaltgeschwindigkeit abgelesen werden. Sie ergibt sich als Ableitung nach der Zeit bei $t = t_0$ für den einfach exponentiellen Fit zu $v = \bar{y}_\infty/\tau$ und für den doppel-exponentiellen Fit zu $v = A_1/\tau_1 + A_2/\tau_2$. Da aber beim einfach exponentiellen Fit häufig ein Kompromiß in der Beschreibung für kleine und

²Der bereits in der früheren Fußnote 10 auf S. 84 erwähnte neue Schaltstand besitzt eine geringere Leckrate, so daß damit solche — wenn auch langwierige — Messungen möglich sein sollten.

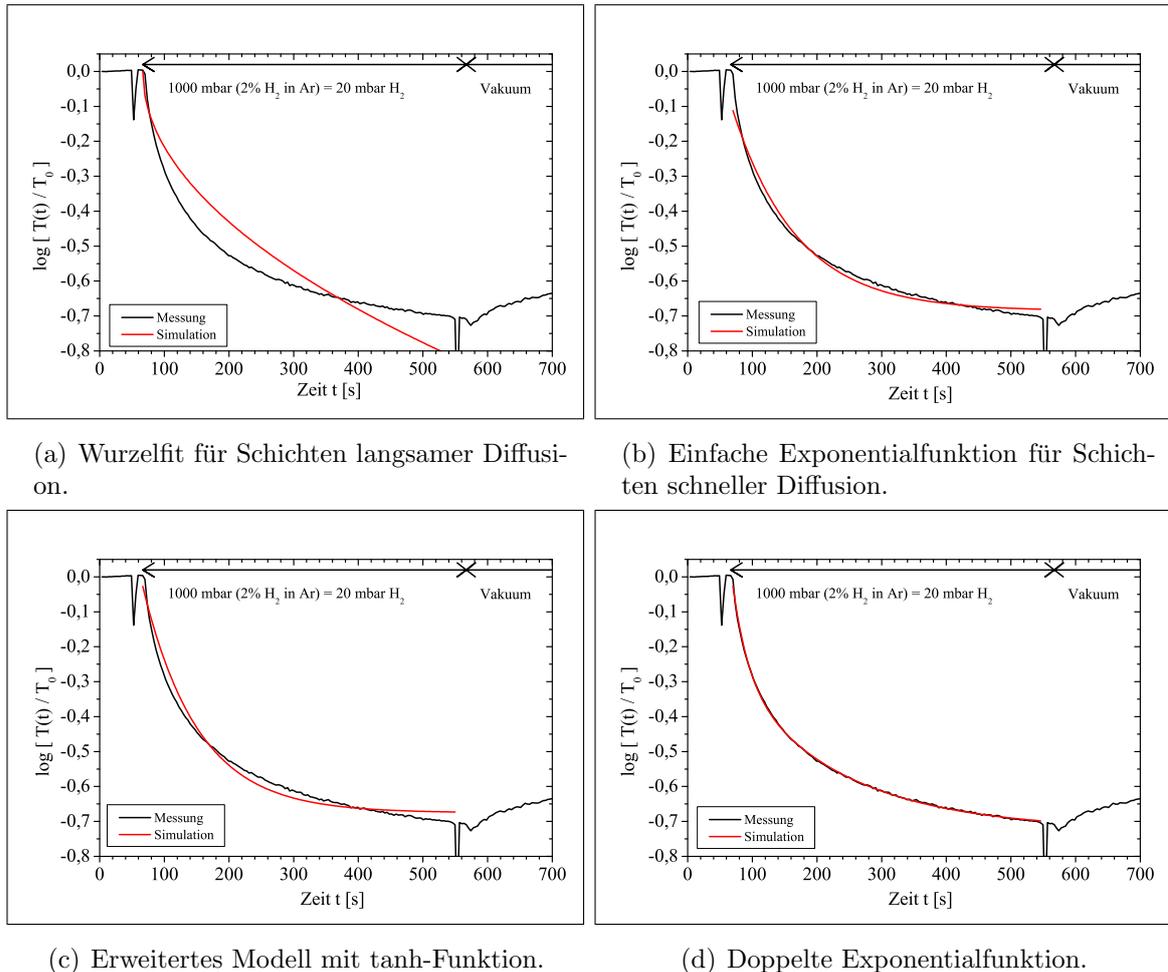
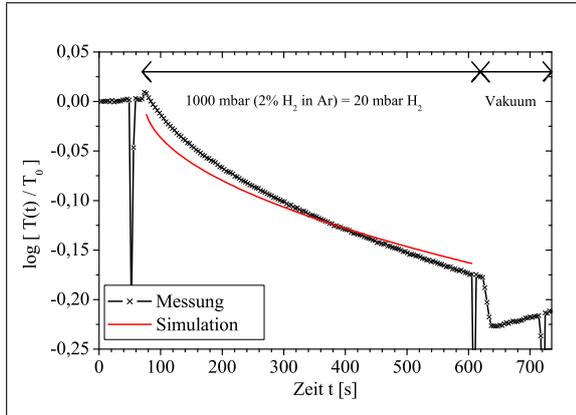
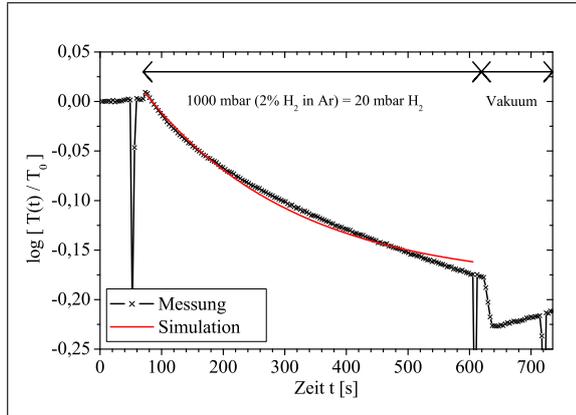


ABBILDUNG 8.3: Simulationen des zeitlichen Verlaufs der OD an einer relativ schnell schaltenden Probe nach den unterschiedlichen Modellen. Das Einfärben geschah an einer 9 Pa-Probe mit 400 nm WO_x und 7,5 nm Pd durch 2% H_2 in Ar bei $p_{\text{ges}} = 1140$ mbar ($p_{H_2} = 22,8$ mbar). (a) Offensichtlich kann die Wurzelfunktion nach Gleichung (8.9) für Schichten langsamer Diffusion den Verlauf nicht korrekt beschreiben. Die Schicht schaltet zu schnell. (b) + (c) Die einfache Exponentialfunktion nach Gleichung (8.2) bzw. das erweiterte Modell nach Gleichung (8.6) für Schichten schneller Diffusion können den Verlauf zwar im wesentlichen beschreiben, weichen allerdings im Detail entscheidend von der Messung ab. (d) Erst der doppel-exponentielle Fit nach Gleichung (8.11) kann die Kurve im gesamten Verlauf gut beschreiben. Die starken Einbrüche in der Transmission bei etwa 60s und 550s bilden „Markierungen“ der Spektren, die durch ein manuelles Abblenden der Lichtquelle vor einem Wechsel der Gasatmosphäre erreicht wurden.

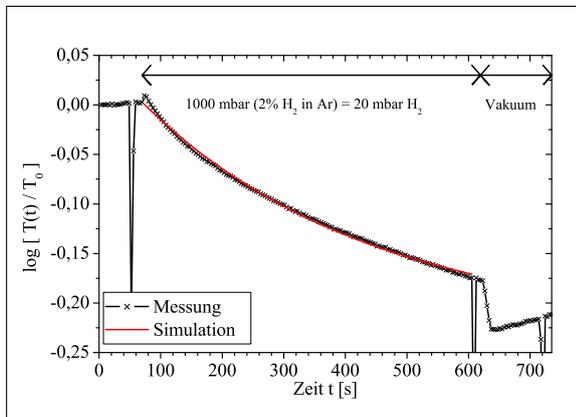
große Zeiten eingegangen wird, ist die so ermittelte Steigung der Kurve beim Start der Einfärbung, also die Schaltgeschwindigkeit, meist sehr ungenau. Umgekehrt gelingt beim doppel-exponentiellen Fit meist auch die Beschreibung zu Beginn der Einfärbung, weshalb die ermittelten Schaltgeschwindigkeiten gut mit den „manuell“ aus der maximalen Steigung ermittelten übereinstimmen. Daher wurde dieses Modell auch zur weiteren Auswertung der schnellen Schichten herangezogen. In Kapitel 8.9 folgt ein Vergleich zwischen manuell und aus dem Modell ausgewerteten Schaltgeschwindigkeiten.



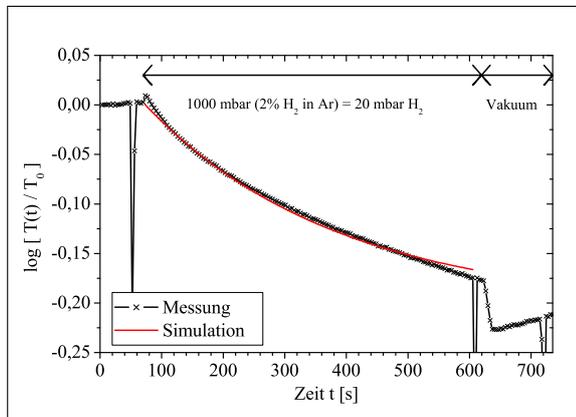
(a) Wurzelfit für Schichten langsamer Diffusion.



(b) Einfache Exponentialfunktion für Schichten schneller Diffusion.



(c) Erweitertes Modell mit tanh-Funktion.



(d) Doppelte Exponentialfunktion.

ABBILDUNG 8.4: Simulationen des zeitlichen Verlaufs der OD an einer relativ langsam schaltenden Probe nach den unterschiedlichen Modellen. Das Einfärben geschah an einer 6 Pa-Probe mit etwa 400 nm WO_x und 7,5 nm Pd durch 2 % H_2 in Ar bei $p_{ges} \approx 1600$ mbar ($p_{H_2} = 32$ mbar). (a) Offensichtlich kann die Wurzelfunktion nach Gleichung (8.9) für Schichten langsamer Diffusion den Verlauf nicht korrekt beschreiben. (b) + (c) Die einfache Exponentialfunktion nach Gleichung (8.2) bzw. das erweiterte Modell nach Gleichung (8.6) für Schichten schneller Diffusion können den Verlauf zwar im wesentlichen beschreiben, weichen allerdings im Detail entscheidend von der Messung ab. (d) Im Unterschied zu schnell schaltenden Schichten wie in Abbildung 8.3 gelingt eine Beschreibung auch nicht mit dem doppel-exponentiellen Fit nach Gleichung (8.11). Die starken Einbrüche in der Transmission bei etwa 60 s, 600 s und 720 s bilden „Markierungen“ der Spektren, die durch ein manuelles Abblenden der Lichtquelle vor einem Wechsel der Gasatmosphäre erreicht wurden.

8.4.2 Simulation langsam schaltender WO_x -Schichten

Als Gegenbeispiel wird nun eine der langsam schaltenden Schichten näher untersucht. Es handelt sich um eine bei $p_{Ion.} = 6$ Pa hergestellte, 400 nm dicke WO_x -Probe mit 7,5 nm Pd-Katalysator. Wie zuvor werden die vier Modelle verglichen, die Ergebnisse sind in Abbildung 8.4 dargestellt. Obwohl diese Schichten deutlich langsamer einfärben als die oben diskutierten, kann der zeitliche Verlauf der OD nicht durch die Wurzelfunktion be-

Material	Strom I_{sp} (DVM) [mA]	Spannung U (DVM) [V]	Druck $p_{Ion.}$ [Pa]	Rate [nm/s]
Pd	130	450	0,8	0,63
Pd	170	315	0,8	1,0

TABELLE 8.1: Depositionsraten von Palladium aus XRR-Messungen.

schrieben werden. Aber auch keines der Modelle für schnell schaltende Schichten zeigt die gewünschte Übereinstimmung.

Bei näherer Betrachtung der Meßkurven fällt auf, daß die Transmission bei manchen Messungen zu Beginn des Einfärbevorgangs mit dem Einlaß des Gemischs 2% H₂ in Ar zunächst einen kleinen Anstieg zeigt und umgekehrt dazu nach dem Einfärben in Wasserstoff beim Evakuieren der Gaszelle häufig stufenartig *abfällt*. In dem in Abbildung 8.4 gezeigten Beispiel beträgt der Sprung nach oben zu Beginn der Einfärbung $\Delta OD = +0,009$ und zu Beginn der Vakuumphase $\Delta OD = -0,05$. Beides ist aber genau im Widerspruch zur Erwartung für das Verhalten des WO_x: Dessen Transmission bzw. OD sollte in Anwesenheit von Wasserstoff direkt abfallen und bei Abwesenheit von Wasserstoff eher ansteigen oder bei kinetischer Hemmung bestenfalls konstant bleiben, aber nicht weiter fallen. Von daher fiel der Verdacht auf das Palladium, dessen Eigenschaften im folgenden Abschnitt näher beleuchtet werden sollen. Das Schaltverhalten langsam schaltender Schichten wird in Kapitel 8.6.1 erneut aufgegriffen.

8.5 Eigenschaften des Palladiums

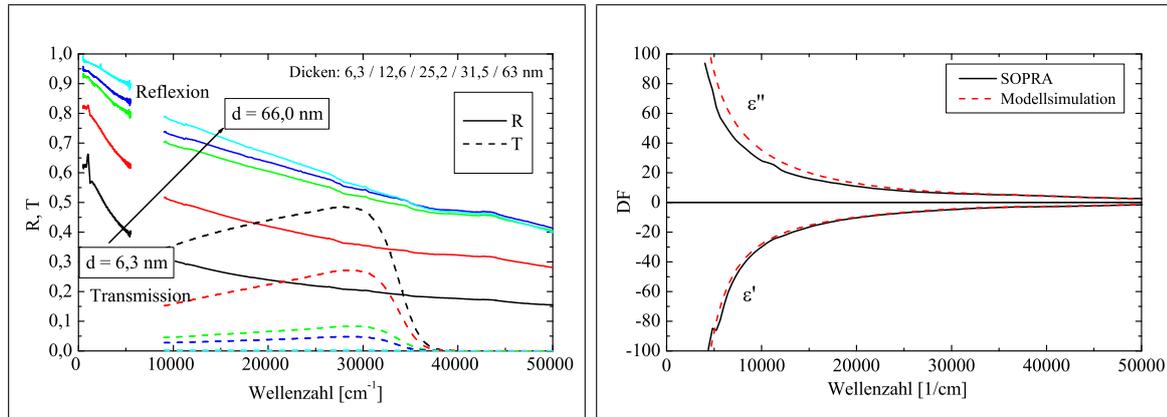
Bisher wurden die Eigenschaften des Palladiums stillschweigend als konstant angenommen, unabhängig von der umgebenden Atmosphäre. Angetrieben durch die im letzten Abschnitt beschriebenen Ergebnisse wurde diese Annahme hinterfragt. Doch bevor auf das Verhalten von Palladium in wasserstoffhaltiger Atmosphäre näher eingegangen wird, sollen zuvor seine optischen Eigenschaften an Luft beschrieben werden.

8.5.1 Die Raten und optische Eigenschaften des Palladiums

Die Beschichtungsraten des Palladiums wurden aus XRR-Dickenmessungen bestimmt. Für die Sputterströme von $I_{sp} = 170$ mA und 130 mA (DVM) ergeben sich die in Tabelle 8.1 zusammengestellten Werte.

Abbildung 8.5(a) zeigt die optischen Spektren von unterschiedlich dicken Palladiumfilmen zwischen etwa 6 nm und 63 nm, wie sie im mittleren IR mit einem Fourier-Spektrometer IFS-45 der Firma *Bruker* in Reflexion sowie vom NIR bis zum UV mit dem Lambda-2 Gitterspektrometer in Reflexion und Transmission gemessen wurden.³ Wie zu erwarten lassen die Spektren mit zunehmender Filmdicke eine Abnahme der Transmission erkennen. Gleichzeitig steigt die Reflexion mit zunehmender Schichtdicke über den gesamten spektralen Verlauf. Insbesondere die Erhöhung der Reflexion im IR deutet auf

³Eine genauere Beschreibung des IFS-45 findet sich zum Beispiel in [150, 76].

(a) R - und T -Spektren von Pd auf Glas.

(b) DF's zur Simulation der Schichten aus (a).

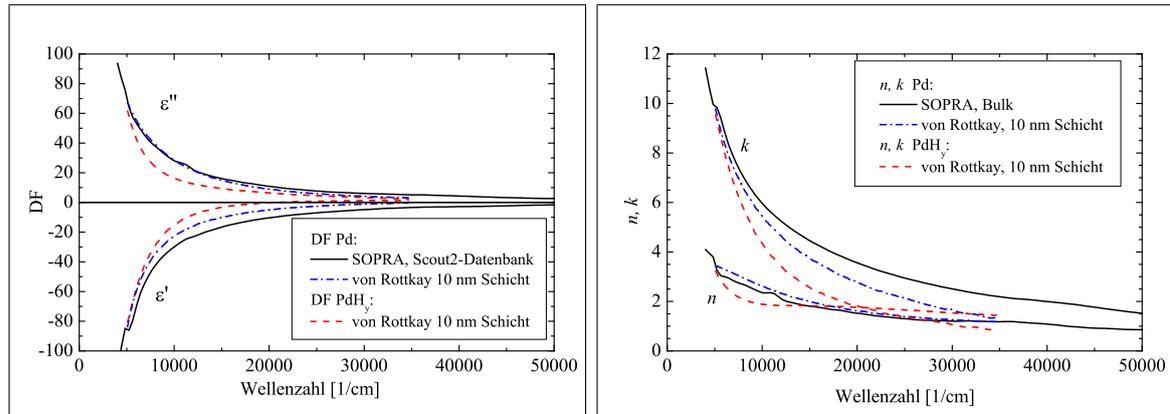
ABBILDUNG 8.5: Optische Eigenschaften von Pd-Schichten unterschiedlicher Dicke. (a) Die Transmission nimmt mit zunehmender Dicke der Schichten ab, gleichzeitig steigt die Reflexion der Schichten. Bereits für die dünnste Schicht mit 6,3 nm Dicke deutet die hohe IR-Reflexion von etwa 60 % auf einen leitfähigen und damit vernetzten Film hin. (b) Mit der Literatur-DF von SOPRA ([130], [137, DF-Datenbank]) gelangen bereits gute Simulationen. Noch bessere Ergebnisse ergeben sich durch ein Modell mit einem Drude-Anteil, zwei harmonischen Oszillatoren und einem konstanten Beitrag. Die Übereinstimmung der Modelle ist im Realteil sehr gut, während der etwas erhöhte Verlauf im Imaginärteil wahrscheinlich auf eine größere Störstellenkonzentration bei der dem Modell zu Grunde liegenden etwa 30 nm dünnen Schicht zurückzuführen ist.

eine Zunahme der Leitfähigkeit hin, wie sie für dicker werdende Metallfilme bekannt ist. Aber bereits die recht hohe IR-Reflexion des 6,6 nm dicken Films zeigt, daß dieser dünne Film vernetzt und leitfähig ist und nicht etwa in Form von isolierten Inseln vorliegt.

Alle Spektrensets können durch eine Literatur-DF von SOPRA gut simuliert werden ([130], [137, DF-Datenbank]), die in Abbildung 8.5(b) dargestellt ist. Bei Vorgabe dieser DF und Freigabe der Schichtdicke ergibt die optische Simulation für Schichten mit einer Resttransmission eine gute Übereinstimmung mit den aus XRR bestimmten Dicken. Die Raten liegen nach XRR-Messungen bei $r_{\text{XRR}} = 0,63 \text{ nm/s}$ im Vergleich zu $r_{\text{Opt}} = 0,67 \dots 0,72 \text{ nm/s}$ aus den optischen Messungen. Für diese stark absorbierenden Schichten gilt in guter Näherung wieder $T(d) \sim \exp(-\alpha_{\text{Pd}} \cdot d)$, so daß bei festliegender DF die Dicke zufriedenstellend gut bestimmt werden kann. Verschwindet aber bei zu dicken Schichten die Transmission als Anhaltspunkt⁴, so ergibt die optische Simulation oft deutliche Abweichungen, z.B. von $d_{\text{XRR}} = 63 \text{ nm}$ zu $d_{\text{Opt}} = 110 \text{ nm}$.

Alternativ zur Literatur-DF wurde ein Modell für die Palladium-DF angesetzt, das neben einem konstanten Beitrag ε_{∞} in einem Drude-Term die freien Ladungsträger berücksichtigt sowie mit zwei harmonischen Oszillatoren bei $\tilde{\nu}_0 = 10\,000 \text{ cm}^{-1}$ und $40\,000 \text{ cm}^{-1}$ breite Strukturen im Palladium-Spektrum beschreibt. Wird hierbei die Dicke aus den XRR-Messungen angesetzt, ergibt sich am Beispiel der 31 nm dicken Schicht die ebenfalls

⁴Die Abweichung zwischen Simulation und Messung wird auf einer linearen Auftragung und nicht bei logarithmierter Auftragung als mittleres Abweichungsquadrat berechnet, ergibt also in Transmission ab einer gewissen Dicke „ $\sum(0 - 0)^2 = 0$ “. Damit entfallen signifikante Änderungen der Abweichung bei Variation der Dicke.



(a) Dielektrische Funktion.

(b) n und k .

ABBILDUNG 8.6: Optische Eigenschaften von reinem Palladium und hydriertem Palladium. Von Rottkay et al. bestimmten die DF an Pd bzw. PdH_{0.5} an 10 nm dicken Schichten [116]. Zum Vergleich ist die DF an „bulk“-Pd nach SOPRA ([130], [137, DF-Datenbank]) aus Abbildung 8.5(b) gezeigt. Für das hydrierte Pd deuten die geringeren Beträge von Real- und Imaginärteil auf reduzierte metallische Eigenschaften hin.

in Abbildung 8.5(b) dargestellte DF. Diese DF zeigt einen fast identischen Verlauf des Realteils wie die von SOPRA vorgeschlagene. Der Imaginärteil verläuft allerdings etwas höher, was auf die größere Störstellenkonzentration bei der dünnen Schicht zurückgeführt werden kann.

Der Versuch, die Schichtdicke gemeinsam mit der DF aus dem optischen Fit zu ermitteln, scheitert: Es existiert eine große Bandbreite von Kombinationen aus Schichtdicke und jeweiliger DF, die die Messung durch kaum unterscheidbare Simulationen beschreiben. Die DF's können sich dann ebenso deutlich unterscheiden wie die Dicken. Beispielsweise ergaben verschiedene Simulationsversuche Dicken zwischen 55 nm und 110 nm für die laut einer XRR-Messung 63 nm dicke Schicht. Damit erweist sich gerade bei absorbierenden Schichten wie hier der Vorteil der Röntgenreflektometrie gegenüber der optischen Spektroskopie zur Dicken- bzw. Ratenbestimmung.

Kristallstruktur des Palladiums

Bereits in Kapitel 6.2 zur Röntgenbeugung wurden die kristallinen Eigenschaften von Palladium in Abbildung 6.4 andiskutiert. Palladium wächst kristallin mit kubisch flächenzentrierter Struktur (fcc, face centered cubic) auf, wie schon für nur 6,3 nm dünne Schichten die Beugungspeaks der (111)-Netzebenen belegen. So deutet zum Beispiel das Fehlen des (220)-Peaks bei 68,17° für dickere Proben darauf hin, daß das Palladium mit einer (111)-Textur aufwächst.

8.5.2 Palladium und Wasserstoff

Die Eigenschaft von Palladium, große Mengen an Wasserstoff speichern zu können, sind schon relativ lange bekannt und eingehend untersucht worden, sollen hier aber nicht im Detail beschrieben werden. Eine umfassende Übersicht bietet Lewis in [87]. Für gerin-

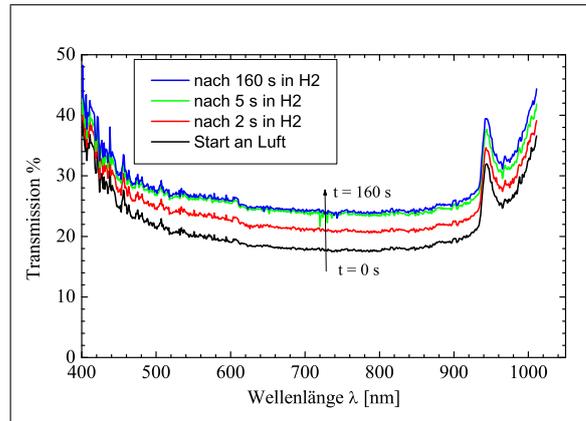


ABBILDUNG 8.7: Änderung der Transmission einer 16 nm dicken Pd-Schicht unter $p_{\text{ges}} = 2700 \text{ mbar}$ bei 2% H_2 in Ar bzw. $p_{\text{H}_2} = 54 \text{ mbar}$. Gezeigt sind drei aufeinanderfolgende Messungen unmittelbar vor und direkt nach dem Einlaß des 2% H_2 in Ar sowie etwa 160 s später. Die mit der Einlagerung von Wasserstoff verbundene Aufklärung geschieht innerhalb der ersten 5 s nach Einlaß des 2% H_2 in Ar. Danach ändert sich das Spektrum praktisch nicht mehr. Der Peak bei $\lambda = 960 \text{ nm}$ ist ein Artefakt des Spektrometers.

gere Wasserstoffkonzentrationen im Palladium ergibt sich die sogenannte α -Phase, in welcher der gelöste Wasserstoff hochmobil im Palladiumgitter vorliegt. Für größere Konzentrationen geht das Palladiumhydrid in die β -Phase über, in der die Wasserstoffatome untereinander stärker miteinander wechselwirken und so eine gewisse Fernordnung aufbauen. Die Diffusionskonstante von Wasserstoff in Pd beträgt in der α -Phase etwa $D_{\text{H},\alpha} = 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ und in der β -Phase etwa $D_{\text{H},\beta} = 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [140].

Die aus den Ergebnissen in Kapitel 8.4.2 hervorgegangene Vermutung, daß Palladium seine optischen Eigenschaften unter Wasserstoffatmosphäre ändert, bestätigen z.B. von Rottkay et al. [116]. Sie geben die DF einer 10 nm dicken reinen Palladium-Schicht und im Vergleich die der unter 1 bar H_2 hydrierten Schicht an. Beide DF's sind in Abbildung 8.6(a) dargestellt im Vergleich zu der von SOPRA, die bereits oben in Abbildung 8.5(b) gezeigt wurde. Hier stimmt der Imaginärteil der Pd-DF's überein, während der Realteil bei der dünnen Schicht etwas weniger stark negativ ist und die Plasmakante entsprechend bei einer kleineren Wellenzahl liegt. Bei dem hydrierten Film ist ein Nachlassen der metallischen Eigenschaften zu erkennen, was mit einer Zunahme der Transmission verbunden ist. Abbildung 8.6(b) veranschaulicht den Sachverhalt am komplexen Brechungsindex. Aber auch zahlreiche andere Autoren weisen auf die Möglichkeit hin, die Änderung der optischen Eigenschaften von Pd in wasserstoffhaltiger Atmosphäre als Wasserstoffsensoren auszunutzen, siehe z.B. [38, 95].

Abhängigkeit von der Pd-Dicke

Die Effekte zum Verhalten von Palladium in Wasserstoffatmosphäre wurden hier im wesentlichen in Zusammenarbeit mit C. Liesch im Rahmen seiner Diplomarbeit untersucht, woraus auch die meisten der folgenden Messungen entnommen sind [91]. Daß tatsächlich auch das hier hergestellte Palladium seine optischen Eigenschaften in wasserstoffhaltiger Atmosphäre ändert, konnte mit den vorhandenen Untersuchungsmöglichkeiten leicht

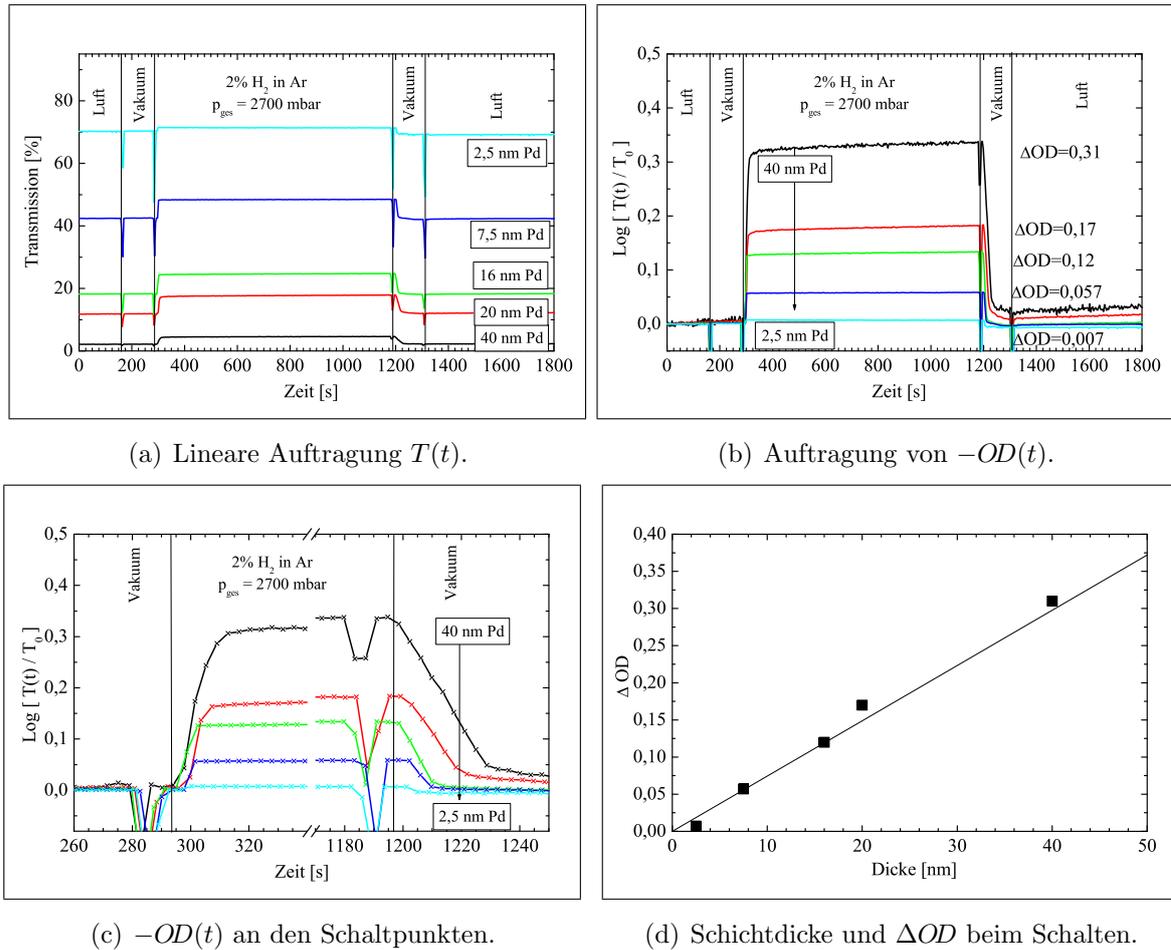
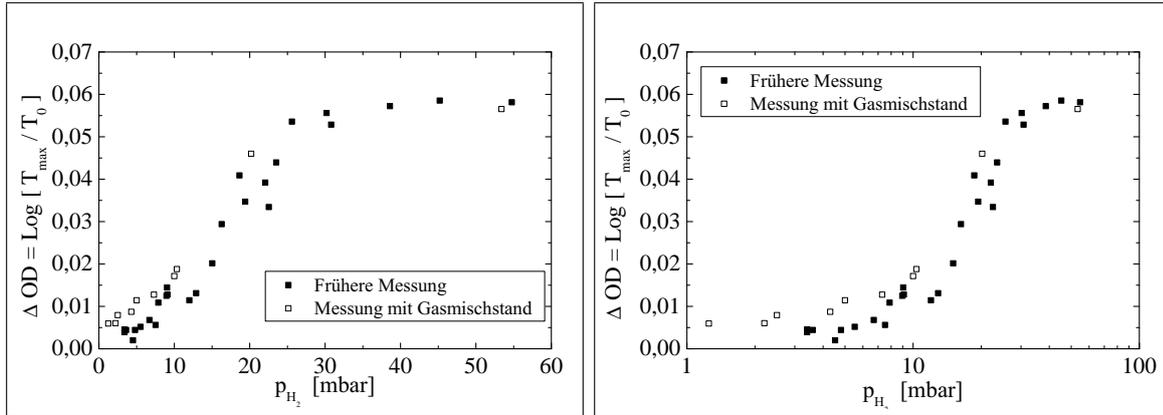


ABBILDUNG 8.8: Schaltverhalten von Palladium unterschiedlicher Dicke bei Einlaß von 2% H_2 in Ar auf $p_{\text{ges}} = 2700$ mbar. Der Atmosphärenwechsel fand jeweils etwa an den senkrechten Strichen statt. Die Einbrüche kurz zuvor bilden wieder eine Markierung im Spektrum durch manuelles Abdunkeln der Lichtquelle. (a) Unter H_2 findet für die Schichten ein deutliches Aufklaren der Schichten statt. (b) + (c) Die Auftragung der negativen $OD(t)$ macht klar, daß das Schalten innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen ist, oft von einer zur nächsten Messung (Zeitintervall 3 s). (d) Der Schalthur in der logarithmischen Auftragung ändert sich linear mit der Schichtdicke und deutet auf ein Lambert-Beersches Verhalten hin.

überprüft werden: Anstelle einer Probe Pd/ WO_x /Glas wurde eine reine Pd-Schicht auf Glas im optischen Schaltstand in Transmission zeitaufgelöst vermessen. Abbildung 8.7 zeigt den raschen Anstieg der Transmission, der gleichmäßig über den gemessenen Spektralbereich stattfindet.

Ein typisches Ergebnis unter $p_{H_2} = 54$ mbar zeigt Abbildung 8.8 für diverse Schichten mit Dicken zwischen 2,5 nm und 40 nm. Man erkennt sowohl in der direkten zeitaufgelösten Auftragung der Transmission bei $\lambda = 600$ nm als auch bei der OD einen Anstieg unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre, der bei diesen Proben in maximal 20 s bis 30 s gesättigt ist. Die dünneren Proben schalten oft von einer zur nächsten Messung innerhalb von 3 s komplett durch. Dies ist unter anderem auf die sehr große Diffusionskonstante von Wasserstoff in Palladium zurückzuführen, die nach [61] bei $D = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ liegt. Die



(a) Lineare Druckauftragung.

(b) Logarithmische Druckauftragung.

ABBILDUNG 8.9: Der Schalhub $\Delta OD(p_{H_2}) \sim (\alpha_{\text{metall.}} - \alpha_{\text{hydr.}}(p_{H_2}))$ (siehe Gleichung (8.12)) in Abhängigkeit vom Partialdruck p_{H_2} für eine 7,5 nm dicke Pd-Probe. Offensichtlich nimmt der Absorptionskoeffizient $\alpha_{\text{hydr.}}$ mit p_{H_2} ab. Die Kante zwischen 10 mbar und 30 mbar wird dem Übergang von α -PdH $_{\zeta}$ nach β -PdH $_{\zeta}$ zugeschrieben.

Wasserstoffkonzentration erreicht also schnell ihr Gleichgewicht.

Die Auftragung der OD veranschaulicht schön, daß der erreichte Schalhub ΔOD zwischen hydriertem und metallischem Zustand mit der Dicke der Schichten steigt. Für etwa 1 nm dünne Schichten ist er für diesen Wasserstoffpartialdruck fast nicht nachweisbar, während er für die 40 nm dicke Pd-Schicht bei $\Delta OD = 0,31$ liegt. Abbildung 8.8(d) zeigt den Schalhub ΔOD beim Dehydrieren in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Es liegt ein fast linearer Verlauf vor, der auf die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes schließen läßt:

$$\Delta OD \sim (\alpha_{\text{metall.}} - \alpha_{\text{hydr.}}) \cdot d. \quad (8.12)$$

Die optischen Eigenschaften bzw. die Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{hydr.}}$ sind für alle Schichten im hydrierten Zustand unabhängig von der Schichtdicke gleich. Dies ist aus thermodynamischer Sicht auch zu erwarten, da für alle Proben das chemische Potential durch den eingestellten Wasserstoffpartialdruck von $p_{H_2} = 54$ mbar das gleiche war.

Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck p_{H_2}

Mit einer Erhöhung des Partialdrucks p_{H_2} geht die Erhöhung des chemischen Potentials von Wasserstoff gemäß Gleichung (1.8) einher, so daß die treibende Kraft zum Einbau von Wasserstoff in das Palladium ebenfalls steigt. Als Konsequenz daraus ändert sich die Wasserstoffkonzentration im Pd und damit der Absorptionskoeffizient $\alpha_{\text{hydr.}}$ bzw. die DF im hydrierten Zustand. Das Ergebnis aus dem zugehörigen Experiment ist in Abbildung 8.9 zu erkennen: Für geringe Partialdrücke bis etwa $p_{H_2} = 10$ mbar ist die Änderung zwischen dem metallischem Zustand an Luft und dem hydrierten Zustand gering. Zwischen 10 mbar und 30 mbar ist ein deutlicher Anstieg erkennbar, der für größere Drücke in Sättigung geht. C. Liesch stellte aus thermodynamischen Argumenten die Vermutung auf, daß bei Raumtemperatur und diesem Druck der Übergang zwischen der α -Phase und der β -Phase von Palladiumhydrid stattfindet [91].

Simulation des zeitlichen Verlaufs von $OD(t)$

Ähnlich wie zuvor A. Georg beim WO_x stellte C. Liesch Überlegungen an, welcher Schritt beim Hydrieren des Palladiums zu PdH_ζ geschwindigkeitslimitierend ist [91]. Hier sollen nur kurz die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt werden: Das Hydrieren setzt sich demnach zusammen aus den Schritten 1.) Physisorption des H_2 -Moleküls aus der Gasphase an der Oberfläche, 2.) der dissoziativen Chemisorption, bei der das physisorbierte H_2 -Molekül dissoziiert und die beiden H-Atome an aktiven Oberflächenplätzen eine Bindung eingehen, 3.) einer Durchtrittsreaktion von diesem chemisorbierten in einen interstitiell gelösten Zustand und zuletzt 4.) der Diffusion von der Oberfläche in das Schichtinnere. Die Schritte 1.) und 4.) sind dabei schnell im Vergleich zu den beiden anderen. Ist die dissoziative Chemisorption geschwindigkeitsbestimmend, ergibt sich demnach ein Zeitgesetz der Form

$$\zeta(t) = \zeta_e \tanh(at\sqrt{p_{H_2}}), \quad (8.13)$$

wobei ζ_e die Gleichgewichtskonzentration und a eine druck- und zeitunabhängige Konstante angeben. Ist umgekehrt der Grenzflächendurchtritt bestimmend, so gilt

$$\zeta(t) = \zeta_e [1 - \exp(-bt)], \quad (8.14)$$

und b ist dann wieder druck- und zeitunabhängig.

Die folgenden Simulationen des zeitlichen Verlaufs der OD geschehen unter der Hypothese, daß der Absorptionskoeffizient α_{hydr} linear mit der Wasserstoffkonzentration ζ abnimmt und entsprechend ΔOD linear steigt. Für geringe Partialdrücke $p_{H_2} \leq 5$ mbar läßt sich dann der Verlauf mit der Exponentialfunktion (8.14) stets besser beschreiben, was für den Grenzflächendurchtritt als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt spricht. Für $p_{H_2} = 10$ mbar kann keines der beiden Modelle den Verlauf gut beschreiben. Ursache ist vermutlich der bei diesem Druck einsetzende Übergang in die β -Phase, der in der Entwicklung der Modelle nicht berücksichtigt wurde.

Beschränkt man die Interpretation der Ergebnisse auf die α -Phase mit $p_{H_2} \leq 5$ mbar, zeigt sich allerdings ein weiterer Widerspruch: Der als *druckunabhängig* angesetzte Parameter b steigt von $b = 0,024$ Hz bei $p_{H_2} = 0,5$ mbar durch Erhöhung des Partialdrucks auf $b = 0,098$ Hz bei 5 mbar. Offensichtlich läßt sich der kinetische Verlauf nicht allein durch die Annahme *eines* geschwindigkeitshemmenden Schrittes beschreiben: Verschiedene der Teilreaktionen zeigen ähnliche Aktivierungsenthalpien, was eine Kopplung der Einzelschritte in der Herleitung des Modells nötig machen würde. Es könnte auch in der Durchtrittsreaktion einen weiteren druckabhängigen Effekt geben. Nicht zuletzt können Katalysatorgifte wie z.B. CO oder Kohlenwasserstoffe die aktiven Oberflächenplätze teilweise blockieren und bei größerem Wasserstoffpartialdruck wieder freigeben, was sich in einer Änderung der Zeitkonstanten b äußern sollte.

Daß noch andere Größen außer Dicke und Druck für die Schaltgeschwindigkeit verantwortlich sind, belegt zuletzt Abbildung 8.10. Dort ist das Schaltverhalten zweier ähnlich dicker Pd-Schichten von 6,3 nm bzw. 7,5 nm im Vergleich aufgetragen, die beide bei $p_{\text{ges}} = 2700$ mbar von 2% H_2 in Ar ($p_{H_2} = 54$ mbar) geschaltet wurden. Während die schnelle Schicht innerhalb von 3 s ihre Sättigung erreicht, dauert die Hydrierung bei der langsamen Schicht selbst nach 9 Minuten noch an. Beide Proben waren zwischen Herstellung und dem Zeitpunkt des Schaltens etwa 8 Monate an Luft gelagert worden, so daß die „Frische“ der Probe als alleinige Ursache ausfällt. Neben einer Katalysatorvergiftung wären

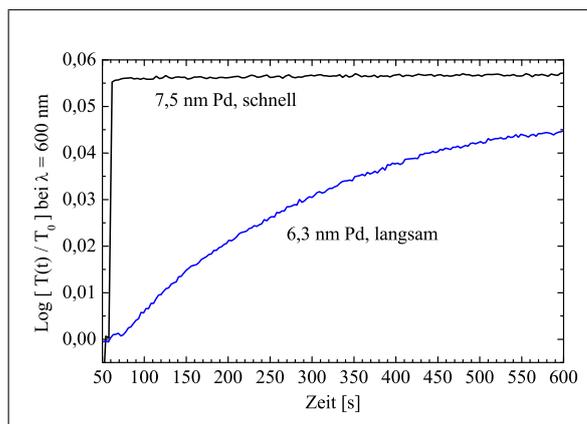


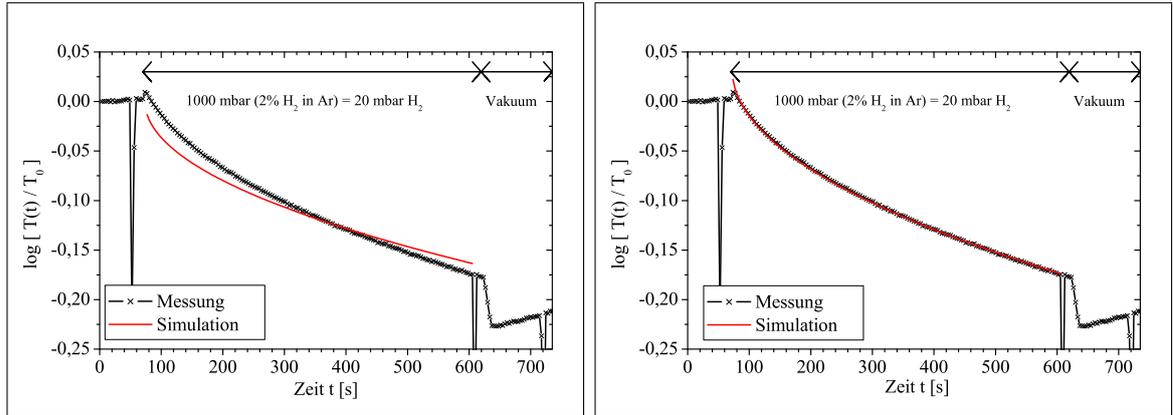
ABBILDUNG 8.10: Unterschiedliche Hydrierungsgeschwindigkeit zweier ähnlich dicker Pd-Schichten.

zum Beispiel Effekte durch die Vorgeschichte der Schicht vorstellbar, die möglicherweise durch eine Umkristallisation oder einen Spannungsabbau beim Hydrieren mit hohem Wasserstoffpartialdruck induziert werden. Mechanische in-situ Spannungsmessungen ergaben dafür allerdings bisher keine Hinweise [113]. Welche weiteren Ursachen das Hydrieren von Palladium beeinflussen, konnte im Rahmen der Arbeit nicht weiter untersucht werden und muß gegebenenfalls Thema weiterer Untersuchungen bleiben.

8.6 Simulation unter Berücksichtigung des Schaltens von Pd

Nach diesen Beobachtungen muß natürlich die Änderung der optischen Eigenschaften des Palladiums in Gegenwart von Wasserstoff mit in die Interpretation der vorherigen Schaltversuche an Pd/WO_x/Glas einbezogen werden, in der bisher nur die Schalteffekte des WO_x berücksichtigt wurde. Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß das Palladium für geringe Dicken und schnelle Schichten in $t \leq 3$ s den Wasserstoff aufnimmt und den Gleichgewichtszustand als PdH_ζ erreicht. Das chemische Potential des PdH_ζ ist dann dasselbe wie das der umgebenden Gasatmosphäre in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck. Im Vergleich dazu geschieht die Bildung von Farbzentren oder die Diffusion der Farbzentren in den langsam schaltenden WO_x-Schichten langsam. Das PdH_ζ ändert sich also nicht mehr, gibt zum WO_x hin Wasserstoff ab und nimmt gleichzeitig aus der Gasatmosphäre zum Ausgleich ebensoviel Wasserstoff auf. Optisch müßte sich dieses Verhalten äußern in einer Art Sprungfunktion zu Beginn des Schaltvorgangs, wenn in die evakuierte Schaltzelle Wasserstoff eingelassen wird. Allerdings ist der zu erwartende Sprung relativ klein und beträgt nach den Beobachtungen aus Abbildung 8.9 für 7,5 nm dickes Pd lediglich $\Delta OD \approx 0,035 \dots 0,045$ bei einem Wasserstoffpartialdruck von $p_{H_2} = 20$ mbar (= 1 bar 2% H₂ in Ar).

8.6. SIMULATION UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DES SCHALTENS VON PD 187



(a) Wurzelfit ohne Offset aus Abbildung 8.4(a).

(b) Wurzelfit mit Offset.

ABBILDUNG 8.11: Wurzelfit der $OD(t)$ (a) ohne und (b) mit Offset an der relativ langsam schaltenden Probe aus Abbildung 8.4. Der Offsetparameter aus der Simulation nach Gleichung (8.15) beträgt $y_{\text{Offs}} = 0,032$. Offensichtlich beschreibt dieses Modell mit Offset die Messung und den Schaltbeitrag des Palladiums deutlich besser. y_{Offs} ist andererseits deutlich kleiner als der Sprung beim Übergang von 2% H_2 in Ar zum Vakuum, der etwa $\Delta OD = 0,05$ beträgt. Die starken Einbrüche in der Transmission bei etwa 60 s, 600 s und 720 s bilden „Markierungen“ der Spektren, die durch ein manuelles Abblenden der Lichtquelle vor einem Wechsel der Gasatmosphäre erreicht wurden.

8.6.1 Langsam schaltende WO_x -Schichten

Unter dieser Annahme wurde die Gleichung (8.9) für langsam färbende diffusionsbestimmte WO_x -Schichten um einen Sprungterm y_{Offs} ergänzt, der das stufenartige Schalten der Pd-Schicht beschreibt. Der Wurzelterm beschreibt weiterhin das WO_x :

$$\bar{y}(t) = y_{\text{Offs}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \bar{y}_{\infty} \sqrt{\frac{D(t-t_0)}{L^2}} \quad \text{für } t \geq t_0. \quad (8.15)$$

Einen Simulationsversuch mit diesem Ansatz an dem langsam einfärbenden System Pd/ WO_x aus Abbildung 8.4 zeigt Abbildung 8.11. Man erkennt, daß damit die Beschreibung der Messung deutlich besser gelingt. Zwar geht der simulierte Sprung des Palladiums zu Beginn der Einfärbung bei $t_0 \approx 70$ s mit $y_{\text{Offs}} = 0,032$ über den an der Meßkurve sichtbaren Sprung von $\Delta OD_{\text{Beginn}} = 0,009$ hinaus. Diese Abweichung läßt sich aber vermutlich darauf zurückführen, daß das Palladium nicht direkt komplett durchhydriert, also nicht den ganzen Schalthub ΔOD_{Pd} zeigt, so daß der Rest der Hydrierung bereits von dem entgegengesetzten Effekt durch das Einfärben des WO_x überlagert wird. Insofern beschreibt die Sprungfunktion ein zu schnelles Hydrieren des Palladiums. Im Gegensatz zum Beginn ist der Sprung zum Ende der Wasserstoffphase beim Übergang zum Vakuum mit $\Delta OD_{\text{Ende}} = 0,05$ etwas größer als y_{Offs} .

Dieser inhomogene Sprungeffekt zwischen Beginn und Ende der Wasserstoffphase wird bei allen Schichten beobachtet. Der Prozeß ließe sich mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien erklären. Geht man jeweils von einem schnellen Hydrierungs- und Dehydrierungsschritt beim Palladium aus, so ergeben sich für die Übertrittsreaktion des Wasserstoffs

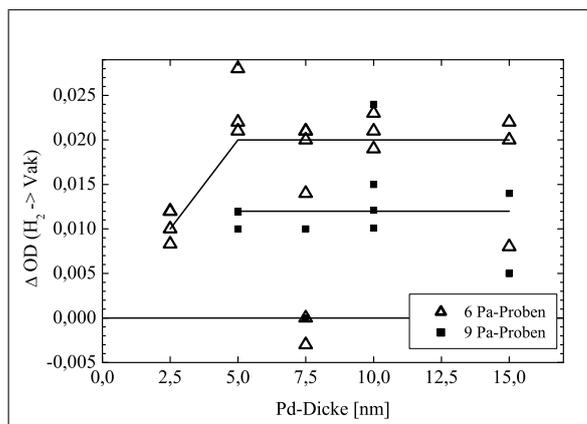


ABBILDUNG 8.12: Sprung der OD am Ende der Einfärbung beim Übergang von $p_{H_2} = 20$ mbar zur Vakuumphase in Abhängigkeit von der Palladiumdicke auf jeweils 400 nm dicken 6 Pa- (Δ) und 9 Pa- (\blacksquare) WO_x Schichten.

zwischen Pd und WO_x zwei Situationen: Zu Beginn der Wasserstoffphase tritt H aus dem (fast) komplett hydrierten PdH_ζ in das entfärbte WO_x über. Die Aktivierungsenergie $E_{A,hydr}$ wäre relativ gering. Beim Übergang in die Vakuumphase gibt das PdH_ζ seinen Wasserstoff schnell an die evakuierte Umgebung ab. Der Übertritt vom H_yWO_x in das nun fast metallische Pd geschieht langsamer als bei der Hinreaktion, was durch eine größere Aktivierungsenergie $E_{A,dehydr}$ mit $E_{A,dehydr} > E_{A,hydr}$ erklärt werden könnte. Folglich ist bei der Messung der Sprung ΔOD_{Pd} in die Vakuumphase komplett zu sehen und noch nicht überlagert von Änderungen des WO_x .

Unabhängig von diesen Überlegungen liegt y_{Offs} für dieses stark vereinfachte Modell sehr gut im Rahmen der Erwartungen aus den Versuchen an reinen Pd-Schichten. Die Erweiterung der anderen Funktionen (8.2), (8.6) und (8.11) durch einen solchen Sprungterm y_{Offs} bringt keine Verbesserung im Vergleich zu den Originalen. Die beste Übereinstimmung aller Modelle wird tatsächlich mit der erweiterten Wurzelfunktion erreicht.

Daß mit der erweiterten Wurzelfunktion die durch die Hydrierung des Palladiums hervorgerufene Änderung der OD in der Simulation berücksichtigt werden kann, ist bereits erfreulich. Bedeutsamer ist aber der Schluß, der aus der guten Übereinstimmung von Simulation und Messung gezogen werden kann: Die langsam schaltenden WO_x -Schichten können nach dem Georgschen Modell als Schichten langsamer Diffusion angesehen und durch eine Wurzelfunktion beschrieben werden.

8.6.2 Schnell schaltende WO_x -Schichten

Qualitativ fällt auf, daß Sprünge an den schnell schaltenden 9 Pa- WO_x -Schichten zu Beginn der Einfärbung im Gegensatz zu den langsamen Schichten nicht auftreten. Auch ist beim Übergang vom Wasserstoff- zur Vakuumphase der beobachtete Sprung ΔOD kleiner als bei den langsamen Schichten, wie in Abbildung 8.12 für unterschiedliche Palladiumdicken der Vergleich zwischen 6 Pa- und 9 Pa-Proben zeigt. Offensichtlich wird die Änderung der OD des Pd von der des WO_x überlagert. Den geringeren Hub beim Übergang zur Vakuumphase im Vergleich zu den langsameren 6 Pa-Schichten kann man in dem Modellbild, wie es zuvor entworfen wurde, wie folgt interpretieren: Das Palladium gibt seinen

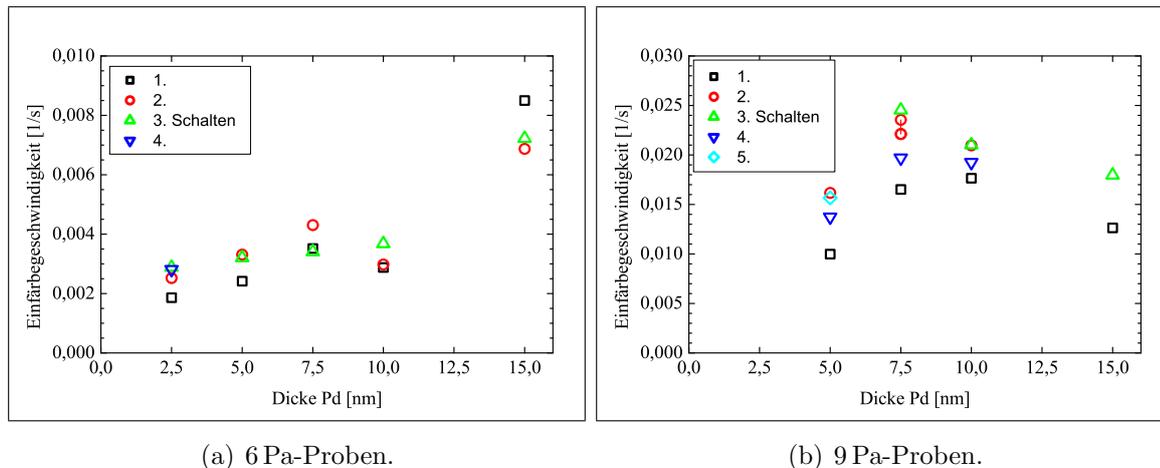
Wasserstoff wieder schnell an das Vakuum ab. Gleichzeitig fließt aus der hydrierten WO_x-Schicht aber schneller Wasserstoff in das Palladium nach als zuvor bei den 6 Pa-Schichten. Folglich befindet sich ein größerer Restwasserstoffanteil im Pd. Der Hub der OD_{Pd} wird kleiner. Außerdem wird er zusätzlich durch den schnelleren Abbau der Farbzentren im WO_x reduziert. Im Bild der Aktivierungsenergien müßte hier $E_{A,dehydr}^{6Pa} > E_{A,dehydr}^{9Pa}$ gelten.

Für die schnell schaltenden Schichten bringt die Hinzunahme eines Sprungterms bei der ohnehin schon guten Simulation durch die doppelte Exponentialfunktion keine weitere Verbesserung. Im Gegensatz zu den langsamen Schichten konnte aber auch für keines der anderen diskutierten Modelle die Übereinstimmung von Messung und Simulation durch Hinzunahme eines Sprungterms y_{offs} signifikant verbessert werden. Der Grund liegt darin, daß die Annahme nicht mehr gilt, daß das Schalten des Palladiums deutlich schneller als das der darunterliegenden WO_x-Schicht vor sich geht. Entsprechend erreicht das PdH_ζ vermutlich nicht quasi instantan zu Schaltbeginn seine Gleichgewichtskonzentration ζ, sondern muß langsam „aufgefüllt“ werden. Wie schnell die Wasserstoffkonzentration im Pd ansteigt, hängt neben den oben in Kapitel 8.5.2 diskutierten Teilreaktionen (Physisorption von H₂, Dissoziation und Chemisorption, Grenzflächendurchtritt, Diffusion in das Schichtinnere) noch von dem Übertritt des Wasserstoffs vom Pd in die Oberfläche der benachbarten WO_x-Schicht mit Bildung der Farbzentren sowie der anschließenden Diffusion von dieser Oberflächenschicht in das Schichtinnere des WO_x ab. Für eine Modellierung der Kinetik wird häufig der langsamste Schritt der Reaktionskette gesucht, um danach einige Vereinfachungen vorzunehmen. Hier fällt die Identifikation allerdings sehr schwer, da die Analyse zusätzlich durch die in Abbildung 8.10 dokumentierten und bislang ungeklärten unterschiedlichen Hydrierungszeiten des Palladiums erschwert wird. Insgesamt wird der Effekt der Transmissionszunahme im Pd — noch deutlicher als zuvor bei den langsamen Schichten — überlagert von der Transmissionsabnahme des WO_x, was exaktere Aussagen über den zeitlichen Verlauf der OD des Systems Pd/WO_x sehr schwierig, wenn nicht gar unmöglich macht. Daher wurde darauf verzichtet, eine weitere Modellierung der Reaktionskinetik vorzunehmen.

8.7 Einfluß der Pd-Dicke auf das Schalten von WO_x

Bisher wurden mit 7,5 nm relativ dicke Pd-Katalysatorschichten verwendet. Motiviert war dies anfangs durch die Hoffnung, daß sich leichte depositionsbedingte Dickenschwankungen von $\Delta d_{Pd} \approx 0,1$ nm bei dickeren Schichten weniger stark auf den Schaltprozeß auswirken könnten. Damit sollte die verlässlichere Herstellung reproduzierbar schaltender Proben erreicht werden.

Andererseits wird aus den zuletzt beschriebenen Versuchen klar, daß das Palladium die Analyse der Kinetik entscheidend stört, da nun die Änderung der OD nicht mehr komplett mit der Bildung von Farbzentren im WO_x korreliert werden kann. Aus diesem Grund soll geklärt werden, ob die Verwendung dünnerer Pd-Schichten einen Ausweg bieten kann, den optischen Schalteffekt des Palladiums so zu verringern, daß er die Analyse der Farbzentrenentwicklung im Wolframoxid nicht mehr stört. Zumindest für eine Probe mit 2,5 nm dicker Pd-Schicht sollte diese Schicht nach Abbildung 8.8(b) selbst keinen Einfluß mehr auf die OD haben. Für die Anwendung in Smart Windows wird so zugleich geklärt, ob auch dünnere Pd-Schichten eine ausreichende katalytische Wirkung haben, um



(a) 6 Pa-Proben.

(b) 9 Pa-Proben.

ABBILDUNG 8.13: Einfluß der Pd-Dicke auf die Schaltkinetik und der mögliche Lernprozeß über mehrere Schaltzyklen. Alle Schaltvorgänge wurden mit 2% H_2 in Ar bei einem gut reproduzierten Druck zwischen $p_{\text{ges}} = 1040$ mbar und 1130 mbar durchgeführt. Die WO_x -Dicken betragen für die 6 Pa-Proben etwa 420 nm und für die 9 Pa-Proben etwa 435 nm. (a) Für die 6 Pa-Proben zeigt sich ein leichter Trend zur Erhöhung der Schaltgeschwindigkeit mit steigender Pd-Dicke, der zumindest für die Probe mit 15 nm dickem Pd signifikant ist. (b) Für die 9 Pa-Probe ergibt sich ein schwach ausgeprägtes Maximum der Schaltgeschwindigkeit zwischen 7,5 nm und 10 nm. Mit den unterschiedlichen Symbolen sind die aufeinanderfolgenden Schaltzyklen jeweils derselben Probe bei drei- bis fünffacher Wiederholung markiert. Diese Serien könnten suggerieren, daß jeweils das erste Schalten das langsamste ist, wie hier in acht von neun Fällen. Andererseits gilt für das zweite und dritte Schalten kein klarer Trend mehr. Für andere Probenserien ergab sich sogar ein völlig statistisches Verhalten, so daß keine Aussage getroffen werden kann, daß in einem Lernprozeß durch mehrfaches Schalten z.B. die Probe immer schneller würde, bis sie asymptotisch ihre „Endschaltgeschwindigkeit“ erreicht.

gasochromen Schichten zum Schalten zu verhelfen. Für das Produkt ist die Schaltfähigkeit mit dünnerem Katalysator deshalb wichtig, da nur dann eine ausreichend große solare Transmission im ungefärbten Zustand erreicht werden kann. Aber auch aus einem zweiten Grund wurde der Einfluß der Pd-Schichtdicke näher untersucht: Bedingt durch die kreisförmige Targetgeometrie ergibt sich wie beim Sputtern der Wolframoxide auch beim Sputtern des Palladiums ein laterales Dickenprofil. Prinzipiell könnte dieses das in den vorangegangenen Kapiteln diskutierte lateral inhomogene Schaltverhalten beeinflussen.

Zur weiteren Analyse wurden daher zwei Probenserien von Pd/ WO_x mit Pd-Dicken zwischen 2,5 nm und 15 nm hergestellt. Das WO_x war jeweils 400 nm dick und wurde in der einen Serie bei 6 Pa und in der anderen bei 9 Pa gesputtert.

8.7.1 Schaltgeschwindigkeit und -tiefe

In Abbildung 8.13 ist die Abhängigkeit der Einfärbegeschwindigkeit von der Palladium-Dicke dargestellt. Für die 6 Pa-Probe ist ein leichter Anstieg der Schaltgeschwindigkeit mit der Pd-Dicke zu erkennen bis auf einen kleinen Einbruch bei $d_{\text{Pd}} = 10$ nm. Die 9 Pa-Proben schalten wieder deutlich schneller. Hier ist zwischen 7,5 nm und 10 nm ein Maximum in der Schaltgeschwindigkeit zu erkennen.

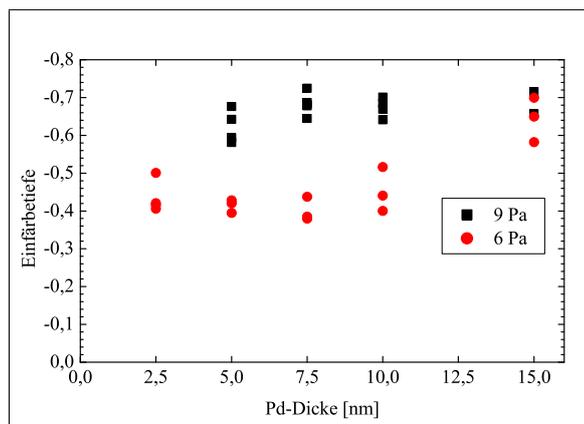


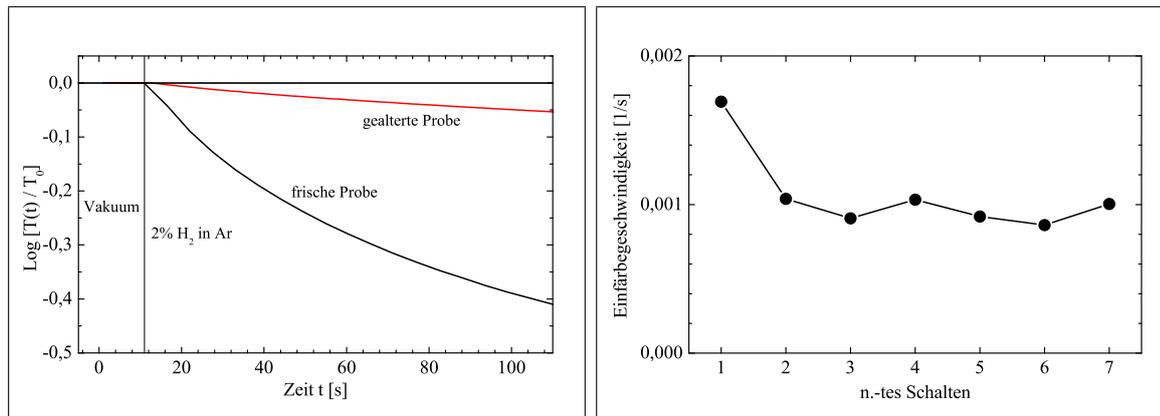
ABBILDUNG 8.14: Einfärbetiefe nach 480 s für bei 6 Pa und bei 9 Pa hergestellte etwa 400 nm dicke WO_x -Schichten in Abhängigkeit von der Katalysatordicke. Jede der Proben wurde mehrfach mit 2% H_2 in Ar bei $p_{\text{ges}} \approx 1100$ mbar geschaltet. Die Pd-Dicke beeinflusst die Einfärbetiefe geringfügig.

Als Nachtrag läßt sich damit in Bezug auf den Einfluß zur lateralen Einfärbegeschwindigkeit das in Kapitel 5.4 vorweggenommene Ergebnis belegen: Das Palladium beeinflusst nicht entscheidend das lateral inhomogene Schalten der mit dem alten W(1)-Target gesputterten Proben. Dort schaltet der Randbereich *schneller*. Dies ist aber auch der Bereich geringerer Pd-Dicke, da das Dickenprofil des Pd einen ähnlichen lateralen Verlauf aufweist, wie es zuvor beim WO_x in Abbildung 5.4 dokumentiert wurde. Für die geringeren Pd-Dicken wäre aber nach Abbildung 8.13 ein *langsames* Schalten zu erwarten. Damit behält die Aussage aus den vorangegangenen Kapiteln ihre Gültigkeit, daß der Dichtegradient des WO_x und nicht der Dickengradient des Pd für das lateral inhomogene Schalten maßgeblich verantwortlich ist.

Auf die nach 480 s erreichte Einfärbetiefe hat die Palladiumdicke bei den meisten Proben keinen signifikanten Einfluß. Lediglich die 6 Pa-Probe mit 15 nm Pd-Dicke zeigt eine deutlich größere Einfärbung im Vergleich zu den anderen 6 Pa-Proben. In Abbildung 8.14 ist das Ergebnis aufgetragen. Daraus läßt sich schließen, daß die Palladiumdicke in mittlerem Ausmaß (bis auf eine Ausnahme) die Kinetik der Färbereaktion beeinflusst, aber schon für etwas längere Färbezeiten im Minutenbereich keine Rolle mehr spielt auf dem Weg zum thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Bei der großen Streubreite der Geschwindigkeiten für die einzelnen Proben sollten geringfügige, depositionsbedingte Dickenänderungen des Palladiums keinen maßgeblichen Einfluß auf die Schaltgeschwindigkeit haben. Damit sollten für zukünftige Untersuchungsreihen auch dünnere Pd-Schichten von 2,5 nm, oder wie in weiteren Versuchen getestet von 1 nm, gasochrom schaltbare Schichtsysteme ermöglichen, die — auch bei kleinen Dickenschwankungen — miteinander vergleichbare Ergebnisse liefern müßten.

8.8 Einfluß von Alterungs- und Trainingseffekten

Aus den Messungen zur Schaltgeschwindigkeit in den letzten Abschnitten konnten trotz der recht großen Streuung der Schaltgeschwindigkeiten wichtige Erkenntnisse gewon-



(a) Einfluß von Alterungseffekten auf das Schaltverhalten.

(b) Lerneffekt bei der Entwicklung der Schaltgeschwindigkeit.

ABBILDUNG 8.15: Einfluß von Alterungseffekten auf das Schaltverhalten und Lerneffekte zur Schaltgeschwindigkeit. (a) Dieselbe Probe wurde im frischen Zustand und 18 Monate später nach Lagerung an Luft bei demselben Wasserstoffpartialdruck von $p_{\text{H}_2} = 20$ mbar geschaltet. Es ergibt sich ein komplett anderer, deutlich verlangsamter Schaltverlauf. (b) Die gealterte Probe aus (a) wurde in dem neuen Schaltstand unter reproduzierbar einstellbarer Gasatmosphäre mehrfach zyklisch gefärbt und entfärbt. Dabei ist das erste Einfärben deutlich schneller. Die folgenden Zyklen zeigen eine langsamere, im Rahmen der Meßgenauigkeit konstante Schaltgeschwindigkeit. Vergleiche auch Abbildung 8.13.

nen werden, welche Schicht- oder Systemeigenschaften die Einfärbegeschwindigkeit und Einfärbetiefe beeinflussen. Die Messungen verdeutlichen aber auch, daß die Schichten ihr Schaltverhalten mit der Zeit oder von Zyklus zu Zyklus ändern können. Insbesondere im Verlauf direkt zu Beginn der Einfärbung ergeben sich beim wiederholten Schalten über mehrere Zyklen zum Teil erhebliche Schwankungen, die sich in der Variation der Schaltgeschwindigkeit v zeigen. Von „Alterungs“- oder „Lerneffekten“ berichten auch einige der in Kapitel 1 zitierten Autoren, die für die von ihnen untersuchten Schichten erst nach mehrfachem Färben und Entfärben einen reproduzierbaren Schaltverlauf beobachten.

Wie unterschiedlich das Schaltverhalten an ein und demselben Probenpunkt einer Probe sein kann, soll nochmals an einem extremen Beispiel von zwei Schaltexperimenten demonstriert werden, die kurz nach der Herstellung an der frischen, damals schnell schaltenden Probe und 18 Monate später an der an Luft gealterten, dann langsam schaltenden Probe durchgeführt wurden. Das Ergebnis zeigt Abbildung 8.15(a). Die Schaltgeschwindigkeit differiert etwa um den Faktor 10, obwohl der Wasserstoffpartialdruck mit $p_{\text{H}_2} = 20$ mbar der gleiche war!

Offensichtlich spielen Alterungseffekte durch Lagerbedingungen bzw. die Vorgeschichte der Probe auch bei den hier untersuchten Proben eine entscheidene Rolle. Mögliche Ursachen für die Verlangsamung können sowohl bei der Schicht als auch beim Katalysator liegen. Die katalytische Wirkung kann durch „Katalysatorgifte“ wie zum Beispiel Kohlenmonoxid eingeschränkt werden. Beim WO_x können ebenfalls Adsorbate die Aufnahme-fähigkeit der Oberfläche stark verändern. Eine besondere Rolle spielt dabei das Wasser, dessen Einfluß das Georgsche Modell anschaulich beschreiben kann [39, 42]: Einerseits kann Wasser in den Poren die Diffusion von atomarem Wasserstoff in die Tiefe

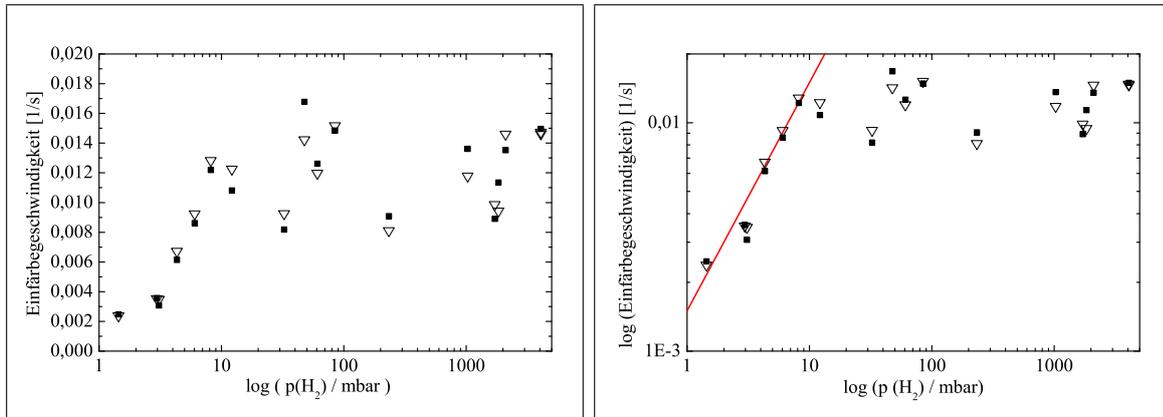
der Schicht erheblich beschleunigen — getrocknete Schichten schalten demnach deutlich langsamer. Andererseits benötigt die Entstehung von Farbzentren durch Sauerstoffausbau und Wasserbildung in den Poren Platz, der durch bereits vorhandenes Wasser in den Poren zum Teil blockiert ist. Diese Schichten schalten schnell, aber nicht so tief wie zuvor getrocknete Schichten.

Auch in punkto Reproduzierbarkeit der Schaltvorgänge besteht Klärungsbedarf. In Abbildung 8.13 sind die Schaltgeschwindigkeiten beim Einfärben in Abhängigkeit vom n .ten Schaltzyklus aufgetragen (markiert durch unterschiedliche Symbole). Dort sieht es so aus, als wäre zumindest das erste Schalten immer das langsamste. Allerdings gibt es für die weiteren Schaltzyklen keine Systematik mehr, daß das Schalten von mal zu mal schneller würde. In anderen Schaltserien (siehe z.B. Abbildung 8.2) konnte gar kein Trend für eine Entwicklung der Schaltgeschwindigkeit zu schnellerem oder langsamerem Schalten ausgemacht werden. Möglicherweise hängen diese Schwankungen von sich ändernden Gasatmosphären ab. Speziell der Entfärbezyklus am alten, in den meisten Messungen verwendeten Schaltstand wurde mit Laborluft durchgeführt, die — abhängig z.B. von Luftfeuchte oder tagesabhängigem „Verschmutzungsgrad“ der Luft — unterschiedliche Effekte in der Schicht bewirken kann. Zwei Experimente am neuen Schaltstand mit reproduzierbar einstellbarer Gasatmosphäre scheinen dies zu belegen, wobei der „Trainingseffekt“ für die Entwicklung der Schaltgeschwindigkeiten hier genau entgegengesetzt zu dem eingangs beschriebenen ist: Zwei über ein Jahr alte Schichten wurden im komplett abgeschlossenen System in jeweils sieben Zyklen gefärbt und anschließend mit 99,95 % reinem Sauerstoff aus der Flasche wieder entfärbt. Das erste Schalten war dann jeweils mit Abstand das schnellste, wobei die weiteren Schaltversuche untereinander im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Unterschied mehr zeigen. Ein Beispiel zeigt Abbildung 8.15(b).

In Anwendung des Sauerstoffausbaumodells ließe sich dieses Verhalten der mit dem neuen Schaltstand gefärbten Schicht mit ihrem Austrocknen in den Vakuumphasen zwischen den Färbe- und Entfärbezyklen erklären: Beim ersten Schalten ist noch Restwasser in den Poren, an dem der Wasserstoff relativ schnell diffundieren kann. In den weiteren Schaltzyklen fehlt dieses Wasser. Im Gegensatz zum alten Schaltstand wird auch beim Entfärben mit dem *trockenen* Sauerstoff kein Wasserdampf aufgenommen. Insofern verspricht der neue Schaltstand klarere Verhältnisse, gerade auch mit der Option, den Feuchtegehalt der Gasatmosphäre variieren zu können. Damit sollten sich reproduzierbarere Verhältnisse für eine bessere Vergleichbarkeit der Schaltvorgänge erreichen lassen. Weitere Ideen für künftige Analysen und Experimente folgen im Ausblick in Kapitel 9.

8.9 Einfluß des H_2 -Partialdrucks

Bisher wurden in den diskutierten Experimenten die Einflüsse der Schichteigenschaften auf das Schaltverhalten untersucht. In diesem Abschnitt soll abschließend der Einfluß des Wasserstoffpartialdrucks p_{H_2} als Schaltparameter, mit dem die thermodynamisch treibende Kraft für die Einfärbung eingestellt wird, analysiert werden. Zur Minimierung möglicher optischer Störeinflüsse wurde die Pd-Katalysatorschicht nur 2,5 nm dünn gewählt; die verwendete 400 nm dicke WO_x -Schicht wurde bei $p_{\text{Ion.}} = 9 \text{ Pa}$ hergestellt und schaltet relativ schnell. Die Probe wurde in vielen Zyklen über 6 Minuten gefärbt und nach einer 3-minütigen Vakuumphase für weitere 20 Minuten an Luft entfärbt. Von Zyklus zu Zyklus



(a) Halblogarithmische Auftragung.

(b) Doppellogarithmische Auftragung.

ABBILDUNG 8.16: Die Einfärbegeschwindigkeit für unterschiedliche H_2 -Partialdrücke. Die Probe besteht aus 2,5 nm Pd auf etwa 440 nm WO_x , das bei 9,0 Pa mit dem Target W(2) gesputtert wurde. Die Schaltversuche wurden in der Probenmitte durchgeführt. Die Schaltgeschwindigkeit wurde zum einen aus der größten Steigung der OD zu Beginn der Einfärbung nach dem Wasserstoffeinlaß ermittelt (■). Zum anderen wurde sie aus den Parametern eines doppel-exponentiellen Fits bestimmt (▽). Unabhängig davon ergibt sich für die Schaltvorgänge bei geringerem p_{H_2} ein linearer Anstieg der Schaltgeschwindigkeit bis etwa $p_{H_2} = 10$ mbar, wie er in (b) durch die Gerade angedeutet ist. Darüber ist keine klare Abhängigkeit mehr zu erkennen, die Werte streuen um eine Geschwindigkeit von $v = 0,013$ Hz. Die Daten stammen aus denselben Messungen wie die zur Einfärbtiefe aus Abbildung 8.17.

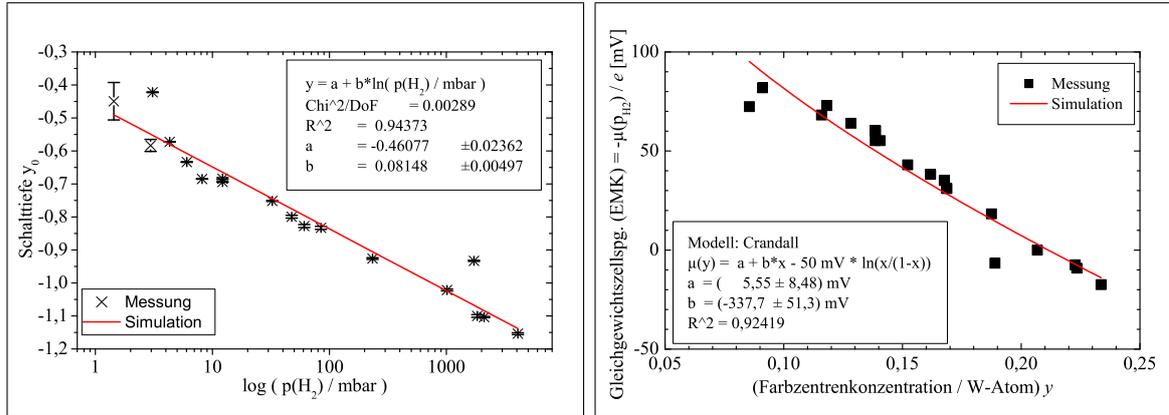
wurde p_{H_2} variiert .

8.9.1 Schaltkinetik und p_{H_2}

Den Einfluß dieser Variation auf die Schaltgeschwindigkeit v zeigt Abbildung 8.16. Man erkennt, daß v von dem kleinsten, mit dem alten Schaltstand erreichbaren Wert bei $p_{H_2} = 3$ mbar bis $p_{H_2} \approx 10$ mbar ansteigt, bevor sich die Schaltgeschwindigkeit im Rahmen einer recht großen Schwankungsbreite bis hoch zu $p_{H_2} = 4$ bar nicht mehr ändert.

Diese Ergebnisse stehen im Unterschied zu Ergebnissen von Georg, der für schnell schaltende Schichten über den weiten Partialdruckbereich zwischen $p_{H_2} = 0,005$ mbar und 150 mbar einen im wesentlichen linearen Anstieg der Schaltgeschwindigkeit mit p_{H_2} findet [39]. Für größere Partialdrücke dokumentiert er keine Untersuchungen an schnellen Schichten, so daß nicht klar ist, ob seine Schichten ebenfalls in Sättigung gehen. Nur für Georgs langsame Schichten ergibt sich auch bei ihm eine Sättigung der Schaltgeschwindigkeit für Partialdrücke $p_{H_2} > 20$ mbar.

Ein Vergleich erscheint daher schwierig: Aus den Simulationen an der hier untersuchten Schicht ergibt sich, daß keine Simulation mit einer Wurzelfunktion möglich ist, die Schicht also nicht als langsam angenommen werden kann. Folglich sollte die Schicht ähnlich wie Georgs schnelle Schichten in einem weiteren Bereich einen linearen Anstieg von v mit p_{H_2} zeigen. Allerdings ist der für diese Untersuchungen notwendige Bereich sehr geringer Drücke am Institut erst mit dem neuen Schaltstand erreichbar, der für diese Untersuchungen aber zu spät zur Verfügung stand. Von daher ließ sich nicht verifizieren, ob



(a) Einfärbetiefe und Wasserstoffpartialdruck.

(b) Aus (a) errechnete Farbzentrenkonzentration gegen das chemische Potential mit Simulation nach Crandall.

ABBILDUNG 8.17: Der eingestellte Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} und die nach 6 Minuten erreichte Einfärbetiefe einer 440 nm dicken WO_x -Schicht, die bei 9 Pa hergestellt wurde und mit einem 2,5 nm dicken Pd-Katalysator bedeckt ist. (a) Die OD nach 6 Minuten steigt linear mit $\log p_{\text{H}_2}$. (b) Aus der OD läßt sich mit $C_E = 42 \text{ cm}^2/\text{C}$, $A=232 \text{ g/mol}$, $\rho = 6,4 \text{ g/cm}^3$ die Farbzentrenkonzentration \bar{y} bestimmen. Das chemische Potential bestimmt sich gemäß $\mu_{\text{pH}_2} = 0,5RT \ln(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)$ und daraus nach Gleichung (8.19) die EMK, bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE). Eine Simulation nach dem Ansatz von Crandall et al. [20] liefert eine gute Übereinstimmung mit den Messungen.

sich ein linearer Verlauf auch für geringere p_{H_2} einstellt. Der konstante Verlauf bei größeren Drücken bedeutet, daß mindestens einer der Reaktionsschritte beim Einfärben den zusätzlich zur Verfügung stehenden Wasserstoff nicht mehr weiterverarbeiten kann und so eine weitere Beschleunigung der Reaktion verhindert. Der Knick im Verlauf von $v(p_{\text{H}_2})$ bei $p_{\text{H}_2} \gtrsim 10 \text{ mbar}$ könnte ein Indikator dafür sein, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sogar beim Pd-Katalysator liegt, der bei $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ mbar}$ bis 30 mbar nach den Ergebnissen in Kapitel 8.5.2 seinen Übergang in die β -Phase erfährt. Weitere Experimente im Vergleich mit einem anderen Katalysator (Platin) müssen in Zukunft zeigen, ob diese These richtig ist oder ob ein anderer Schritt geschwindigkeitsbestimmend wirkt.

8.9.2 Schalttiefe und p_{H_2}

Eindeutiger ist der Verlauf der nach 360 s erreichten Einfärbetiefe. In einer halblogarithmischen Auftragung lassen sich die Meßwerte in einem ersten Ansatz mit einer Geraden simulieren, wie in Abbildung 8.17(a) dargestellt ist. Die Einfärbetiefe bzw. die dazu proportionale mittlere Farbzentrenkonzentration \bar{y} wäre demnach also proportional zum chemischen Potential μ_{H_2} mit

$$\bar{y} \sim \mu(p_{\text{H}_2}) = 0,5RT \ln(p_{\text{H}_2}/p^\ominus). \quad (8.16)$$

Auch wenn nach 360 s die Einfärbung noch nicht komplett abgeschlossen ist, so erlauben doch die Parameter des doppel-exponentiellen Fits eine Prognose über die zu erwartende Einfärbetiefe im thermodynamischen Gleichgewichtszustand. Die Umrechnung der erreichten Einfärbung auf die Farbzentrenkonzentration \bar{y} geschieht gemäß Gleichung (4.11)

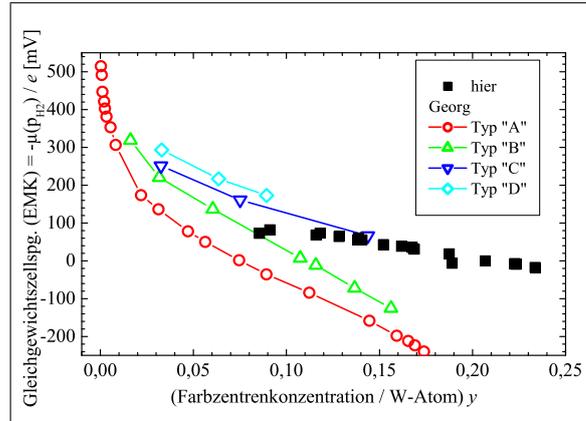


ABBILDUNG 8.18: Die EMK der Probe aus Abbildung 8.17(b) (■) im Vergleich mit Werten von Georg [39, 41] aus Abbildung 1.8(b). Die EMK ist bezogen auf die SHE. Typ „A“ bezeichnet gedampfte, sehr schnell schaltende Proben, die Typen „B“ bis „D“ gesputterte Proben mit B: Sputterdruck und -strom hoch, schaltet schnell innerhalb von Minuten; C: Druck und Strom klein, schaltet langsam über Tage; D: Druck klein und Strom hoch, schaltet sehr langsam. Die Kurve der hier untersuchten Probe liegt mit der angenommenen Einfärbeeffizienz C_E bei deutlich größeren Farbzentrenkonzentrationen. Geringere Werte ließen sich mit dem minimal erreichbaren Wasserstoffpartialdruck nicht analysieren. Auch verläuft die Kurve deutlich flacher, was auf eine größere Einfärbbarkeit bei gleicher Druckänderung schließen läßt. Dies ist gleichbedeutend damit, daß die Wechselwirkungskräfte zwischen den Farbzentren nach dem Modell von Crandall deutlich kleiner sind.

bzw. (8.1)

$$\bar{y}(t) = \frac{1}{d} \frac{A}{e \rho N_A C_E(\lambda)} \cdot OD(t, \lambda) = 0,891 \cdot \frac{OD(t, \lambda = 600 \text{ nm}) \cdot 1 \mu\text{m}}{d}, \quad (8.17)$$

wenn d in μm angegeben wird. Die eingesetzten Werte finden sich in der Bildunterschrift von Abbildung 8.17.⁵

Die oben in Gleichung (8.16) genannte lineare Abhängigkeit zwischen \bar{y} und μ ist bereits eine recht gute Näherung des in Kapitel 1.7.3 diskutierten Modells von Crandall et al. [20] für die Größe des chemischen Potentials in H_yWO_x , bzw. für die Abhängigkeit der EMK von der Farbzentrenkonzentration y nach Gleichung (1.29). Der lineare Beitrag beschreibt Wechselwirkungsanteile zwischen den Farbzentren. Vollständig schreibt sich das Modell von Crandall nach Gleichung (1.29) auf S. 32 als

$$\mu_{\text{H}_y\text{WO}_3}(y) = A + 2B \cdot y + n^* \cdot RT \ln \left(\frac{y}{1-y} \right) \quad \text{bzw. mit} \quad E = -\frac{\mu}{\mathcal{F}} \quad (8.18)$$

$$E_{\text{H}_y\text{WO}_3}(y) = a + b \cdot y - n^* \cdot \frac{k_B \mathcal{T}}{e} \ln \left(\frac{y}{1-y} \right). \quad (8.19)$$

⁵Der Wert für die Einfärbeeffizienz wird von Georg als fast konstant mit $C_E(\lambda = 650 \text{ nm}) = (50 \pm 2) \text{ cm}^2/\text{C}$ angegeben [42, 39], und zwar unabhängig vom Herstellungsprozeß für alle amorphen Schichten. Dieser Wert wurde übernommen und auf die im Rahmen der Arbeit verwendete Wellenlänge $\lambda = 600 \text{ nm}$ umgerechnet: Der experimentelle Vergleich an hier untersuchten Proben ergibt im Mittel $OD(\lambda = 600 \text{ nm})/OD(\lambda = 650 \text{ nm}) \approx 0,84$, so daß für die Einfärbeeffizienz $C_E(\lambda = 600 \text{ nm}) \approx 0,84 \cdot C_E(\lambda = 650 \text{ nm}) \approx 42 \text{ cm}^2/\text{C}$ gilt.

Im thermodynamischen Gleichgewicht müssen $\mu_{H_yWO_3}(y)$ und $\mu(p_{H_2})$ bzw. die zugehörigen EMKs gleich sein. Die Simulation der in Abbildung 8.17(b) aufgetragenen Werte ergibt $a = (5 \pm 8) \text{ mV}$ und $b = (-337 \pm 51) \text{ mV}$. Im Vergleich dazu erhielt Crandall für seine gedampften Schichten $a = 160 \text{ mV}$ und $b = -530 \text{ mV}$ [20]. Georg erhält für die in Abbildung 8.18 gezeigte EMK-Kurve für eine Probe vom „Typ A“, die ebenfalls gedampft ist,⁶ $b = -2400 \text{ mV}$ [45]. Für die weiteren in der Abbildung gezeigten Schichten erhält er $b_B = -2700 \text{ mV}$, $b_C = -1400 \text{ mV}$ und $b_D = -1600 \text{ mV}$.

Damit ist der Verlauf für die hier untersuchte Schicht deutlich flacher als bei den von Georg untersuchten Proben, am ehesten ist noch der Wert der Probe von Crandall vergleichbar. Folglich schneidet die Meßkurve der hier untersuchten Probe den Verlauf der anderen Vergleichsschichten. Für Wasserstoffpartialdrücke, die größer sind als die Drücke an den Schnittpunkten, — das heißt: bei einem höheren chemischen Potential — wird folglich eine größere Farbzentrenkonzentration oder gleichbedeutend damit eine tiefere Einfärbung erreicht als bei den Vergleichsschichten. Auch ist zum Erreichen einer gewissen Änderung der OD nur eine geringere Änderung des Partialdrucks p_{H_2} bzw. des chemischen Potentials nötig. Nach dem Modell von Crandall ist damit die Wechselwirkungsenergie zwischen den Farbzentren bei der hier untersuchten Schicht geringer.

Diese Erkenntnis könnte für die industrielle Anwendung der Schichten von Bedeutung sein, da für ein tiefes Einfärben geringere Partialdruckänderungen ausreichen. So kann durch die Änderung des Partialdrucks über nur 3,5 Größenordnungen zwischen $p_{H_2} \approx 1,5 \text{ mbar}$ und $p_{H_2} = 4 \text{ bar}$, das entspricht einer Änderung der EMK von 100 mV , die Farbzentrenkonzentration von $y = 0,08$ auf $y = 0,23$ erhöht werden. Unter wissenschaftlichen Aspekten, unter anderem zur Klärung der Fragen zur Schaltgeschwindigkeit, bleibt natürlich auch die Untersuchung für den Bereich kleinerer Partialdrücke, die mit dem neuen Gasmischstand erreichbar sind, spannend.

⁶Georg gibt lediglich b an. Eine eigene Simulation an den Meßwerten ergibt $a = 87 \text{ mV}$ und $b = -2420 \text{ mV}$, in Übereinstimmung mit dem von ihm angegebenen Wert.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die Eigenschaften von DC-Magnetron gesputterten Wolframoxiden, die in Kombination mit einem Palladium-Katalysator bereits in einer Argon- oder Stickstoff-Atmosphäre mit einem geringen, nichtexplosiven Anteil von Wasserstoff gasochrom einfärbbar sind. Das Entfärben geschieht in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Beim Schalten ändert das WO_x seine optischen Eigenschaften von einem zwischen IR und UV transparenten zu einem bevorzugt im NIR absorbierenden Zustand, wodurch sich z.B. ein großes Anwendungspotential als Funktionsschicht in „Smart Windows“ eröffnet: Im transparenten Zustand ist die Unterstützung der Heizung durch die hohe solare Transmission gegeben, während durch die regelbare Absorption der solare Energieeintrag in Gebäude und damit die Kühllast für Klimaanlage nach Bedarf reduziert werden kann.

Das wichtigste Ziel der Arbeit war es, ein besseres Verständnis für den Zusammenhang zwischen den Sputterdepositionsparametern und den resultierenden Schicht- und Schalteigenschaften zu gewinnen. Dadurch gelang auch die Beschreibung eines lateral inhomogenen Schaltverhaltens der Proben. Zudem wurde die Abhängigkeit des Schaltverhaltens von Systemparametern wie den Dicken der WO_x - bzw. Pd-Schichten oder dem Wasserstoffpartialdruck näher analysiert und mit Modellen zur Kinetik und Thermodynamik aus der Literatur verglichen. Ein wesentlicher Bestandteil der Herausforderungen auf dem Weg zu den erreichten Ergebnissen war die Etablierung präziser Meßalgorithmen sowie einer wirkungsvollen und genauen Analyse der Daten, um die zum Teil feinen Unterschiede herauszuarbeiten.

Zur Einführung in die Thematik liefert die Arbeit einen Literaturüberblick über den Stand der Forschung und stellt darin die gängigsten Färbemethoden und die daraus entwickelten Einfärbemodelle vor. Neben dem Doppelinterkalationsmodell und dem Sauerstoffausbaumodell werden einige der wichtigsten Ergebnisse aus Veröffentlichungen diskutiert. Im Anschluß daran wird das zur Herstellung der Schichten benutzte reaktive DC-Magnetron-Sputterverfahren und die verwendete Anlage im Detail vorgestellt. Zur Charakterisierung der Schichten wurde vor allem Röntgenreflektometrie, optische Spektroskopie und in-situ zeitaufgelöste Spektroskopie eingesetzt. Für letztere wurde eine Schaltzelle konstruiert, die die Möglichkeit bietet, die umgebende Gasatmosphäre der Probe einzustellen und so das Schaltverhalten der Probe optisch zu analysieren.

9.1.1 Ergebnisse

Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit lassen sich in drei Blöcke gliedern, die im Anschluß nochmals kurz zusammengefaßt werden:

- Die Optimierung der Analytik.
- Das Verständnis von Sputtereinflüssen auf die resultierenden Schichteigenschaften mit der Entwicklung eines Modells zur Erklärung der lateralen Inhomogenitäten.
- Die Kopplung von Schicht- und Systemeigenschaften mit dem Schaltverhalten und Vergleich mit Modellen aus der Literatur.

Analytik

Beim Vergleich der Schichteigenschaften verschiedener Proben(punkte) zeigen sich teilweise erhebliche Unterschiede in ihrem Schaltverhalten, obwohl die Differenzen in ihrem Brechungsindex oder ihrer Dichte häufig nur wenige Prozent betragen. Dies macht eine sehr präzise Analyse nötig.

Zur optischen Charakterisierung wurde ein Modell der dielektrischen Funktion von WO_x erarbeitet, das die optischen Eigenschaften des Materials beschreibt und mit der die gemessenen optischen Spektren sowohl im transparenten wie auch im blaugefärbten Zustand sehr gut simuliert werden können.

Auf dem Weg dahin zeigte ein genauer Vergleich von Messungen und Simulationen feine Abweichungen für die optische Spektroskopie in Kapitel 4. So wurden kleine Fehler bei der Messung von Reflexions- und Transmissionsspektren identifiziert, die letztlich die Ergebnisse der Analyse, z.B. die Größe von ε' , verfälschen. Insbesondere vermeintlich kleine Abweichungen bei der Messung der Reflexion von $\Delta R \approx 1 \dots 2\%$ bewirken auf dem niedrigen Niveau des Reflexionsvermögens von WO_x auf Glas im Bereich $R = 8 \dots 25\%$, daß der gemessene Hub der Interferenzen größer oder kleiner als tatsächlich erscheint — was in der Simulation durch einen zu großen oder zu kleinen Brechungsindex bzw. ε' kompensiert wird. Die Ergebnisse unterschiedlicher Meßserien können somit z.B. in der Größe von ε' voneinander abweichen. Messungen innerhalb einer Meßserie mit demselben Justagefehler bleiben zum Glück für die Resultate der Arbeit untereinander vergleichbar.

Um solche Meßfehler zu vermeiden, muß mit einer Übereinstimmung von wenigen Promille die Reproduzierbarkeit von Messungen an Vergleichsproben regelmäßig, z.B. nach *jeder* Referenzmessung, überprüft werden. Mögliche Änderungen im Reflexionsvermögen der Referenzproben müssen z.B. durch wöchentliche VW-Messungen ausgeschlossen werden. Die Qualität der gemessenen R - und T -Spektren kann für transparente Proben zum Beispiel wie in Kapitel 4.5 beschrieben durch Summenbildung ($R + T \leq 100\%$!) oder durch den Vergleich mit den Spektren des Substrats (bilden das obere bzw. untere Limit von Interferenzen) sichergestellt werden.

Da der Vergleich von Proben die Simulation vieler gemessener optischer Spektren erforderlich machte, wurde ein Verfahren weiterentwickelt, mit dem dies halbautomatisch möglich ist. Nur so konnten regelmäßig große Spektrensets mit vertretbarem Aufwand simuliert werden.

Für qualitativ hochwertige XRR-Messungen ist in Kapitel 6.5 ausführlich ein Justagealgorithmus beschrieben. An einigen Beispielen werden typische Probleme zur Messung

gekrümmter Proben diskutiert. Zur exakten Bestimmung der Dichten aus der Analyse der Messungen mit einer Genauigkeit von $\Delta\rho/\rho \approx 1\%$ muß nicht nur die Lage der Totalreflexionskante und die Höhe des Totalreflexionsplateaus möglichst gut simuliert werden, sondern auch die Positionen der Maxima und Minima mit einer Genauigkeit von möglichst unter $\Delta\theta \leq 2^\circ/1000$. Die Positionen sind genauso streng mit der Dichte verknüpft wie der kritische Winkel θ_C ! Die zur Verfügung stehenden automatischen Auswertalgorithmen scheitern an dieser Aufgabe, weshalb eine manuelle Simulation der Messungen erforderlich ist. Einige Beispiele zeigen den Einfluß diverser Größen auf die Übereinstimmung von Messung und Simulation.

Sputtereinflüsse auf die Schichteigenschaften — Entwicklung eines Modells zur Erklärung des lateral inhomogenen Schicht- und Einfärbverhaltens

Schaltexperimente zeigen für manche Proben ein schnelles, für andere ein langsames und für wieder andere gar kein Einfärben. Als besonderes Phänomen ergeben sich mitunter auf derselben Probe schnell und langsam schaltende Bereiche in Abhängigkeit ihrer lateralen Position. Dieses Verhalten kann im Rahmen des im Verlauf der Arbeit entwickelten Modells erklärt werden.

Eine entscheidende Rolle spielt dabei der Depositionsdruck $p_{\text{Ion.}}$: Nach einer groben Regel gilt, daß die WO_x -Proben umso schneller einfärben, je größer der Druck beim Herstellen der WO_x -Schichten war. Wie XRR-Messungen zeigen, sinkt mit steigendem Druck die Dichte ρ der Schichten. Zwischen $p_{\text{Ion.}} = 0,8 \text{ Pa}$ und $p_{\text{Ion.}} = 12,0 \text{ Pa}$ konnte eine Abnahme von $\rho \approx 6,8 \text{ g/cm}^3$ auf $\rho \approx 6,2 \text{ g/cm}^3$ erreicht werden. Die Dichte bildet aber ein Maß für die Porosität der Schichten, so daß eine größere Porosität ein Einlagern des Wasserstoffs bzw. den Ausbau von Sauerstoff erleichtert und ein schnelleres Einfärben erlaubt.

In Vergleichsmessungen konnte gezeigt werden, daß die Dichte ρ und der Brechungsindex bzw. der Realteil der DF ε' über die Lorentz-Lorenz-Beziehung verknüpft sind. Folglich sinkt für den oben angegebenen Druckbereich ε' von $\varepsilon' \approx 4,8$ auf $\varepsilon' \approx 4,35$. Die nach Lorentz-Lorenz berechnete elektronische Polarisierbarkeit liegt für WO_x bei $\alpha_P(\text{WO}_3) \approx 7,79 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ [cgs-Einheiten]. Obwohl in der Literatur kein expliziter Wert für WO_x gefunden wurde, zeigen Abschätzungen, daß das bestimmte α_P in einem sinnvollen Bereich liegt. Dieser Wert beschreibt *alle* im Lauf der Arbeit untersuchten WO_x -Proben gut — unabhängig vom Sputterdepositionsdruck bzw. der tatsächlich erreichten Werte für ε' und ρ !

Das dichtere Wachstum bei geringem Druck stammt vom Beschuß der Schicht mit energiereichen Teilchen, die aus dem Sputterprozeß zur Verfügung stehen. In Frage kommen prinzipiell Elektronen, abgesputterte Wolframteilchen, am Target reflektierte Ar-Neutralteilchen sowie Sauerstoffionen, wobei letztere aus der oxidierten Targetoberfläche abgesputtert und dann im elektrischen Feld senkrecht zur Targetoberfläche in Richtung Substrat beschleunigt werden. Eine Abschätzung von Literaturangaben zeigt, daß die zur Verfügung stehenden Energien im Bereich zwischen mehreren eV und über hundert eV pro Teilchen liegen können. Nur Teilchen, die auf ihrem Weg vom Target zum Substrat nicht durch Stöße thermalisiert werden, tragen in die Schicht ausreichend viel Energie für ein kompakteres Wachstum ein. Mit zunehmendem Druck nimmt die freie Weglänge ab und immer weniger Teilchen erreichen ohne Kollision mit großer Energie das Substrat. Die

Dichte der Schicht sinkt.

Aber nicht nur durch Variation von p_{Ion} können Dichte und Brechungsindex von Probe zu Probe eingestellt werden, sondern auch auf einer Probe finden sich Modulationen der beiden Größen. Das Phänomen äußert sich in einem lateral inhomogenen Schaltverhalten, das z.B. in der Probenmitte deutlich langsamer als am Probenrand verläuft. Genauere Analysen zeigen, daß wieder wie oben schnelle Bereiche mit kleinerem ε' und ρ verbunden sind. Durch den Vergleich von Schichten, die mit zwei unterschiedlichen Targets hergestellt wurden, offenbarte sich die Ursache für den lateralen Brechungsindex- und Dichtegradient: Für ein durch längeren Gebrauch bereits stark erodiertes „altes“ Wolfram-Target ergeben sich im Probenzentrum langsamer schaltende Bereiche höherer Dichte und zum Rand hin die schneller schaltenden Regionen geringerer Dichte. Für ein „neues“, ungebrauchtes Target mit planer Oberfläche finden sich im Gegensatz dazu die schneller schaltenden Bereiche mit geringerer Dichte in der Probenmitte und die langsameren Bereiche höherer Dichte direkt über dem Erosionsgraben. Dies prägte die Begriffe „Einhügelstruktur“ und „Doppelhügelstruktur“. Da die Position des Sputtergrabens auf beiden Targets durch den darunterliegenden Magneten bestimmt wird und somit gleich ist, muß es eine andere Ursache geben: Sie liegt im Profil der Gräben.

Ein im Rahmen der Arbeit entwickeltes Modell erklärt den Effekt folgendermaßen: Wie oben beschrieben wird das dichtere Wachstum durch energiereiche Teilchen bewirkt. Der Vergleich mit Berichten in der Literatur macht deutlich, daß speziell die Sauerstoffionen, aber auch die gesputterten Wolfram- und die Neutralteilchen eine Vorzugsrichtung besitzen, die senkrecht zur Targetoberfläche liegt. Die Richtung ändert sich mit zunehmender Targetnutzung und Ausprägung des Sputtergrabens, so daß auch der Auftreffort auf dem Substrat wandert. Für ein neues Target „zielen“ die Teilchen direkt auf die Region über dem Sputtergraben — und erzeugen dort eine Ringregion mit dichtem Wachstum. Die Substratmitte wird seltener von energiereichen Teilchen getroffen, sondern eher von in Stößen thermalisierten, niederenergetischen Teilchen. Dort entsteht eine weniger dichte Schicht. Für das stark erodierte Target bestätigt eine Analyse des Höhenprofils des Erosionsgrabens, daß die Hauptsputterrichtung von der äußeren Grabenwand zur Substratmitte weist — wo in Übereinstimmung mit dem Experiment in einer Art Kreiszone die Schicht dichter aufwächst. Über dem Target erreichen dagegen überwiegend thermalisierte Teilchen die Schicht mit dem bekannten Effekt.

Bei geringerem Druck stehen überall auf der Schicht noch ausreichend viele, energiereiche Teilchen zur Verfügung, so daß die Schicht nur eine geringe laterale Modulation in Brechungsindex und Dichte aufweist. Für steigende Drücke erreichen nur noch entlang der Hauptsputterrichtung ausreichend viele Teilchen die Schicht ohne Kollision, weshalb nur an deren Auftreffort eine dichtere Schicht entsteht. Dies erklärt die laterale Modulation von Brechungsindex und Dichte mit ihrem Effekt auf die Schaltkinetik.

In Übereinstimmung mit dem Modell wandelte sich mit zunehmendem Erosionsgraben im Lauf der Nutzung des anfangs „neuen“ Targets das laterale Brechungsindex- und Dichteprofil der entstehenden Schichten von der Doppelhügelstruktur zur Einhügelstruktur des gebrauchten Targets.

Damit kann das entwickelte Modell sowohl die Druckabhängigkeit der Dichte der Schichten als auch die laterale Modulation mit zunehmendem Erosionsgraben vorher-sagen.

Kopplung der Schicht- und Systemeigenschaften mit dem Schaltverhalten und Vergleich mit Modellen

Wie zuvor erwähnt steigt mit dem Depositionsdruck auch die Porosität und damit die Schaltgeschwindigkeit. Für den Bereich zwischen $p_{\text{Ion.}} = 3 \text{ Pa}$ und 9 Pa ist dies gültig. Allerdings bewirkt eine weitere Druckerhöhung auf 12 Pa trotz weiterer Reduzierung der Dichte keine schnelleren Schichten als für 9 Pa . Die erreichte Einfärbtiefe ist zumindest im Zeitrahmen der Einfärbeexperimente für die schnelleren Schichten tiefer.

In Kapitel 8 werden von Georg aufgestellte Modelle zur zeitlichen Entwicklung der Farbzentrenbildung auf ihre Gültigkeit für die im Rahmen der Arbeit untersuchten Schichten überprüft. Für die schnellen, bei 9 Pa hergestellten Schichten ergeben sich bis 200 nm mit steigender WO_x -Dicke zunehmende Schaltgeschwindigkeiten, die dann allerdings in Sättigung gehen und nicht wie bei Georg linear mit d_{WO_x} ansteigen. Ursache ist vermutlich eine andere Struktur der Poren, die ab einer gewissen Dicke nicht mehr von der Oberfläche bis auf das Substrat reichen. Die Simulation des zeitlichen Verlaufs gelingt mit den in der Literatur vorgeschlagenen Modellen mäßig. Eine sehr gute Übereinstimmung wird mit einer doppelt-exponentiellen Funktion erzielt.

Die Simulation der langsamen, bei 6 Pa hergestellten Schichten gelingt zunächst mit keinem der vorgeschlagenen Modelle. Der Grund liegt in der Überlagerung der gemessenen WO_x -Transmission durch ein beim Pd beobachtetes Aufklaren der Probe unter Hydrierung. Einige Untersuchungen zum Schaltverhalten von Palladium und der Vergleich mit Angaben aus der Literatur belegen diesen Effekt, der allerdings die präzise Analyse des Schaltverhaltens von WO_x stört.

Immerhin gelingt es, durch die Berücksichtigung eines sehr schnellen Hydrierungsschrittes für das Pd in Form einer Sprungfunktion den gemeinsamen Schaltverlauf von Pd/ WO_x /Glas zu simulieren. Für das langsame 6 Pa - WO_x ergibt sich mit dem zu Grunde liegenden Modell eine Schicht, in der langsame Diffusion der geschwindigkeitslimitierende Schritt ist. Dieser Ansatz ist in Übereinstimmung mit dem Modell von Georg.

Weitere Versuche zum Einfluß der Pd-Dicke auf die Schaltgeschwindigkeit von Pd/ WO_x /Glas ergeben eine leichte Abhängigkeit. Die nach einigen Minuten erreichte Einfärbtiefe des Systems wird hingegen nur gering beeinflusst. Als provisorischer Ausweg der Analyseschwierigkeiten durch die optischen Einflüsse des Palladiums sind Messungen an Proben mit nur $2,5 \text{ nm}$ dünnem Pd-Katalysator möglich, wodurch praktisch alle Änderungen der OD dem WO_x zugeordnet werden können. Für künftige Experimente erscheint die Verwendung beispielsweise von Platin als Katalysator sinnvoll, der nach ersten Voruntersuchungen eine deutlich geringere Änderung der optischen Eigenschaften unter Wasserstoff aufweist. Dies sollte eine deutliche Vereinfachung der Analyse bewirken.

Zuletzt wurden Experimente zum Einfluß des Wasserstoffpartialdrucks auf das Schaltverhalten an schnell schaltenden WO_x -Schichten vorgenommen. Bis zu $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ mbar}$ ergibt sich ein linearer Anstieg der Schaltgeschwindigkeit, bevor sie für größere Drücke in Sättigung geht. Der Vergleich der erreichbaren Einfärbtiefe bzw. Farbzentrenkonzentration mit Literaturwerten ergibt bei einer gegebenen Änderung des Partialdrucks für die im Rahmen der Arbeit untersuchten Schichten eine größere Änderung der Einfärbung. Damit ist die Gibbs Freie Bildungsenthalpie für die Bildung der Farbzentren kleiner als für die in der Literatur diskutierten Schichten.

9.2 Ausblick

Damit sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefaßt. Wie aus der Vielzahl der Arbeiten in der Literatur zum Thema der Wolframoxide zu erwarten stand, bleiben zahlreiche Anregungen, welche Experimente zur Klärung offengebliebener Fragen beitragen könnten. Zunächst sollen einige konkrete Verbesserungsvorschläge auf die experimentellen Gegebenheiten und ihre Probleme erfolgen. Daran schließen sich allgemeinere Ideen an.

9.2.1 Experimentelle Schwierigkeiten und Verbesserungsmöglichkeiten

Der Schaltstand

Mechanische Instabilitäten: Die Analyse der zeitlichen Entwicklung durch Simulation der gesamten Spektren weist in den bisher durchgeführten Experimenten einige Nachteile auf, die in künftigen Experimenten umgangen werden müssen, aber auch können. Zum einen ist die Position der Glasfaser, die das transmittierte Licht aufnimmt, nicht optimal fixiert im Verhältnis zur Gaszelle mit der einkoppelnden Lichtleitfaser. Als Referenz wird vor dem eigentlichen Schaltvorgang die Transmission einer *Leerkanalmesung* ohne Probe durchgeführt. Beim anschließenden Einbau der Probe nebst Befestigung des Gehäusedeckels kann es zu leichten Verkippungen der Zelle gegen die aufnehmende Faser kommen. Die gemessene Transmission kann dann geringer oder höher angezeigt werden, als es der Probe entspricht, weil Teile des transmittierten Lichts die aufnehmende Faser nicht treffen oder zusätzlich treffen. Für die Simulation der optischen Eigenschaften steht damit nicht immer ein korrekter Transmissionswert zur Verfügung, was in der Simulation z.B. durch geänderte Dicke der Pd-Schicht oder eine leicht absorbierende WO_x -Schicht fälschlicherweise korrigiert wird. Auf die Auswertung der *OD* hat dies allerdings keinen Einfluß, da die Verkippung auch das Referenzspektrum T_0 betrifft.

Optische Vielfachreflexe: Im Strahlengang für die dynamischen Messungen folgt auf die Fokussierlinse für den einfallenden Strahl das Einkoppelfenster der Gaszelle, dann die Probe, der Deckel der Gaszelle und schließlich eine weitere Fokussierlinse, die das austretende Licht auf die aufnehmende Glasfaser bündelt. An jeder dieser Oberflächen, insbesondere aber zwischen Probe sowie Deckel- und Bodenglas der Zelle kommt es zu einer Reflexion von etwa 4% und folglich zu geringen, aber meßbaren Vielfachreflexen, die in der Simulation nicht berücksichtigt werden. Ihre Auswirkung hängt auch davon ab, wie stark die Transmission der Probe noch ist. Damit beeinflußt auch dieser Effekt eine Absolutmessung und Interpretation der transmittierten Intensität bei der Simulation der gesamten Transmissionsmessung, siehe auch Kapitel A.2. Für die prinzipiell mögliche, in Kapitel 4.7 angedeutete Reflexionsmessung ist der Effekt sogar noch gravierender, wie Vergleiche zwischen Messungen am LAMBDA-2 und in der Schaltzelle ergaben.

Der Effekt kann reduziert werden, indem man verkippete Einkoppelgläser einbaut oder die Probe schief einlegt. Beim ersten Durchlaufen der Probe kommt es nur zu einem kleinen seitlichen Strahlversatz, der bei der Justage der aufnehmenden Linse jedoch berücksichtigt werden kann. Andererseits werden Vielfachreflexe an der schrägstehenden Probe aus dem

Strahlengang herausreflektiert und vom eigentlichen Signal getrennt. Erste Versuche mit einem derart modifizierten Aufbau zum Ende der Arbeit lassen eine Qualitätsverbesserung der Transmissionsmessungen erkennen.

Genauere Tests zur Reflexionsmessung im Schaltstand mit und ohne Deckel müssen an unterschiedlich stark absorbierenden Proben zeigen, welchen Einfluß Vielfachreflexe nach dieser Modifikation noch haben. Die Messungen im Schaltstand sollten dann dieselben Spektren wie externe Messungen am LAMBDA-25 ergeben. Somit läßt sich hoffentlich eine weitere in-situ Messung und Zusatzinformation zur Charakterisierung ergänzen.

Genauere Bestimmung des zeitlichen Startpunkts der Einfärbung

Bisher ist der Schaltpunkt t_0 , zu dem der Wasserstoff in die Zelle eingelassen wird, im Spektrum mit einer gewissen Unsicherheit versehen. Die Taktzeit zwischen der Aufnahme zweier Messungen lag aus meßtechnischen Gründen für die meisten Schaltzyklen bei $\Delta t = 3$ s oder 5 s, kann inzwischen nach der Behebung von Computer-Speicherbeschränkungen aber kürzer gewählt werden. Zeigt das Spektrum einen klaren Knick in seinem zeitlichen Verlauf, kann der Schaltpunkt auf Δt genau bestimmt werden. Manche Spektren langsam schaltender Proben zeigen allerdings einen verschmierten Knick mit entsprechend größerer Unsicherheit.

Sinnvoll wäre eine gekoppelte Aufnahme der Spektren parallel zu einem Drucksignal, so daß an diesem der genaue Zeitpunkt t_0 der Änderung der Gasatmosphäre abgelesen werden kann. Entsprechend könnte dieser Parameter in den kinetischen Simulationen fest vorgegeben werden, was die Anzahl der Parameter reduziert und die Aussagekraft der anderen Parameter erhöht.

Ersetzen des Pd-Katalysators durch Platin

Als Alternative zum Palladium erscheint ein Ausweichen auf Platin als Katalysator als sehr vielversprechend, da dieses nach ersten Tests seine optischen Eigenschaften unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre nicht ändert [96, 120]. Dies stellt sicher, daß die Änderungen der OD auf die Änderung der Farbzentrenkonzentration alleine im WO_x zurückzuführen ist.

Außerdem kann in einem Vergleich der beiden Katalysatoren entschieden werden, ob sich bei der Variation des Wasserstoffpartialdrucks wie in Kapitel 8.9 auch mit Platin-Katalysator bei $p_{H_2} > 10$ mbar die Schaltgeschwindigkeit nicht weiter erhöht. Falls nicht dasselbe Verhalten für beide Katalysatoren beobachtet wird, liegt die Ursache für die Sättigung des Geschwindigkeitsanstiegs beim Palladium.

Lange Schaltzyklen

Unter praktischen Aspekten zur Durchführung der Experimente gibt es einige Verbesserungsmöglichkeiten: Ein Problem besteht darin, daß die Schichten beim Entfärben so langsam sind, daß sie beim nächsten Schaltexperiment bzw. Färbezyklus noch leichte Restabsorption besitzen und in ihrer Transmission zum Teil noch nicht auf das absorptionsfreie Ausgangsniveau zurückgebleicht sind. Bei den meisten Schaltexperimenten wurde eine Einfärbezeit von etwa 10 Minuten eingestellt mit einer anschließenden Vakuumphase

von 3 Minuten und etwa 15 Minuten zum Entfärben der Probe unter Luft. Entsprechend sind entweder längere Schaltzyklen bzw. Entfärbezeiten in Luft (Sauerstoff) sinnvoll oder es muß versucht werden, schnellere Schichten herzustellen. Gegen zu lange Schaltzyklen (etwa eine Stunde) sprachen eine mögliche Spektrometer- oder Lampendrift sowie bei dem während der Arbeit zum Einsatz gekommenen Aufbau leichte Undichtigkeiten in der Gaszelle oder Zuführung. Damit kann sich die Gasatmosphäre ändern und insbesondere Sauerstoff in das System eindringen und die Schaltbedingungen entscheidend beeinflussen. Die Undichtigkeiten konnten für den neuen Schaltstand durch eine Verrohrung anstelle der zuerst verwendeten Schläuche im wesentlichen behoben werden. Um durch Lecks einströmendem Sauerstoff vorzubeugen, könnten die Versuche alternativ unter permanentem Gasfluß mit dem gewünschten Wasserstoffanteil stattfinden. Es bleibt das Problem einer möglichen Drift von Lampe bzw. Spektrometer, die beispielsweise durch eine parallele Referenzmessung der Lampenintensität kontrolliert und / oder stabilere Spektrometer umgangen werden könnte.

Zur Abhilfe müßten schnellere Schichten untersucht werden. Diese entstehen möglicherweise mit deutlich geringeren Dichten als bisher bei noch größeren Depositionsdrücken. Die Abhängigkeit vom O₂-Gehalt und der Feuchte der Schichten spielt nach Berichten in der Literatur ebenfalls eine Rolle und bietet Ansatzpunkte. Möglichkeiten bieten ebenfalls die Verwendung eines anderen Katalysators oder das Schalten bei etwas erhöhter Temperatur, um so die Arrhenius-Abhängigkeit der Aktivierungsenergie auszunutzen. Als Nebenprodukt kann so prinzipiell die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes bestimmt werden.

Einfluß der UV-Anteile zum Schaltverhalten der Wolframoxide

Nach den Ausführungen zum photochromen Schalten in Kapitel 1.4.2 ist davon auszugehen, daß neben der Gasatmosphäre die spektrale Zusammensetzung der Lichtquelle zur Untersuchung der Schaltkinetik einen merklichen Einfluß auf das Einfärbeverhalten hat. So ergab sich bei Schaltversuchen an gedampften Schichten, die von G. Thissen im Rahmen ihrer Diplomarbeit untersucht wurden [138], ein zunächst ungeklärtes Verhalten: Obwohl die thermisch aufgedampften Schichten im Gegensatz zu den gesputterten Schichten zumindest visuell ein homogenes Färben und Bleichen zeigten¹, zeigte sich nach einem Färbe- Entfärbezyklus und dem Öffnen der Gaszelle im Zentrum der untersuchten Probe oftmals ein blaugefärbter Fleck mit einem Radius von etwa 2 bis 4 mm, der deutlich langsamer als der Rest der Probe entfärbte. Seine Position stimmte mit dem Fokus des Meßstrahls überein. In diesen Versuchen wurde nicht nur mit einer Halogenlampe, sondern zusätzlich mit einer Deuteriumlampe zur Untersuchung des Transmissionsverhaltens im UV bestrahlt, siehe Kapitel 4.7. Im Unterschied dazu wurde für spätere, also auch für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen nur noch mit der Halogenlampe bestrahlt. Auch wenn keine scharfe Spotbildung wie zuvor beobachtet wurde, ist doch nicht auszuschließen, daß die Photonen mit Energien im Bereich der WO_x-Bandkante das Färbeverhalten beeinflussen. Für eine genauere Analyse empfehlen sich daher Versuche mit unterschiedlichen Filtern, um den Einfluß der spektralen Zusammensetzung der

¹Eine dezidierte laterale Untersuchung der Schaltkinetik oder Schichteigenschaften fand dort nicht statt.

Lichtquelle zu ermitteln.

Reproduzierbares Schalten und Probenalterung

Der Einfluß von Alterungseffekten wurde in Kapitel 8.8 erläutert. Sie beeinflussen offensichtlich deutlich die Kinetik der Schichten, die Ursache dafür bedarf jedoch noch der Klärung. Aufgrund von Trainingseffekten beim mehrfachen Schalten erscheint es nötig, sowohl die Feuchte als auch die Reinheit der Gase beim Schalten klarer zu definieren. Beim bisherigen Entfärben an normaler Umgebungsluft war dies nicht gegeben. Der neue Schaltstand ermöglicht jedoch diese reproduzierbareren Bedingungen für künftige Experimente.

Zur Untersuchung von Alterungseffekten könnten z.B. in derselben Serie mit denselben Parametern hergestellte Proben unterschiedlichen Lagerbedingungen unterworfen werden (an Luft, in Vakuum, O₂-, Ar-, CO- oder H₂-haltiger Atmosphäre, feucht oder trocken), bevor sie auf ihr Schaltverhalten hin analysiert werden. Hier könnten auch die weiter unten angeführten in-situ IR-Messungen weitere Informationen liefern.

9.2.2 Künftige Experimente

Sowohl aus den in Kapitel 1 zusammengefaßten Erkenntnissen aus der Literatur als auch aus den Ergebnissen dieser Arbeit wird klar, daß sich die Eigenschaften von Wolframoxiden stark in Abhängigkeit ihrer Herstellungsverfahren und -parameter sowie durch weitere Behandlungsschritte oder Alterungseffekte, siehe oben, nach der Deposition der Filme unterscheiden. So „leben“ Proben von Zyklus zu Zyklus und die Herstellung und Untersuchung *vergleichbarer* Proben ist nicht trivial. Es handelt sich um ein komplexes System, in dem zahlreiche Parameter für ein gutes oder schlechtes Schaltverhalten verantwortlich sind — und oft nicht sauber voneinander getrennt werden können. Neben der analysierten Rolle der Dichte sind dies die Stöchiometrie, der oft variable Anteil an Wasser, das Verhältnis aus Porenvolumen zu Porenoberfläche, der Katalysator, Vergiftungen oder Verunreinigungen sowie Alterungseffekte und Kristallinität.

Einfluß der Stöchiometrie und des Wassers

Eine große Rolle spielt sicher die Stöchiometrie in H_yWO_x, die allerdings experimentell schwierig nachzuweisen ist und nur in wenigen Arbeiten aus NRA, RBS oder ERDA-Messungen explizit angegeben wird (z.B. [46, 115, 14]). All diese Verfahren arbeiten im Vakuum, was natürlich gerade eine in-situ Beobachtung gasochrom geschalteter Schichten erschwert. Experimente am Institut von T. Pederson belegen, daß die Schichten in dem Moment, da die umgebende Atmosphäre evakuiert wird, sehr schnell durch den Abbau mechanischer Spannungen reagieren, siehe [113] und Anhang A.1. Die Ursache liegt vermutlich darin, daß Gase oder Wasserdampf aus den Poren der Schicht austreten. Damit ist durch die obengenannten Verfahren vermutlich nur schwer nachzuweisen, was in den Poren der Schicht geschieht. Ob die Nachweisgrenze ausreicht, um die erwarteten kleinen Änderungen von $\Delta y = 0,05 \dots 0,1$ des Sauerstoff- oder Wasserstoffgehalts je Wolfram-Atom beim gasochromen Färben *in der Schicht* nachzuweisen, bedürfte einer Überprüfung.

Speziell die Messung des Wasserstoffgehalts dürfte sich in der Praxis allerdings als sehr schwierig erweisen. Aus ersten RBS-Testmessungen im Rahmen der Arbeit wurde immerhin klar, daß die Schichten ein O:W-Verhältnis größer 3 besitzen, was auf die Einlagerung von Wasser hindeutet. SIMS/SNMS-Messungen (Sekundär-Ionen-/ Neutralteilchen-Massen-Spektroskopie) an WO_x -Schichten, die mit unterschiedlichem Sauerstofffluß hergestellt und von R. Detemple und D. Wamwangi vermessen wurden, deuten auch auf ein O:W-Verhältnis größer 3 hin. Eventuell ist mit diesem Verfahren auch eine Bestimmung der Wasserstoffgehalts der Schichten möglich. Hier könnten Messungen weitere Informationen liefern.

Allerdings ist selbst bei bekannter Stöchiometrie immer noch nicht geklärt, in welchem Verhältnis die Sauerstoff- und Wasserstoffanteile als O-H-Hydroxyl-Gruppen oder als eingelagertes Wasser vorkommen. IR-Spektroskopie kann hier prinzipiell Informationen liefern, allerdings müßte dazu eine abgeschlossene Gaszelle mit einem im IR transparenten Fenster entwickelt werden, um Entfärbefeffekte an Luftsauerstoff bzw. den Einfluß von Wasserdampf im Meßsignal auszuschließen. Eine Zelle für Transmissionsmessungen sollte relativ leicht realisierbar sein. Ebenso müßte diese Zelle für den Standardreflexionshalter des vorhandenen IFS-45-Spektrometers der Firma BRUKER noch relativ einfach zu bauen sein. Schöner wäre eine Zelle, die in der vorhandenen verstellbaren Reflexionseinheit Platz fände. Die räumliche Enge läßt eine Realisierung aber als sehr schwierig erscheinen. Optimal schließlich wäre eine Kombination mit der ATR-Einheit, die in-situ Messungen zuließe und sehr empfindlich auf Veränderungen der Absorptionsbanden ist, wie ex-situ Testmessungen in Zusammenarbeit mit G. Thissen zeigten. Hier stellt sich allerdings noch stärker das Problem der räumlichen Enge.

Zusätzlich könnte aus Raman-Messungen ein Maß für die Kristallinität oder Clustergröße abgeleitet werden [127, 126].

Weitere Experimente

Die mechanischen Spannungsmessungen deuten darauf hin, daß beim Übergang nach Vakuum die Poren entleert werden. In Zusammenhang mit der vorgeschlagenen Ergänzung von IR-Messungen wäre es spannend zu klären, wie sich diese Leerung auf die Intensität der Wasserbanden auswirkt. Mit dem neu verfügbaren IFS-66V-Spektrometer der Firma BRUKER sollte dieses Experiment möglich sein.

Neben der Dichte bzw. Porosität der Schichten werden in der Literatur (siehe Kapitel 1) weitere verantwortliche Parameter genannt, die das Schalten beeinflussen. So sollten der Einfluß des Sauerstoffgehalts der Schichten sowie der ihrer Feuchte näher analysiert werden.

Um das Modell zum Einfluß des Sputtergrabens und energiereicher Teilchen auf die Schichteigenschaften zu verfeinern, könnten durch energieaufgelöste Massenspektroskopie orts aufgelöst gleichzeitig die energiereichen Teilchen und ihre Energie identifiziert werden. In einer einfacheren Variante könnte durch Anlegen einer Bias-Spannung am Substrat der Einfluß von Ionen analysiert werden. Eventuell ließen sich dann die Sauerstoffionen als entscheidende Quelle für das komprimierte Schichtwachstum identifizieren.

Die Abschätzungen in Kapitel 7.5 zur freien Weglänge oder genauer zum PDP ergeben nach Drüsedau eine Abhängigkeit von der Targetleistung. Damit müßten die energiereichen Teilchen auf dem Weg vom Target zum Substrat in Abhängigkeit von der Leistung

eine unterschiedliche Stoßwahrscheinlichkeit erfahren. Folglich sollte sich die Abhängigkeit der Dichte vom Druck für unterschiedliche Leistungen verschieben, was eine weitere Bestätigung für die Korrektheit des Ansatzes wäre. Die im Rahmen der Arbeit dokumentierte Abhängigkeit des Schaltverhaltens der Schichten vom Depositionsdruck läßt eine ähnliche Abhängigkeit für eine Variation vom Target-Substrat-Abstand erwarten.

Zur genaueren optischen Charakterisierung der optischen Eigenschaften ist eine Kombination mit Ellipsometriemessungen sinnvoll. Speziell für die Beschreibung der Polaron-Absorptionsbande wären Spektroskopie-Messungen im Bereich $\lambda = 300 \text{ nm}$ bis 2500 nm wichtig. Optimal wäre die Option, diese Messungen zeitaufgelöst mit einem neueren, schnellen und langzeitstabilen Spektrometer über diesen gesamten Bereich durchführen zu können.

Zur genaueren Bestimmung der finalen Farbzentrenkonzentration müßte bis zum Ende der Einfärbung gewartet werden. Dazu ist aber eine bessere Stabilität des Signals oder schnellere Schichten nötig (siehe oben).

Zuletzt bleibt eine Idee, die direkt die Frage nach dem richtigen Schaltmodell klären könnte. In Kapitel 1.6.2 wurde ein Experiment von Lee et al. beschrieben, das das Sauerstoffausbaumodell widerlegen sollte, nachdem in Raman-Messungen nach dem Färben mit Wasserstoff und dem *Entfärben mit* $^{18}\text{O}_2$ keine Verschiebung der W=O-Peaks zu erkennen war [81]. Es stellt sich allerdings die Frage, ob die Empfindlichkeit der Messungen dafür ausreicht, eine Menge von maximal 0,1 $^{18}\text{O}_2$ pro W-Atom zu detektieren. Alternativ könnte das Experiment mit SIMS/SNMS als Analyseverfahren wiederholt werden. Die Zählrate für Sauerstoff ist sehr hoch, so daß auch geringe Anteile an eingelagertem $^{18}\text{O}_2$ nachweisbar sein sollten. Vorabversuche müßten eine Verwechslungsgefahr der nachgewiesenen Masse mit Wasser ausschließen. RBS ist nach ersten Abschätzungen nicht empfindlich genug, um die geringen eingelagerten Mengen an $^{18}\text{O}_2$ zu detektieren. Alternativ könnten sogar ex-situ Messungen mit ATR den Effekt nachweisen, da dort eine größere Empfindlichkeit als bei Raman-Messungen zu erwarten ist.

Die Befunde zur Kopplung der Dichte mit der Porosität der Schichten könnten noch durch REM- und TEM-Messungen anschaulich gefestigt werden und zusätzliche Informationen zur Mikrostruktur liefern. Aktuell sind Spannungsmessungen an Schichten unterschiedlicher Porosität oder Dichte in Planung, die den Einfluß der Poren auf den Mechanismus des Schaltprozesses weiter klären sollten. Ebenso verspricht die im Anhang A andiskutierte Kopplung von zeitaufgelösten in-situ Ellipsometrie- mit in-situ-Transmissionsmessungen in Kombination mit mechanischen Spannungsmessungen weitere Erkenntnisse zum Verständnis des Schaltprozesses.

Anhang A

Weitere Ergebnisse und Methoden

An dieser Stelle soll zum einen noch ein kurzer Eindruck von den Möglichkeiten mechanischer Spannungsmessungen vermittelt werden. Zum anderen wird ein im Rahmen der Arbeit entwickeltes Verfahren beschrieben, mit dem zeitaufgelöste Transmissionsspektren von Färbezyklen komplett durch die Anpassung einer zeitabhängigen DF simuliert werden können. Es bildet die Grundlage für weiterführende Experimente, die im Rahmen einer Diplomarbeit von P. Meyers durchgeführt und in ihrem Ergebnis im Anschluß beschrieben werden sollen.

A.1 Mechanische Spannungen

Mechanische Spannungsmessungen während des gasochromen Schaltens der Wolframoxide liefern ergänzende Informationen, die von T. Pedersen im Rahmen seiner Dissertation am Institut gewonnen wurden [113]. Hier sollen nur kurz einige Ergebnisse skizziert werden, die sich ausführlich in [113] finden. Das Prinzip basiert auf der Biegebalkenmethode (wafer-curvature-measurement), durch die die Krümmung eines mit einem sehr dünnen Film ($d_{\text{Film}} \approx 100 \text{ nm}$) beschichteten dünnen Substrats ($d_{\text{Subs}} \approx 200 \mu\text{m}$) bestimmt wird. Die Krümmung kann sich aufgrund von Spannungen ändern, die durch die versuchte Ausdehnung oder Kontraktion der Schicht beim gasochromen Schalten gegen das in seiner Länge fixierte Substrat induziert werden. Mit der Krümmungsänderung läßt sich die Spannungsänderung durch das Schalten messen. Frühere Untersuchungen z.B. am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg haben gezeigt, daß WO_x -Schichten über viele zehntausend Färbe- und Entfärbezyklen zwar mit einigen Schwankungen, aber dennoch im wesentlichen reproduzierbar schaltbar sind. Ein wichtiger Grund für die empirisch beobachtete (und geforderte) hohe Lebensdauer bzw. mechanische Haltbarkeit über diese vielen Schaltzyklen hinweg kann durch die mechanischen Messungen gegeben werden. Die Wolframoxide zeigen deutlich weniger Spannungsänderungen beim Schalten, als dies z.B. für das Hydrieren von Selten Erd-Metallen oder von Magnesium der Fall ist. Während für Magnesium aufgrund der starken mechanischen Spannungen Ribbildung und sogar eine Zerstörung der Schicht beobachtet wird [13, 30], zeigen sich beim Gadolinium immer noch sehr starke Spannungen, die in einem plastischen Fließen abgebaut werden. Die Spannungsänderungen liegen im GPa-Bereich. Dagegen sind die Spannungsänderungen, die während eines Färbezyklus beim WO_x auftauchen, vergleichsweise gering und

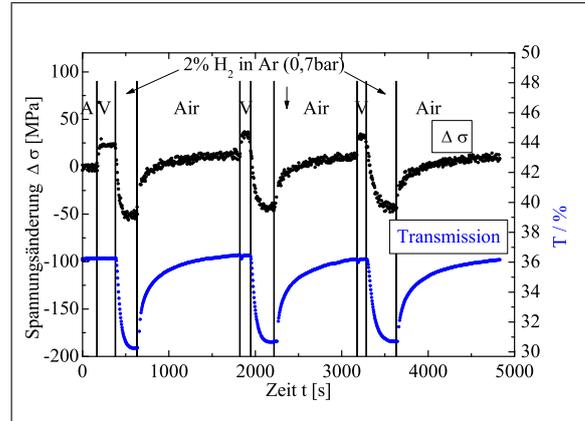
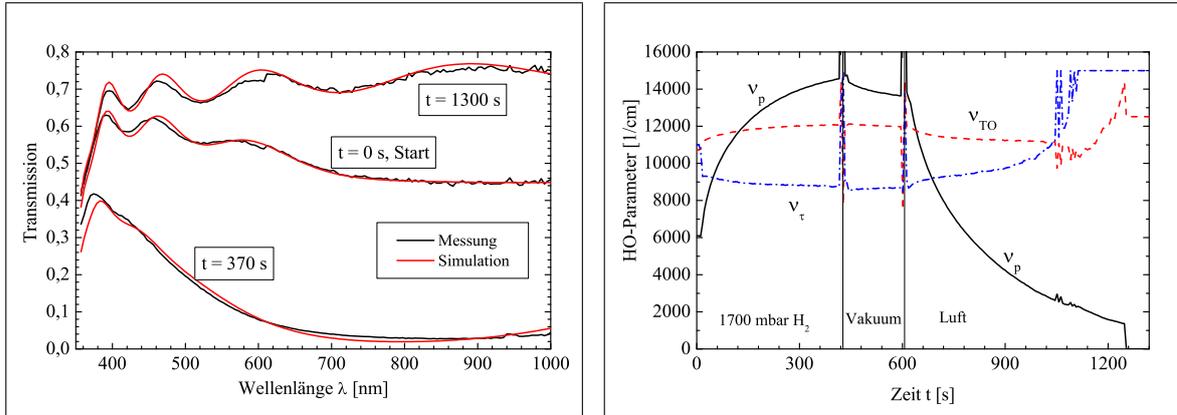


ABBILDUNG A.1: Mechanische Spannungen und Transmission von 10 nm Pd / 100 nm WO_x / 100 μm Glas über mehrere Schaltzyklen.

betragen typischerweise zwischen 50 MPa und 150 MPa. Sie sind völlig elastisch, wie in Abbildung A.1 abgelesen werden kann: Ein plastisches Fließen ließe sich durch einen Knick (eine un stetige Änderung der Steigung), der nicht auf einen Wechsel der Atmosphäre zurückzuführen ist, in der Spannungskurve ablesen. Aber auch zum Verständnis des Schaltprozesses können die mechanischen Spannungsmessungen beitragen. So zeigen die Schichten beim Übergang von Luft zu Vakuum den Aufbau von Zugspannungen, d.h. die Schicht würde ohne Substrat schrumpfen. Laut Konvention ist die Spannungsänderung $\Delta\sigma_{LV} > 0$. Umgekehrt bauen sich beim Übergang vom Vakuum zum Beladen mit Wasserstoff Druckspannungen auf, d.h. ohne Substrat würde sich die Schicht ausdehnen und es ist $\Delta\sigma_{VH_2} < 0$. Die Interpretation lautet, daß ein großer Effekt auf das Leeren und Wiederbefüllen der Poren zurückzuführen ist, wodurch sich die Schicht in der Schichtebene erst kontrahiert und dann wieder ausdehnt. Beim Entfärben unter Sauerstoff bildet der in den Poren vorhandene Wasserstoff mit dem Sauerstoff Wasser und entweicht so aus der Pore. Der Einbau von Wasserstoff bzw. Ausbau von Sauerstoff beim Färben — je nach Modell — trägt deutlich weniger zu den Spannungsänderungen bei als des Leeren und Füllen der Proben [113]. Weitere Effekte, die Rückschlüsse auf den Wasserstoffein- oder den Sauerstoffausbau erlauben, folgen in Kapitel A.3.

A.2 Versuch kinetischer Simulationen

Im Lauf der Arbeit wurde auch versucht, anstelle der relativ einfachen Messung und Bestimmung der optischen Dichte $OD(\lambda, t)$ bei einer festen Wellenlänge λ das gesamte Transmissionsspektrum für alle verfügbaren Messungen während eines Färbe- und Entfärbezyklus durch eine zeitabhängige DF zu simulieren. Diese Simulation sollte im Unterschied zur OD nicht mehr davon abhängen, ob — in Abhängigkeit von Schichtdicke und Brechungsindex — bei der gewählten Wellenlänge λ gerade ein Interferenzmaximum oder -minimum vorliegt, was die Interpretation der Messung erschweren kann. Bei der Simulation der IR-Absorptionsbande mit einem harmonischen Oszillator sollte dann die Farbzentrendichte proportional zum Absorptionskoeffizienten α sein. Nach den Ausführungen aus Kapitel 4.6 und dem Anhang B.2 ergeben sich leichte Unterschiede zwischen dem aus solchen Simula-



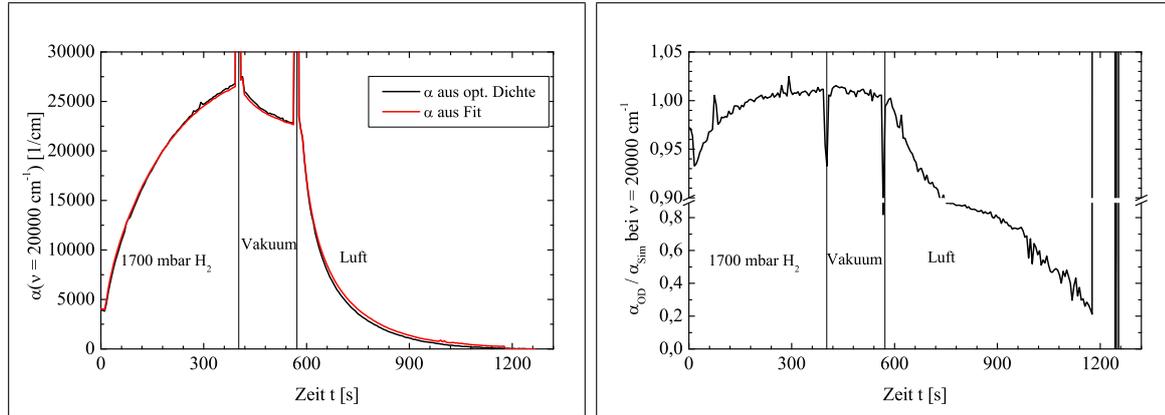
(a) Messungen und Simulationen zu Beginn der Einfärbung ($t = 0$ s), zur Zeit tiefster Einfärbung in H₂ ($t = 370$ s) und am Ende der Entfärbung an Luft ($t = 1300$ s).

(b) Entwicklung der Simulationsparameter mit der Zeit.

ABBILDUNG A.2: Resultat der zeitaufgelösten Simulation der Transmissionsspektren aus einem Schaltzyklus an Pd/WO_x. Es wurden nur die Parameter der Polaron-Oszillators im IR variiert. Nach einer Voreinstellung des Startspektrums wurde der Fit automatisch nach dem in Kapitel 4.9 vorgestellten Algorithmus für alle 240 Meßpunkte automatisiert simuliert. Die Dicke des bei 9 Pa deponierten WO_x beträgt 465 nm, die des Palladiums 2,5 nm. Zur Diskussion siehe Text.

tionen bestimmten α_{DF} und dem α_{OD} , das sich aus der optischen Dichte OD bei Kenntnis der Schichtdicke berechnen läßt. Die Simulation wurde realisiert mit der in Kapitel 4.9 beschriebenen Methode. Für den in Abbildung A.2 dargestellten Schaltzyklus wurden 240 Spektren simuliert. Die exemplarische Simulation mehrerer Transmissionsspektren zeigt Abbildung A.2(a). Der simulierte Bereich liegt zwischen $\lambda = 357$ nm und 1000 nm. Für kleinere Wellenlängen wird das gemessene Spektrum zuverrauscht. Die DF wurde auf das Startspektrum zu Beginn der Absorption hin simuliert, so daß Messung und Simulation gut übereinstimmen. Danach wurden nur noch die für die IR-Absorption verantwortlichen Parameter des HO variiert. In derselben Abbildung sind entsprechend die Spektren nebst zugehörigen Simulationen für die maximal eingefärbte Schicht zum Ende des Färbezyklus sowie für die fast völlig entfärbte Schicht am Ende der Entfärbephase an Luft dargestellt. Speziell die stark gefärbte Probe zeigt eine deutliche Verschiebung der Bandkante, die nochmals Thema einer eigenen Untersuchung sein könnte. Andererseits zeigen beide Simulationen eine — in Anbetracht des einfachen Modells und der automatisierten Auswertung — erstaunlich gute Übereinstimmung.

In Abbildung A.2(b) sind die Simulationsparameter in Abhängigkeit von der Zeit mit dem Verlauf des Schaltzyklus aufgetragen. Die Parameter des harmonischen Oszillators verlaufen im erwarteten Rahmen. Anfangs absorbiert die Schicht noch von einem nicht vollständig entfärbten vorangegangenen Schaltzyklus. Entsprechend startet $\tilde{\nu}_p$ bereits bei 6000 cm^{-1} . Die Position des Maximums der Absorption variiert im Rahmen der Simulation für stärker absorbierende Schichten geringfügig zwischen $\tilde{\nu}_{TO} = 10000\text{ cm}^{-1}$ und 12000 cm^{-1} . Ähnlich stabil verläuft die Stoßfrequenz $\tilde{\nu}_\tau$ zwischen 8000 cm^{-1} und 12000 cm^{-1} . Dies ist vergleichbar mit der dauerhaft blauen Schicht aus Abbildung 4.13, bei der sich die Parameter $\tilde{\nu}_p = 16020\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{TO} = 10900\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_\tau = 9290\text{ cm}^{-1}$



(a) Vergleich der Absorptionskoeffizienten.

(b) Verhältnis der beiden Absorptionskoeffizienten. α_{OD}/α_{DF} .

ABBILDUNG A.3: Vergleich der Absorptionskoeffizienten α_{DF} und α_{OD} bei $\tilde{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$, die aus der in Abbildung A.2 simulierte DF berechnet und „klassisch“ über die OD hergeleitet wurden. (a) Der Verlauf der mit beiden Methoden bestimmten Koeffizienten stimmt über den gesamten Zyklus gut überein. (b) Das Verhältnis der beiden Koeffizienten liegt im Bereich größerer Absorption sehr nahe bei 1, die Abweichung beträgt in weiten Bereichen unter 5%. Erst für kleinere Absorption steigt die relative Abweichung deutlich an. Besonders stark wird der Effekt ab etwa $t = 960\text{ s}$, von wo an $\tilde{\nu}_\tau$ zu zu großen Werten strebt.

ergaben. Für schwächere Absorption zum Ende der Entfärbungsphase an Luft wird $\tilde{\nu}_p$ bereits so klein und gleichzeitig $\tilde{\nu}_\tau$ so groß, daß der HO kaum noch zu einer Absorption beiträgt. Speziell $\tilde{\nu}_\tau$ und $\tilde{\nu}_{TO}$ werden damit ab etwa 980 s weniger aussagekräftig, da im Transmissionsspektrum keine deutliche Struktur der Absorption mehr auftritt. $\tilde{\nu}_\tau$ wurde in der Simulation mit einem oberen Limit von $15\,000\text{ cm}^{-1}$ begrenzt, so daß $\tilde{\nu}_p$ noch in einem sinnvollen Rahmen bleibt. Ab etwa 1250 s wird die bestmögliche Simulation ohne Absorption erreicht, also ist $\tilde{\nu}_p = 0\text{ cm}^{-1}$ und die beiden anderen Größen nehmen beliebige Werte an. Wie eingangs erwähnt kann nun aus den simulierten DF's der Absorptionskoeffizient α_{DF} gemäß Gleichung (4.13) berechnet werden. Zum Vergleich wurde ebenfalls wie bisher üblich die OD und daraus mit Gleichung (4.10) α_{OD} bestimmt. Der Vergleich der beiden Absorptionskoeffizienten findet sich in Abbildung A.3(a) und zeigt, daß beide über den gesamten Zyklusverlauf gut übereinstimmen. Erst beim Entfärben liegt der Wert aus der OD kontinuierlich unter dem simulierten. Dies hängt auch mit einem Meßfehler zusammen, da das bei 610 nm kaskadierte Spektrometer im Verlauf längerer Meßzyklen häufig an dieser Stelle einen Sprung generiert, der z.B. auch in den Spektren bei $t = 0\text{ s}$ und $t = 1320\text{ s}$ zu erkennen ist (Abbildung A.2(a)). Ein anderer Grund für die Abweichung liegt darin, daß bei der Festlegung der OD ein Spektrum als das „absorptionsfreie“ Spektrum T_0 angenommen werden muß. Insofern ist bei einer gewissen Restabsorption im T_0 -Spektrum immer noch eine geringe konstante Verschiebung der OD und damit von α_{OD} im Absolutwert nach oben möglich. Nicht zuletzt bleibt der aus der Näherung interferenzfreier Schichten basierende intrinsische Fehler des Lambert-Beerschen Ansatzes. Er wird an einem Beispiel simulierter Schichten (meßfehlerfrei) im Anhang B.2 gezeigt.

A.2.1 Beurteilung der Methode

Die Methode dieser dynamischen Simulationen weist Vor- und Nachteile gegenüber der simplen Bestimmung der OD auf. Ein klarer Vorteil der OD ist ihre einfache, robuste und schnelle Bestimmung. Sie funktioniert im Gegensatz zur Simulation auch zuverlässig für geringe Restabsorption, wenn in der Simulation wie im Beispiel bereits $\tilde{\nu}_p = 0 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\alpha_{DF} = 0 \text{ cm}^{-1}$ erzeugt wird. Auch liegt die $OD(t)$ spätestens fünf Minuten nach der Messung graphisch aufbereitet vor, während die Simulation in der Vorbereitung mindestens 15 Minuten in Anspruch nimmt und für die eigentliche Simulation jedes Spektrums etwa 10 s realistisch sind — im angegebene Beispiel bei 240 Messungen also etwa weitere 40 Minuten. Speziell für die im Rahmen der Arbeit untersuchten Proben mit dickerem Pd-Katalysator scheiterte der Versuch, die Spektren nur durch Variation der Parameter des Polaron-HO's zu simulieren. Für die stark absorbierenden Proben ergaben sich deutliche Abweichungen zwischen Simulation und Messung. Man müßte die Änderung des Pd auf Grund seiner Hydrierung berücksichtigen und zu diesem Zweck ein Modell für die Pd-DF entwickeln, das den kontinuierlichen Übergang zum hydrierten Palladium beschreiben kann. Dann könnte das Simulationsverfahren leichte Vorteile besitzen: Da das Palladium fast homogen über den gesamten spektralen Meßbereich aufklart, sollte sich die Hydrierung des Pd von der des bevorzugt im IR absorbierenden WO_x prinzipiell trennen lassen. Allerdings wird dann die Anzahl der Fitparameter nochmals erhöht, was ihre Eindeutigkeit oder Aussagekraft wiederum in Frage stellt. Alternativ erscheint es erfolgversprechender, dünneres, für die optische Intensitätsspektroskopie unsichtbares Pd oder einen optisch kaum schaltfähigen Katalysator wie Platin zu verwenden. In der Aussagekraft weist die Simulation den Vorteil auf, daß sie unabhängig von Interferenzeffekten ist und somit z.B. den probenübergreifenden Vergleich von Proben mit leichter Dickenvariationen besser ermöglicht. Allerdings sollten vergleichende Schaltzyklen an ein und derselben Probe, wie in Kapitel 8.9 zur Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck, oder solche an gleich dicken WO_x -Proben, wie zum Einfluß von der Pd-Dicke in Kapitel 8.7, sinnvoller mit der OD möglich sein. Es kann mit dem bisherigen Erfahrungsstand nicht geklärt werden, welche Größe weniger fehlerbehaftet ein Maß für die Farbzentrendichte liefern kann, das als Eingabe für die zeitlichen Simulationen von $y(t)$ dient: Die OD oder das simulierte α_{DF} . Für α_{OD} lassen die Simulationen im Anhang B.2 mit der Einfärbtiefe oszillierende Abweichungen von einigen Prozent von der „richtigen“ Farbzentrendichte erwarten. Bei den Simulationen bleibt das Problem — und der Vorteil ? ! — daß sie über das Spektrum mitteln und somit bei einer festen Wellenlänge über viele Simulationen mal eine bessere, mal eine schlechtere Übereinstimmung mit dem Meßwert zeigen. Speziell für geringe Absorptionen scheinen sie nach dem Beispiel von oben aber ungeeignet. Alles in allem scheint die zeitaufgelöste Simulation der Transmissionspektren wenig Erkenntnisgewinn zu bringen. Gleichwohl liefert sie einen wichtigen Baustein für die folgende Analyse.

A.3 Kombination der zeitaufgelösten Analysemethoden

Es bleibt trotz all dieser Vorteile für die Anwendung der *OD* ein Bereich, der den Aufwand der Simulation der Spektren rechtfertigen kann. Hierbei muß auch nicht zwingend jedes Spektrum simuliert werden, sondern einzelne Vertreter z.B. für keine, mittlere und starke Absorption reichen zunächst aus: Es ist prinzipiell zum Verständnis des Schaltmechanismus, aber speziell auch für die Interpretation von am Institut durchgeführten mechanischen Spannungsmessungen von Interesse zu erforschen, ob das Schalten der Schichten eine Dickenänderung derselben mit sich bringt. Hierbei kann die Simulation solcher zeitaufgelöster Transmissionsmessungen weiterhelfen. Sie bietet dabei ein geeignetes Maß für die Bestimmung von $\alpha \cdot d$. Alleine ist sie jedoch nicht ausreichend, die Dicken mit der erforderlichen Präzision von einigen Nanometern zu bestimmen, da die Interferenzen als Anhaltspunkte mit zunehmender Absorption verschwinden (siehe Abbildung A.2(a)). Die Dicke wurde daher auch in den Simulationen von oben nicht variiert. Es bedarf einer weiteren empfindlichen Meßgröße, die beispielsweise die zeitaufgelöste in-situ Ellipsometrie liefern kann. Am Institut steht ein Spektralellipsometer mit variablem Einfallswinkel (VASE) der Firma *WOOLLAM* vom Typ M 2000 UI zur Verfügung. Es besitzt einen InGaAs-CCD-Detektor für den Bereich von 0,7 eV bis 1,2 eV und ein Si-Diodenzeilenarray für den Bereich von 1,2 eV bis 5,3 eV, die simultan messen und damit eine Zeitauflösung bis hinab zu einer Sekunde erreichen. Das Ellipsometer wurde zum Zweck der erweiterten in-situ Charakterisierung von P. Meyers im Rahmen seiner Diplomarbeit [96] um eine in-situ Gasmeßzelle erweitert. Damit steht eine wirkungsvolle Methode zur Verfügung, die Dicken und optischen Eigenschaften eingefärbter Schichten zu bestimmen. Aber erst die Kombination mit der Transmissionsanalyse liefert eine genaue Bestimmung des Absorptionskoeffizienten α und der Dicke mit der gewünschten Präzision weniger Nanometer. Erste Ergebnisse deuten darauf hin, daß beim Färben die Schichtdicke des Wolframoxids geringfügig *abnimmt*, und zwar weniger als ein Prozent im Vergleich zur Ausgangsdicke. Die Kombination mit mechanischen Spannungsmessungen deutet dabei eher auf die Gültigkeit des Sauerstoffausbaumodells hin als auf einen Einbau von Wasserstoff [113].

Anhang B

Einige Abschätzungen und Herleitungen

B.1 Absorptionskoeffizient und Plasmafrequenz

Die Blaufärbung wurde mit einem harmonischen IR-Oszillator beschrieben. Nach Gleichung (4.13) gilt für den Absorptionskoeffizienten

$$\alpha = 4\pi\kappa\tilde{\nu} = 4\pi\tilde{\nu} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}} = 4\pi\tilde{\nu} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon'}{2}} \sqrt{-1 + \sqrt{1 + \frac{\varepsilon''^2}{\varepsilon'^2}}}. \quad (\text{B.1})$$

Mit $\tilde{\varepsilon}_{\text{blau}}(\tilde{\nu}) = \tilde{\varepsilon}_{\text{transp}}(\tilde{\nu}) + \tilde{\chi}_{\text{HO,IR}}(\tilde{\nu})$ (4.12) hängt $\alpha(\tilde{\nu})$ bzw. der Imaginärteil des Brechungsindex $\kappa(\tilde{\nu})$ dann über $\tilde{\varepsilon}_{\text{blau}}(\tilde{\nu})$ folgendermaßen von $\tilde{\nu}_p^2$ ab, wobei die restlichen Beiträge zur DF $\tilde{\varepsilon}_{\text{transp}}(\tilde{\nu})$ bei der beobachteten Wellenzahl $\tilde{\nu}$ rein reell, also absorptionsfrei sein sollen. Aus

$$\chi_{\text{HO}}(\tilde{\nu}) = \tilde{\nu}_p^2 \frac{\tilde{\nu}_{\text{TO}}^2 - \tilde{\nu}^2}{(\tilde{\nu}_{\text{TO}}^2 - \tilde{\nu}^2)^2 + \tilde{\nu}^2 \tilde{\nu}_\tau^2} + i\tilde{\nu}_p^2 \frac{\tilde{\nu} \tilde{\nu}_\tau}{(\tilde{\nu}_{\text{TO}}^2 - \tilde{\nu}^2)^2 + \tilde{\nu}^2 \tilde{\nu}_\tau^2} \quad (\text{B.2})$$

folgt

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon''(\tilde{\nu})}{\varepsilon'(\tilde{\nu})} &= \frac{\chi''_{\text{HO}}(\tilde{\nu})}{\varepsilon'_{\text{transp}}(\tilde{\nu}) + \chi'_{\text{HO}}(\tilde{\nu})} \\ &= \frac{\tilde{\nu}_p^2 \tilde{\nu} \tilde{\nu}_\tau}{\varepsilon'_{\text{transp}}(\tilde{\nu}) \cdot [(\tilde{\nu}_{\text{TO}}^2 - \tilde{\nu}^2)^2 + \tilde{\nu}^2 \tilde{\nu}_\tau^2] + \tilde{\nu}_p^2 (\tilde{\nu}_{\text{TO}}^2 - \tilde{\nu}^2)} \\ &= \frac{\tilde{\nu} \tilde{\nu}_\tau}{\frac{\varepsilon'_{\text{transp}}(\tilde{\nu}) \cdot [(\tilde{\nu}_{\text{TO}}^2 - \tilde{\nu}^2)^2 + \tilde{\nu}^2 \tilde{\nu}_\tau^2]}{\tilde{\nu}_p^2} + (\tilde{\nu}_{\text{TO}}^2 - \tilde{\nu}^2)}. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Leider läßt sich der mehrfach verschachtelte Wurzelterm aus Gleichung (4.13) bzw. (B.1) zusammen mit (B.3) nicht einfach nach $\tilde{\nu}_p$ auflösen. Auch eine einfache Abschätzung für „große“ oder „kleine“ $\tilde{\nu}_p$ führt nicht weiter, da alle anderen Wellenzahlen $\tilde{\nu}$, $\tilde{\nu}_\tau$ und $\tilde{\nu}_{\text{TO}}$ ähnlich große Werte im Bereich zwischen $5\,000\text{ cm}^{-1}$ und $20\,000\text{ cm}^{-1}$ einnehmen. Von daher muß die gesamte DF zur Berechnung von α in die Gleichung eingesetzt werden.

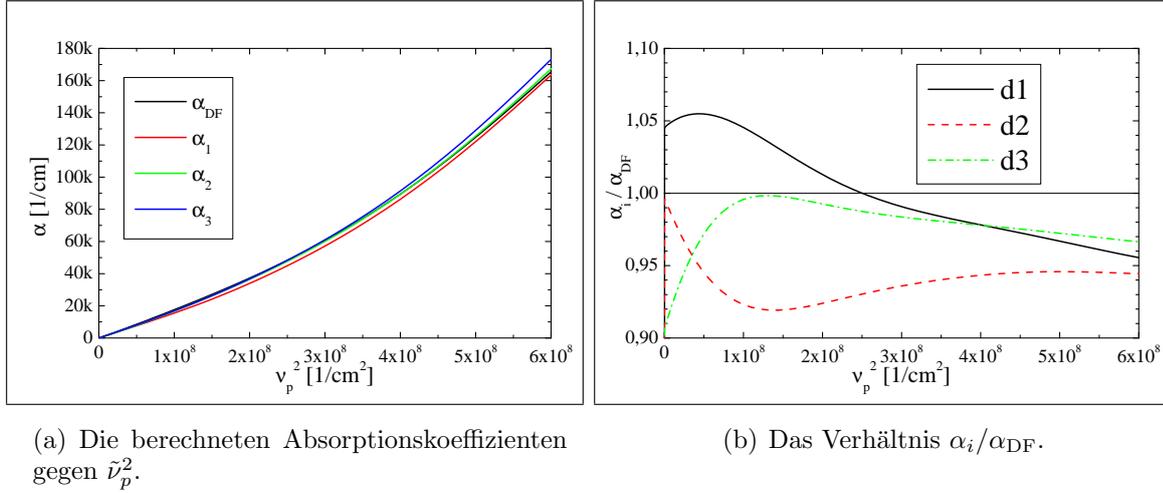


ABBILDUNG B.1: Vergleich der Größen $\alpha_{DF}(\tilde{\nu}_p)$ und $\alpha_i(\tilde{\nu}_p)$ für $(i = 1, 2, 3)$ und $\tilde{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$. Die Schicht besitzt bei der Dicke d_1 und d_3 Interferenzmaxima und bei d_2 ein Interferenzminimum. (a) Der wesentliche Verlauf der Kurven ist vergleichbar, allerdings nicht identisch. Die Auftragung gegen $\tilde{\nu}_p^2$ macht deutlich, daß α nicht wie ε'' proportional zu $\tilde{\nu}_p^2$ ist. (b) Das Verhältnis der aus der *OD* bestimmten Kurven α_i mit α_{DF} schwankt um 100 % unabhängig davon, ob in einem Interferenzmaximum oder -minimum begonnen wird. Die Abweichungen betragen im dargestellten Bereich bis zu 10 %.

B.2 Fehler bei der Bestimmung von α aus der *OD*

In diesem Abschnitt wird der Fehler diskutiert, der bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten α aus der optischen Dichte *OD* entsteht. Der Fehler resultiert aus der Näherung, daß Vielfachreflexe und damit Interferenzen keine Rolle spielen. Die folgenden Abschätzungen beziehen sich auf ein System mit unterschiedlich stark eingefärbtem blauem WO_x auf Glas, wobei sich die WO_x -DF nach Gleichung (4.12) bestimmt. Die Stärke der Absorption wird in Simulationen nur über die Änderung der Stärke des Polaron-Oszillators $\tilde{\nu}_p$ im Bereich $0 \dots 20\,000\text{ cm}^{-1}$ eingestellt, während die anderen Parameter der DF konstant bleiben. Aus der DF wird das korrekte $\alpha_{DF}(\tilde{\nu}, \tilde{\nu}_p)$ in Abhängigkeit der Oszillatorstärke berechnet. Der Übersichtlichkeit halber wird die Betrachtung nur bei einer Wellenzahl, $\tilde{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$, durchgeführt.

Dieser korrekte Wert von α wird mit den aus der *OD* bestimmten verglichen. Eine leicht greifbare Formel für den Fehler bei der Bestimmung von α über die *OD* ist leider nicht vorhanden: Bei der Berechnung der Transmission gehen die Fresnelschen Formeln ein (Kapitel 3.2), die für sich schon bei diesem einfachen Schichtsystem unübersichtlich werden. Daher wurde für drei Dicken d_i ($i = 1, 2, 3$) wieder in Abhängigkeit von $\tilde{\nu}_p$ einfach die Transmission mit SCOUT 2 berechnet und daraus die $OD_i(\tilde{\nu}_p)$ bestimmt. Zuletzt wurde $\alpha_{OD,i}$ nach Gleichung (4.10) bestimmt gemäß

$$\alpha_{OD,i}(\tilde{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}, \tilde{\nu}_p) = \frac{OD_i(\tilde{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}, \tilde{\nu}_p)}{d_i \cdot \log e} \approx \frac{OD_i(\tilde{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}, \tilde{\nu}_p)}{0,434 \cdot d_i}. \quad (\text{B.4})$$

Die Dicken wurden zu $d_1 = 306\text{ nm}$, $d_2 = 396\text{ nm}$ und $d_3 = 466\text{ nm}$ gewählt, so daß bei der DF im absorptionsfreien Fall mit $\tilde{\nu}_p = 0\text{ cm}^{-1}$ für d_1 und d_3 ein Interferenzmaximum

in der Transmission liegt und für d_2 ein Interferenzminimum. Wäre die Bestimmung von α aus der OD fehlerfrei, so müßte sich für die drei α_i (und für beliebige andere Dicken, da α eine dickenunabhängige Materialeigenschaft ist) dasselbe α_{DF} ergeben.

Das Ergebnis der Simulation zeigt Abbildung B.1, in der die verschiedenen Absorptionskoeffizienten gegen das Quadrat der Plasmafrequenz aufgetragen sind. Daran erkennt man zunächst, daß die Kurven α_i den Verlauf von α_{DF} im wesentlichen wiedergeben. Am Verhältnis gegen α_{DF} erkennt man die Abweichungen besser. Die lassen keinen Trend erkennen im Hinblick auf die zunehmende Dicke der Schichten oder darauf, ob bei der untersuchten Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 20\,000\text{ cm}^{-1}$ die Transmission in einem Interferenzmaximum oder -minimum startet. Die Abweichung zu dem aus der DF bestimmten α beträgt maximal 10%.

B.3 Einflüsse von Fehljustage bei Röntgenmessungen

B.3.1 Fehljustage der Probe in z -Richtung

Eine ungenaue Justage der Probe in z -Richtung bewirkt eine Abweichung des gemessenen Reflexionswinkels $2\theta'$ vom tatsächlichen Reflexionswinkel $2\omega = 2\theta$ an der Probe. Dieser Effekt ist insbesondere für XRD-Messungen relevant, da dort bei der Justage eher Fehler in der z -Positionierung auftreten.

Befindet sich nämlich die Probe nicht exakt über dem Goniometermittelpunkt, liegt also um Δz aus der Drehachse, so trifft der Strahl die Probe P nicht im Drehmittelpunkt M , sondern um $\Delta z / \sin \omega$ davor bzw. dahinter im Punkt SP , siehe Abbildung B.2. Das Vorzeichen von Δz sei positiv gewählt, wenn der Strahl hinter M auf die Probe trifft. Ein Signal an der Detektorposition D' wird unter dem Winkel $2\theta'$ gemessen, entspricht aber tatsächlich dem Winkel $2\omega = 2\theta$. Über den Sinussatz erhält man den Fehler in der

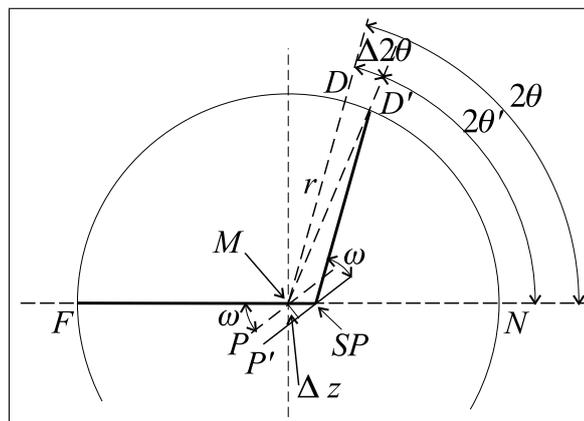
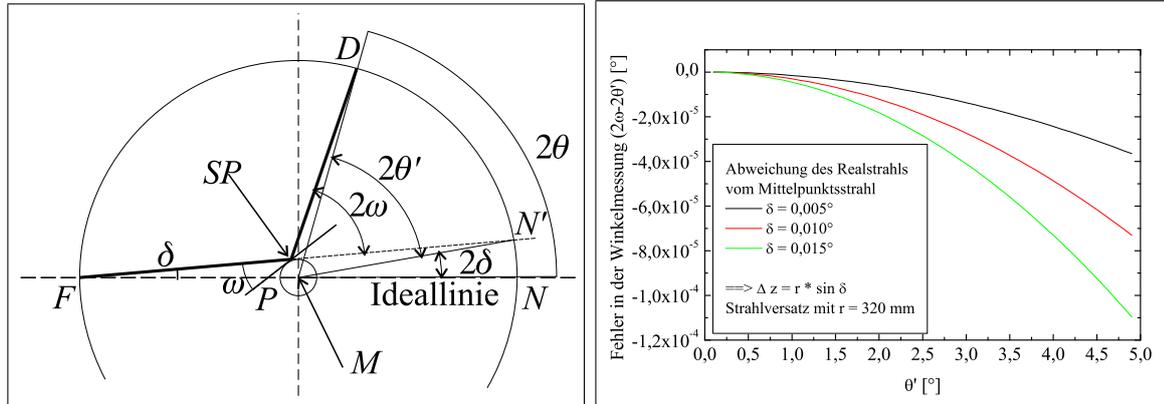


ABBILDUNG B.2: Fehler in der Reflexionswinkelmessung bei einer um Δz gegen die Drehachse M verschobenen Probe P' . Der Strahl wird im Punkt SP und nicht im Goniometermittelpunkt M (an einer korrekt justierten Probe P) reflektiert. Der tatsächliche doppelte Reflexionswinkel des Strahls an der Probe P' im Schnittpunkt SP beträgt $2\theta = 2\omega$ im $\triangle(D', SP, N)$. Gemessen wird aber $2\theta'$ im $\triangle(D', M, N)$. Der Fehler beträgt $\Delta 2\theta = 2\theta - 2\theta' \approx \sin(\Delta 2\theta) = (2\Delta z/r) \cdot \cos(\omega)$. (Beweis: Sinussatz im $\triangle(D', SP, M)$).



(a) Geometrische Anordnung. Weil die Probe am Strahl justiert wird, besitzt sie bei dejustiertem Strahl keinen Fixpunkt in der Drehachse M , sondern rotiert auf dem kleinen Kreisbogen um M .

(b) Mit MAPLE bestimmter Meßfehler $2\theta' - 2\omega$ für $\delta = 0,005 \dots 0,015^\circ$ bei Glanzwinkeln $\omega = 0 \dots 5^\circ$.

ABBILDUNG B.3: Fehler in der Reflexionswinkelmessung bei einem um den Winkel δ dejustierten Röntgenstrahl. Der Nullpunkt des unabgelenkten Strahls wandert von N nach N' . Der tatsächliche doppelte Reflexionswinkel des Strahls an der Probe P im Schnittpunkt SP beträgt 2ω im $\triangle(D, SP, N')$. Gemessen wird aber $2\theta'$ im $\triangle(D, M, N')$ mit dem Goniometer-Drehmittelpunkt M . Anschaulich ist der Fall für senkrechten Einfall, wenn der Strahl in den Fokus F zurückreflektiert wird und dort vom Detektor D gemessen wird: Es ist $2\omega = 180^\circ$, während $2\theta' = 180^\circ - 2\delta$ gemessen wird. Im Idealfall ($\delta = 0^\circ$) läuft der Strahl über M und der Nullpunkt N' des Detektors liegt in N . SP und M fallen dann zusammen.

Winkelmessung nach [125] zu

$$\Delta 2\theta \approx \sin \Delta 2\theta = \frac{2\Delta z}{r} \cdot \cos \omega.$$

Mit dem zum XRR beschriebenen Justagealgorithmus wird die z -Position üblicherweise mit einer Reproduzierbarkeit von $\Delta Z = \pm 3 \mu\text{m}$ eingestellt. Der Goniometerradius r beträgt $r = 320 \text{ mm}$. Damit liegt die Abweichung bei maximal $\Delta 2\theta = 1^\circ/1000$.

B.3.2 Dejustierter Strahl

Wenn der Strahl nicht über den Goniometermittelpunkt führt, ergibt sich ein Fehler im aufgenommenen Winkel. Die im Kapitel 6 erwähnten Schwierigkeiten zur Strahljustage am $D500$ führten zu grundlegenden Überlegungen, wie genau der Röntgenstrahl durch Feinjustage der Blenden und Röhrenposition über den Goniometermittelpunkt geführt werden muß, bzw. um welchen Winkel δ der Strahl von der Ideallinie — also vom Fokus über den Goniometermittelpunkt — abweichen darf.¹

Der Abstand des Strahls zum Goniometermittelpunkt beträgt dann $\Delta z = r \sin \delta$ beim Radius r des Goniometerkreises. Wird die Probe wie in Kapitel 6.5 beschrieben am Verlauf des Strahls justiert, so liegt sie um denselben Abstand Δz versetzt von der Drehachse

¹Ein Justagealgorithmus ist in [32] beschrieben.

entfernt. Die Probe rotiert auf einem Kreisbogen mit diesem Radius um den Mittelpunkt. Abbildung B.3 veranschaulicht die Überlegungen. Der Strahl wird nicht mehr im Goniometermittelpunkt M reflektiert, sondern im Schnittpunkt SP von Probe P und Strahl. Der wahre doppelte Reflexionswinkel in SP beträgt 2ω im $\triangle(D, SP, N')$. Gemessen wird aber $2\theta'$ im $\triangle(D, M, N')$ mit dem Goniometer-Drehmittelpunkt M . Die Differenz $2\theta' - 2\omega$ ist für geringe Strahlabweichungen δ in Abbildung B.3(b) dargestellt.

Für die beim XRR relevanten Winkelbereiche ist der Fehler zu vernachlässigen, wenn wie hier in der Simulation $\delta \leq 0,015^\circ$ beträgt. Für größere Beugungswinkel beim XRD steigt der Fehler auf maximal $(2\theta' - 2\omega) = 2\delta$ bei $2\omega = 180^\circ$.

B.4 Herleitung der Bildungsgeschwindigkeit von Farbzentren

Gleichung (8.6) für die Farbzentrendichte lautet:

$$\bar{y}(t) = \begin{cases} 0, & \text{für } t < t_0, \\ \frac{W}{2Q} \tanh \left[\frac{WB}{2L}(t - t_0) + \operatorname{artanh} \left(\frac{B}{W} \right) \right] - \frac{B}{2Q}, & \text{für } t \geq t_0. \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

Die Entstehungsrate der Farbzentrendichte $\dot{y}(t = t_0)$ vereinfacht sich dann mit

$$\tanh'(x) = \frac{1}{\cosh^2(x)} \quad , \quad \operatorname{artanh}(x) = \ln \sqrt{\frac{1+x}{1-x}} \quad \text{und} \quad \cosh^2(\operatorname{artanh}(x)) = \frac{1}{1-x^2} \quad (\text{B.6})$$

zu

$$\frac{dy}{dt} = \frac{W}{2Q} \left\{ \frac{1}{\cosh^2 \left[\frac{WB}{2L}(t - t_0) + \operatorname{artanh} \left(\frac{B}{W} \right) \right]} \cdot \frac{WB}{2L} \right\} \quad (\text{B.7})$$

$$\stackrel{t=t_0}{=} \frac{W^2B}{4Q} \cdot \frac{1}{L} \cdot \left\{ \frac{1}{\cosh^2 \left[\operatorname{artanh} \left(\frac{B}{W} \right) \right]} \right\} \quad (\text{B.8})$$

$$= \frac{W^2B}{4Q} \cdot \frac{1}{L} \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{B}{W} \right)^2 \right\}. \quad (\text{B.9})$$

Dies ist die in der Diskussion weiterverwendete Gleichung.

Danksagung

Das Entstehen und Gelingen dieser Arbeit wurde von vielen Menschen unterstützt und vorangebracht, denen ich dafür an dieser Stelle danken möchte:

Herrn Prof. Dr. Matthias Wuttig, der die Arbeit betreute und durch die zur Verfügung gestellten Ressourcen erst ermöglichte. Er war jederzeit ansprechbar und half in schwierigeren Phasen gleichermaßen durch freundschaftlichen wie fachlich fundierten Rat. Besonders danken möchte ich für die Gelegenheit, Messeerfahrungen in Jakarta sammeln zu können.

Herrn Prof. Dr. Jean Geurts, der spontan und unkompliziert das Korreferat der Arbeit übernahm.

Herrn Christian Salinga, der an den meisten Ergebnissen der Arbeit unmittelbar und tatkräftig beteiligt war und große Korrekturleistungen auf sich nahm. Seine stete Hilfsbereitschaft macht ihn zu meinem wahren „Meister der Herzen“.

Herrn Prof. Dr. Uwe Kreibig, Frau Dr. Almuth Hilger und Herrn Giorah Bour für die Möglichkeit, mit den Zeiss-Spektrometern zu messen.

Herrn Oliver Kappertz für viele klärende Diskussionen ums Sputtern und die Tücken der Optik nebst tatkräftiger Unterstützung. Ebenso möchte ich ihm danken fürs Korrekturlesen und eine sehr angenehme Büroatmosphäre.

Herrn Dr. Wolfgang Theiß für die unendlichen Möglichkeiten von SCOUT und dafür, daß er stets ein offenes Ohr für Fragen und Anregungen hatte.

Herrn Dr. Joachim Woitock für die erste Einführung ins Thema Röntgen und seine stete Ansprechbarkeit bei Problemen mit der neuen Anlage.

Herrn Dr. Andreas Georg und Herrn Wolfgang Graf vom Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) in Freiburg für viele Tips und Diskussionen zum Wolframoxid und meine ersten Kontakte mit dem WO_x .

Dem Kreis der Schaltgruppe, nämlich

„meinen“ alten DiplomandINNen, Frau Gabi Thissen und den Herren Manfred Beckers und Thomas Lange, die engagiert die ersten Versuche und Aufbauarbeiten zum gasochromen Schalten durchführten und bis zum Schluß beim Korrekturlesen der Arbeit das Interesse am WO_x nicht verloren. Der Schaltstand leistete bis zuletzt gut Dienste.

Und den „neueren“:

Herrn Pascal Meyers für moralische Unterstützung und fürs Korrekturlesen.

Herrn Theo Elefteriadis für einige Messungen und das Programmieren des neuen Schaltstandes.

Herrn Christoph Liesch für Erkenntnisse zum Palladium und zur Thermodynamik sowie fürs Korrekturlesen.

Den vielen Mitstreitern bei der Diskussion unbekannter Phänomene, im einzelnen Herrn Dr. Walter Kamande Njoroge für ungezählte Stunden beim gemeinsamen Kampf mit Defekten der alten Röntgenanlage und für fruchtbare Diskussionen zum Verständnis von Röntgenmessungen.

Herrn Marc Henke für gemeinsame Röntgenerfahrungen und das Korrekturlesen der Arbeit.

Herrn Tom L. Pedersen, der mit seinen Messungen immer wieder für spannende Erkenntnisse sorgt und interessante Diskussionen anstößt.

Herrn Ralf Detemple für Rat und tatkräftige Hilfe in Computerfragen sowie fürs Korrekturlesen.

Herrn Axel Heinrici für etliche Meßstunden am LAMBDA-2 und den leider vergeblichen Kampf gegen die Tücken eines altersschwachen IR-Spektrometers.

Herrn Xiangdong Liu für die Durchführung der AFM-Messungen.

Herrn Dr. Guido Schimanke für klärende Diskussionen zur Thermodynamik und für eine überaus angenehme WG-Atmosphäre.

Herrn Heinz Vonhoegen für viele praktische Tips, seine aufmunternde Art und für sein Organisationstalent, vor allem im Vorfeld von Jakarta.

Den Herren Stefan Hermes und Michael Huppertz für ihre direkte und unkomplizierte Hilfe bei praktischen Problemen.

Herrn Günther Kluck-Ehlen, der für alle verwaltungstechnischen Probleme eine Lösung findet, und nebenbei das Reisefieber weckt.

Frau Elbert für ihre immer aufmunternde Art und den leckeren Kuchen beim Korrigieren.

Den Helfern für alle Problemsituationen, im einzelnen stellvertretend für die mechanische Werkstatt Herrn Siedling, Herrn Petschner und Herrn Kirchhoff für Unterstützung bei Fragen zum Aufbau von Meßapparaturen sowie für ihre schnelle und gute Fertigung.

Herrn Braun für seine kompetente Hilfe bei Computerproblemen.

Herrn Karpinski, Herrn Groß und Herrn Esser bei Hilfestellungen zu „elektronischen“ Problemfällen.

Speziell Herrn Dohmen für viel Engagement bei der Reparatur der alten D500. Ich möchte ihm auch stellvertretend für die elektrische Werkstatt danken.

All den anderen für ein sehr angenehmes Arbeitsklima.

Meinem Freundeskreis, der in letzter Zeit viel zu wenig von mir hatte und mir trotzdem die Treue hält.

Meiner Familie für die Geborgenheit und Kraft, die ich in ihr finde. Ohne die finanzielle Unterstützung meiner Eltern und Großeltern wäre vieles schwerer gewesen.

Sandra für unendlich viel Geduld und mehr.

Literaturverzeichnis

- [1] AKRAM, H., M. KITAO und S. YAMADA: *Electrochromic Properties of RF-Sputtered Tungsten Oxide Films Prepared from a W Metal Target*. Journal of Applied Physics, 66(9):4364–4367, 1989.
- [2] AKRAM, H., H. TATSUOKA, M. KITAO und S. YAMADA: *Preparation and Aging of Sputtered Tungstic Oxide Films*. Journal of Applied Physics, 62(5):2039–2043, 1987.
- [3] ANDERSON, OLAF: *Hochgenaue Analysen von Glasoberflächen und dünnen Schichten mittels Röntgenreflektometrie*. In: 7. Philips-Symposium 'Röntgenbeugung', 20.–22.5.1996, Bernried, Seiten 199–234, Kassel, Deutschland, 1996. Philips Röntgenanalyse.
- [4] ANDERSON, OLAF: *Mündliche Mitteilung*, 2000. Firma Schott, Mainz.
- [5] ARMITAGE, R., M. CICH, M. RUBIN und E.R. WEBER: *A Method to Pattern Pd over-Layers on GdMg Films and its Application to Increase the Transmittance of Metal Hydride Optical Switches*. Applied Physics A, 71(6):647–650, 2000.
- [6] ARNTZEN, MARKUS: *Über die Skalierbarkeit des Magnetron-Sputterprozesses*. Dissertation, RWTH Aachen, 1998.
- [7] ATKINS, PETER W.: *Physikalische Chemie*. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 2 Auflage, 1996.
- [8] BANGE, K., T. GAMBKE und G. SPARSCHUH: *Optically Active Thin Film Coatings*, Band Vol. 1, Thin Films for Optical Coatings, Kapitel Kap. 5, Seiten 105–134. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1995. ISBN, 0-8493-2484-X.
- [9] BANGE, K.: *Colouration of Tungsten Oxide Films: A Model for Optically Active Coatings*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 58(1):1–131, 1999.
- [10] BARANOV, A.M.: *Enhancement of the reflectivity of multilayer X-ray mirrors by ultrathin carbon film deposition*. Optics Communications, 167(1–6):23–26, 1999.
- [11] BECHINGER, C., G. OEFINGER, S. HERMINGHAUS und P. LEIDERER: *On the Fundamental Role of Oxygen for the Photochromic Effect of WO₃*. Journal of Applied Physics, 74(7):4527–4533, 1993.

- [12] BECHINGER, C., E. WIRTH und P. LEIDERER: *Photochromic Coloration of WO_3 with Visible Light*. Applied Physics Letters, 68(20):2834–2836, 1996.
- [13] BECKERS, MANFRED: *Untersuchungen an schaltbaren Schichten auf der Basis von Metallhydriden*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1999.
- [14] BOHNKE, O., G. FRAND, M. FROMM, J. WEBER und O. GREIM: *Depth Profiling of W, O and H in Tungsten Trioxide Thin Films Using RBS and ERDA Techniques*. Applied Surface Science, 93(1):45–52, 1996.
- [15] BROEDER, F.J.A. DEN, S.J. VAN DER MOLEN, M. KREMERS, J.N. HUIBERTS, D.G. NAGENGAST, A.T.M. VAN GOGH, W.H. HUISMAN, N.J. KOEMAN, B. DAM, J.H. RECTOR, S. PLOTA, M. HAAKSMA, R.M.N. HANZEN, R.M. JUNGBLUT, P.A. DUINE und R. GRIESSEN: *Visualization of hydrogen migration in solids using switchable mirrors*. Nature, 394:656–658, 1998.
- [16] BUTLER, M.A.: *Photoelectrolysis and Physical Properties of the Semiconducting Electrode WO_3* . Journal of Applied Physics, 48:1914–1920, 1977.
- [17] CHRISTEN, HANS-RUDOLF: *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*. Verlag Salle und Sauerländer, Frankfurt am Main, Aarau, 8 Auflage, 1985.
- [18] CRANDALL, RICHARD S. und BRIAN W. FAUGHNAN: *Measurement of the Diffusion Coefficient of Electrons in WO_3 Films*. Applied Physics Letters, 26(3):120–121, 1975.
- [19] CRANDALL, R.S. und B.W. FAUGHNAN: *Electronic Transport in Amorphous H_xWO_3* . Physical Review Letters, 39(4):232–235, 1977.
- [20] CRANDALL, R.S., P.J. WOJTOWICZ und B.W. FAUGHNAN: *Theory and Measurement of the Change in Chemical Potential of Hydrogen in Amorphous H_xWO_3 as a Function of the Stoichiometric Parameter x* . Solid State Communications, 18(11–12):1409–1411, 1976.
- [21] DEB, S.K.: *Optical and Photoelectric Properties and Colour Centres in Thin Films of Tungsten Oxide*. Philos. Mag., 27(4):801–822, 1973.
- [22] DENEUVILLE, A. und P. GERARD: *Influence of Substoichiometry, Hydrogen Content and Crystallinity on the Optical and Electrical Properties of H_xWO_y Thin Films*. Journal of Electronic Materials, 7(4):559–588, 1978.
- [23] DEVRIES, M.J., C. TRIMBLE, T.E. TIWALD, D.W. THOMPSON, J.A. WOOLLAM und J.S. HALE: *Optical constants of crystalline WO_3 deposited by magnetron sputtering*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 17:2906–2910, 1999.
- [24] DRÜSEDAU, THILO: *Mündliche Mitteilung*. Universität Magdeburg.
- [25] DRÜSEDAU, T.P., T. BOCK, T.-M. JOHN, F. KLABUNDE und W. ECKSTEIN: *Energy Transfer Into the Growing Film During Sputter Deposition: An Investigation by Calorimetric Measurements and Monte Carlo Simulations*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 17(5):2896–2905, 1999.

- [26] DRÜSEDAU, T.P., M. LÖHMANN und B. GARKE: *Decay Length of the Pressure Dependent Deposition Rate for Magnetron Sputtering*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 16(4):2728–2732, 1998.
- [27] DRÜSEDAU, T.P., M. LÖHMANN, F. KLABUNDE und T.-M. JOHN: *Investigations on Energy Fluxes in Magnetron Sputter-Deposition: Implications for Texturing and Nanoporosity of Metals*. Surface and Coatings Technology, 133–134:126–130, 2000.
- [28] DU, ZHENMINA und HAIFANG YANG: *Thermodynamic Assessment of the Gd-Pd System*. Journal of Alloys and Compounds, 312(1–2):181–188, 2000.
- [29] EDER, R., H. F. PEN und G. A. SAWATZKY: *Kondo-Lattice-Like Effects of Hydrogen in Transition Metals*. Physical Review B, 56(16):10115–10120, 1997.
- [30] ELEFThERiADiS, THEOFiLOS: *Gasochromes Schalten an Magnesiumschichten — Spektroskopische und Diffraktometrische Messungen*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2002.
- [31] FAUGHNAN, BRIAN W., RICHARD S. CRANDALL und PHILIP M. HEYMAN: *Electrochromism in WO₃ Amorphous Films*. RCA Review, 36(1):177–197, 1975.
- [32] FILIES, OLAF: *Röntgenreflektometrie zur Analyse von Dünnschichtsystemen — Charakterisierung ultradünner Schichten*. Dissertation, Westfälische Wilhelms Universität Münster, 1997.
- [33] FILIES, O., O. BOLING, K. GREWER, J. LEKKI, M. LEKKA, Z. STACHURA und B. CLEFF: *Surface Roughness of Thin Layers—a Comparison of XRR and SFM Measurements*. Applied Surface Science, 141:357–365, 1999.
- [34] FRANKE, E.B., C.L. TRIMBLE, J.S. HALE, M. SCHUBERT und J.A. WOOLLAM: *Infrared Switching Electrochromic Devices Based on Tungsten Oxide*. Journal of Applied Physics, 88(10):577–584, 2000.
- [35] FRANZ, PETRA: *Untersuchungen zu den strukturellen Eigenschaften des Phasenwechselmediums Ge₂Sb₂Te₅*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1999.
- [36] FREY, HARTMUT (Herausgeber): *Band 1, Plasmaphysik – Plasmadiagnostik – Analytik*. Vakuumbeschichtung. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995. ISBN 3-18-401313-6.
- [37] FRIEDRICH, INÉS: *Optische Datenspeicherung mit Phasenwechselmedien – Präparation und Charakterisierung von GeSbTe-Schichten*. Dissertation, Forschungszentrum Jülich, 2000.
- [38] GARCIA, JOSE A. und A. MANDELIS: *Study of the Thin-Film Palladium/Hydrogen System by an Optical Transmittance Method*. Rev. Sci. Instrum., 67(11):3981–3983, 1996.
- [39] GEORG, ANDREAS: *Zum optischen Schalten von Wolframoxidschichten mittels reduzierender und oxidierender Gase*. Dissertation, Albert-Ludwigs Universität Freiburg, 1999.

- [40] GEORG, ANDREAS: *Mündliche Mitteilung*. Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE), Freiburg.
- [41] GEORG, A., W. GRAF, R. NEUMANN und V. WITTWER: *Mechanism of the Gasochromic Coloration of Porous WO_3 Films*. Sol. State Ion., 127(3–4):319–328, 2000.
- [42] GEORG, A., W. GRAF, R. NEUMANN und V. WITTWER: *The Role of Water in Gasochromic WO_3 Films*. Thin Solid Films, 384(2):269–275, 2001.
- [43] GEORG, A., W. GRAF, D. SCHWEIGER, V. WITTWER, P. NITZ und H.R. WILSON: *Switchable Glazing with a Large Dynamic Range in Total Solar Energy Transmittance (TSET)*. Solar Energy, 62(3):215–228, 1998.
- [44] GEORG, A., W. GRAF und V. WITTWER: *Comparison of electrical conductivity and optical properties of substoichiometrically and electrochemically coloured WO_x films of different crystallinity*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 51:353–370, 1998.
- [45] GEORG, A., D. SCHWEIGER, W. GRAF und V. WITTWER: *The Dependence of the Chemical Potential of WO_3 Films on Hydrogen Insertion*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 70:437–446, 2002.
- [46] GERARD, P., A. DENEUVILLE und R. COURTHS: *Characterization of a-„ WO_3 “ Thin Films Before and After Coloration*. Thin Solid Films, 71(2):221–236, 1980.
- [47] GERARD, P., A. DENEUVILLE, G. HOLLINGER und TRAN MINH DUC: *Color in „Tungsten Trioxide“ Thin Films*. Journal of Applied Physics, 48(10):4252–4255, 1977.
- [48] GOGH, A. T. M. VAN, S. J. VAN DER MOLEN, J. W. J. KERSSEMAKERS, N. J. KOEMAN und R. GRIESSEN: *Performance Enhancement of Metal-Hydride Switchable Mirrors Using Pd/ AlO_x Composite Cap Layers*. Applied Physics Letters, 77(6):815–817, 2000.
- [49] GORDON, ROY G., SEAN BARRY, JEFFREY T. BARTON und RANDY N.R. BROOMHALL-DILLARD: *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Electrochromic Tungsten Oxide Films*. Thin Solid Films, 392:231–235, 2001.
- [50] GRANQVIST, C.G.: *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [51] GRANQVIST, C.G.: *Electrochromic Tungsten Oxide Films: Review of Progress 1993–1998*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 60(3):201–262, 2000.
- [52] GRASSL, S., D. FUCHS und AL: *Programm WIN-REFSIM, Vers. 1.1i, Datenbank*, 1997. Siemens, Karlsruhe.
- [53] GRIESSEN, R., J. N. HUIBERTS, M. KREMERS, A.T.M. VAN GOGH, N. J. KOEMAN, J. P. DEKKER und P. H. L. NOTTEN: *Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties*. Journal of Alloys and Compounds, 253–254:44–50, 1997.

- [54] GROSSE, PETER: *Freie Elektronen in Festkörpern*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979. ISBN 3-540-09295-1.
- [55] HABIB, M. AHSAN und SHYAM P. MAHESWARI: *In Situ Infrared Spectroscopy of the Electrochromic Reactions of Tungsten Trioxide Films*. Journal of the Electrochemical Society, 138(7):2029–2031, 1991.
- [56] HALE, JEFFREY S., MICHAEL DE VRIES, BRAD DWORAK und JOHN A. WOOLLAM: *Visible and infrared optical constants of electrochromic materials for emissivity modulation applications*. Thin Solid Films, 313–314:205–209, 1998.
- [57] HEINZ, BERNHARD: *Optische Konstanten von Halbleiter-Mehrschichtsystemen*. Dissertation, RWTH-Aachen, Aachen, 1991.
- [58] HENKE, MARC: *Präparation und Charakterisierung von Phasenwechselmedien zur optischen Datenspeicherung*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1998.
- [59] HUIBERTS, J.N., R. GRIESSEN, J.H. RECTOR, R.J. WIJNGAARDEN, J.P. DEKKER, D.G. DE GROOT und N.J. KOEMAN: *Yttrium and Lanthanum Hydride Films with Switchable Optical Properties*. Nature, 380(6571):231–234, 1996.
- [60] HUIBERTS, J.N., R. GRIESSEN, R.J. WIJNGAARDEN, M. KREMERS und C. VAN HAESENDONCK: *Logarithmic Divergence of the Electrical Resistivity in the Metal Hydride $YH_{3-\delta}$* . Phys. Rev. Lett., 79:3724–27, 1997.
- [61] HUIBERTS, J. N., J. H. RECTOR, R. J. WIJNGAARDEN, S. JETTEN, D. DE GROOT, B. DAM, N. J. KOEMAN, R. GRIESSEN, B. HJÖRVARSSON, S. OLAFSSON und Y. S. CHO: *Synthesis of yttriumhydride films for ex-situ measurements*. Journal of Alloys and Compounds, 239(2):158–171, 1996.
- [62] HÜPPAUFF, M., K. BANGE und B. LENGELER: *Density, Thickness and Interface Roughness of SiO_2 , TiO_2 and Ta_2O_5 Films on BK-7 Glasses*. Thin Solid Films, 230(2):191–198, 1993.
- [63] JOHNSON, E.J. In: WILLARDSON, R.K. und A.C. BEER (Herausgeber): *Semiconductors and Semimetals*, Band 3, Kapitel 6. Academic Press, New York, 1967.
- [64] KANEKO, H., K. MIYAKE und Y. TERAMOTO: *Electrochromism of RF Reactively Sputtered Tungsten-Oxide Films*. Journal of Applied Physics, 53(6):4416–4421, 1982.
- [65] KANEKO, H., K. MIYAKE und Y. TERAMOTO: *Preparation and Properties of Reactively Sputtered Tungsten Oxide Films*. Journal of Applied Physics, 53(4):3070–3075, 1982.
- [66] KANEKO, H., F. NAGAO und K. MIYAKE: *Preparation and Properties of the DC Reactively Sputtered Tungsten Oxide Films*. Journal of Applied Physics, 63(2):510–517, 1988.

- [67] KAPPERTZ, OLIVER, ROBERT DRESE und MATTHIAS WUTTIG: *Correlation Between Structure, Stress and Deposition Parameters in DC-Sputtered Zinc Oxide Films*. submitted to: Journal of Vacuum Science and Technology A.
- [68] KAPPERTZ, OLIVER: *In Vorbereitung*. Dissertation, RWTH Aachen.
- [69] KELLER, J.H. und R.G. SIMMONS: *Sputtering Process Model of Deposition Rate*. IBM Journal of Research and Development, 23:24–32, 1979.
- [70] KIENEL, GERHARD und KLAUS RÖLL (Herausgeber): *Band 2, Verfahren und Anlagen*. Vakuumbeschichtung. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995. ISBN 3-18-401312-X.
- [71] KIM, CHARLES C., J. W. GARLAND, H. ABAD und P. M. RACCAH: *Modeling the optical dielectric function of semiconductors: Extension of the critical-point parabolic-band approximation*. Physical Review B, 45:11749–11767, 1992.
- [72] KITAO, M., S. YAMADA, S. YOSHIDA, H. AKRAM und K. URABE: *Preparation Conditions of Sputtered Electrochromic WO₃ Films and their Infrared Absorption Spectra*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 25(3–4):241–255, 1992.
- [73] KITTEL, CHARLES: *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 6 Auflage, 1986.
- [74] KOOIJ, E. S., A. T. M. VAN GOGH, D. G. NAGENGAST, N. J. KOEMAN und R. GRIESSEN: *Hysteresis and the Single-Phase Metal-Insulator Transition in Switchable YH_x Films*. Physical Review B, 62(15):10088–10100, 2000.
- [75] KRASOVEC, U.O., B. OREL, A. GEORG und V. WITTEW: *The Gasochromic Properties of Sol-Gel WO₃ Films with Sputtered Pt Catalyst*. Solar Energy, 68(6):541–551, 2000.
- [76] KRUSE, RALF: *Gitterschwingungen und freie Ladungsträger in Halbleiterschichtsystemen — Bestimmung dielektrischer Eigenschaften von Halbleitern mit Hilfe der IR-Spektroskopie*. Dissertation, RWTH Aachen, 1999.
- [77] KUBO, T., Y. NISHIKITANI, N. KURODA und M. MATSUNO: *Band Edge Disorder Producing Urbach's Tail and Enhanced Photochromic Efficiency Caused by Density of States inside Band Gap in Tungsten Oxide films*. Jpn. J. Appl. Physics, 35:5361–5366, 1996.
- [78] LANGE, THOMAS, WALTER NJOROGE, HANSJÖRG WEIS, MANFRED BECKERS und MATTHIAS WUTTIG: *Physical Properties of Thin GeO₂ Films Produced by Reactive DC Magnetron Sputtering*. Thin Solid Films, 365:82–89, 2000.
- [79] LEE, K. D.: *Deposition of WO₃ Thin Films by Sol-Gel Method*. Thin Solid Films, 302(1–2):84–88, 1997.
- [80] LEENAERS, A.J.G. und D.K.G. DE BOER: *WinGixa Manual*. Technischer Bericht, Philips.

- [81] LEE, SE-HEE, H.M. CHEONG, PING LIU, D. SMITH, C.E. TRACY, A. MASCARENHAS, J.R. PITTS und S.K. DEB: *Gasochromic Mechanism in α -WO₃ Thin Films Based on Raman Spectroscopic Studies*. Journal of Applied Physics, 88(5):3076–3078, 2000.
- [82] LEE, SE-HEE, HYEONSIK M. CHEONG, C. EDWIN TRACY, ANGELO MASCARENHAS, DAVID K. BENSON und SATYEN K. DEB: *Raman Spectroscopic Studies of Electrochromic α -WO₃*. Electrochimica Acta, 44(18):3111–3115, 1999.
- [83] LEE, SE-HEE, HYEONSIK M. CHEONG, C. EDWIN TRACY, ANGELO MASCARENHAS, A.W. CZANDERNA und SATYEN K. DEB: *Electrochromic Coloration Efficiency of α -WO_{3-y} Thin Films as a Function of Oxygen Deficiency*. Applied Physics Letters, 75(11):1541–1543, 1999.
- [84] LEE, SE-HEE, HYEONSIK M. CHEONG, JI-GUANG ZHANG, ANGELO MASCARENHAS, DAVID K. BENSON und SATYEN K. DEB: *Electrochromic Mechanism in α -WO_{3-y} Thin Films*. Appl. Phys. Lett., 74(2):242–244, 1999.
- [85] LEFTHERIOTIS, G., S. PAPAETHIMIOU, P. YIANOULIS und A. SIOKOU: *Effect of the Tungsten Oxidation States in the Thermal Coloration and Bleaching of Amorphous WO₃ Films*. Thin Solid Films, 384(2):298–306, 2001.
- [86] LENGELER, B.: *Röntgenreflexion und diffuse Streuung an Grenzflächen*. 23. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich, Seiten 24.1–24.24, 1992. ISSN 3-89336-088-3.
- [87] LEWIS, F. A.: *The Palladium / Hydrogen System*. Academic Press, London, 1967.
- [88] LIDDELL, HEATHER MARY: *Computer-aided techniques for the design of multilayer filters*. Adam Hilger Ltd., Bristol, 1981.
- [89] LIDE (HRG.), DAVID R.: *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 76 Auflage, 1995-1996.
- [90] LIDE (HRG.), DAVID R.: *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 78 Auflage, 1997-1998.
- [91] LIESCH, CHRISTOPH: *Wolframoxid. Kinetische Untersuchung unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Palladium-Katalysatorschicht*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2001.
- [92] LUYVEN, THOMAS: *Dünnschichtsysteme für Low-E-Anwendungen: Der Einfluß des Sputterns auf Silberfilme in Mehrschichtsystemen*. Dissertation, RWTH Aachen, 1999.
- [93] LUYVEN, THOMAS: *Mündliche Mitteilung*. RWTH-Aachen.
- [94] MADELUNG, OTFRIED: *Festkörpertheorie II, Wechselwirkungen*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1972.

- [95] MANDELIS, ANDREAS und JOSE A. GARCIA: *Pd/PVDF Thin Film Hydrogen Sensor Based on Laser-Amplitude-Modulated Optical-Transmittance: Dependence on H_2 Concentration and Device Physics*. Sensors and Actuators, B 49:258–267, 1998.
- [96] MEYERS, PASCAL: *In-Situ Ellipsometrie an Gasochrom Schaltbarem Wolframoxid*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2002.
- [97] MIYAKE, K., H. KANEKO, N. SUEDOMI und S. NISHIMOTO: *Physical and Electrochromic Properties of RF Sputtered Tungsten Oxide Films*. Journal of Applied Physics, 54(9):5256–5261, 1983.
- [98] MOORE, WALTER J.: *Grundlagen der physikalischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, New York, 1990.
- [99] MO, YEON-GON, R. O. DILLON und P. G. SNYDER: *Visible and Infrared Photochromic Properties of Amorphous WO_{3-x} Films*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 17(5):2933–2938, 1999.
- [100] MÜGGENBURG, THOMAS: *Temperaturbeständige Dünnschichtsysteme auf Floatglas für energietechnische Anwendungen*. Diplomarbeit, RWTH-Aachen, Aachen, Mai 1995.
- [101] MÜGGENBURG, THOMAS: *Veredelung von Flachglas durch Beschichten: Stabilisierung von Low-E Systemen durch Aluminium-Zwischenschichten*. Dissertation, RWTH Aachen, 1998.
- [102] NANBA, TOKURO und ITARU YASUI: *X-ray diffraction study of microstructure of amorphous tungsten trioxide films prepared by electron beam vacuum evaporation*. J. of Solid State Chemistry, 83:304–15, 1989.
- [103] NANBA, T. und I. YASUI: *X-ray diffraction study of the structure of deposited WO_3 films*. Diffusion and Defect Data, 53–54:105–110, 1987.
- [104] NEFF, HANS: *Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse*. R. Oldenbourg, München, 1959.
- [105] NÉVOT, L. und P. CROCE: *Characterisation of Surfaces by Grazing X-Ray Reflection. Application to the Study of Polishing some Silicate Glasses*. Revue de Physique Appliquée, 15(3):761–779, 1980.
- [106] NG, K. K., F. C. ZHANG, V. I. ANISIMOV und T. M. RICE: *Theory for Metal Hydrides with Switchable Optical Properties*. Physical Review B, 59(8):5398–5413, 1999.
- [107] NISHIDE, T. und F. MIZUKAMI: *Control of Refractive Index of Sol-Gel Tungsten Oxide Films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 6(3):263–267, 1996.
- [108] NJOROGE, WALTER K.: *Phase Change Optical Recording – Preparation and X-ray Characterization of $GeSbTe$ and $AgInSbTe$ films*. Dissertation, RWTH Aachen, 2001 / 2002.

- [109] NJOROGE, WALTER K.: *Mündliche Mitteilung*. RWTH-Aachen, I. Physikalisches Institut.
- [110] NJOROGE, WALTER, THOMAS LANGE, HANSJÖRG WEIS, BIRGIT KOHNEN und MATTHIAS WUTTIG: *Defect Formation Upon Reactive Direct-Current Magnetron Sputtering of GeO₂ Films*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 18(1):42–47, 2000.
- [111] O'LEARY, S. R. JOHNSON, P. K. LIM, STEPHEN K.: *The Relationship Between the Distribution of Electronic States and the Optical Absorption Spectrum of an Amorphous Semiconductor: An Empirical Analysis*. Journal of Applied Physics, 82(7):3334–3340, 1997.
- [112] PAUL, J-L. und J-C. LASSEGUES: *Infrared Spectroscopic Study of Sputtered Tungsten Oxide Films*. Journal of Solid State Chemistry, 106(2):357–371, 1993.
- [113] PEDERSEN, TOM: *In Vorbereitung*. Dissertation, RWTH Aachen.
- [114] PUNDT, A., M. GETZLAFF, M. BODE, R. KIRCHHEIM und R. WIESENDANGER: *H-Induced Plastic Deformation of Gd Thin Films Studied by STM*. Physical Review B, 61(15):9964–9967, 2000.
- [115] RAUCH, F., W. WAGNER und K. BANGE: *Nuclear Reaction Analysis of Hydrogen in Optically Active Coatings on Glass*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B42:264–267, 1989.
- [116] ROTTKAY, K. VON, M. RUBIN und P.A. DUINE: *Refractive index changes of Pd-coated magnesium lanthanide switchable mirrors upon hydrogen insertion*. J. Appl. Phys., 85, No. 1:408–413, 1999.
- [117] ROTTKAY, K. VON, M. RUBIN und S.-J. WEN: *Optical Indices of electrochromic tungsten oxide*. Thin Solid Films, 306:10–16, 1997.
- [118] SALINGA, CHRISTIAN, HANSJÖRG WEIS und MATTHIAS WUTTIG: *Gasochromic Switching of Tungsten Oxide Films: A Correlation Between Film Properties and Coloration Kinetics*. submitted to: Thin Solid Films, 2002.
- [119] SALINGA, CHRISTIAN: *Wolframoxid: Untersuchung des Schaltverhaltens gasochromer WO_x-Schichten*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 2000.
- [120] SALINGA, CHRISTIAN: *In Vorbereitung*. Dissertation, RWTH Aachen.
- [121] SCHIRMER, O.F., V. WITTEW, G. BAUR und G. BRANDT: *Dependence of WO₃ Electrochromic Absorption on Crystallinity*. Journal of the Electrochemical Society, 124(5):749–753, 1977.
- [122] SCHLOTTER, P.: *High Contrast Electrochromic Tungsten Oxide Layers*. Solar Energy Materials, 16(1–3):39–46, 1987.

- [123] SCHÜTT, JÜRGEN: *Thermisch beständige dielektrische Schichten zur Veredelung von Gläsern für energietechnische Anwendungen*. Diplomarbeit, RWTH-Aachen, April 1997.
- [124] SCHWEIGER, D., A. GEORG, W. GRAF und V. WITWER: *Examination of the kinetics and performance of a catalytically switching (gasochromic) device*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 54:99–108, 1998.
- [125] SEEGMÜLLER, ARMIN und MASSANORI MURAKAMI: *Characterization of Thin Films by X-Ray Diffraction*, Kapitel 8, Seiten 325–351. Academic Press, 1985. aus: Thin films from free atoms and particles.
- [126] SHIGESATO, YUZO, YASUO HAYASHI, AKIO MAUI und TAKESHI HARANOU: *The structural changes of indium-tin oxide and α - WO_3 films by introducing water to the deposition process*. Japanese Journal of Applied Physics, 30:814–9, 1991.
- [127] SHIGESATO, Y.: *Photochromic Properties of Amorphous WO_3 Films*. Japanese Journal of Applied Physics, 30(7):1457–1462, 1991.
- [128] SINHA, S.K., E.B. SIROTA und S. GAROFF: *X-Ray and Neutron Scattering from Rough Surfaces*. Physical Review B, 38(4):2297–2311, 1988.
- [129] SLUIS, P. VAN DER: *Optical switches of gadolinium-magnesium multilayers*. Appl. Phys. Lett., 73(13):1826–1828, 1998.
- [130] SOPRA: *Database for Optical Properties*. www.sopra-sa.com, 1992.
- [131] SPANGENBERG, BERND: *Einfluß relevanter Prozeßgrößen beim DC-Sputtern auf die Schichteigenschaften*. Diplomarbeit, RWTH-Aachen, Aachen, 1999.
- [132] STENKAMP, BERND: *Optische Eigenschaften von dünnen Übergangsmetallschichten: Messungen vom fernen IR bis zum nahen UV*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1991.
- [133] STOLLENWERK, JOHANNES: *Reaktives Sputtern von Oxidfilmen – Herstellung dielektrischer dünner Schichten für technische Anwendungen*. Dissertation, RWTH-Aachen, Aachen, 1993. ISBN 3-86073-089-4.
- [134] SUN, S.-S. und P.H. HOLLOWAY: *Modification of the Electrochromic Response of WO_3 Thin Films by Oxygen Backfilling*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 2(2.1):336–340, 1984.
- [135] THEISS, WOLFGANG: *Mündliche Mitteilung*. M. Theiss Hard- and Software, Aachen.
- [136] THEISS, WOLFGANG: *Optical properties of porous silicon*. Surface Science Reports, 29(3–4):91–192, 1997.
- [137] THEISS, WOLFGANG: *SCOUT 2*. www.mtheiss.com, 2001. M. Theiss Hard- and Software.

- [138] THISSEN, GABRIELA: *Herstellung und Charakterisierung gasochromer Schichten auf Basis von Wolframoxyd*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1999.
- [139] TOMINAGA, KIKUO, TAKAYUKI YUASA, MICHIIYA KUME und OSAMU TADA: *Influence of Energetic Oxygen Bombardment on Conductive ZnO Films*. Japanese Journal of Applied Physics, 24(8):944–949, 1985.
- [140] TONG, X. Q., Y. SAKAMOTO, F. A. LEWIS, R. V. BUCUR und K. KANDASAMY: *"Uphill" Hydrogen Diffusion Effects and Hydrogen Diffusion Coefficients in Palladium*. International Journal for Hydrogen Energy, 22(2/3):141–144, 1997.
- [141] TRACY, C. E. und D. K. BENSON: *Preparation of amorphous electrochromic tungsten oxide and molybdenum oxide by plasma enhanced chemical vapor deposition*. Journal Vacuum Science Technology A, 4:2377–2383, 1986.
- [142] TRITTHART, ULF: *Wasserstoffdotierte WO₃-Filme: Elektrische Transporteigenschaften – Metall-Isolator-Übergang*. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1999.
- [143] VENKATARAJ, S., J. GEURTS, H. WEIS, O. KAPPERTZ, W.K. NJOROGI, R. JAYAVEL und M. WUTTIG: *Structural and Optical Properties of Thin Lead Oxide Films Produced by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering*. Journal of Vacuum Science and Technology A, 19(6):2870–2878, 2001.
- [144] VILLACHON-RENARD, Y., G. LEVEQUE, A. ABDELLAOUI und A. DONNADIEU: *Optical constants of electrochromic polycrystalline WO₃ thin films prepared by chemical vapour deposition*. Thin Solid Films, 203:33–39, 1991.
- [145] WANG, JUNQIANG, JOHN M. BELL und IGOR L. SKRYABIN: *The Kinetic Behaviour of Ion Transport in WO₃ Based Films Produced by Sputter and Sol-Gel Deposition: Part I. The Simulation Model*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 59:167–183, 1999.
- [146] WANG, JUNQIANG und JOHN M. BELL: *The Kinetic Behaviour of Ion Injection in WO₃ Based Films Produced by Sputter and Sol-Gel Deposition: Part II. Diffusion Coefficients*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 58(4):411–429, 1999.
- [147] WANG, J., J.M. BELL und I.L. SKRYABIN: *Kinetics of Charge Injection in Sol-Gel Deposited WO₃*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 56(3–4):465–475, 1999.
- [148] WEBER, W. und B. LENGELER: *Diffuse Scattering of Hard X Rays from Rough Surfaces*. Physical Review B, 46(12):7953–7956, 1992.
- [149] WEIDENHOF, VOLKER: *Optische Datenspeicherung mit Phasenwechselmedien — Geschwindigkeitsbestimmende Prozesse der Phasenumwandlung in Ge₂Sb₂Te₅*. Dissertation, RWTH-Aachen, Aachen, 2000.
- [150] WEIS, HANSJÖRG: *Thermisch belastbare 3-Schicht-Systeme für Wärmefunktionsgläser*. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1997.

- [151] WEIS, H., T. MÜGGENBURG, P. GROSSE, L. HERLITZE, I. FRIEDRICH und M. WUTTIG: *Advanced characterization tools for thin films in low-E systems*. Thin Solid Films, 351(1–2):184–189, 1999.
- [152] WENDT, R., K. ELLMER und K. WIESEMANN: *Thermal Power at a Substrate During ZnO:Al Thin Film Deposition in a Planar Magnetron Sputtering System*. J. Appl. Phys., 82(5):2115–2122, 1997.
- [153] WENDT, R. und K. ELLMER: *Desorption of Zn from a Growing ZnO:Al-Film Deposited by Magnetron Sputtering*. Surface and Coatings Technology, 93(1):27–31, 1997.
- [154] WITTEW, V., O.F. SCHIRMER und P. SCHLOTTER: *Disorder Dependence and Optical Detection of the Anderson Transition in Amorphous H_xWO_3 Bronzes*. Solid State Communications, 25(12):977–980, 1978.
- [155] YAMADA, S., S. YOSHIDA und M. KITAO: *Infrared Absorption of Colored and Bleached Films of Tungsten Oxide*. Solid State Ionics, 40/41:487–490, 1990.
- [156] YOSHIMURA, T.: *Oscillator Strength of Small-Polaron Absorption in WO_x ($x \leq 3$) Electrochromic Thin Films*. Journal of Applied Physics, 57(3):911–919, 1985.
- [157] ZABEL, H.: *X-Ray and Neutron Reflectivity Analysis of Thin Films and Superlattices*. Applied Physics A, 58(3):159–168, 1994.
- [158] ZHANG, J.-G., D.K. BENSON, C.E. TRACY und S.K. DEB: *The Influence of Microstructure on the Electrochromic Properties of Li_x/WO_3 Films. I. Ion Diffusion and Electrochromic Properties*. Journal of Materials Research, 8(10):2649–2656, 1993.
- [159] ZHANG, JI-GUANG, DAVID K. BENSON, C. EDWIN TRACY, SATYEN K. DEB, A. W. CZANDERNA und C. BECHINGER: *Chromic Mechanism in Amorphous WO_3 -Films*. J. Electrochem. Soc., 144, No. 6:2022–2026, 1997.

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name: Hansjörg Weis
 Geburtsdatum: 12. Juni 1970
 Geburtsort: Kusel
 Nationalität: deutsch
 Familienstand: ledig

Schulbildung:

Grundschule: 1976 – 1980 an der Luitpoldschule Kusel
 Gymnasium: 1980 – 1989 am Staatl. Gymnasium Kusel
 Abitur: 05/1989 am Staatl. Gymnasium Kusel

Zivildienst: 06/1989 – 09/1990 im Kreiskrankenhaus Kusel

Studium:

Grundstudium Physik: 10/1990 – 09/1992 an der RWTH-Aachen
 Vordiplom Physik: 09/1992 an der RWTH-Aachen
 ERASMUS-Austausch: 10/1992 – 07/1993 an der Victoria University of Manchester
 Hauptstudium Physik: 07/1993 – 06/1997 an der RWTH-Aachen
 Vordiplom Mathematik: 08/1995 an der RWTH-Aachen
 Diplomarbeit Physik: 12/1995 – 04/1997 am I. Physik. Institut der RWTH-Aachen,
 Prof. Dr. P. Grosse
 „*Thermisch belastbare 3-Schicht-Systeme
 für Wärmefunktionsgläser*“
 Diplom Physik: 06/1997 an der RWTH-Aachen

Promotion:

Promotion Physik: 10/1997 – 07/2002 am I. Physik. Institut der RWTH-Aachen,
 Prof. Dr. M. Wuttig
 Mündliche Prüfung: 07/2002

Praktika + Lehrerfahrung:

Praktikum: 08/1995 – 10/1995 beim Fraunhofer Institut für Solare Ener-
 giesysteme (ISE) in Freiburg
 Praktikumsbetreuung: 04/1996 – 07/1997 am I. Physik. Institut der RWTH-Aachen
 Schulpraktikum: 08/1997 am Otto-Hahn-Gymnasium in Landau/
 Pfalz
 Übungs-, Praktikums-
 und Vorlesungsbetreuung: 10/1997 – 07/2002 am I. Physik. Institut der RWTH-Aachen

Aachen, den 01.08.2002