

Nanothermochrome optische Elemente auf Basis Ionenstrahl-synthetisierter Vanadiumdioxid Nanokristallite

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von

Johannes Zimmer

Augsburg, Februar 2016



Erstgutachter: Prof. Dr. Hubert J. Krenner
Zweitgutachter: apl. Prof. Dr. Helmut Karl
Tag der mündlichen Prüfung: 4.5.2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Materialsystem Vanadiumdioxid	6
2.1	Vanadiumdioxid	6
2.2	Die dielektrische Funktion des VO ₂	9
2.2.1	Grundlagen zur dielektrischen Funktion	10
2.2.2	Temperaturabhängige dielektrische Funktion des VO ₂	13
2.3	Schaltbare optische Elemente	15
3	VO₂-Nanostrukturen	17
3.1	Möglichkeiten der VO ₂ -Nanostrukturierung	17
3.2	VO ₂ -Nanopartikel in SiO ₂	18
3.2.1	Herstellung der VO ₂ -Nanopartikel mittels Ionenimplantation	22
3.2.2	TRIM-Berechnungen der Implantationstiefe	23
3.2.3	Annealing	26
3.3	Optische Eigenschaften der Nanopartikel	28
3.3.1	Extinktionskoeffizient und Brechungsindex	28
3.3.2	Vergleich des Volumenmaterials mit VO ₂ -Nanopartikeln	31
3.4	Plasmonenanregungen der VO ₂ -Partikel	36
3.4.1	Quasistatische Näherung	37
3.4.2	Absorptions- und Streuquerschnitte in der quasistatischen Näherung	41
3.4.3	Finite-Difference Time-Domain Methode (FDTD)	43
3.4.4	FDTD-Simulationen der Absorptions- und Streuquerschnitte	47
3.4.5	Vergleich der quasistatischen Näherung, FDTD-Simulation und experimenteller Daten	53

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	2
4 VO₂-Beugungsgitter	55
4.1 Das Beugungsgitter	55
4.1.1 Transmissionsgitter	55
4.1.2 Phasengitter	58
4.2 Herstellung der Beugungsgitter	60
4.2.1 Herstellung der Implantationsmasken	60
4.2.2 Direkt synthetisierte Gitter (DS)	63
4.2.3 Selektiv deaktivierte Gitter (SD)	64
4.3 Vergleich der Gittertypen	69
4.3.1 Goniometrische Messungen	69
4.3.2 Schaltverhalten der Beugungsgitter	72
4.3.3 Thermische Hysteresen des Schaltverhaltens	78
4.3.4 Vergleich der Hysteresen der verschiedenen Nanopartikel- größen	82
4.3.5 Wellenlängenabhängigkeit des Schaltverhaltens der Beugungs- gitter	84
4.4 Beugungsgitter im Licht der Fourieroptik	88
4.4.1 Fourieroptik	91
4.4.2 Phasenfaktor und Transferfunktion	93
4.4.3 Berechnung der Beugungseffizienz der Gitter mittels Fou- rieroptik	95
5 Ausblick	102
5.1 1D Photonische Kristalle mit SiO ₂	102
5.2 1D-Resonatoren mit VO ₂ -Partikeln	104
5.2.1 Simulation mittels FDTD	104
6 Zusammenfassung	109
Literaturverzeichnis	110

Kapitel 1

Einleitung

Innerhalb der letzten Jahrzehnte hat die Nanotechnologie in der modernen Wissenschaft immer mehr an Bedeutung gewonnen. Es handelt sich beim Begriff Nanotechnologie um die Nutzung kleinster Teilchen oder Strukturen, welche in mindestens einer ihrer räumlichen Ausdehnungen kleiner als etwa 100 nm sind. Von dieser Einschränkung im Nanometerbereich rührt auch der Name dieser Technologie. Auch bringt man sie gerne mit dem berühmten Zitat von Richard Feynman in Verbindung: „There’s plenty of room at the bottom“, welches sich darauf bezieht, dass in der Welt der kleinen Ausdehnungen noch viele Möglichkeiten für wissenschaftliche Errungenschaften warten. Auch in den Alltag sind sogenannte Nanopartikel eingezogen. Man findet sie heutzutage als Titandioxid-Nanopartikel in Sonnencremes und wasserabweisenden Beschichtungen, welche den Lotuseffekt nachahmen sollen. Es stellte sich heraus, dass sich viele Materialien ganz anders verhalten, wenn sie eine geringe Größe von wenigen Nanometern aufweisen. So unterscheiden sich viele ihrer Eigenschaften deutlich von denen des Volumenmaterials.

Ebenso rücken sogenannte „intelligente“ Materialien immer weiter in den Fokus der Wissenschaft. Das sind solche Materialien, welche beispielsweise auf Änderungen des elektromagnetischen Feldes oder der Temperatur reagieren und unter deren Einfluss sich ihre Eigenschaften ändern. Eine interessante Verbindung stellt hier zweifelsohne das Vanadiumdioxid (VO_2) dar. Dieses zeigt thermochrome Eigenschaften. Das bedeutet, dass es sich bei verschiedenen Temperaturen ganz unterschiedlich gegenüber verschiedenen Wellenlängen des Lichtes verhält. Dies geschieht vor allem im infraroten Bereich des Lichtspektrums, wo es oberhalb einer bestimmten Temperatur deutlich undurchlässiger für infrarote Strahlung wird als unter dieser Temperatur. Dieses Verhalten ist einem Phasenübergang des VO_2 geschuldet. So verhält es sich unterhalb der kritischen Temperatur wie ein Isolator und oberhalb, wie ein Metall.

Dieses Umschalten zwischen den beiden Zuständen kann man sich zunutze machen.

So gibt es Überlegungen, intelligente Fensterbeschichtungen mit VO_2 zu realisieren, welche den Infrarotanteil bei hohen Temperaturen wenig transmittieren und somit die Wärme aus einem Raum abhalten, wohingegen bei niedrigen Temperaturen dieser Anteil des elektromagnetischen Spektrums hindurch gelassen werden soll, um Heizkosten zu sparen [1, 2]. In diesem Beispiel kommen nun VO_2 -Nanopartikel ins Spiel, welche für diese intelligenten Fenster vorgeschlagen wurden.

Aber auch andere, weniger alltägliche Entwicklungen mit VO_2 -Nanostrukturen finden heutzutage Anwendung. So lässt sich damit zum Beispiel ein Abtastlaser realisieren, welcher die thermochromen Eigenschaften des Materials nutzt, um damit diesen Laser zu steuern. Hierbei wurden bestimmte Stellen eines VO_2 -Films mit einem Elektronenstrahl über die Sprungtemperatur gehoben und die dadurch veränderte Reflektivität der Schicht schaltete den Laser an, bzw. aus [3, 4]. Auch lassen sich mit der Zuhilfenahme von VO_2 -Nanostrukturen, optische Speichermedien herstellen [5]. Diese lasergesteuerten Speicher bieten vor allem wegen des schnellen Phasenübergangs des VO_2 interessante Anwendungsmöglichkeiten. Die Verbindung von Nanostrukturierung und thermochromen Eigenschaften des VO_2 bietet somit interessante Möglichkeiten für verschiedenste technische Anwendungen.

In vorliegender Arbeit sollten vor allem die mit dem Phasenübergang einhergehenden, Änderungen der dielektrischen Eigenschaften des VO_2 untersucht werden und die damit verbundenen Änderungen der optischen Konstanten, wie Brechungsindex und Extinktion der Nanopartikel. Außerdem wurden optisch schaltbare Beugungsgitter hergestellt, deren Gitterstreifen mit Nanopartikeln aus VO_2 versetzt waren. Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

Als erstes wird ein Überblick über das VO_2 als Volumenmaterial und dessen Phasenübergang betrachtet. Die damit einhergehenden Änderungen der strukturellen und elektronischen Eigenschaften, sowie der dielektrischen Konstanten werden hier näher beleuchtet. Daran schließt sich ein Überblick über Anwendungen, welche den Phasenübergang des VO_2 nutzen, an.

Im zweiten Teil wird näher auf die Eigenschaften der verwendeten Nanopartikel eingegangen. Des Weiteren werden die Herstellung dieser Partikel mittels Ionenimplantation erläutert und die optischen Eigenschaften derselben betrachtet. Dabei werden der Brechungsindex und die Extinktion untersucht, wobei die Extinktion noch mit Berechnungen der Streu- und Absorptionsquerschnitte betrachtet wird.

Anschließend folgt eine Betrachtung der, im Zuge dieser Arbeit, hergestellten Beugungsgitter. Diese thermochromen Gitter enthalten VO_2 -Nanopartikel, und die Herstellung und Charakterisierung dieser Gitter werden hier beschrieben. Es werden Messungen an diesen Gittern gezeigt, welche ein ausgeprägtes Schaltverhalten der Beugungsmaxima aufweisen, und es wird ebenso auf die temperaturabhängige Hysterese dieser Gitter eingegangen, welche sich im Volumenmaterial des VO_2 so nicht

findet. Außerdem wird auf die Abhängigkeit des Schaltverhaltens der Gitter von der optischen Wellenlänge eingegangen. Die Messungen dafür wurden mit einer Weißlichtquelle durchgeführt. Dieser Teil schließt mit einer Betrachtung der Gitter, unter dem Gesichtspunkt der Fourieroptik ab. Dort werden die Gitter mittels Fourieranalyse simuliert und mit den Messergebnissen verglichen.

Der Schluss dieser Arbeit findet sich noch ein Ausblick auf weitere Anwendungsmöglichkeiten der VO₂-Nanopartikel in eindimensionalen photonischen Kristallen. Dort werden erste Ergebnisse und Herstellungsmöglichkeiten solcher Strukturen gezeigt, welche während dieser Arbeit begonnen wurden.

Kapitel 2

Materialsystem Vanadiumdioxid

2.1 Vanadiumdioxid

Zweifelsohne rückte am Ende der Fünfzigerjahre eine Oxidverbindung des Vanadiums weiter in den Fokus der Wissenschaft. Es handelt sich hierbei um das Vanadiumdioxid (VO_2). Der Grund für die Steigerung des Interesses war nicht zuletzt die Entdeckung eines reversiblen Metall-Isolator-Übergangs (MIT) durch F. J. Morin [6] im Jahr 1959. Er beobachtete einen temperaturabhängigen Phasenübergang, welcher im Volumenmaterial bei einer kritischen Übergangstemperatur von $T_C = 68^\circ\text{C}$ stattfindet. Es handelt sich hierbei um einen Phasenübergang erster Ordnung [7]. Auch andere Oxidverbindungen des Vanadiums, wie das V_2O_3 , weisen einen solchen Phasenübergang auf. Dieser liegt jedoch bei etwa 160 Kelvin [8], wobei der Übergangspunkt des VO_2 nahe Raumtemperatur liegt, was einen weiteren interessanten Aspekt dieser Verbindung darstellt.

Die zwei Phasen des Übergangs werden als isolierende M_1 -Phase und metallische R-Phase bezeichnet, wobei M_1 diejenige unterhalb von T_c darstellt und R diejenige oberhalb von T_c . Der Phasenübergang wird von einer abrupten Änderung der Leitfähigkeit begleitet [9] und dies mit einem Anstieg in der Größenordnung von 10^5 , beim Übergang in die metallische Phase. Der Sprung der Leitfähigkeit geht einher mit einer drastischen strukturellen Veränderung der Gitterstruktur des VO_2 . Abbildung 2.1 zeigt die Einheitszellen der zwei verschiedenen Phasen, in der monoklinen isolierenden Phase M_1 und in der metallischen Phase R, welche eine Rutilstruktur besitzt. Der Phasenübergang weist außerdem starke Verzerrungen des Kristallgitters auf, wobei die monokline Phase deutlich mehr Raum einnimmt als die rutil Phase des VO_2 . Hierbei sind die Sauerstoffatome oktaedrisch um die Vanadiumatome angeordnet, wobei sich die Oktaeder entlang der c_R -Achse fortsetzen. Die Tieftemperaturphase M_1 ist eine monokline Verzerrung der Rutilstruktur, welche zu einer Paarbildung der V^{4+} -Ionen führt. Dies resultiert in einer Verschiebung der Gitterstruktur entlang der rutilen c_R -Achse. Die Paarbildung der V^{4+} -Ionen ist so

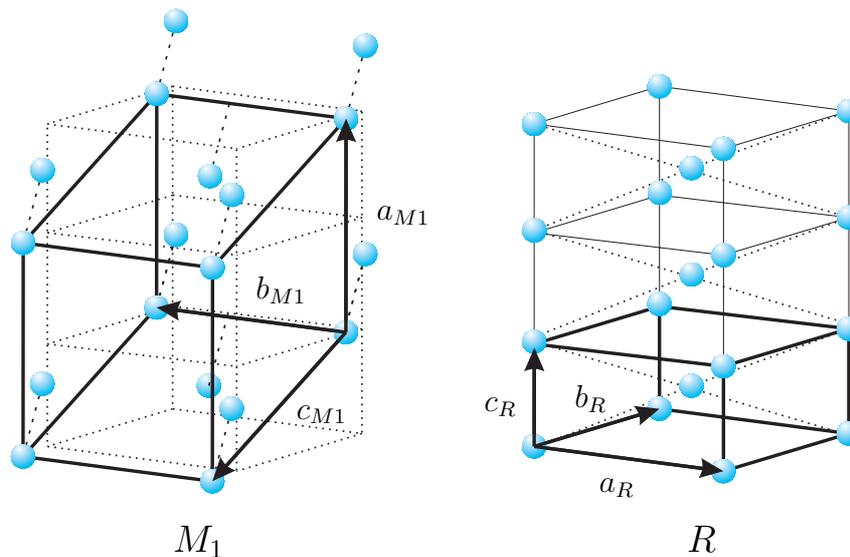


Abbildung 2.1: Links: Kristallstruktur des VO₂ in der isolierenden, monoklinen M₁-Phase unterhalb des Phasenübergangs. Rechts: Die metallische Rutilstruktur der R-Phase oberhalb des Phasenübergangs. Zur besseren Übersicht sind nur die Vanadiumatome, in blau, dargestellt. Die dicken Linien kennzeichnen die kristalline Einheitszelle mit folgenden Längen der Kristallachsen: $a_R = b_R \simeq b_{M1} = 4,55\text{\AA}$; $c_R = 2,88\text{\AA}$; $a_{M1} \simeq 2c_R = 5,76\text{\AA}$; $c_{M1} \simeq a_R - c_R = 1,67\text{\AA}$

geartet, dass ihre gegenseitigen Abstände abwechselnd 0,262 nm, beziehungsweise 0,316 nm betragen [9].

Es wurde auch gezeigt, dass die magnetischen Eigenschaften des VO₂ deutlichen Änderungen des temperaturabhängigen Phasenübergangs unterliegen [10, 11]. Des Weiteren besitzt das VO₂ noch zwei weitere Phasen, genannt T und M₂. Diese treten auf, wenn man die Gitterstruktur des VO₂, mittels Verspannungen des Materials, verzerrt [12]. Interessante Effekte zeigen sich auch beim Dotieren des VO₂ mit Fremdatomen, so können die Übergangstemperaturen der verschiedenen Phasen mit dem Grad der Dotierung verschoben werden [13]. So gelang es, bei Dotierung mit Wolfram, die kritische Temperatur des Phasenübergangs unter Raumtemperatur zu bewegen [14, 15, 16]. Auch die Geschwindigkeit des Phasenübergangs ist bemerkenswert. Messungen an VO₂-Dünnschichten zeigten, dass der Phasenwechsel innerhalb Zeitskalen abläuft, welche weniger als 500 Femtosekunden betragen [17].

Neben den drastischen Änderungen der Leitfähigkeit, während des Phasenübergangs, unterliegt das VO₂ außerdem signifikanten Änderungen der optischen Eigenschaften, wie dem Brechungsindex und der Extinktion. Die thermochromen Änderungen des Materials haben ihre größte Ausprägung im nahen Infrarotspektrum, welches Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit war. So besitzt das VO₂ in der Niedertemperaturphase eine hohe Transparenz im Infraroten, wobei es in der metallischen R-Phase eine hohe Reflektivität derselben aufweist.

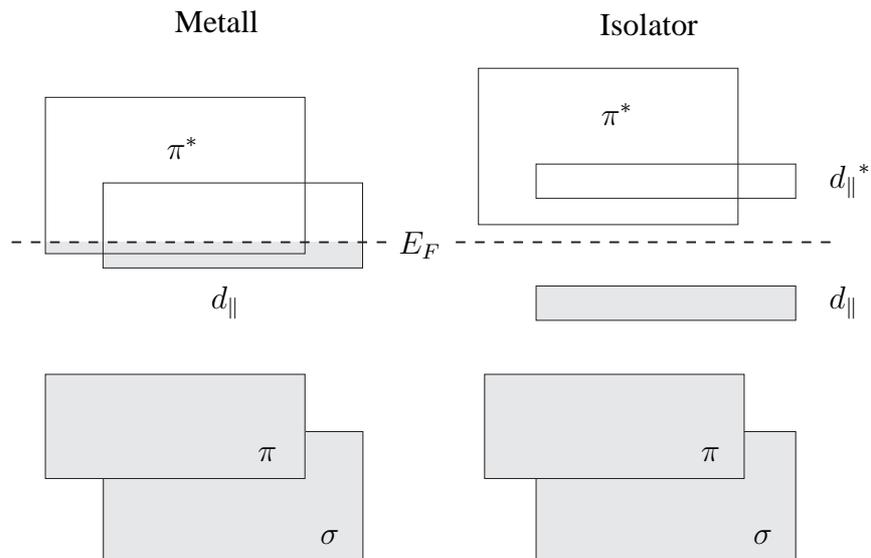


Abbildung 2.2: Schematische Bandstruktur des VO₂ in der metallischen R-Phase und in der isolierenden M₁-Phase. Nach [18].

Abbildung 2.2 stellt die elektronische Bandstruktur der zwei Phasen des VO₂ dar und dient der Veranschaulichung der Ursache der Thermochromie des Materials. Beim Blick auf die elektronischen Eigenschaften des VO₂ in der M₁-Phase weißt dieses eine Bandlücke von 0.6 eV [19] auf. Dies entspricht einer Wellenlänge von 2.07 μm und ist ursächlich für die hohe optische Transmission im Infraroten, in der Niedertemperaturphase.

Die isolierende M₁ Phase wurde von Goodenough [20] durch die Paarbildung der V⁴⁺-Ionen beschrieben. Er schlägt ein Modell der monoklinen Phase vor, in dem die Leitungsbandelektronen des metallischen Zustands in homopolaren Kation-Kation-Bindungen gefangen sind und somit nicht zur Leitfähigkeit beitragen können. Durch die Paarbildung wird das π^* -Band über die Fermikante gehoben, und das $d_{||}$ -Band spaltet sich in ein leeres und ein gefülltes Band auf, was zum isolierenden Charakter des Materials führt. In diesem Bild kommt die Bandlücke alleine durch die Kristallstruktur zustande.

Bei der späteren Beschreibung der metallische Phase durch Goodenough [21], die auf der Molekülorbital- und Kristallfeldtheorie basiert, befindet sich das V⁴⁺-Ion im Zentrum des Oktaeders aus Sauerstoffatomen. Dies führt dazu, dass die 5-fach entarteten $3d$ Niveaus in zwei entartete e_g -Niveaus und drei entartete t_{2g} -Niveaus aufspalten. Die e_g -Orbitale, welche in Richtung der Verbindung zwischen V⁴⁺- und O²⁻-Ionen zeigen, hybridisieren mit den $2p$ -Orbitalen des Sauerstoffs. Aus dieser Verbindung resultieren die σ - und σ^* -Bänder. Die t_{2g} -Orbitale bilden die π - und π^* -Bänder. Zusätzlich bilden sie das $d_{||}$ -Band, bestehend aus den $3d_{xy}$ -Orbitalen des Vanadiums, entlang der c-Achse. Da oberhalb des Phasenübergangs die π^* - und $d_{||}$ -Bänder an der Fermikante überlappen, kommt somit der metallische Charakter der Verbindung zustande.

Die Theorie Goodenoughs zur rutilen Phase, hat sich bis heute als weitgehend richtig erwiesen, während die isolierende Phase noch nicht optimal beschrieben wurde. So bestimmten Shin et al. eine Aufspaltung des $d_{||}$ -Bandes um ca. 2.5 eV [22], jedoch liegt für eine derart große Aufspaltung bislang keine Theorie vor. Trotz der zahlreichen Anstrengungen zur genaueren Beschreibung, des Metall-Isolator-Übergangs, gibt es hierzu noch keine geschlossene Theorie, obwohl dieser schon 1959 durch Morin [6] entdeckt wurde. Weitere Theorien zum Phasenübergang des VO₂ beinhalten zum einen Elektron-Elektron-Wechselwirkung [23], zum anderen sehen einige Theorien jedoch eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung als Ursache des Phasenübergangs [24]. Wiederum andere Theorien vereinigen eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Elektron-Phonon-Wechselwirkung, um den Phasenübergang zu beschreiben [25]. Diese Erklärungsversuche, die sowohl Elektron-Elektron- als auch Elektron-Phonon-Wechselwirkungen berücksichtigen, gelten heute als weitestgehend anerkannt. Aus kürzlich veröffentlichten ultraschnellen Messungen, mit Röntgen- und IR-Pulsen im Femtosekundenbereich zur Untersuchung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften des VO₂, geht hervor, dass die Veränderung der Gitterstruktur und der Metall-Halbleiter-Übergang stark korrelieren [17]. Daraus resultiert, dass der strukturelle Übergang im Femtosekundenbereich stattfindet und somit nicht rein thermisch herbei geführt wurde. Eher geht man heute davon aus, dass der Übergang zwischen den stabilen Phasen über Nicht-Gleichgewichtszustände führt. Wei et al. beobachteten, an VO₂-Nanobalken, eine thermodynamische Unterkühlung (engl. supercooling) der metallische Phase, um bis zu 50 °C [26]. Hierbei wurden, neben den starken Verspannungen die im VO₂ beim Phasenübergang wirken, auch Sprungtemperaturen des Übergangs beobachtet, die ein Unterkühlen der metallischen Phase zeigen. In späteren Messungen dieser Arbeit konnten, mittels Messung thermischer Hysterese ähnliche Unterkühlungseffekte der R-Phase nachgewiesen werden.

Die schmale thermische Hysterese des Phasenübergangs im Bulkmaterial, die sich bei Messungen an VO₂ zeigt, wird durch Fillingham [27], als Ursache mechanischer Verspannungen zurückgeführt. Untersucht wurden hierbei die Reflexion an Kristallen des VO₂. Die Verspannungen entstehen demnach durch aneinander angrenzende einkristalline Domänen, die um Vielfache von 90° gegeneinander verdreht sind.

2.2 Die dielektrische Funktion des VO₂

Im folgenden Abschnitt soll auf die dielektrische Funktion des Vanadiumdioxids eingegangen werden. Es soll eine kurze Einführung in die Grundlagen der dielektrischen Funktion und deren Bezug zu den Maxwell Gleichungen gegeben werden. Diese Erkenntnisse sollen dann im weiteren Verlauf der Arbeit zur Berechnung der optischen Parameter, wie Brechungsindex und Extinktion der eingebetteten VO₂-Nanopartikel, herangezogen werden. Wie schon beschrieben durchläuft das VO₂ einen temperaturabhängigen Phasenübergang. Ebenso verhält es sich mit der di-

elektrischen Funktion $\epsilon(\lambda, T)$ des VO₂, welche sowohl von der eingestrahnten Wellenlänge des Lichts als auch von der Temperatur abhängt.

2.2.1 Grundlagen zur dielektrischen Funktion

In diesem klassischen Modell der Elektrodynamik, sind die vier makroskopischen Felder - das elektrische Feld \mathbf{E} , die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} , die magnetische Flussdichte \mathbf{B} und die magnetische Feldstärke \mathbf{H} - über diese folgenden vier Gleichungen mit der Ladungsdichte ρ und der elektrischen Stromdichte \mathbf{J} verknüpft:

Gauss'sches Gesetz für das elektrische Feld:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.1)$$

Gauss'sches Gesetz für das Magnetfeld:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.2)$$

Faraday'sches Induktionsgesetz:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

Ampère'sches Gesetz:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) \quad (2.4)$$

Des Weiteren sind die Felder noch folgendermaßen verknüpft:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}. \quad (2.6)$$

Dabei entspricht \mathbf{P} der Polarisation durch ein Dielektrikum und \mathbf{M} der Magnetisierung. Diese Gleichungen enthalten die elektrische Feldkonstante ϵ_0 und die magnetische Permeabilität μ_0 . Für die spätere Betrachtung der Nanopartikel im elektrischen Feld, beschränken wir uns auf eine Beschreibung desselben, in einem isotropen und nichtmagnetischen Medium. Ebenso wie in dem in dieser Arbeit genutzten Quarzglas, in welches die VO₂-Partikel eingebettet wurden. Somit vereinfachen sich die Gleichungen zu

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad (2.7)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}. \quad (2.8)$$

Im Weiteren wird davon ausgegangen, dass die magnetische Permeabilität in unserem Medium keine Rolle spielt und somit $\mu = 1$ ist. Zusätzlich wird eine Größe ϵ , die sogenannte Dielektrische Konstante des jeweiligen Materials, eingeführt. Sie

verknüpft über die dielektrische Suszeptibilität ($\chi = \epsilon - 1$) die Polarisierung \mathbf{P} mit dem elektrischen Feld \mathbf{E} mit der Beziehung

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}. \quad (2.9)$$

Anzumerken ist, dass auch die Stromdichte \mathbf{J} und das Elektrische Feld \mathbf{E} über die Leitfähigkeit σ

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (2.10)$$

miteinander verknüpft sind. Dies folgt direkt aus dem Zusammenhang der internen Ladungsdichte

$$\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho \quad (2.11)$$

und der Erhaltung der Ladung

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad (2.12)$$

welche die Stromdichte und die Polarisierbarkeit mittels $\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$ direkt verknüpfen. Die oben genannten Beziehungen 2.7 und 2.10 gelten aber nur für Materialien, welche keiner räumlichen oder zeitlichen Dispersion unterliegen. Dies ist aber bei metallischen Materialien der Fall, da dort die Reaktion auf elektromagnetische Strahlung optischer Wellenlängen sehr wohl frequenzabhängig ist. Mit Hilfe einer allgemeinen Form für obige Beziehungen kann dieser Frequenzabhängigkeit genüge getan werden.

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \epsilon_0 \int dt' d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t) \quad (2.13)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \int dt' d\mathbf{r}' \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t) \quad (2.14)$$

Diese Gleichungen können unter Verwendung der Fouriertransformierten mittels

$$\int dt d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.15)$$

umgeschrieben werden, und es ergibt sich eine stark vereinfachte, frequenzabhängige Form:

$$\mathbf{D}(\omega) = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (2.16)$$

$$\mathbf{J}(\omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\omega). \quad (2.17)$$

Hierbei wird angenommen, dass $\mathbf{k}=0$ ist, da alle charakteristischen Größen, wie die Einheitszelle und die mittlere freie Weglänge der Elektronen in unserem Fall, viel kleiner als die betrachteten Wellenlängen sind. Daraus ergibt sich eine Größe, welche im Folgenden als dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ bezeichnet wird, für diese gilt:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (2.18)$$

Diese Funktion kann nun zur Bestimmung des komplexen Brechungsindex $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$, herangezogen werden. Diese Bestimmung kann zum Beispiel mittels ellipsometrischen Reflexionsmessungen vollführt werden. Hierbei ist der Brechungsindex $\tilde{n} = \sqrt{\epsilon}$ mit der dielektrischen Funktion direkt verknüpft. Daraus ergeben sich folgende Beziehungen zwischen diesen zwei Größen:

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (2.19)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad (2.20)$$

$$n^2 = \frac{\epsilon_1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (2.21)$$

$$\kappa = \frac{\epsilon_2}{2n}. \quad (2.22)$$

Hier sieht man auch den Extinktionskoeffizienten κ , welcher in Abschnitt 3.3.1 näher betrachtet wird. Dieser ist mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz verknüpft und bestimmt dadurch die optische Absorption eines Mediums. Somit beschreibt auch der Imaginärteil ϵ_2 der dielektrischen Funktion das Absorptionsverhalten des Materials. Ebenso ist für Materialien mit geringer Absorption der Realteil ϵ_1 der dielektrischen Funktion maßgeblich verantwortlich für die Verringerung der Phasengeschwindigkeit der laufenden Wellen, welche durch den Realteil n des imaginären Brechungsindex gegeben ist.

Betrachtet man nun die Maxwell Gleichungen, um die Lösungen für laufende Wellen zu erhalten, ergibt sich folgende Gleichung

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}. \quad (2.23)$$

Hierbei wird davon ausgegangen, dass keine externen Ladungen ρ im betrachteten System vorhanden sind. Somit ist $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$. Unter Zuhilfenahme der Beziehungen

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} \quad \text{und} \quad \nabla \cdot (\epsilon \mathbf{E}) = \mathbf{E} \cdot \nabla \epsilon + \epsilon \nabla \cdot \mathbf{E}, \quad (2.24)$$

ergibt sich folgende Gleichung:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}. \quad (2.25)$$

Da wir in unserem System keine Ladungsquellen haben, gilt auch $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$. So gelangen wir, mit $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$, zu folgender Wellengleichung.

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.26)$$

Betrachtet man die Randbedingungen, so müssen an der Grenzfläche die Komponenten, der Normalen von \mathbf{D} und \mathbf{B} , kontinuierlich sein. Ebenso müssen es die

Tangentialanteile von \mathbf{E} und \mathbf{H} sein. Um obige Wellengleichung mit diesen Randbedingungen zu lösen, verwendet man eine Superposition monochromatischer ebener Wellen, welche wie folgt dargestellt werden können:

$$\mathbf{E} = \text{Re}[\mathbf{E}(\omega)\text{ext}(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t))]. \quad (2.27)$$

Der Wellenvektor \mathbf{k} und die Frequenz einer ebenen Welle ω sind über die Dispersionsrelation leicht zu bestimmen.

$$\mathbf{k} = \frac{\epsilon\omega^2}{c^2} \quad (2.28)$$

Hiermit bestimmt ϵ über die Dispersionsrelation, ob eine ebene Welle, zum Beispiel an einer Grenzfläche, reflektiert wird ($\epsilon < 0$) oder in das Medium transmittiert werden kann ($\epsilon > 0$). Anzumerken ist, dass in diesem Fall für transversale Wellen gilt:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (2.29)$$

und für longitudinale Wellen gilt:

$$\epsilon(\omega) = 0. \quad (2.30)$$

2.2.2 Temperaturabhängige dielektrische Funktion des VO₂

Wie wir im vorigen Abschnitt gesehen haben ist die dielektrische Funktion abhängig von der Frequenz der elektromagnetischen Strahlung und somit abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts. Da das VO₂-Volumenmaterial aber einen temperaturabhängigen Phasenübergang durchläuft, muss dies auch Auswirkungen auf die dielektrischen Eigenschaften des Materials haben. Die dielektrische Funktion ergibt sich, unter Berücksichtigung dieser Tatsache, sowohl abhängig von der Wellenlänge λ , als auch abhängig von der Temperatur T und stellt sich folgendermaßen dar:

$$\epsilon(\lambda, T). \quad (2.31)$$

Die Daten für die dielektrische Funktion wurden aus einer Publikation von Verleur et al. [28] übernommen und sind abhängig von der Wellenlänge, im optischen und nahen Infrarot, in den Abbildungen 2.3 und 2.4 dargestellt. Es handelt sich hierbei um Daten, welche mittels dielektrischer Spektroskopie aufgenommen wurden, wobei hier zwei Polarisierungen des elektrischen Feldes gemessen wurden. Einmal senkrecht zur c -Achse der metallischen Rutilstruktur des VO₂-Volumenmaterials und einmal parallel zu dieser Achse. Außerdem wurde hier, als Vergleich zu den Messungen am einkristallinen VO₂-Volumenmaterial, auch noch ein Dünnsfilm mit einer Dicke von 100 nm gemessen.

Abbildung 2.3 zeigt den Realteil der dielektrischen Funktion dieser Messungen aus [28] bei Temperaturen unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur T_c .

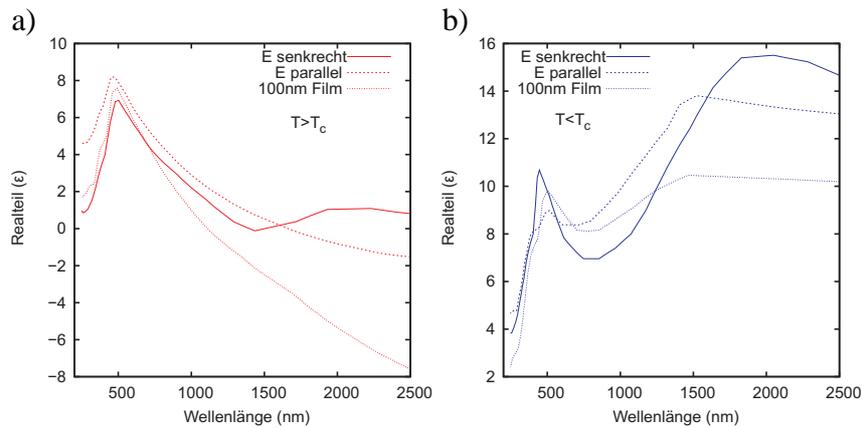


Abbildung 2.3: Der Realteil der dielektrischen Funktion oberhalb a) und unterhalb b) der Kritischen Temperatur des Phasenübergangs des VO₂. Für verschiedene Polarisierungen des elektrischen Feldes und an einem 100 nm dicken Dünnschicht. Entnommen aus [28].

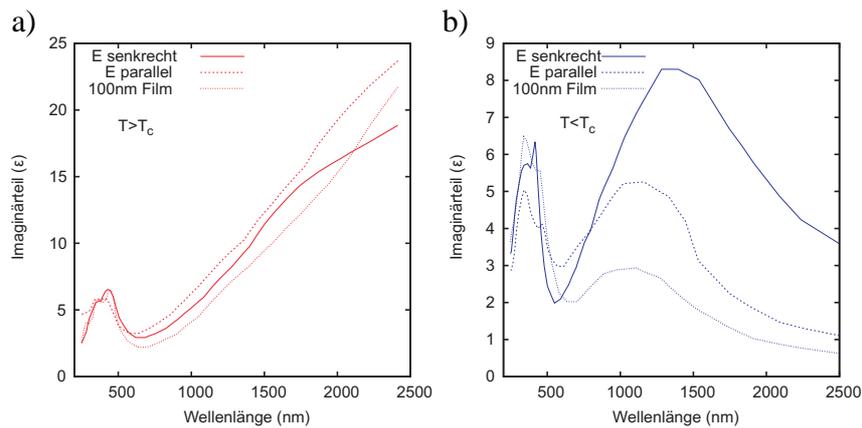


Abbildung 2.4: Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion oberhalb a) und unterhalb b) der Kritischen Temperatur des Phasenübergangs des VO₂. Für verschiedene Polarisierungen des elektrischen Feldes und an einem 100 nm dicken Dünnschicht. Entnommen aus [28].

Die Temperatur über dem kritischen Punkt beträgt 82 °C und die Temperatur unter dem kritischen Punkt beträgt 27 °C. Damit liegen beide weit genug entfernt von $T_c = 68$ °C, dem Punkt des Phasenübergangs.

In Abbildung 2.4 ist der Imaginärteil der dielektrischen Funktion des VO₂-Volumenmaterials, in der metallischen und der isolierenden Phase, dargestellt. Dies wiederum für die zwei verschiedenen Polarisierungen, senkrecht und parallel zur rutilen c-Achse und einer Vergleichsmessung für einen 100 nm dicken Dünnschicht.

Sowohl der Realteil und der Imaginärteil von $\epsilon(\lambda, T)$ weisen deutliche Unterschiede in den zwei verschiedenen Phasen auf und haben somit einen starken Einfluss

auf den komplexen Brechungsindex, welcher im späteren Verlauf der Arbeit zur Betrachtung der VO₂-Beugungsgitter herangezogen wird und deren diffraktive Eigenschaften stark beeinflusst.

2.3 Schaltbare optische Elemente

Wie wir gesehen haben, durchläuft das VO₂ während des Phasenübergangs, neben strukturellen und elektronischen Änderungen, auch starke Änderungen der dielektrischen Funktion. Dies lässt darauf schließen, dass auch die optischen Parameter des Materials, beim Phasenübergang, solchen Veränderungen unterliegen. Neben der Transmission und der Reflexion werden dadurch auch der Brechungsindex und die mit ihm verknüpfte Extinktion einen Phasenwechsel vollziehen. Damit ist das VO₂ natürlich prädestiniert für schaltbare optische Elemente, vor allem im nahen Infrarot, wie wir im späteren Verlauf dieser Arbeit noch sehen werden.

Unter diesen Prämissen wurden schon einige Versuche zur Herstellung solcher optischen Elemente durchgeführt. So konnten Lopez et al. [29] mittels einer schaltbaren VO₂/SiO₂-Kompositschicht die Reflektivität derselben schalten. Das enthaltene VO₂ diente nun als schaltbares absorbierendes Medium der Beschichtung. Das Ändern der optischen Eigenschaften geschah hier mittels einer angelegten Spannung, an einem darunter liegenden Substrat aus Silizium (Si), welches durch die angelegte Spannung und dem Widerstand des Si zu einer Aufheizung der Kompositschicht führt und somit zum beobachteten Schaltverhalten. Ähnliches Schaltverhalten, der Reflexion und Transmission optischer Glasfasern, welche mit Vanadiumdioxid beschichtet waren, konnte ebenfalls gezeigt werden [30]. So wurden auch Silizium-Ringresonatoren mit den Eigenschaften des VO₂ realisiert. Die Resonatoren wurden, an einer Stelle des Wellenleiters mit einer dünnen VO₂-Schicht bedampft und dienten somit als Schalter für die Resonanz beim thermischen Durchlaufen der zwei Phasen. Der Gütefaktor der Moden wurde hierbei bei einer Wellenlänge von 1550 nm durch den Phasenübergang des VO₂ stark verändert [31].

Da der Phasenübergang des VO₂ sehr schnell vollzogen werden kann, wurden auch hier schon einige interessante Experimente zum Schaltverhalten durchgeführt. So wurde an Dünnschichtstrukturen des VO₂ gezeigt, dass der Phasenübergang mittels optischen Pumpens innerhalb einer Picosekunde stattfindet [32]. Selbiges konnte auch für in SiO₂ eingebettete VO₂-Nanopartikel bestätigt werden [33]. Auch konnte der Phasenübergang mittels Pumpelaser durch Femtosekundenpulse angeregt werden [34] und mittels Reflexionsmessungen bestätigt werden. Dieses gezeigte, schnelle Schaltverhalten des VO₂ ermöglicht die Realisierung unterschiedlichster optischer und elektronischer Bauteile [35]. Auch wurde das Schaltverhalten nanostrukturierter Goldfilme auf VO₂ Substraten gezeigt, wobei hier die Transmission der Nanoresonatoren mittels Terahertzimpulsen manipuliert wurde [36]. Des Weiteren konnten auch mittels optischem Schalten eines zugrundeliegenden VO₂ Substrats

elektrische Spannungen eines elektrischen Bauteils geschaltet werden [37]. Noch ausgefallenerer Schaltbare Bauteile mit VO_2 wurden erst kürzlich präsentiert. So wurde eine Art Metall-Isolator-Feldeffekt-Transistor mittels des VO_2 -Phasenübergangs hergestellt [38].

Wie wir sehen, bietet das Vanadiumdioxid mit seinen Eigenschaften ein breites Spektrum an Möglichkeiten, für die Realisierung sowohl optischer als auch optoelektronischer Bauteile. Der Phasenübergang des VO_2 kann, wie oben gezeigt, für vielseitige Anwendungen dienen. Diese reichen von schaltbaren absorbierenden Beschichtungen bis hin zur Glasfaserkommunikation. Besonders hervorzuheben sind hier die drastischen Änderungen im nahen Infrarot, und speziell bei einer Wellenlänge von 1550 nm, welche sehr häufig, für Telekommunikation mittels Glasfaserkabeln genutzt wird. Gerade hier bieten sich einige Potentiale für die Nutzung des VO_2 .

Kapitel 3

VO₂-Nanostrukturen

3.1 Möglichkeiten der VO₂-Nanostrukturierung

Mit den heutigen Methoden der Nanostrukturierung kann man viele Probleme umgehen, welche sich bei der Verwendung des Volumenmaterial des VO₂ auftun. Im Folgenden soll nun kurz auf die Vorteile der Nanostrukturierung gegenüber dem Volumenmaterial des VO₂ eingegangen werden.

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, unterliegt das VO₂, während des Phasenübergangs, starken Verzerrungen seiner Kristallstruktur. So kommt es im Volumenmaterial oft zur Rissbildung beim Durchlaufen desselben. Dies geschieht meist entlang der Korngrenzen des Probenmaterials, was früher oder später zur Beschädigungen des Probenmaterials führt. Ursächlich dafür sind Kräfte der aneinandergrenzenden Domänen des VO₂, welche durch den Phasenübergang und den damit einhergehenden Verspannungen hervorgerufen werden. Typischerweise haben die Domänen eine Ausdehnung von etwa 10 µm [39]. Die Reversibilität des Phasenübergangs ist durch diese mechanischen Kräfte stark beeinträchtigt und führt nicht selten zur Zerstörung der Probe. Somit ist es offensichtlich nicht als Material für Anwendungen mit reversiblen Schaltverhalten zu gebrauchen. Des Weiteren ist die Verwendung des VO₂ an Luft problematisch, da es aufgrund seiner chemischen Reaktivität mit dem in der Umgebung enthaltenen Wasser nicht lange stabil bleibt [40] und in seine stabilste Form V₂O₅ übergeht.

Um das VO₂ für reversible thermochrome Anwendungen zu nutzen, müssen die oben genannten Probleme umgangen werden. Hierzu gibt es die verschiedensten Möglichkeiten. Beispielsweise kann man die Oxidation und die Hydrierung durch Beschichtungen in den Griff bekommen, mit denen man das Material von der Umgebung abschirmt, wie zum Beispiel mit TiO₂ [41]. Die Rissbildung, welche beim Volumenmaterial auftritt, kann durch die Herstellung nanoskopischer Strukturen

unterbunden werden. Dies geschieht zum Beispiel durch eine streifenförmige Anordnungen des VO₂ [42]. Diese Strukturen werden oft als Nanorods bezeichnet und sind weniger als 100 nm breit. Um die Rissbildung zu verhindern, bieten sich auch diverse andere Formen der Herstellung wie VO₂-Dünnschichten [43] und Nanopartikel an, welche durch zahlreiche Herstellungsmöglichkeiten realisiert werden können [44]. Die zwischen den Domänen wirkenden Verspannungen werden unterbunden, wenn die Dimensionen der Nanostrukturen unterhalb der oben genannten Domänengröße gehalten werden. Die Kräfte zwischen den angrenzenden Domänen fallen dann bei der Nanostrukturierung weg und somit können die einkristallinen VO₂-Nanostrukturen auch die Reversibilität des Phasenübergangs gewährleisten.

3.2 VO₂-Nanopartikel in SiO₂

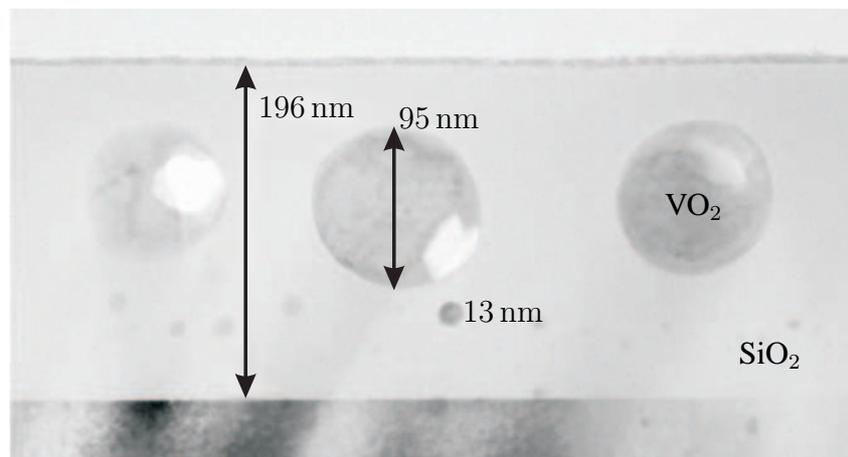


Abbildung 3.1: XTEM-Aufnahmen einer Probe mit einer V-Dosis von $1 \cdot 10^{17}$ at./cm² und einer O-Dosis von $2 \cdot 10^{17}$ at./cm². Die kugelförmigen Ausscheidungen, mit durchschnittlichem Durchmesser von ca. 95 nm sitzen in einer Tiefe von ca. 85 nm, kleinere Partikel mit Durchmessern zwischen 2,5 nm und 14 nm sitzen in einer Tiefe von etwa 150 nm. Aufgenommen von Anne-Kathrin Jambreck.

Im Zuge dieser Arbeit wurden VO₂-Nanopartikel nach einer Herstellungsmethode von Lopez [45] verwendet, da hier sowohl die Abschirmung von der Umgebung und die nanoskopische Unterschreitung der Domänengröße erreicht werden kann. Bei der verwendeten Herstellungsmethode werden VO₂-Nanopartikel in eine amorphe Siliziumdioxidmatrix (SiO₂) eingebettet. Siliziumdioxid stellt sich als ideales Material zur Einbringung des VO₂ dar, da die Si⁴⁺-Ionen das VO₂ nicht dotieren. Grund dafür ist die zu geringe Größe der Siliziumionen, um sich in das Oktaeder um das Vanadium-Ion einzubringen [21, 46]. Die Einbringung des Vanadiumdioxids erfolgt mittels massiver Ionenimplantation. Durch die sukzessive Implantation der

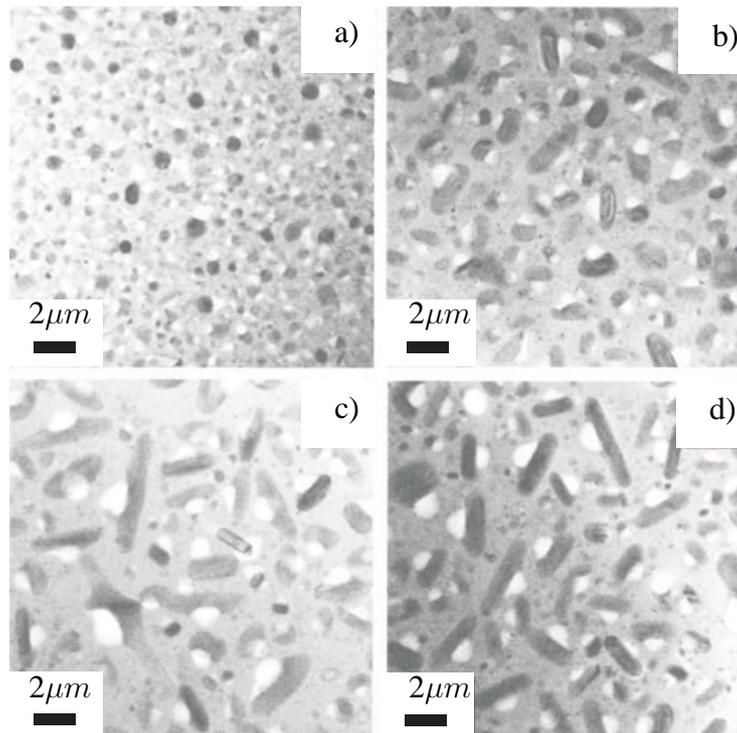


Abbildung 3.2: Bilder eines Transmissions-Elektronen-Mikroskops von VO₂-Nanopartikel in SiO₂-Matrix, entnommen aus der Veröffentlichung von Lopez et al. [45]. Gut zu erkennen sind die dunkleren VO₂ Ausscheidungen, welche sich als Kugeln und Stäbchen parallel zur Oberfläche ausbilden. Aufgenommen bei verschiedenen Längen des Ausheilprozesses, a) 2 min, b) 9 min, c) 20 min und d) 60 min, bei 1000 °C. Verwendete Dosen: Vanadium $1,5 \cdot 10^{17}$ at./cm² und Sauerstoff $3 \cdot 10^{17}$ at./cm²

Vanadium- und Sauerstoffionen bilden sich, nahe der Oberfläche einkristalline VO₂-Nanopartikel unterschiedlicher Größe aus, wie die TEM-Aufnahme in Abbildung 3.1 zeigt.

Die Präzipitate nehmen, je nach verwendeten Implantationsparametern und anschließendem Tempern, welches zur Bildung der Nanopartikel führt, verschiedene Morphologien an. Das Tempern dient zudem dem Ausheilen der durch die großflächige Ionenimplantation geschädigten SiO₂-Struktur. Dieser Schritt wird, bei einer Temperatur von etwa 1000 °C, in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt und kann zwischen wenigen Minuten bis zu einigen Stunden dauern. Es lassen sich, wie in Abbildung 3.1, annähernd kugelförmige VO₂-Ausscheidungen herstellen. Diese lassen sich durch geschicktes Wählen der Herstellungsparameter in verschiedene Tiefen einbringen oder in verschiedene Formen und Größen bringen. Lopez et al. zum Beispiel, stellten VO₂-Partikel in SiO₂ her, die sich in einer Tiefe von 260 nm, parallel zur Oberfläche, zu stäbchenförmigen Ausscheidungen formten. Die in dieser

Arbeit genutzten VO₂-Nanopartikel sollten für die Verwendung in Beugungsgittern kugelförmig sein. Somit sind die für die Probenherstellung genutzten Parameter des Temperprozesses ähnlich den kürzeren Temperzeiten aus Abbildung 3.2. Man sieht in der Abbildung ganz deutlich wie die eingebetteten Vanadium- und Sauerstoffionen mit längerer werdender Temperzeit zuerst kleine sphärische Präzipitate ausbilden, um dann immer längere Stäbchen zu bilden, welche parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. In dieser Arbeit wurden die Partikel für etwa 10 Minuten ausgeheilt, um dann in ihrer späteren Form zu verbleiben. Das kommt den Temperzeiten von wenigen Minuten für die Ausbildung sphärischer Nanopartikel aus Abbildung 3.2 recht nahe, bedenkt man die etwas abweichenden Implantationsparameter und Prozessbedingungen, welche in dieser Arbeit genutzt wurden. Die Implantationsdosen lagen im Falle dieser Arbeit immer mindestens bei der Hälfte der benutzten Dosen aus [45] und führten somit ebenfalls zu Abweichungen beim Temperprozess.

Diese sphärischen VO₂-Nanopartikel durchlaufen, im Gegensatz zum Volumenmaterial, VO₂-Dünnschichten oder in Saphir eingebetteten VO₂-Nanopartikeln, eine viel breitere Hysterese [48] als in selbigem, mit einer Breite von bis über 50 °C. Es wird angenommen, dass die Schärfe [49] und Breite der Hysterese, sowie die kritischen Sprungtemperaturen der Dünnschichten, von den Verspannungen zwischen dem verwendeten Trägermaterial und VO₂, und der Mikrostruktur der Filme abhängen [50]. Hierbei ist wohl der große Unterschied, der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Materialien eine Ursache für die verbreiterte Hysterese. Vanadiumdioxid besitzt einen relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, mit $2.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ entlang der c-Achse [51], wobei SiO₂ nur einen geringen Aus-

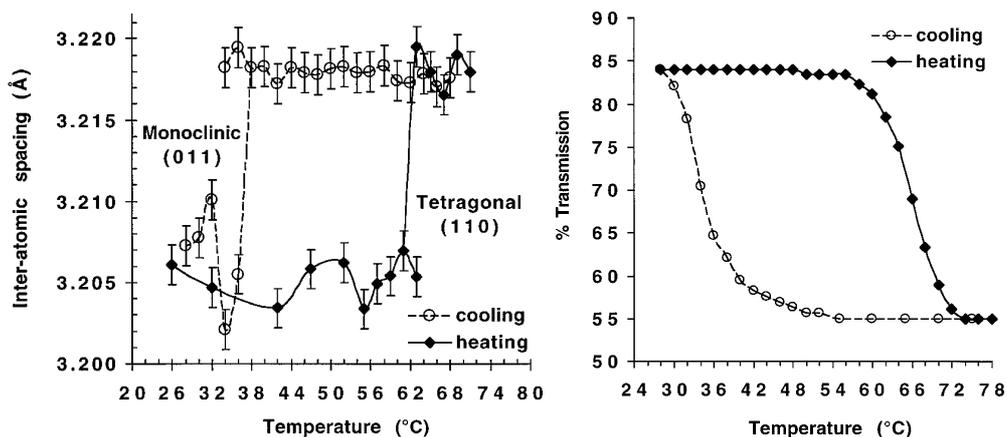


Abbildung 3.3: Temperaturabhängigkeit der Atomabstände a), gemessen mit Röntgendiffraktometrie. Temperaturabhängigkeit der IR-Transmission b), bei einer Wellenlänge von $2 \mu\text{m}$. Man sieht die über $30 \text{ }^\circ\text{C}$ breite Hysteresekurve, der in SiO₂ eingebetteten VO₂-Partikel, sowohl bei den Atomabständen, als auch bei den optischen Eigenschaften. Entnommen aus [47].

dehnungskoeffizienten von $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ besitzt. Bei Temperaturänderung wirken somit starke Kräfte an den Grenzflächen zwischen den Partikeln und dem Trägermaterial. Das führt wiederum zu Auswirkungen auf die Kristallstruktur des VO₂ und kann damit auch Einfluss auf das Verhalten des Phasenübergangs nehmen. Wie man in Abbildung 3.3 sehen kann, führt das SiO₂, welches die VO₂-Nanopartikel umgibt, zu einer breiten thermischen Hysterese des VO₂. Ebenso kann man in der Abbildung sehen, dass beim Phasenübergang des VO₂ eine drastische Änderung der Kristallstruktur stattfindet. In der Abbildung sind die thermische Hysterese der interatomaren Abstände der Vanadiumatome und diejenige der Infrarot-Transmission dargestellt. Die wirkenden Kräfte an den Grenzflächen begünstigen somit in gewissen Temperaturbereichen die eine, beziehungsweise die andere Kristallform des VO₂.

Für das Trägermaterial SiO₂ spricht, im Zuge der optischen Untersuchungen, außerdem die hohe Transmittivität des Materials im Infrarotbereich. Diese ist aufgrund der großen Bandlücke des SiO₂ von 8 eV gewährleistet [52]. Innerhalb dieses Bereichs finden zudem die größten Veränderungen der Transmission des VO₂ statt, wenn es den Phasenübergang vollzieht. Wie in Abbildung 3.4 gut zu sehen ist, besitzt das SiO₂ eine Extinktion nahe Null, was einer nahezu hundertprozentigen Transmission im Infrarotbereich gleichkommt. Zusätzlich besitzt das SiO₂ auch einen relativ konstanten Brechungsindex von ca. 1.46 im für diese Arbeit interessanten Bereich.

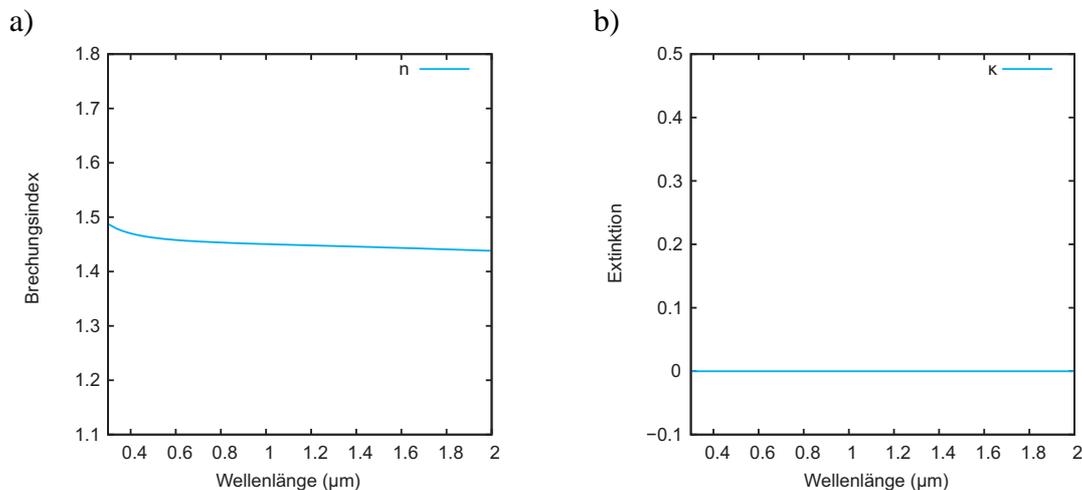


Abbildung 3.4: Abbildung a) zeigt den Realteil des komplexen Brechungsindex n des SiO₂ und Abbildung b) zeigt den Imaginärteil des komplexen Brechungsindex κ des SiO₂, auch Extinktion genannt. Die Daten sind entnommen aus [53].

3.2.1 Herstellung der VO₂-Nanopartikel mittels Ionenimplantation

Im folgenden Abschnitt wird auf die Herstellungsmethode der VO₂-Nanopartikel, welche in dieser Arbeit genutzt wurden, eingegangen. Wie im vorigen Abschnitt beschrieben, wurde für die Erzeugung der Nanopartikel die Methode der Ionenimplantation gewählt. Ziel der genannten Methode war die Einbettung der Partikel in eine amorphe Siliziumdioxidmatrix, welche als Trägermaterial dient. Bei der angewandten Methode werden hohe Dosen an Vanadium- und Sauerstoffionen mit hoher Beschleunigung auf das SiO₂-Substrat geschossen und somit in dessen Kristallstruktur eingebettet. Um die Partikel herzustellen, wurde eine konventionelle Ionenimplantationsanlage verwendet, wie man sie zur Dotierung von Halbleitermaterialien aus der Halbleitertechnologie kennt. Abbildung 3.5 stellt eine solche Anlage schematisch dar.

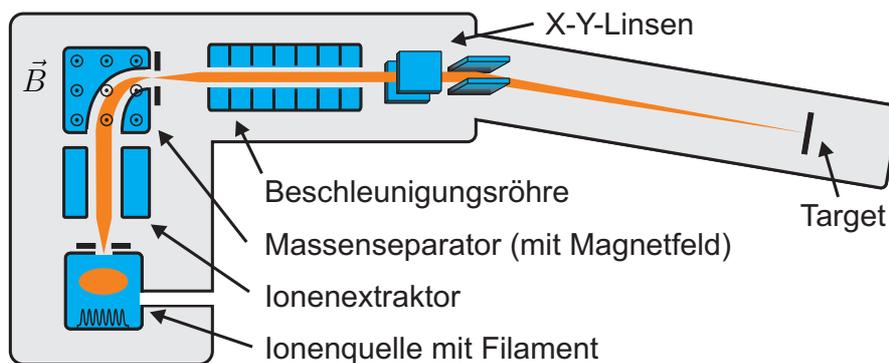


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau einer Ionenimplantationsanlage

Der Herstellungsprozess läuft mittels sukzessivem Beschuss des Targetmaterials mit den jeweils zu implantierenden Ionensorten ab. Begonnen wird mit der Implantation des Vanadiums. Das Targetmaterial ist hierbei eine amorphe SiO₂ Schicht, auch als Fused Silica bezeichnet. Dieses wird als erstes in die Implantationsanlage an der dafür vorgesehenen Stelle eingebaut. Nach dem Einbau des SiO₂-Targets wird die Anlage evakuiert und das Vanadium in die Ionenquelle derselben eingebracht. Eine Molybdänspirale heizt dann das Material auf. Währenddessen wird zusätzlich Salzsäure (HCl) in die Kammer geleitet, um das Vanadium anzugreifen und die Zersetzung zu beschleunigen. Durch die Hitze entsteht nun ein Plasma mit Vanadiumionen. Erreichen der Dampfdruck und die Temperatur die gewünschten Prozessparameter, wird das Plasma mittels einer angelegten Hochspannung, zwischen dem Filament und der Kammer, aus der Ionenquelle gelenkt. Eine Spannung von 20 kV

extrahiert die Ionen aus der Quelle und beschleunigt sie auf einen Ablenkmagneten. Dort werden die gewünschten Ionenmassen separiert und um 90° auf die Beschleunigungsstrecke abgelenkt. Von dort aus können die Ionen mit bis zu 180 kV auf die SiO₂-Schicht beschleunigt werden. Nach Fokussierung des Strahls mit einer Triplett-Quadrupol-Linse rastert der Ionenstrahl mittels horizontalen und vertikalen Umlenkeinheiten das Target ab. Der Rasterprozess ist lissajousförmig und soll somit eine gleichmäßige Verteilung der beschleunigten Ionen auf dem Target gewährleisten. Aufgrund der hohen verwendeten Dosen dauert dieser Prozessschritt mehrere Stunden.

Als zweiter Implantationsschritt wird nun der Sauerstoff in die SiO₂-Matrix geschossen. Dazu wird Kohlendioxid (CO₂) in die Ionenquelle eingeleitet. Dieses wird wiederum mittels der Molybdänspule erhitzt bis sich ein Plasma bildet. Die darin enthaltenen Sauerstoffionen werden nun wie oben mit dem Magneten massensepariert und mit der entsprechenden Beschleunigung auf das Target geschossen. Auch hier dauert der Prozess einige Stunden.

3.2.2 TRIM-Berechnungen der Implantationstiefe

Die bei der Implantation verwendeten Prozessparameter müssen während des Prozesses so gewählt werden, dass sich die Vanadium- und Sauerstoffatome, nach der Implantation, etwa in der selben Tiefe im SiO₂-Target befinden. Dazu müssen die Implantationsparameter vorher mit entsprechenden Simulationen bestimmt werden.

Errechnet wurden die Tiefenprofile in dieser Arbeit mit dem Simulationsprogramm TRIM (**T**ransport of **I**ons in **M**atter). Es berechnet die Eindringtiefen der Ionen in amorphes Material mittels Monte-Carlo-Simulation. Hierbei verwendet es Näherungen bezüglich der Atom-Atom-Kollisionen und der freien Weglänge, eine sogenannte Binary Collision Approximation. Es wird angenommen, dass das beschleunigte Ion in ein Material eindringt und dort einzelne Stöße mit den Atomrümpfen vollzieht. Zwischen den Kollisionen geht man davon aus, dass sich das Ion auf einem geraden Pfad fortbewegt. In den Monte-Carlo-Simulationen des Programms wird der Stoßparameter des nächsten Atomrumpfs und dessen Abstand zum Ion zufällig gewählt. Dabei hängt die Zufallsverteilung vorwiegend von der atomaren Dichte des jeweiligen Targetmaterials ab. Die Kollisionen finden mittels Coulomb-Streuung statt, wobei auch Wechselwirkungen der überlappenden Elektronenschalen berücksichtigt werden. Ebenso werden weitreichende Wechselwirkungen der Ionen mit den Atomrümpfen in die Berechnung mit einbezogen. Dazu zählen Plasmonenanregungen und generell Anregung von Elektronen im Targetmaterial.

Nötige Parameter für eine Simulation der Ioneneindringtiefe in ein amorphes Material sind die kinetische Energie der beschleunigten Ionen - welche zwischen 10 eV

und 2 GeV gewählt werden kann - und die Wahl des zu implantierenden Elements. Die Dicke des Targetmaterials und dessen Beschaffenheit können aus einer umfangreichen Bibliothek gewählt werden. Der Einfallswinkel aller TRIM-Rechnungen in dieser Arbeit wurde senkrecht zur Targetoberfläche gewählt. Dieses kann wiederum schichtweise, aus verschiedenen Materialien, aufgebaut werden. Die Anzahl der implantierten Ionen wurde mit $N = 10^5$ hoch genug gewählt, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen.

Im Zuge der Herstellung der VO₂-Nanopartikel wurden die Implantationsprofile von Vanadium und Sauerstoff so berechnet, dass sie in einer bestimmten Tiefe einen möglichst großen Überlapp vorweisen. Die mittlere Eindringtiefe der Ionen hängt

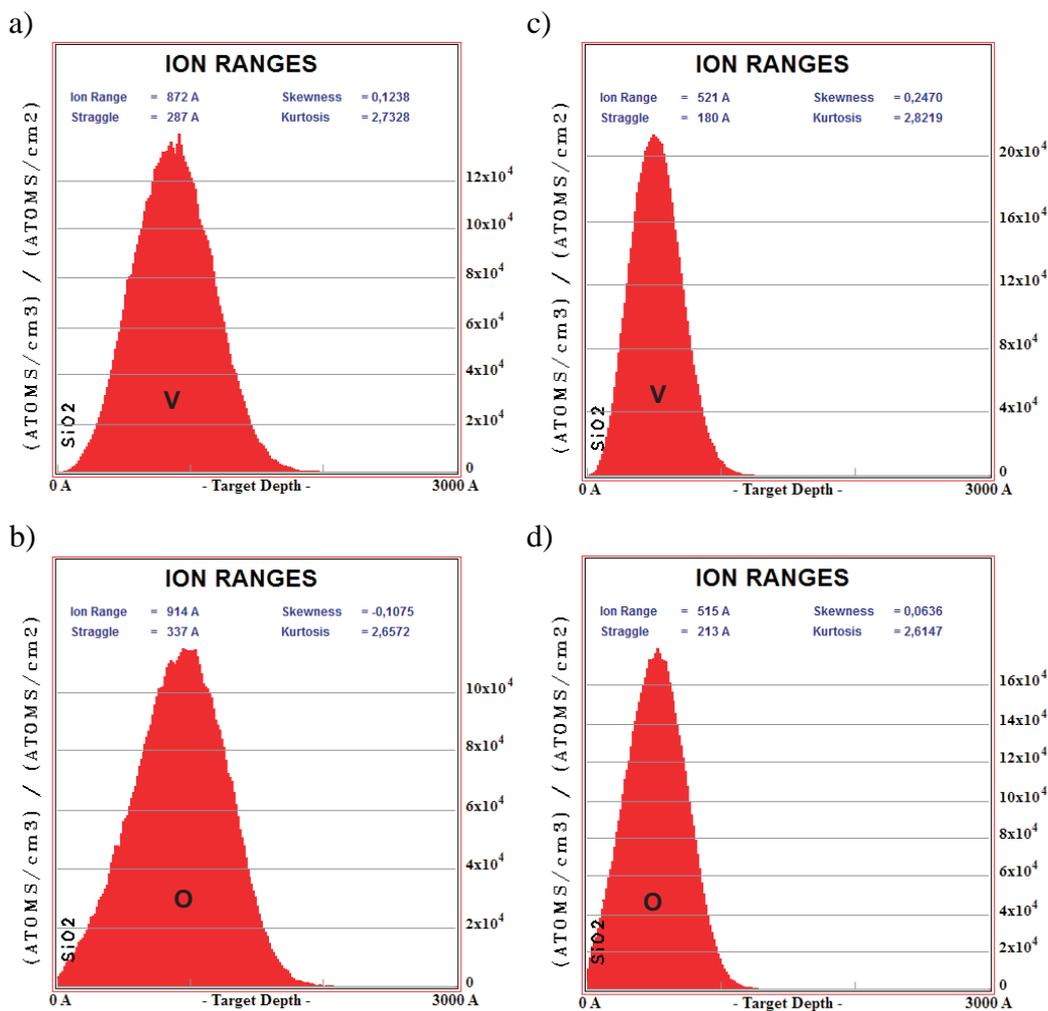


Abbildung 3.6: Ioneneindringtiefen für Vanadium a) und Sauerstoff b) in Quarzglas. Berechnet mit TRIM für Beschleunigungsenergien von 100keV für Vanadium und 36 keV für die Sauerstoffionen. Abbildungen c) und d) zeigen die Ioneneindringtiefen für Vanadium bei 57keV bzw. Sauerstoff bei 20 keV.

dabei direkt von der verwendeten Beschleunigungsenergie ab und kann über deren Änderung beeinflusst werden. Die Tiefenprofile implantierter Ionen in amorphen Festkörpern weisen gaussförmige Verteilungen auf [54]. Das können wir auch gut in den Ergebnissen der Simulationen sehen. Die Eindringtiefen für die Vanadium und Sauerstoff Ionen sind in Abbildung 3.6, beispielhaft für Implantationsdosen von $9 \cdot 10^{16}$ at./cm² für Vanadiumdioxid und $1,8 \cdot 10^{17}$ at./cm² für Sauerstoff, wiedergegeben. Bei diesen Implantationsdosen ergeben sich Beschleunigungsenergien von 100 keV für das Vanadium, bzw. 36 keV für den Sauerstoff. Laut Berechnung sitzen die Vanadium- und Sauerstoffionen in einer mittleren Tiefe von 86.6 nm bzw. 90.9 nm. Wie man sieht, überlappen die Implantationsprofile der Ionen recht gut, und man kann davon ausgehen, dass die nun eingebetteten Atome etwa in der gleichen Tiefe im Trägermaterial liegen.

Es ist anzumerken, dass die TRIM-Berechnung bei diesen hohen Implantationsdosen keine Kollisionen bereits implantierter Ionen berücksichtigt und somit zu einer Abweichung vom realen Implantationsprofil beiträgt. Abbildung 3.7 zeigt die Verteilung von Vanadium- und Sauerstoffionen in Chrom gegenüber der Y-Achse. Diese Berechnungen wurden durchgeführt, im Zuge der Suche nach geeigneten Materialien, welche als Implantationsmaske während des Ionenbeschusses dienen sollten.

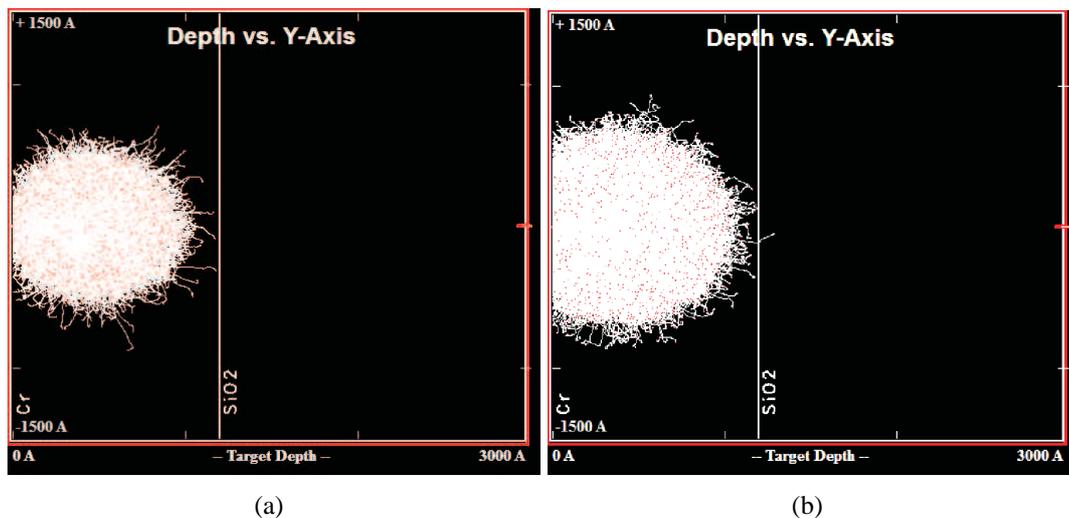


Abbildung 3.7: TRIM-Simulationen: a) Die Eindringtiefe von Vanadiumionen in eine 120 nm Chromschicht, mit einer darunterliegenden Schicht aus SiO₂. Die Implantationsenergie beträgt 100 keV b) Tiefe von Sauerstoffionen im selben Target, bei einer Energie von 36 keV

3.2.3 Annealing

Der letzte Schritt der Probenherstellung ist ein Temperprozess, bei dem die Probe in einen Ofen gelegt wird und unter Argonatmosphäre auf 1000 °C erhitzt wird. Der Sinn des Prozesses ist die Ausbildung der VO₂-Nanopartikel. Direkt nach der Implantation liegt noch kein VO₂ im Trägermaterial vor. Die Vanadium- und Sauerstoffionen haben auf ihrem Weg durch das SiO₂ noch keine Verbindungen gebildet und sind nur diffus in der Kristallstruktur verteilt. In Abbildung 3.8 sind SiO₂-Plättchen, mit implantierten Vanadium und Sauerstoffionen nach dem Temperprozess gezeigt.

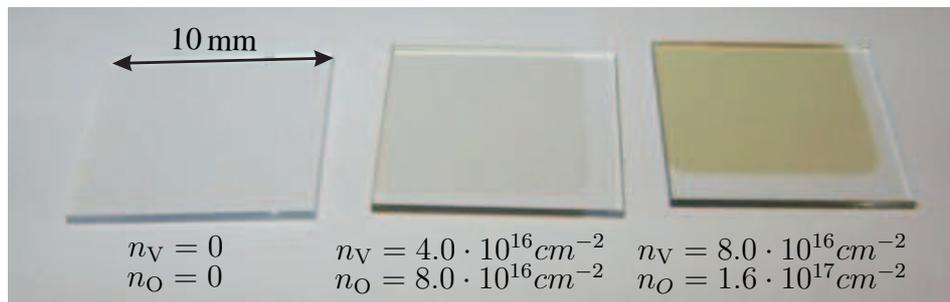


Abbildung 3.8: Fotos der Quarzsubstrate mit verschiedenen Implantationsdosen für Vanadium und Sauerstoff, und eine Probe ohne VO₂.

Der hierfür verwendete RTA-Ofen (**R**apid **T**hermal **A**nnealing) besteht aus einem Quarzreaktor, der mit Hochleistungshalogenlampen betrieben wird. An der Unterseite des Ofens kann die Temperatur der Probe mittels Pyrometer bestimmt werden. Der Temperprozess beginnt mit einer 2-minütigen Phase, in der die Probe bei Raumtemperatur mit Argon umspült wird, um danach innerhalb von 15 Sekunden auf 1000 °C geheizt zu werden. Das eingeleitete Argon soll reaktive Gase aus der Kammer verdrängen und unerwünschte Reaktionen auf der Probe verhindern. Diese Phase, in der die diffuse Schicht unter hohen Temperaturen ausheilt, dauert ca. 10 Minuten. Danach lässt man die immer noch mit Argon umspülte Probe auf Raumtemperatur abkühlen. Die vorher noch homogene Schicht, aus Vanadium und Sauerstoffatomen im Substrat, bildet bei diesen hohen Temperaturen VO₂ Präzipitate aus.

In Abbildung 3.9 sind TEM-Aufnahmen solcher Nanopartikel dargestellt. Wie man dort sehen kann, bilden sich die VO₂-Nanopartikel in einer Tiefe von ca. 85 nm. Diese Partikel können, mit der Wahl geeigneter Implantationsparameter, Ausdehnungen zwischen einigen Nanometern und etwa 100 nm besitzen. Man erkennt die annähernd kugelförmigen Ausscheidungen, in etwa der Tiefe, in der auch die TRIM-Simulationen aus Abbildung 3.6 das Vanadium und den Sauerstoff verortet haben. Hier kann mittels der Beschleunigungsenergie der Ionen in gewissen Grenzen auch die jeweilige Eindringtiefe der Ionen manipuliert werden. In ca. 130 nm Tiefe findet sich noch eine, um einiges dünnere, Schicht mit VO₂-Nanopartikeln. Da die Parti-

kel in dieser Schicht nur geringe Ausdehnungen von wenigen Nanometern haben und zudem, im Vergleich zu den großen Partikeln, nur einen geringen Anteil am Gesamtvolumen einnehmen, wird davon ausgegangen, dass sie keine signifikanten Störungen zu den durchgeführten Messungen beitragen.

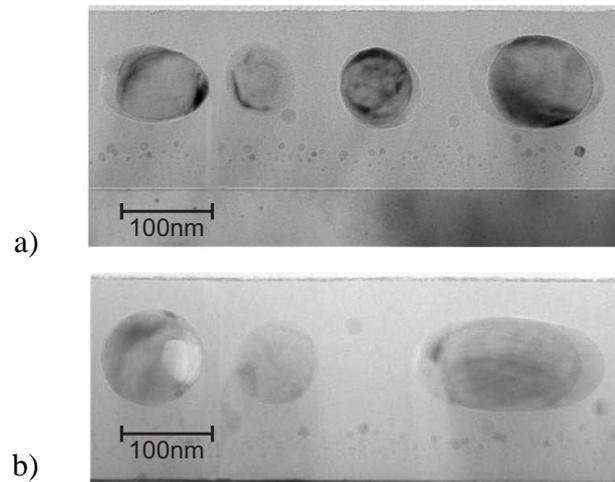


Abbildung 3.9: TEM-Aufnahmen der VO₂-Nanopartikel bei einer Vanadiumdosis von $1 \cdot 10^{17} \text{at./cm}^2$ und Sauerstoffdosis von $2 \cdot 10^{17} \text{at./cm}^2$. Aufgenommen von Anne-Kathrin Jambreck [55].

3.3 Optische Eigenschaften der Nanopartikel

Ein Grund für die Einbettung der Nanopartikel in SiO_2 ist, dass der mittlere Brechungsindex, der mit VO_2 durchsetzten SiO_2 -Matrix, im halbleitenden Zustand, ähnlich dem Brechungsindex des reinen SiO_2 ist. Im metallischen Zustand hingegen wächst die Differenz der beiden Brechungsindizes stark an. Zusätzlich verändert der Phasenübergang das Transmissionsverhalten der Nanopartikel. Bezüglich des Extinktionskoeffizienten werden außerdem noch Berechnungen angestellt, welche aus den plasmonischen Anregungen der Partikel herrühren. Im folgenden Abschnitt soll nun auf die damit verknüpften Größen eingegangen werden.

3.3.1 Extinktionskoeffizient und Brechungsindex

Zwei interessante optische Größen für Anwendungen mit Beugungserscheinungen ergeben sich aus dem Brechungsindex des VO_2 , der im Folgenden betrachtet werden soll. Im Allgemeinen ist der Brechungsindex eine komplexe Größe und der Brechungsindex eines Dielektrikums M , wie beispielsweise VO_2 , kann gemäß [56], folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\tilde{n}_M = n_M + i\kappa_M \quad (3.1)$$

Hierbei ist der Realteil des komplexen Brechungsindex \tilde{n}_M

$$n_M = \frac{c_0}{c_M}, \quad (3.2)$$

das Verhältnis von Lichtgeschwindigkeit c_0 im Vakuum und der Ausbreitungsgeschwindigkeit c_M der elektromagnetischen Wellen im Medium M . Der Imaginärteil beinhaltet den Extinktionskoeffizienten κ_M . Dieser sorgt für ein exponentielles Abklingverhalten elektromagnetischer Wellen beim Durchlaufen eines Materials. Betrachtet man die Extinktion, wird einfallendes Licht der Intensität I_0 , welches durch absorbierende Schichten eines Materials der Dicke d läuft, nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz [57], in seiner Intensität abgeschwächt.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot d} \quad (3.3)$$

Der hier genutzte Absorptionskoeffizient α enthält den Extinktionskoeffizienten κ_M und die Wellenlänge λ des eingestrahnten Lichts im Vakuum.

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa_M}{\lambda} \quad (3.4)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man nun die Extinktion des zu untersuchenden Materials errechnen.

Um die Extinktion zu erhalten, misst man die Quarzglasproben, in denen man eine Schicht aus VO₂-Nanopartikeln eingebettet hat, in Transmission. Das Verhältnis der Intensitäten des transmittierten Strahls und des einfallenden Strahls dient dann als Grundlage zur Berechnung der Extinktionskoeffizienten. Dies geschieht über das Lambert-Beer'sche Gesetz.

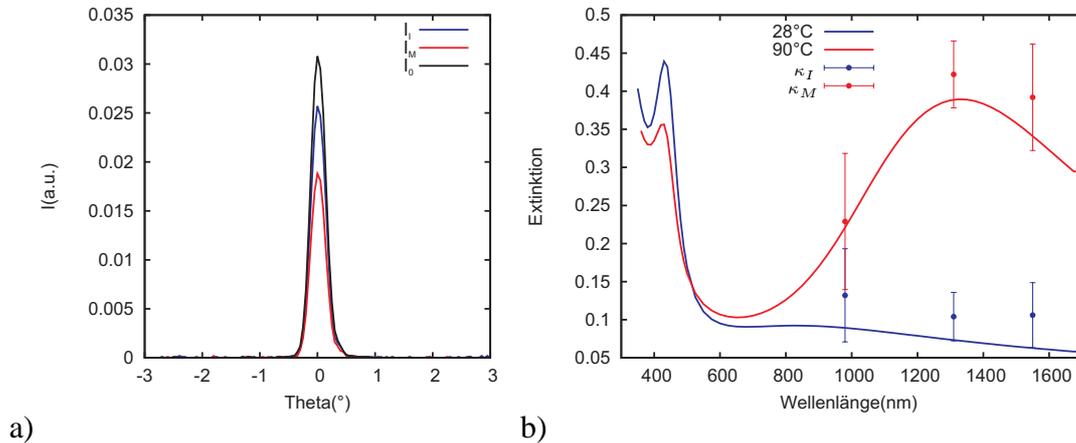


Abbildung 3.10: In a) ist eine Transmissionssmessung an einer VO₂-Schicht gezeigt. Dargestellt sind die Intensitäten des einfallenden Strahls I_0 ohne Probe, die der isolierenden Phase I_I und der metallischen Phase I_M . In b) zeigen die durchgezogenen Linien das Ergebnis einer ellipsometrischen Messung an einer Schicht aus VO₂-Partikeln. Bei diesen wurden die Vanadiumionen mit 100 keV in eine 200 nm dicke SiO₂-Schicht implantiert. Hierbei entstanden Partikel mit etwa 80 nm Durchmesser. Die Punkte zeigen die errechneten durchschnittlichen Werte für die Extinktion κ , der VO₂-Schicht bei den drei untersuchten Wellenlängen 980 nm, 1310 nm und 1550 nm, bei einer angenommenen Dicke der Mischschicht aus VO₂ und SiO₂ von etwa 80 nm.

In Abbildung 3.10 ist auf der linken Seite eine Transmissionssmessung durch eine Quarzglasprobe mit implantierten VO₂-Partikeln gezeigt. Die Integration über die Fläche unter den Kurven ergeben hierbei die Intensitäten I_M und I_I des transmittierten Strahls in der metallischen und der isolierenden Phase und der Intensität I_0 des einfallenden Strahls ohne Probe. Nun kann man mittels

$$\kappa_M = \frac{\lambda}{4\pi d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.5)$$

die Extinktionen der gemessenen Proben errechnen. Zur Berechnung muss man noch die Dicke d der zu untersuchenden Schicht definieren. Hier bietet sich eine Dicke nahe der Partikeldurchmesser an. Im Zuge dieser Arbeit wurden VO₂-Nanopartikel zweier durchschnittlicher Größen hergestellt. Für die größeren Partikel waren das ca. 80 nm und für die kleineren Partikel ca. 40 nm.

Da jedoch auch das Quarzglas leicht absorbierend wirkt und zudem noch bedeutend dicker als die VO₂-Partikel ist, muss man den Intensitätsverlust, der auf dieser Strecke entsteht, noch in die Rechnung einbeziehen. Obwohl das SiO₂ eigentlich

keine Verluste im nahen Infrarot aufweisen sollte, so sind doch Reflexionen an den Flächen zu erwarten. Außerdem könnte die polierte Oberfläche des Substrates, nach dem Ionenbeschuß und anschließendem Tempern, in Mitleidenschaft gezogen worden sein und durch die Implantation aufgeraut worden sein. Dies könnte noch stärker zum Intensitätsverlust des SiO₂ beitragen.

Der Verlust durch die Quarzproben wurde, genau wie oben, über Transmissionsmessungen bestimmt und beläuft sich, bei einer Probe mit 0.5 mm Dicke, auf etwa 7,7%. Berücksichtigt man diesen Verlust bei der Intensität der Transmission der Nanopartikel, dann erhält man eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer ellipsometrischen Messung des effektiven Extinktionskoeffizienten, der Mischschicht aus VO₂-Partikeln und SiO₂. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.10 dargestellt und zeigen die Übereinstimmung für VO₂-Nanopartikel eines Durchmessers von 80 nm, welche noch im Fehlerbereich der Messungen liegt.

Die ellipsometrische Messung stellt hierbei nur den Extinktionskoeffizienten der Mischschicht aus VO₂-Partikeln und dem umgebenden SiO₂ dar. Da die Extinktion des SiO₂ im untersuchten Bereich quasi Null ist, muss der Extinktionskoeffizient der Partikel größer als der der Mischschicht sein. Bei den einfachen Transmissionsmessungen wird ebenfalls nur die Mischschicht vom einfallenden Strahl getroffen, und somit stimmen die beiden Messergebnisse, aus Ellipsometermessung und Transmissionsmessung, auch gut überein. Folglich sind die Messergebnisse der Transmissionsmessung bestätigt und können für spätere Berechnungen herangezogen werden. Die Messergebnisse, berechnet für Schichtdicken passend zu den zwei Partikelgrößen, sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

$d = 80 \text{ nm}, E_V=100 \text{ keV}, E_O=36 \text{ keV}$				
λ	κ_I	$\Delta\kappa_I$	κ_M	$\Delta\kappa_M$
980 nm	1.55E-01	$\pm 2.54\text{E-}02$	2.69E-01	$\pm 3.72\text{E-}02$
1310 nm	1.23E-01	$\pm 1.33\text{E-}02$	4.96E-01	$\pm 1.83\text{E-}02$
1550 nm	1.25E-01	$\pm 1.78\text{E-}02$	4.61E-01	$\pm 2.90\text{E-}02$
$d = 40 \text{ nm}, E_V=57 \text{ keV}, E_O=20 \text{ keV}$				
λ	κ_I	$\Delta\kappa_I$	κ_M	$\Delta\kappa_M$
980 nm	2.33E-01	$\pm 5.38\text{E-}02$	5.41E-01	$\pm 1.28\text{E-}01$
1310 nm	1.38E-01	$\pm 2.72\text{E-}02$	8.20E-01	$\pm 2.59\text{E-}01$
1550 nm	8.82E-02	$\pm 2.39\text{E-}02$	6.56E-01	$\pm 2.16\text{E-}01$

Tabelle 3.1: Die Tabelle zeigt die errechneten mittleren Extinktionskoeffizienten der VO₂/SiO₂-Mischschicht. Als Dicke d für die Berechnung der Extinktion, wurde für die großen VO₂-Partikel 80 nm angenommen und für die kleinen Partikel eine Schichtdicke von 40 nm. Die bei den Messungen verwendeten Wellenlängen waren 1550 nm, 1310 nm und 980 nm.

Für die Messungen der Transmission standen drei monochromatische Halbleiterlaser zur Verfügung, welche im nahem Infrarotbereich bei 980 nm, 1310 nm und 1550 nm emittierten. Wie wir in Abschnitt 3.3.2 sehen werden, liegen diese Wellenlängen nahe an charakteristischen Punkten des komplexen Brechungsindex der VO₂-Nanopartikel.

Die Extinktionskoeffizienten der zwei verschieden großen VO₂-Nanopartikel wurden über alle hergestellten Proben der jeweiligen Partikelgröße gemittelt. Betrachtet man die Extinktion bei diesen drei Wellenlängen, sieht man, dass für eine Temperatur unterhalb des Phasenübergangs der Wert von κ_M nahe bei Null liegt und für alle drei Wellenlängen einigermaßen konstant ist. Diese schwache Absorption ist charakteristisch für einen Halbleiter für Photonenenergien $E_{ph} = \hbar\omega$ kleiner als seine Bandlücke E_g . Bei Temperaturen oberhalb der Übergangstemperatur, steigt κ jedoch stark an. Der Anstieg ist nicht konstant, sondern weist ein Maximum der Extinktion bei einer Wellenlänge von ca. 1300 nm auf. Der Anstieg der Extinktion ist mit der metallischen Phase der Nanopartikel zu erklären. Laut Hermann [58] gibt es in der metallischen Phase eine Bandlücke des VO₂ von ca. $E_g = 1$ eV. Das entspricht einem Photon der Wellenlänge $\lambda = 1241$ nm.

3.3.2 Vergleich des Volumenmaterials mit VO₂-Nanopartikeln

Das Vanadiumdioxid weist interessante optische Eigenschaften im nahem Infrarotbereich auf. Wie man in Abbildung 3.11 sehen kann, sinkt für das Volumenmaterial des VO₂ und für Dünnschichten, der Brechungsindex n , und es steigt der Extinktionskoeffizient κ merklich beim Phasenübergang von der isolierenden zur halbleitenden Phase. Die beiden Größen sind über den komplexen Brechungsindex

$$\tilde{\mathbf{n}} = n + i\kappa \quad (3.6)$$

miteinander verknüpft.

VO₂-Volumenmaterial

Die Grundlage, für die Berechnung der Extinktion und des Brechungsindex, bilden die Messungen der dielektrischen Funktion von [28], welche in Abschnitt 2.2.2 behandelt wurden. Hierbei wurden die Real- und Imaginärteile der dielektrischen Funktion von VO₂-Volumenmaterial gemessen, aus welchen dann der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient errechnet werden konnte. Dies geschah mittels der Beziehungen

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}} \quad (3.7)$$

und

$$\kappa = \frac{\epsilon_2}{2n} \quad (3.8)$$

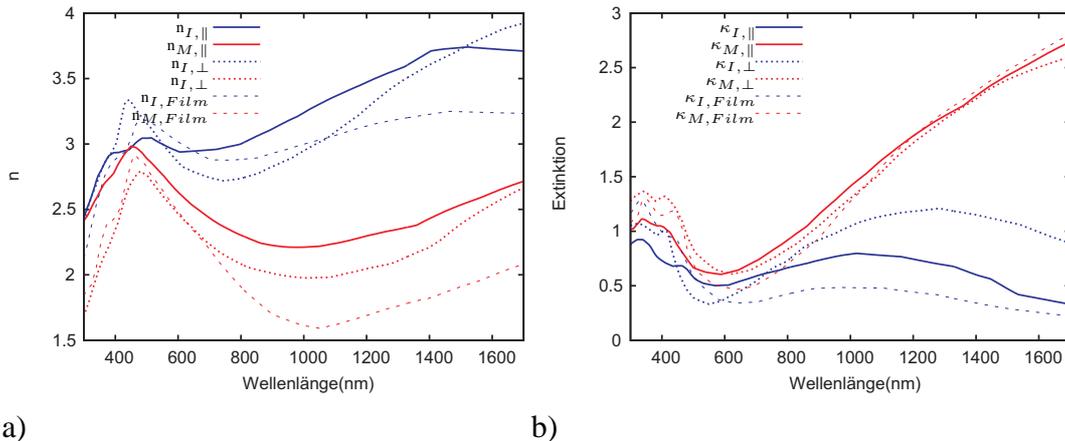


Abbildung 3.11: Brechungsindex n a) und Extinktionskoeffizient κ b) für VO_2 -Volumenmaterial. Errechnet sind die Daten mit der dielektrischen Funktion, aus Messungen von [28], für Einfallswinkel parallel und orthogonal zur tetragonalen c -Achse und für einen 100 nm dicken VO_2 -Film. Die Blauen Linien zeigen den Brechungsindex und Extinktionskoeffizient des VO_2 im isolierenden Zustand und die roten Linien in der metallischen Phase.

aus Abschnitt 2.2.1, welche die dielektrische Funktion des Volumenmaterials als Größen des komplexen Brechungsindex darstellen. Die Ergebnisse der Berechnungen spiegeln auch die Ergebnisse anderer Publikationen wieder [59].

In Abbildung 3.11 sind Ergebnisse einer solchen Berechnung der optischen Konstanten des VO_2 dargestellt. Dies für den Brechungsindex n und die Extinktion κ , des VO_2 -Volumenmaterials. Jeweils mit Einstrahlung parallel zur c -Achse der metallischen Rutilstruktur (das entspricht der a -Achse der monoklinen Phase) und einer Einstrahlung orthogonal zu dieser Achse. Zusätzlich lagen noch Daten einer Vergleichsmessung für eine 100 nm dicke Dünnschicht aus VO_2 vor. Der Abfall bzw. der Anstieg der beiden Größen n und κ , ist deutlich oberhalb einer Wellenlänge von 600 nm zu erkennen. Man sieht auch, dass die Werte für den Dünnschicht mit 100 nm Dicke insgesamt etwas niedriger liegen als die Werte des Volumenmaterials, was vermutlich durch die räumliche Einschränkung in einer Dimension hervorgerufen wird. Zu erkennen ist ebenfalls, dass das Maximum der Extinktion, im isolierenden Zustand, für den orthogonalen Einfallswinkel zu höheren Wellenlängen verschoben ist, bei etwa 1300 nm, im Gegensatz zum Dünnschicht und zum parallelen Einfallswinkel, wo sich das Maximum bei etwa 1000 nm befindet.

VO_2 -Nanopartikel (80 nm)

Beim Blick auf die Werte des Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten der VO_2 -Nanopartikel stellen sich die Ergebnisse anders dar als beim Volumenmaterial. Abbildung 3.12 zeigt die Messergebnisse für VO_2 -Nanopartikel mit einem Durch-

messer von ca. 80 nm.

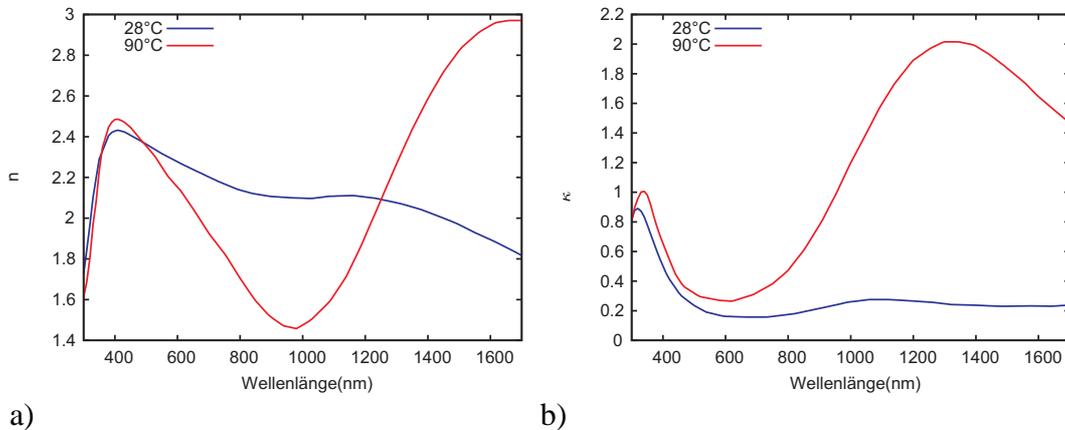


Abbildung 3.12: Abbildung des Realteils n des komplexen Brechungsindex a) und dessen Imaginärteil κ , dargestellt in b), für VO_2 -Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 80 nm. Die Partikel wurden mit 100 keV (V) und 36 keV (O) in SiO_2 implantiert. Die blauen Linien zeigen die Partikel in der isolierenden Phase und die roten Linien zeigen sie in der metallischen. Gemessen von Peng Jing.

Die Daten hierzu wurden ellipsometrisch bestimmt und über eine Effective Medium Approximation errechnet. Bei der Ellipsometrie handelt es sich um eine zerstörungsfreie optische Untersuchungsmethode zur Schichtdickenbestimmung und zur Bestimmung optischer Parameter von Festkörpern. Dazu zählen unter anderem der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient. In einem Ellipsometer erfahren die senkrechten und parallelen Komponenten linear polarisierten Lichts beim Auftreffen auf einen Festkörper unterschiedliche Absorptions- und Phasenänderungen. Diese Änderungen führen dazu, dass elliptisch polarisiertes Licht vom Festkörper reflektiert wird, über welches die Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten berechnet werden können.

Bei den 80 nm großen Partikeln erkennt man in Abbildung 3.12, beim Brechungsindex in der metallischen Phase, einen Senke mit einem Minimum bei ca. 1000 nm. Auch der obige Dünnsfilm hat bei dieser Wellenlänge eine Senke, welche aber einen viel flacheren Anstieg zu größeren Wellenlängen besitzt als bei den Nanopartikeln, wo der Anstieg oberhalb des Minimums stark ausgeprägt ist. Der Anstieg des Brechungsindex der Nanopartikel zu größeren Wellenlängen dauert an, bis schließlich der Brechungsindex ein Maximum bei etwa 1700 nm erreicht. Im Gegensatz zum VO_2 -Volumenmaterial, liegt dann der Brechungsindex der metallischen Phase der Nanopartikel, ab einer Wellenlänge von 1300 nm, oberhalb des Brechungsindex des VO_2 in der isolierenden Phase. Hier ist also schon ein deutlicher Unterschied zwischen der Nanostrukturierung und deren Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften des VO_2 zu erkennen.

Auch der Extinktionskoeffizient steigt hier, wie auch beim Volumenmaterial, deutlich an. Die Werte, für die isolierende Phase der VO₂-Partikel, liegen etwas unterhalb der Werte des Volumenmaterials. Auch hier sieht man wieder, dass die Werte für den Dünnschicht etwas näher an denen der Nanopartikel liegen. In der metallischen Phase der Partikel jedoch ist ein Maximum der Extinktion bei ca. 1300 nm Wellenlänge erreicht, im Gegensatz zum Volumenmaterial, wo die Extinktion immer weiter steigt. Das Minimum der Extinktion in der metallischen Phase hingegen liegt, sowohl beim Volumenmaterial als auch bei den Nanopartikeln, bei einer Wellenlänge von 600 nm.

VO₂-Nanopartikel (40 nm)

Auch bei der zweiten Sorte, der in dieser Arbeit hergestellten VO₂-Nanopartikel, zeigt sich ein ähnlicher Verlauf des Realteils n des komplexen Brechungsindex und dessen Imaginärteils κ . Dargestellt sind der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient der Partikel, in Abbildung 3.13. Diese Partikel besitzen einen kleineren Durchmesser, als diejenigen aus Abbildung 3.12, von nur etwa 40 nm. Alle Werte von n und κ der kleineren Partikel, welche mit einer geringeren Beschleunigung und Dosis als die 80 nm großen Partikel implantiert wurden, liegen etwas höher

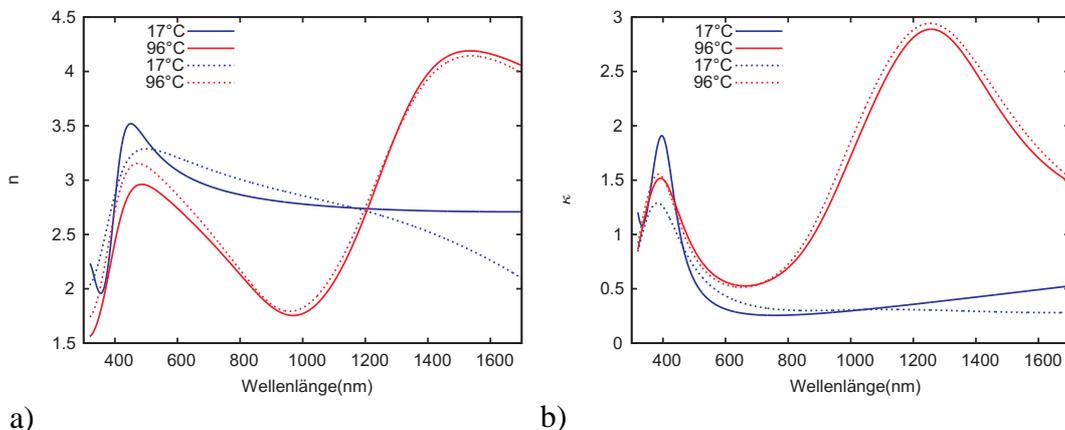


Abbildung 3.13: a) zeigt den Realteil n des komplexen Brechungsindex und dessen Imaginärteil κ , welcher in b) dargestellt ist. Die Daten sind aus Ellipsometermessungen an VO₂-Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 40 nm entstanden. Die Partikel wurden mit 57 keV (V) und 20 keV (O) in SiO₂ implantiert. Die blauen Linien zeigen die Partikel in der isolierenden Phase und die roten Linien zeigen sie in der metallischen. Die durchgezogenen Linien zeigen die Messung beim Abkühlen der Probe, wohingegen die gestrichelten Linien die Messung beim Aufheizen der Nanopartikel zeigen. Wie zu erwarten stimmen die Werte zwischen dem Abkühl- und dem Heizvorgang, bis auf kleinere Unterschiede in der isolierende Phase, relativ gut überein. Gemessen von Kiarash Rafe.

als bei diesen. Auch sind die Maxima der Extinktion und des Brechungsindex der Nanopartikel, bei einer Wellenlänge von 1300 nm, leicht zu kleineren Wellenlängen verschoben als bei den größeren Partikeln. Insgesamt ist hier aber ein sehr ähnliches Verhalten der optischen Parameter der beiden verschieden großen Nanopartikel zu beobachten.

VO₂-SiO₂ Mischschicht

Im Folgenden wird nun noch eine ellipsometrische Messung betrachtet, bei welcher der effektive komplexe Brechungsindex einer Mischschicht aus VO₂-Nanopartikeln und der umgebenden SiO₂-Matrix bestimmt wurde. Wurde bei den oben gezeigten Messungen noch der komplexe Brechungsindex der Partikel selbst bestimmt, so wurde bei der folgenden Messung angenommen, dass die Schicht aus VO₂-Partikeln und dem Quarzglas homogen sei. Somit liegen alle Werte für den effektiven Brechungsindex und den effektiven Extinktionskoeffizient der Mischschicht niedriger als die entsprechenden Werte der Nanopartikel, wie man in Abbildung 3.14 erkennen kann. Das liegt daran, dass der Brechungsindex und die Extinktion des SiO₂ beide deutlich geringer sind als Brechungsindex und Extinktionskoeffizient der Nanopartikel. Der Realteil des Brechungsindex des SiO₂ beträgt ziemlich konstant $n = 1.46$, und die Werte für die Nanopartikel liegen im betrachteten Bereich immer darüber. Der Extinktionskoeffizient des SiO₂ ist im betrachteten Wellenlängenbereich quasi Null, und somit erniedrigt sich der Wert der Extinktion für die Mischschicht drastisch, im Vergleich zu dem der einzelnen Partikel, da ja an vielen Stellen der Mischschicht nur reines SiO₂ vorhanden ist, welches kaum absorbiert.

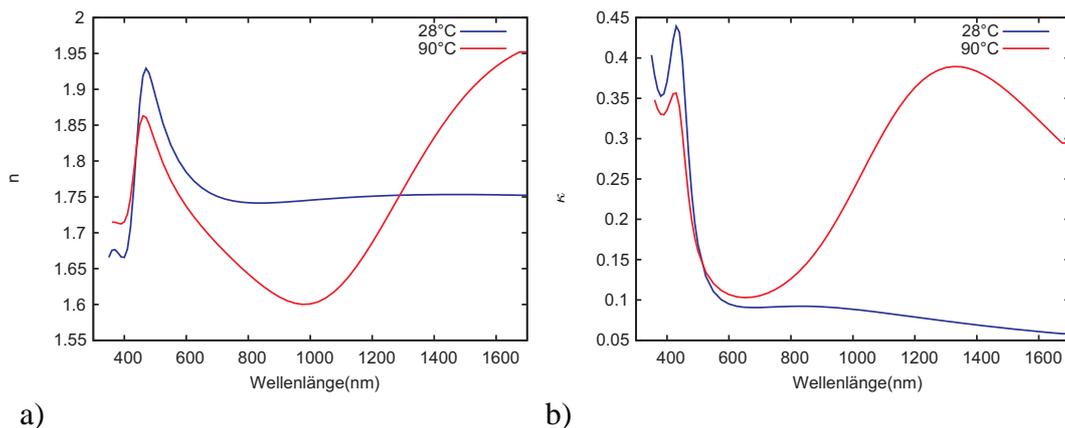


Abbildung 3.14: Gezeigt sind a), der effektive Brechungsindex n einer Mischschicht aus VO₂-Partikeln eines Durchmessers von etwa 80 nm und einer SiO₂-Matrix und b), der Extinktionskoeffizient derselben Schicht. Gemessen von Mario Fix.

3.4 Plasmonenanregungen der VO₂-Partikel

In diesem Abschnitt soll auf die Grundlagen für die nachfolgenden Berechnungen zu Anregungen durch ein äußeres Elektromagnetisches Feld eingegangen werden. Ziel der Berechnungen war die Bestimmung der Absorptions- und Streuquerschnitte, der in SiO₂ eingebetteten VO₂-Nanopartikel, um somit auf die Extinktion selbiger schließen zu können. Hierfür wurden zwei Methoden gewählt.

Zum Ersten wurden diskrete plasmonische Resonanzen der Partikel, mittels quasi-statischer Näherung (Abschnitt 3.4.2), zur Berechnung herangezogen. Zum Zweiten wurde eine zusätzliche numerische Methode verwendet. Diese beinhaltet Berechnungen mittels Finite-Difference Time-Domain (FDTD) Simulationen, welche eine direkte Berechnungen der elektromagnetischen Felder über die Maxwell-Gleichungen ermöglichen. Auf diese Berechnungen wird in Abschnitt 3.4.4 eingegangen.

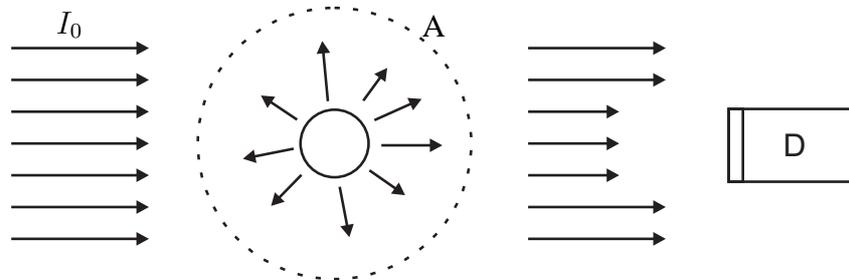


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Streuung elektromagnetischer Strahlung an einem Nanopartikel. I_0 bezeichnet die Intensität des das einfallende Lichts, während A die Fläche einer Kugel um den Partikel angibt. D stellt einen Detektor dar.

Wir betrachten im Folgenden ein Partikel, das in seiner Ausdehnung den in dieser Arbeit hergestellten Partikeldurchmessern zwischen 40 nm und 80 nm entspricht. Die Partikel sind somit deutlich kleiner als die Wellenlänge der einfallenden Strahlung I_0 im nahen Infrarot. Wie in Abbildung 3.15 veranschaulicht, wird einfallende elektromagnetische Strahlung durch die Anwesenheit eines Partikels gestreut. Zusätzlich wird die Intensität des Lichts hinter dem Partikel durch die Absorption des Materials, aus dem er besteht, verringert. Diese Verringerung des einfallenden Strahls am Detektor nennt man die Extinktion. Sie wird also durch die Streuung und Absorption eines Materials hervorgerufen.

Stellt man sich nun eine geschlossene, kugelförmige Fläche um das Partikel vor, so wird die gesamte Energie, welche diese Fläche A durchdringt, der Absorption entsprechen. Da der Poyntingvektor \mathbf{S} dem Energiefluss auf der Oberflächennormalen \mathbf{n} der Kugeloberfläche entspricht, ergibt sich:

$$W_{abs} = \int_A \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} dA. \quad (3.9)$$

Das wird klarer, wenn man sich Folgendes überlegt. Wäre nun innerhalb der Kugel-
fläche A kein Partikel und wäre das umgebende Medium nicht absorbierend, dann
verschwände der Beitrag

$$W_0 = - \int_A \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{n} dA, \quad (3.10)$$

der einfallenden Strahlung zum Energiefluss durch die Fläche. Unter Anwesenheit
eines Partikels jedoch fehlt aber genau der durch den Partikel absorbierte Anteil, am
gesamten Energiefluss durch die Fläche A . Wir nehmen an, dass das umliegende
Material nicht absorbierend ist, so wie es auch bei dem in dieser Arbeit verwen-
deten SiO₂ ist. Somit können wir den gesamten Energieverlust, durch Absorption,
dem Partikel zuschreiben.

Im Fernfeld könnte man ebenso - bei Nichtbeachtung des Einfallswinkels - den Bei-
trag zur Extinktion des einfallenden Strahls, mit einer Kugel- \int_A fläche folgendermaßen
darstellen:

$$W_{sca} = \int_A \mathbf{S}_{sca} \cdot \mathbf{n} dA. \quad (3.11)$$

W_{sca} stellt nun den gestreuten Anteil der elektromagnetischen Strahlung dar. Am
Detektor ergibt sich somit eine gesamte Extinktion W_{ext} von

$$W_{ext} = W_{abs} + W_{sca}. \quad (3.12)$$

3.4.1 Quasistatische Näherung

Ein einfaches Modell zur Betrachtung eines metallischen Nanopartikel in einem
elektromagnetischen Feld bietet die quasistatische Näherung. Die Herleitung der
quasistatischen Näherung in diesem Teil der Arbeit orientiert sich an [60]. Hier
geht man davon aus, dass das kugelförmige metallische Partikel einen Durchmesser
 $d \ll \lambda$ besitzt und somit deutlich kleiner ist als die Wellenlänge λ des Lichts im
umliegenden Medium. Aufgrund der geringen Größe des Partikels kann die Ände-
rung der Phase des externen Feldes über die Ausdehnung des Partikels vernachläs-
sigt werden [61]. Die einfallende ebene Welle wird dann als ein konstantes Feld
angesehen. Löst man die Maxwell Gleichungen, mit Hilfe der Laplace Gleichung
 $\nabla^2 \Phi = 0$, ergibt sich ein elektrisches Feld $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$. Aufgrund der Symmetrie des
Partikels erhält man allgemeine Lösungen des Problems mit Gleichungen folgender
Form:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (3.13)$$

Hierbei sind $P_l(\cos \theta)$ Legendre Polynome der Ordnung l , und der Winkel θ ist
derjenige zwischen der z-Achse und dem Vektor \mathbf{r} , welcher vom Mittelpunkt des
Partikels zur betrachteten Position im Raum zeigt. Betrachtet man nun ein Partikel
mit Radius a , in einem elektrischen Feld $\mathbf{E} = E_0 \mathbf{r}$ in z-Richtung, so hat das ent-
sprechende Potential die Form $\Phi = -E_0 z$, in genügend großer Entfernung vom

Partikel. Da das Potential im Ursprung endlich bleiben muss, entfällt der zweite Term und die Lösungen des Potentials im Innern des Partikels ($r < a$) ergeben sich zu

$$\Phi_{in}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta). \quad (3.14)$$

Außerhalb des Partikels ($r \geq a$) gilt die allgemeine Form der Lösungen

$$\Phi_{out}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-l+1}] P_l(\cos \theta). \quad (3.15)$$

Die Koeffizienten A_l, B_l und C_l können, durch die Randbedingungen bei $r \rightarrow \infty$ und an der Oberfläche des Partikels $r = a$, bestimmt werden. Für das Potential, in genügend großer Entfernung vom Partikel ($r \rightarrow \infty$), sind die Koeffizienten C_l vernachlässigbar. Außerdem gilt in großer Entfernung auch $\Phi_{out} = -E_0 z$. In Polarkoordinaten ist dies $\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta$. Dies gilt nur wenn $B_1 = -E_0$, und für alle übrigen ($l \neq 1$) Koeffizienten gilt: $B_l = 0$. Nun betrachten wir die Randbedingungen bei $r = a$. Da die tangentialen Komponenten des elektrischen Feldes stetig sein müssen, gilt

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial \theta} \Big|_{r=a}. \quad (3.16)$$

Ebenso sind die Normalkomponenten der dielektrischen Verschiebung kontinuierlich bei $r = a$, und es folgt

$$-\epsilon_0 \epsilon_{in} \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\epsilon_0 \epsilon_{out} \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial r} \Big|_{r=a}. \quad (3.17)$$

Für $l \neq 1$ ergibt sich

$$A_l = C_l = 0, \quad (3.18)$$

und für die übrigen Koeffizienten, A_1 und C_1 , ergeben sich die Lösungen

$$A_1 = -\frac{3\epsilon_{out} E_0}{\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}} \quad \text{und} \quad C_1 = \frac{(\epsilon_{in} - \epsilon_{out}) E_0 a^3}{\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}}, \quad (3.19)$$

wobei ϵ_{in} und ϵ_{out} die dielektrischen Funktionen des Partikels und das es umgebende Medium sind. Es gilt also:

$$\Phi_{in} = -\frac{3\epsilon_{in}}{\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}} E_0 r \cos \theta \quad (3.20)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (3.21)$$

Gleichung 3.21 ist nun eine Superposition eines konstanten elektrischen Feldes E_0 in z-Richtung und eines Dipols, mit einem Dipolmoment \mathbf{p} entlang der z-Achse und

der Form $\Phi_{Dipol} = \frac{pz}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{out}r^3}$. Dieser Dipol befindet sich im Zentrum des Partikels, und man kann mit Hilfe des Dipolmoments

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_{out}a^3 \frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}} \mathbf{E}_0 \quad (3.22)$$

das Potential außerhalb des Partikels folgendermaßen schreiben:

$$\Phi_{out} = -E_0r \cos \theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{out}r^3}. \quad (3.23)$$

Als nächstes definieren wir eine Größe α , die Polarisierbarkeit. Diese ist über die Beziehung $\mathbf{p} = \epsilon_0\epsilon_{out}\alpha\mathbf{E}_0$ gegeben.

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}} \quad (3.24)$$

Nun kann man aus der Beziehung $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ das elektrische Feld berechnen.

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{3\epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}} \mathbf{E}_0 \quad (3.25)$$

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{out}} \frac{1}{r^3} \quad (3.26)$$

Hierbei ist \mathbf{n} der Einheitsvektor, welcher in die gewählte Richtung zeigt. Man erkennt, dass das Feld im Inneren des Partikels zwar konstant ist, aber um einen Abschirmfaktor F_s reduziert. Dieser kommt durch die Abschirmung des Feldes, durch Leitungselektronen im Partikel, zustande und hat die Form

$$F_s = \frac{3\epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}}. \quad (3.27)$$

Wir betrachten im Folgenden ein Partikel, während es einem zeitabhängigen Feld $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, in Form einer ebenen Welle, ausgesetzt ist. Da das Partikel sich wie ein elektrischer Dipol verhält, induziert das externe Feld ein oszillierendes Dipolmoment \mathbf{p}

$$\mathbf{p}(t) = \epsilon_0\epsilon_{out}\alpha\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (3.28)$$

Dieses zeitabhängige Dipolmoment führt zu einer Abstrahlung des Partikels, in Form eines Punktdipols in dessen Zentrum. Um nun etwas über die Energiedichte diese Systems zu erfahren, müssen wir die Felder $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}e^{-i\omega t}$ und $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}e^{-i\omega t}$ eines Dipols anschauen. Entsprechend [62] können sie, mit dem Wellenvektor $k = 2\pi/\lambda$, folgendermaßen dargestellt werden.

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 - \frac{1}{-ikr} \right) \quad (3.29)$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{out}} \left\{ k^2 (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \times \mathbf{n} \frac{e^{ikr}}{r} + [3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right\} \quad (3.30)$$

Im Fernfeld, mit $kr \gg 1$, haben die Felder der Dipolstrahlung die Form einer kugelförmigen Welle.

$$\mathbf{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (3.31)$$

$$\mathbf{E} = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0 \epsilon_{out}}} \mathbf{H} \times \mathbf{n} \quad (3.32)$$

Im Nahfeld $kr \ll 1$ jedoch nimmt das elektrische Feld die Form des Dipolterms aus Gleichung 3.26 mit konstantem Feld an.

$$\mathbf{E} = \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{out}} \frac{1}{r^3} \quad (3.33)$$

$$\mathbf{H} = \frac{i\omega}{4\pi} (\mathbf{n} \times \mathbf{p}) \frac{1}{r^2} \quad (3.34)$$

Da der Poyntingvektor $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ die Energieflussdichte kennzeichnet, kann man über ihn die Absorptions- und Streuquerschnitte berechnen. Diese zwei Größen liefern Erkenntnisse darüber, wie stark absorbierend oder streuend die betrachteten Nanopartikel sind. Hierbei ist der Streuquerschnitt σ_{sca} der Anteil der optischen Energie, welche vom Partikel absorbiert wird, geteilt durch die Energieflußdichte der einfallenden Strahlung. Der Absorptionsquerschnitt σ_{abs} ist der Anteil an Energie, der vom Partikel mittels Dipolstrahlung gestreut wird, geteilt durch die Energieflußdichte der einfallenden Welle. Man errechnet dazu den zeitintegrierten Poynting-Vektor

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} Re(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*), \quad (3.35)$$

und gemäß den Gleichungen

$$W_{abs} = \int_A \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} dA \quad \text{und} \quad W_{sca} = \int_A \mathbf{S}_{sca} \cdot \mathbf{n} dA, \quad (3.36)$$

können die Querschnitte errechnet werden. Wie in [63] beschrieben, erhält man die folgenden Lösungen für den Streuquerschnitt σ_{sca} und den Absorptionsquerschnitt σ_{abs} .

$$\sigma_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} \left| \frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}} \right|^2 \quad (3.37)$$

$$\sigma_{abs} = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[\frac{\epsilon_{in} - \epsilon_{out}}{\epsilon_{in} + 2\epsilon_{out}} \right] \quad (3.38)$$

3.4.2 Absorptions- und Streuquerschnitte in der quasistatischen Näherung

Wie wir in Abschnitt 3.4.1 gesehen haben, können der Absorptions- und der Streuquerschnitt mittels der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ errechnet werden. Dafür dienten Messdaten von [28], welche die komplexe dielektrische Funktion des VO₂-Volumenmaterials enthalten. Um die Absorptions- und Streuquerschnitte der VO₂-Nanopartikel zu errechnen, sollten diese wellenlängenabhängigen Daten der dielektrischen Funktion als Grundlage dienen, auch wenn die dielektrische Funktion der Nanopartikel aufgrund von inneren Verspannungen durch die SiO₂-Matrix davon abweichen kann.

Diese Daten wurden nun mittels Gleichungen 3.37 für den Streuquerschnitt und 3.38 für den Absorptionsquerschnitt eingefügt und berechnet. Hierbei sind die Werte für die Querschnitte über die Fläche der Projektion des Partikels πr^2 normiert. Dieses Verhältnis von Streu-, beziehungsweise Absorptionsquerschnitt zu dieser Fläche wird auch als Mie-Effizienz bezeichnet.

Die Daten für die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ lagen, für Einfallswinkel parallel und senkrecht zur tetragonalen c-Achse des VO₂ vor. Dies sowohl für die isolierende Phase des VO₂, als auch für die metallische Phase. Damit konnten die Querschnitte berechnet werden und sind in Abbildung 3.16, für einfallende Wellen parallel zur tetragonalen c-Achse und in Abbildung 3.17 für Wellen senkrecht zu dieser c-Achse gezeigt. Die blauen Linien zeigen hier die Partikel in der isolierenden Phase, und die roten Linien zeigen die Partikel in der metallischen Phase. Die Daten sind exemplarisch für drei verschiedene Partikelradien dargestellt. Man erkennt sowohl einen

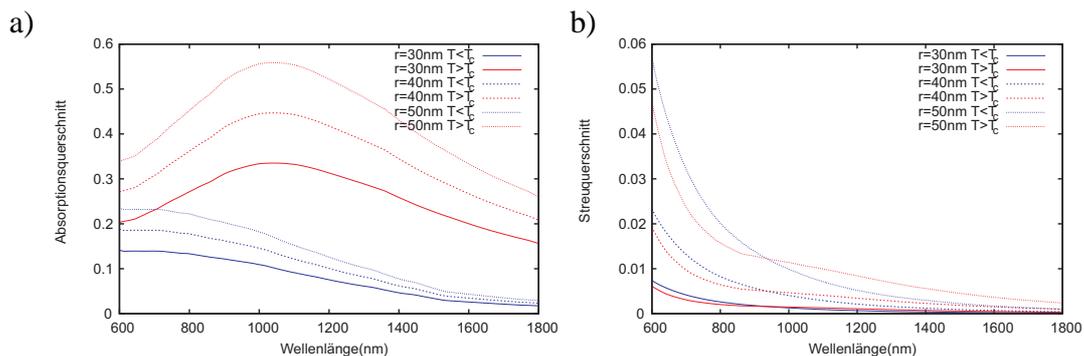


Abbildung 3.16: Die Abbildung zeigt den Absorptionsquerschnitt a) und den Streuquerschnitt b) der Nanopartikel, errechnet aus der dielektrischen Funktion des VO₂-Volumenmaterials, für Einfallswinkel parallel zur tetragonalen c-Achse. Alle Ergebnisse sind auf die Querschnittsfläche πr^2 der Partikel normiert. Gezeigt sind die Ergebnisse für verschiedene Partikelradien, sowohl für die isolierende Phase (blaue Linien) als auch für die metallische Phase (rote Linien) des VO₂.

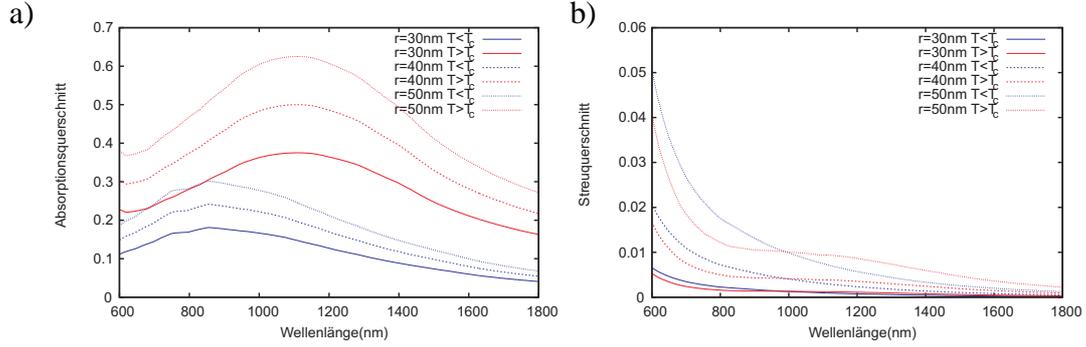


Abbildung 3.17: Die Abbildung zeigt den Absorptionsquerschnitt a) und den Streuquerschnitt b) der Nanopartikel, errechnet aus der dielektrischen Funktion des VO₂-Volumenmaterials, für Einfallswinkel senkrecht zur tetragonalen c-Achse. Alle Ergebnisse sind auf die Querschnittsfläche πr^2 der Partikels normiert. Gezeigt sind die Ergebnisse für verschiedene Partikelradien, sowohl für die isolierende Phase (blaue Linien) als auch für die metallische Phase (rote Linien) des VO₂.

deutlichen Anstieg der Streuquerschnitte als auch der Absorptionsquerschnitte bei steigenden Partikelradien. Die Ergebnisse des Datenmaterials für verschiedene Einfallswinkel unterscheiden sich nur minimal. Dafür ist, für beide Einfallswinkel, ein deutliches lokales Maximum der Absorption der metallischen Nanopartikel, bei einer Wellenlänge von etwa 1100 nm, zu erkennen. In der isolierenden Phase scheint dieses Maximum zu kleineren Wellenlängen verschoben zu sein, bei ca. 800 nm und darunter.

Die Streuquerschnitte der beiden Abbildungen 3.16 und 3.17 unterschieden sich auch kaum. Bei beiden Einfallswinkeln schneiden sich der Streuquerschnitt der metallischen Phase und der isolierenden Phase, nahe einer Wellenlänge von 1000 nm. Links des Schnittpunkts liegen die Werte, des Streuquerschnitts der isolierenden Phase, über den Werten der metallischen Phase. Bei Wellenlängen oberhalb des Schnittpunktes jedoch dreht sich das Streuverhalten der beiden Phasen um.

Insgesamt ist aber deutlich zu erkennen, dass die Absorption bei beiden Einfallswinkel deutlich größer ist als die Streuung der elektromagnetischen Strahlung. Außerdem ist zu erkennen, dass sowohl die Werte der Absorption als auch die Streuung mit steigendem Partikelradius ebenfalls steigen. Ebenso verhält es sich mit der Extinktion der Partikel im Infraroten. Wir haben im vorangegangenen Abschnitt 3.4 gesehen, dass die Summe der Anteile der elektromagnetischen Strahlung (W_{abs} , welcher den Anteil der Absorption darstellt und W_{sca} , welcher den Anteil der gestreuten Strahlung beschreibt), welche eine fiktive Kugelgröße um den Partikel durchdringt, die Extinktion ergibt:

$$W_{ext} = W_{abs} + W_{sca} \quad (3.39)$$

Analog verhält es sich mit den Streu- und Absorptionsquerschnitten σ_{sca} und σ_{abs} , deren Summe ebenfalls die auf die Querschnittsfläche des Partikels normierte Ex-

tinktion σ_{ext} darstellen

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs}. \quad (3.40)$$

Aus den oben berechneten Streu- und Absorptionsquerschnitten der Nanopartikel, welche auf Daten der dielektrischen Funktion senkrecht und parallel zur tetragonalen c -Achse des Volumenmaterials basierten, ließen sich die durchschnittlichen Streu- und Absorptionsquerschnitte der Nanopartikel berechnen. Hier wurden die Daten der beiden Raumrichtungen zusammengefasst, da in den sphärischen Nanopartikeln die Orientierung der Kristallachsen willkürlich verteilt ist. Die Summe der durchschnittlichen Querschnitte ergibt somit die Extinktion, welche in Abbildung 3.18 gezeigt ist. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Streuung an den Nanopartikeln kaum ins Gewicht fällt und der Anteil, der Absorption an der Extinktion, den größten Teil ausmacht. Ebenfalls sieht man, wie zu erwarten, einen deutlichen Anstieg der Extinktion bei steigenden Partikelradien. Klar zu erkennen ist das Maximum der Extinktion, welches bei einer Wellenlänge von etwa 1100 nm liegt. Betrachtet man die Messungen an den Nanopartikeln aus Abschnitt 3.3.2, liegt dort das Maximum der Extinktion bei deutlich höheren Wellenlängen, bei ca. 1300 nm. Das deutet darauf hin, dass die Einbettung der Nanopartikel in die SiO₂-Matrix starke Auswirkungen auf die Partikel hat. So ist die Verschiebung des Maximums wahrscheinlich auf innere Verspannungen der VO₂-Partikel zurückzuführen, welche womöglich die Kristallstruktur der Partikel verzerren und somit zu, vom Volumenmaterial abweichenden, optischen Konstanten führt.

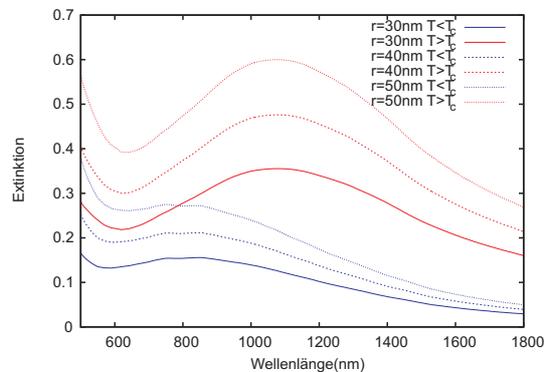


Abbildung 3.18: Darstellung der Extinktion der Nanopartikel in quasistatischer Näherung für verschiedene Partikelradien r . Hierbei ist die Extinktion auf den Partikelquerschnitt πr^2 normiert. Die blauen Linien zeigen die Partikel in der isolierenden Phase, während die roten Linien die VO₂-Partikel in der metallischen Phase darstellen.

3.4.3 Finite-Difference Time-Domain Methode (FDTD)

Viele elektromagnetische Problemstellungen können nur mittels numerischer Verfahren berechnet werden. Eine der am häufigsten benutzten Methoden sind Simulationen mit der sogenannten Finite-Difference Time-Domain Methode. Die Basis

dieser Methode bilden die Rotationsgleichungen der Maxwell-Gleichungen (siehe Abschnitt 2.2.1) in einer differenziellen Form, welche 1966 von Kane S. Yee vorgestellt wurde [64]. Im Folgendem wird nur auf die Gleichungen in nicht magnetischen Materialien eingegangen, hierbei orientiert sich die Herleitung an der Doktorarbeit von Christian Hermann [65]. Die Maxwell-Gleichungen ergeben somit ein System skalarer Gleichungen in einem orthogonalen Koordinatensystem.

$$-\frac{\partial B_x}{\partial t} = \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z}, \quad (3.41a)$$

$$-\frac{\partial B_y}{\partial t} = \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x}, \quad (3.41b)$$

$$\frac{\partial B_z}{\partial t} = \frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x}, \quad (3.41c)$$

$$\frac{\partial D_x}{\partial t} = \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} - J_x, \quad (3.41d)$$

$$\frac{\partial D_y}{\partial t} = \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} - J_y, \quad (3.41e)$$

$$\frac{\partial D_z}{\partial t} = \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} - J_z, \quad (3.41f)$$

Die Gleichungen für das Gauss'sche Gesetz für Magnetismus und das elektrische Feld müssen hier nicht berücksichtigt werden, da sie eine direkte Konsequenz der Rotationsgleichungen sind [66]. In Abbildung 3.19 ist eine sogenannte Yee-Zelle des Simulationsgitters dargestellt. Wie man im dreidimensionalen Yee-Gitter sieht, sind um eine Komponente des elektrischen Feldes E immer vier Komponenten des Magnetfeldes H angeordnet und umgekehrt vier Komponenten des elektrischen Feldes um eine Komponente des Magnetfeldes.

Die zeitliche Berechnung der Felder erfolgt mittels des sogenannten Leapfrog Verfahrens, bei welchem die Komponenten des elektrischen Feldes aufgrund eines diskreten magnetischen Feldes an einem bestimmten Zeitpunkt berechnet werden. Diese Ergebnisse des elektrischen Feldes dienen wiederum als Grundlage der Berechnung der daraus resultierenden magnetischen Felder. Danach kann das Verfahren mit den erhaltenen Daten für die Magnetfelder für den nächsten Zeitpunkt wiederholt werden. Aufgrund dieses alternierenden Vorgehens, welches an das Springen eines Laubfrosch erinnert, erhält das Leapfrog Verfahren seinen Namen.

Geht man von einem rechtwinkligen Gitter der Notation $(i, j, k) = (i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z)$, mit den Schrittweiten $\Delta x, \Delta y$ und Δz aus, so kann man für eine zeitliche Diskretisierung eine Funktion f der Form

$$f(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) = f_{i,j,k}^n \quad (3.42)$$

definieren, wobei gilt $(i, j, k, n) \in \mathbb{N}$. Hierbei ist Δt die Schrittweite des zeitlichen Rasters.

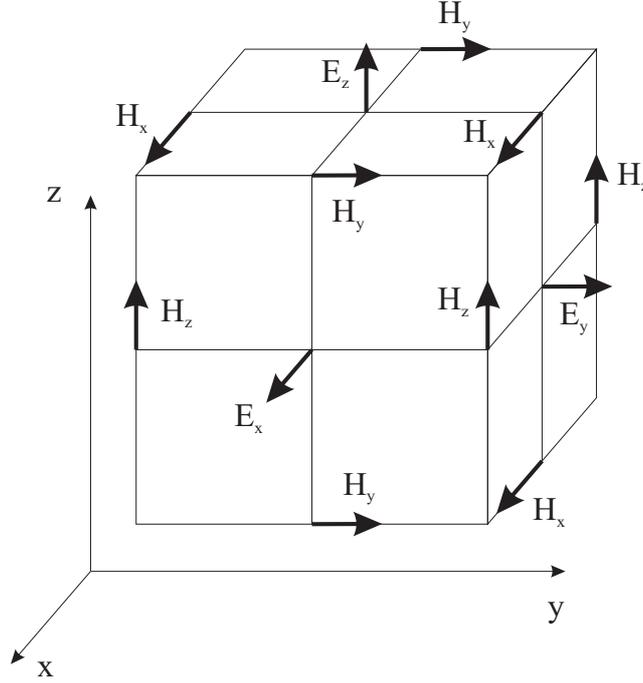


Abbildung 3.19: Gezeigt ist eine dreidimensionale Yee-Zelle der FDTD Simulation und deren Komponenten E_x, E_y und E_z des elektrischen Feldes, so wie die Komponenten H_x, H_y und H_z des Magnetfeldes.

Um das Verfahren klarer zu machen, richten wir kurz den Blick auf eine Taylorreihe der Funktion f um den Punkt x_i beim Zeitpunkt t_n in Vorwärtsrichtung

$$f(x_i + \Delta x)|_{t_n} = f|_{x_i, t_n} + \Delta x \cdot \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x_i, t_n} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \cdot \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_{x_i, t_n} + \frac{(\Delta x)^3}{6} \cdot \left. \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} \right|_{x_i, t_n} + \frac{(\Delta x)^4}{24} \cdot \left. \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} \right|_{\xi_1, t_n}, \quad (3.43)$$

beziehungsweise in Rückwärtsrichtung

$$f(x_i - \Delta x)|_{t_n} = f|_{x_i, t_n} - \Delta x \cdot \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x_i, t_n} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \cdot \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_{x_i, t_n} - \frac{(\Delta x)^3}{6} \cdot \left. \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} \right|_{x_i, t_n} + \frac{(\Delta x)^4}{24} \cdot \left. \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} \right|_{\xi_2, t_n}. \quad (3.44)$$

Hierbei ist ξ_1 ein Punkt im Intervall $(x_i, x_i + \Delta x)$ und ξ_2 ein Punkt im Intervall $(x_i, x_i - \Delta x)$. Mit Hilfe der finiten Differenzen zwischen den zwei obigen Reihen

$$f(x_i + \Delta x)|_{t_n} + f(x_i - \Delta x)|_{t_n} = 2 \cdot f|_{x_i, t_n} + (\Delta x)^2 \cdot \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_{x_1, t_n} + \frac{(\Delta x)^4}{12} \cdot \left. \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} \right|_{\xi_3, t_n}, \quad (3.45)$$

können die Ableitungen der Maxwell-Gleichungen bestimmt werden. Die zweite Ableitung der Funktion f am Punkt x_i und zum Zeitpunkt t_n ergibt sich somit zu:

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_{x_i, t_n} = \frac{f_{i+1}^n - 2f_i^n + f_{i-1}^n}{(\Delta x)^2} + O[(\Delta x)^2] \quad (3.46)$$

Analog lässt sich auch die zweite zeitliche Ableitung einer Funktion f an einem festen Ortspunkt x_i herleiten

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \right|_{x_i, t_n} = \frac{f_i^{n+1} - 2f_i^n + f_i^{n-1}}{(\Delta t)^2} + O[(\Delta t)^2]. \quad (3.47)$$

Bei den beiden letzten Gleichungen sind $O[(\Delta x)^2]$, beziehungsweise $O[(\Delta t)^2]$ die Restglieder der Taylorreihe und gehen, mit dem Quadrat des entsprechenden Parameters, gegen Null. Diese zwei Gleichungen sind die zweite Ableitung der sogenannten Central-Difference Näherung [67], und somit können die ersten Ort- und Zeitableitungen im Yee-Formalismus folgendermaßen beschrieben werden.

$$\frac{\partial f}{\partial x}(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) = \frac{f_{i+1/2, j, k}^n - f_{i-1/2, j, k}^n}{\Delta x} + O[(\Delta x)^2] \quad (3.48)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t}(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) = \frac{f_{i, j, k}^{n+1/2} - f_{i, j, k}^{n-1/2}}{\Delta t} + O[(\Delta t)^2] \quad (3.49)$$

Prinzipiell erhält man diese Gleichungen, wenn man 3.44 von 3.43 abzieht. Der einzige Unterschied zu obigen Gleichungen ist, dass der Schritt der Differenzen nur $\pm 1/2\Delta x$, beziehungsweise $\pm 1/2\Delta t$ ist. Dieser Unterschied ist nur dem Leapfrog-Algorithmus Yees geschuldet und hat sonst keine größere Bedeutung. Mit diesem Algorithmus ergeben sich dann die Ableitungen der Magnetfelder wie folgt:

$$\begin{aligned} \frac{H_x|_{i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta t} &= \frac{H_x|_{i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta t} + \\ &\quad \frac{E_y|_{i, j+\frac{1}{2}, k+1}^n - E_y|_{i, j+\frac{1}{2}, k}^n}{\Delta z} - \frac{E_z|_{i, j+1, k+\frac{1}{2}}^n - E_z|_{i, j, k+\frac{1}{2}}^n}{\Delta y}, \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} \frac{H_y|_{i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta t} &= \frac{H_y|_{i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta t} + \\ &\quad \frac{E_z|_{i+1, j, k+\frac{1}{2}}^n - E_z|_{i, j, k+\frac{1}{2}}^n}{\Delta x} - \frac{E_x|_{i+\frac{1}{2}, j+1, k}^n - E_x|_{i+\frac{1}{2}, j, k}^n}{\Delta z}, \end{aligned} \quad (3.51)$$

$$\begin{aligned} \frac{H_z|_{i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta t} &= \frac{H_z|_{i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta t} + \\ &\quad \frac{E_x|_{i+\frac{1}{2}, j+1, k}^n - E_x|_{i+\frac{1}{2}, j, k}^n}{\Delta y} - \frac{E_y|_{i+1, j+\frac{1}{2}, k}^n - E_y|_{i, j+\frac{1}{2}, k}^n}{\Delta x}. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Die Ableitungen der elektrischen Komponenten der Felder ergeben dann gemäß des Yee-Algorithmus:

$$\frac{E_x|_{i+\frac{1}{2},j,k}^n}{\Delta t} = \frac{E_x|_{i+\frac{1}{2},j,k}^{n-1}}{\Delta t} + \frac{1}{\epsilon|_{i+\frac{1}{2},j,k}} \left[\frac{H_z|_{i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k}^{n+\frac{1}{2}} - H_z|_{i+\frac{1}{2},j-\frac{1}{2},k}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta y} - \frac{H_y|_{i+\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - H_y|_{i+\frac{1}{2},j,k-\frac{1}{2}}^n}{\Delta z} \right], \quad (3.53)$$

$$\frac{E_y|_{i,j+\frac{1}{2},k}^n}{\Delta t} = \frac{E_y|_{i,j+\frac{1}{2},k}^{n-1}}{\Delta t} + \frac{1}{\epsilon|_{i,j+\frac{1}{2},k}} \left[\frac{H_x|_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - H_x|_{i,j+\frac{1}{2},k-\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta z} - \frac{H_z|_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - H_z|_{i-\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k}^n}{\Delta x} \right], \quad (3.54)$$

$$\frac{E_z|_{i,j,k+\frac{1}{2}}^n}{\Delta t} = \frac{E_z|_{i,j,k+\frac{1}{2}}^{n-1}}{\Delta t} + \frac{1}{\epsilon|_{i,j,k+\frac{1}{2}}} \left[\frac{H_y|_{i+\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - H_y|_{i-\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta x} - \frac{H_x|_{i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - H_x|_{i,j-\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}}^n}{\Delta y} \right]. \quad (3.55)$$

Mittels der so erhaltenen Felder und geeigneter Randbedingungen können, über das von Yee vorgeschlagene Leapfrog-Verfahren, nun direkt die elektromagnetischen Felder vielseitiger nanoskopischer Probleme berechnet werden. Hierbei gilt es nun ein geeignetes Simulationsgitter zu finden. Es sei angemerkt, dass die Simulationszeit stark mit der Gittergröße anwächst und somit ein ausgewogenes Verhältnis von Auflösung und Rechenzeit gefunden werden muss. Für die Skalierung der Simulationszeit t_{Sim} in dreidimensionalen Berechnungen gilt:

$$t_{Sim} \sim \left(\frac{\lambda}{dx} \right)^4. \quad (3.56)$$

3.4.4 FDTD-Simulationen der Absorptions- und Streuquerschnitte

Für die numerischen Berechnungen der Absorptions- und Streuquerschnitte wurde das Programm FDTD Solutions von Lumerical verwendet. Das Programm be-

nutzt dafür den in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Yee-Algorithmus, in dem die VO₂-Nanopartikel dreidimensional modelliert werden können. Dazu wurden Partikel mit verschiedenen Radien r in einer entsprechenden Simulationsumgebung erstellt und mittels eines orthogonalen Gitters in äquidistante Raumsegmente geteilt. Die räumliche Rasterung entspricht dabei den sogenannten Yee-Zellen.

In Abbildung 3.20 ist der Entwurf eines 3D-Modells für die FDTD-Berechnungen der Streu- und Absorptionsquerschnitte eines Nanopartikels zu sehen. Dieser ist, innerhalb der Simulationen, in einer SiO₂-Matrix eingebettet, welche im Bild den grauen Hintergrund darstellt. Das 3D-Modell der Simulation beinhaltet folgende essentielle Simulationsobjekte, die in der Abbildung folgendermaßen gekennzeichnet sind:

- SiO₂-Matrix (grau)
- VO₂-Partikel (rot)
- FDTD Simulationsgitter (orange)
- Total-field scattered-field (TFSF) Energiequelle (hellgrau)
- Energieflußmonitor um die Energiequelle (gelb)
- Energieflußmonitor innerhalb der Energiequelle (gelb)

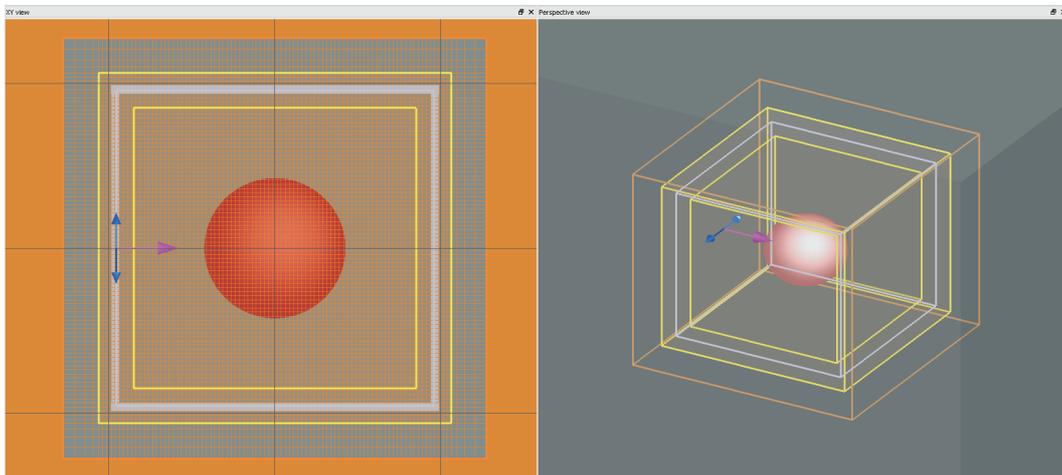


Abbildung 3.20: 3D-Modell der FDTD Simulation. Zu sehen ist ein kugelförmiges Nanopartikel in SiO₂. Das Simulationsgitter ist orange dargestellt. Die gelben Rahmen sind die Messflächen der Simulation, und die hellgraue Box ist die Energiequelle der Simulation.

VO₂-Partikel und SiO₂-Matrix

Als erstes müssen die optischen Parameter der Partikel und des Mediums festgelegt werden. Die Daten für den komplexen Brechungsindex des umgebenden Mediums sind aus [53] übernommen. Hierbei ist, im beobachteten Wellenlängenbereich, die Extinktion des SiO₂ gleich Null, und der Brechungsindex liegt fast konstant bei etwa $n = 1.46$. Das Volumen des SiO₂ Mediums erstreckt sich weit über die Simulationsregion hinaus, um divergierenden Simulationen, aufgrund von Reflektionen an den Rändern, vorzubeugen.

Die Daten für den komplexen Brechungsindex des VO₂ im nahen Infrarot sind wie in Abschnitt 3.4.2 aus den Daten der dielektrischen Funktion des VO₂-Volumenmaterials [28] als Grundlage für die Berechnungen benutzt worden. Wie wir in Abschnitt 2.2.1 gesehen haben, lässt sich mittels Gleichungen 3.7 und 3.8 der komplexe Brechungsindex aus der dielektrischen Funktion berechnen. Das Programm bietet eine Schnittstelle für Daten an, welche den Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex abhängig von der Wellenlänge importieren kann. In dieser Form können die Daten in das Programm geladen werden und mittels eines Näherungsverfahrens in die Datenbank des Programms übernommen werden. Das Partikel kann nun mit den entsprechenden Parametern modelliert werden. Simuliert wurden VO₂-Partikel mit Partikelradien zwischen 10 nm und 60 nm. Außerdem wurden die Absorptions- und Streuquerschnitte dieser Partikel für die isolierende Phase und die metallische Phase der Daten des Volumenmaterials berechnet.

FDTD Simulationsgitter

Das Simulationsgitter unterteilt den Raum des 3D-Modells in ein orthogonales Gitter mit gleichen Abständen zwischen den Gitterlinien, in alle drei Dimensionen. Hierbei sind die Perioden des Gitters $(dx, dy, dz) \leq \frac{r}{17}$. Der Wert des Nenners ist hierbei so gewählt worden, dass die Simulationszeit dabei in einem sinnvollen Rahmen bleibt. Mit den oben genannten Gitterperioden sollte eine genügend hohe räumliche Auflösung gegenüber dem Partikelradius r gewährleistet sein, so dass keine Messartefakte durch die gerasterte Partikeloberfläche entstehen, welche ja nun nicht mehr gekrümmt ist, sondern aus kleinen Würfeln besteht.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Simulation sind die Randbedingungen. In unserem Fall wollen wir gewährleisten haben, dass elektromagnetische Strahlung an den Simulationsrändern aus der Simulationsregion entweichen kann, ohne dass sie mit den Feldern im Inneren interferieren. Dazu wurden PML-Randbedingungen (Perfectly Matched Layer) herangezogen. Diese bestehen aus absorbierenden Schichten, welche sich weit über den Simulationsrand erstrecken. Deshalb muss auch das zugrunde liegende SiO₂-Medium sich ein gutes Stück über den Rand hinaus erstrecken, um keine Reflektionen von den Kanten zu erhalten.

Total-field scattered-field (TFSF) Energiequelle

Um den Absorptionsquerschnitt und das Streuverhalten der Nanopartikel zu berechnen, bietet es sich an, innerhalb des Programms, eine spezielle Energiequelle zu benutzen. Diese sogenannte TFSF-Quelle ist eigentlich eine ebene Welle welche von einem Kasten umgeben ist. Die ebene Welle startet auf der Seite mit dem lila Pfeil, aus Abbildung 3.20, und propagiert in Richtung des Pfeils. Die zwei blauen Pfeile zeigen die Ebene der Schwingung des E-Feldes.

Diese Quellen dienen dazu, den Raum in zwei Zonen aufzuteilen. Wichtig hierbei ist, dass der Kasten das streuende Objekt komplett umschließt, um die Felder korrekt wiedergeben zu können. Warum das so ist, wird klar, wenn man sich die beiden Zonen der TFSF-Quelle anschaut. Innerhalb des Kastens ist das gesamte Feld, bestehend aus ebener Welle und Streufeld, enthalten. Außerhalb des Kastens jedoch ist nur noch das gestreute Feld vorhanden. Dies wird erreicht, indem an allen Flächen des Kastens die Energie der einfallenden Welle abgezogen wird und sich aus der Differenz das gestreute Feld ergibt. Würde man kein streuendes Partikel innerhalb des Kastens platzieren, wäre die Differenz in diesem Fall natürlich Null. Für die Simulationen wurde eine breitbandige Strahlungsquelle gewählt. Somit können die Felder frequenz aufgelöst, über eine breites Wellenspektrum berechnet werden und das während einer einzigen Simulation. Der Breitbandpuls hat sein Zentrum bei einer Frequenz von 375 THz und einer Bandbreite von 450 THz, bei einer Pulsdauer von 3.3 fs.

Energieflußmonitor außerhalb der Energiequelle (Streuung)

Diese Simulationsfläche, welche die komplette TFSF-Quelle umschließt, wird zur Berechnung der Streuung herangezogen. Wie oben beschrieben, liefert die TFSF-Quelle das gestreute Feld, wenn sich innerhalb ein Objekt befindet. Dieses muss somit nur noch außerhalb der Flächen der TFSF-Quelle ausgelesen werden. Der Monitor für die transmittierte Energie besteht aus sechs Flächen, welche zusammen einen Würfel bilden und an den Achsen der Simulation ausgerichtet sind. Wir bezeichnen diese Flächen im Folgenden als A_{x1} , A_{x2} , A_{y1} , A_{y2} , A_{z1} und A_{z2} . Der Index gibt an, zu welcher Achse die Flächennormale ausgerichtet ist und ob sie auf der einen oder deren gegenüberliegenden Seite liegt. Die transmittierte Energie kann von den Flächen berechnet werden und wird folgendermaßen dargestellt:

$$T_{dim,i}(f) = \frac{\frac{1}{2} \int real(\mathbf{S}(f)) \cdot \mathbf{n}}{E_0(f)}. \quad (3.57)$$

Hierbei ist die transmittierte Strahlung durch eine Fläche A mit dem Index $dim \in (x, y, z)$, welcher die Ausrichtung angibt, und dem Index $i \in (1, 2)$, welcher die jeweils gegenüberliegenden Flächen unterscheidet. $\mathbf{S}(f)$ sind die über den Yee-Algorithmus berechneten Poyntingvektoren und \mathbf{n} stellt die Oberflächennormale

dar. Die Transmission ist über die Gesamtenergie der einfallenden ebenen Welle $W_0(f)$ normiert, mittels

$$W_0(f) = \frac{\frac{1}{2} \int \text{real}(\mathbf{S}(f)^{\text{Quelle}}) \cdot \mathbf{n}}{|NORM|^2}. \quad (3.58)$$

Diese ist wiederum über folgende Formel normiert, welche das normierte Spektrum der Energiequelle wiedergibt:

$$NORM = \frac{1}{N} \sum_{\text{Quellen}} \int \exp(i\omega t) s_j(t) dt. \quad (3.59)$$

Dabei ist $s_j(t)$ das zeitliche Signal der Quelle und j ist der index der j -ten Energiequelle.

Der Gesamtenergiefluß durch die äußere Fläche ergibt sich somit zu

$$W_{sca} = (T_{x2} - T_{x1} + T_{y2} - T_{y1} + T_{z2} - T_{z1}) \cdot W_0(f) \quad (3.60)$$

und wird, mittels Normierung über die Eingangsintensität $I_0(f)$ und der Fläche des Partikels $A_P = r^2 \cdot \pi$, zum Streuquerschnitt

$$\sigma_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_0(f) \cdot A_P} \quad (3.61)$$

des Partikels.

Energieflußmonitor innerhalb der Energiequelle (Absorption)

Im Prinzip unterscheidet sich der Aufbau des Energiemonitors innerhalb der TFSS-Quelle nicht vom dem außerhalb der Energiequelle. Er befindet sich aber in dem Raumbereich, in dem noch das gesamte Feld dargestellt wird. Das liegt daran, dass er sich innerhalb der Flächen der TFSS-Quelle befindet, an welchen erst die Eingangsintensität abgezogen wird. Der Monitor besteht also auch aus sechs Flächen, deren Transmissionsverhalten berechnet werden kann. Zieht man auch hier wieder die Transmissionswerte der gegenüberliegenden Seiten voneinander ab, so verschwindet die Strahlung der einfallenden Quelle (ebenso verschwindet die gestreute Strahlung durch die Subtraktion) und es bleibt nur noch eine Differenz übrig, welche direkt die Absorption des Nanopartikels angibt.

$$W_{abs} = (T_{x2} - T_{x1} + T_{y2} - T_{y1} + T_{z2} - T_{z1}) \cdot W_0(f). \quad (3.62)$$

Auch hier wird der Absorptionsquerschnitt, mittels Normierung über die Eingangsintensität $I_0(f)$ und der Fläche des Partikels $A_P = r^2 \cdot \pi$, dargestellt:

$$\sigma_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_0(f) \cdot A_P}. \quad (3.63)$$

Ergebnisse

Die Streu- und Absorptionsquerschnitte sind für die Daten der dielektrischen Funktion des VO₂-Volumenmaterial berechnet und das jeweils für zwei verschiedene Einfallswinkel. Einmal parallel zur tetragonalen c-Achse des VO₂ und einmal senkrecht zur tetragonalen c-Achse. Abbildung 3.21 zeigt die Querschnitte für drei verschiedene Partikelradien und die verschiedenen Einfallswinkel. Die Ergebnisse entsprechen denen der Berechnungen mittels quasistatischer Näherung, aus Abschnitt 3.4.2, außer dass sie etwas größere Werte annehmen. Das charakteristische Maximum der Absorption, bei etwa 1100 nm, tritt auch hier in der metallischen Phase auf, wobei das Maximum der Absorption, in der isolierenden Phase, ebenfalls höhere Werte annimmt und in Richtung kleinerer Wellenlängen verschoben ist als bei den Ergebnissen mittels quasistatischer Näherung.

Ebenso ergibt sich beim Betrachten des Streuquerschnitts der charakteristische Schnittpunkt zwischen isolierender und halbleitender Phase bei einer Wellenlänge von 1000 nm. Hier dreht sich ebenfalls das Schaltverhalten zwischen den zwei Phasen

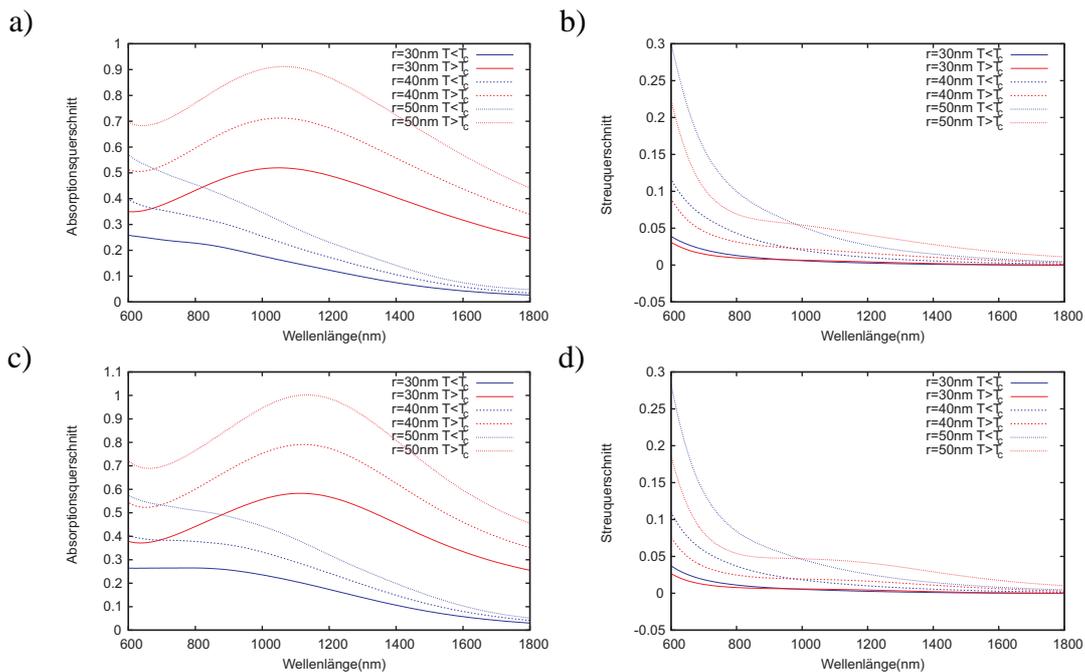


Abbildung 3.21: Die Abbildung zeigt die Ergebnisse einer FDTD Simulation. Der Absorptionsquerschnitt a) und der Streuquerschnitt b) der Nanopartikel, sind über die dielektrische Funktion des VO₂-Volumenmaterials, für Einfallswinkel parallel zur tetragonalen c-Achse, berechnet. Die Streuquerschnitte in c) und d) jedoch sind für einen Einfallswinkel rechtwinklig zu dieser Achse errechnet. Alle Ergebnisse sind auf die Querschnittsfläche πr^2 der Partikels normiert. Gezeigt sind die Ergebnisse für verschiedene Partikelradien, sowohl für die isolierende Phase (blaue Linien) als auch für die metallische Phase (rote Linien) des VO₂.

um, wie auch schon bei den Berechnungen mittels quasistatischer Näherung. Des Weiteren ist auch hier sowohl ein Anstieg des Streuquerschnitts, als auch ein Anstieg des Absorptionsquerschnitts bei größer werdenden Partikelradien zu verzeichnen. Im Bezug auf die Extinktion, welche die Summe der beiden Querschnitte ist, sieht man, dass die Streuquerschnitte nur wenig dazu beitragen und der größte Anteil durch die Absorption gedeckt ist. Dies ist gut in Abbildung 3.22 zu erkennen. Auch hier wurden die durchschnittlichen Streu- und Absorptionsquerschnitte der Nanopartikel aus den Daten für die dielektrische Funktion des Volumenmaterials für parallele und rechtwinklige Ausrichtung errechnet und deren Summe gebildet.

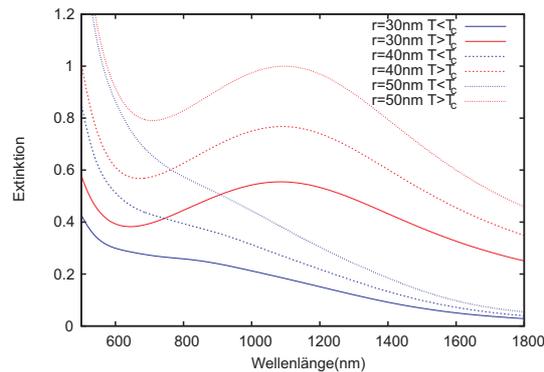


Abbildung 3.22: Darstellung der Extinktion der Nanopartikel in welche mittels FDTD Simulationen berechnet wurden, für verschiedene Partikelradien r . Hierbei ist die Extinktion auf den Partikelquerschnitt πr^2 normiert. Die blauen Linien zeigen die Partikel in der isolierenden Phase, während die roten Linien die VO₂-Partikel in der metallischen Phase darstellen.

3.4.5 Vergleich der quasistatischen Näherung, FDTD-Simulation und experimenteller Daten

Die aus den vorigen Abschnitten 3.4.2 und 3.4.4 gewonnenen Ergebnisse der Berechnungen der Extinktion sollen nun miteinander verglichen werden. Dabei wurden jeweils die Ergebnisse mittels quasistatischer Näherung und diejenigen mittels FDTD-Berechnungen herangezogen. Hierbei werden die Ergebnisse der Berechnungen für Partikeldurchmesser von 40 nm und 80 nm den Ergebnissen der Extinktion der ellipsometrischen Messungen aus Abschnitt 3.3.2 gegenübergestellt. Um diese miteinander vergleichen zu können sind die Ergebnisse in Abbildung 3.23 dargestellt. Dort sind auf der linken Seite die Berechnungen der Extinktion gezeigt und auf der rechten Seite die Ergebnisse der entsprechenden Messungen mittels eines Ellipsometers. Alle Graphen zeigen hierbei die Extinktion der Nanopartikel sowohl in der metallischen Phase, als auch in der isolierenden Phase. Die Ergebnisse der quasistatischen Näherung und der FDTD-Simulationen unterscheiden sich vor allem darin, dass die Ergebnisse der Extinktion mittels FDTD immer deutlich höher

liegen als die Ergebnisse der quasistatischen Näherung. Die Form der Kurven unterscheidet sich aber nur geringfügig. So liegt das Maximum der Extinktion in der metallischen Phase bei beiden Berechnungen in etwa bei 1100 nm. Beim Experiment jedoch liegt das Maximum der Extinktion bei einer Wellenlänge von 1300 nm und somit um 200 nm höher als bei den Ergebnissen der Simulationen. Im Vergleich zum Experiment hat das Maximum der Simulationen außerdem deutlich niedrigere Werte, welche etwa halb so groß sind. Dieser große Unterschied der Extinktion zwischen Rechnung und Experiment liegt sowohl bei den kleineren Partikeln als auch bei den größeren Partikeln vor. Auffällig ist zudem, dass die Werte der Extinktion der Simulationen bei den kleineren Partikeln (40 nm) etwa halb so groß ausfallen, wie bei den größeren Partikeln (80 nm). Bei den Messungen tritt jedoch ein genau entgegengesetztes Verhalten auf. Dort liegen die Werte der Extinktion der kleineren Partikel deutlich über denen der größeren Partikel. Dieser Unterschied lässt sich mit den Simulationen nicht bestätigen, da dort das genaue Gegenteil passiert.

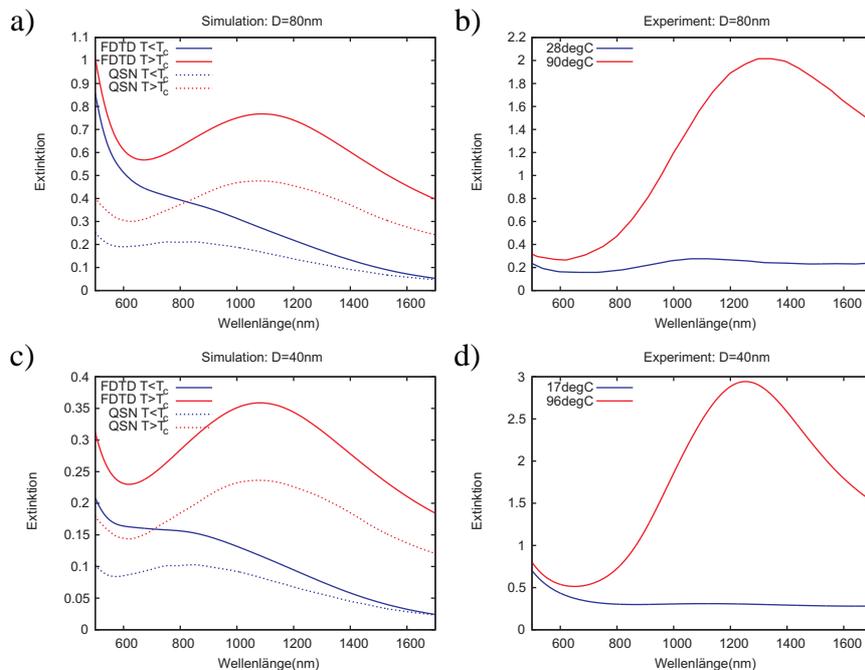


Abbildung 3.23: Abbildung a) zeigt die Ergebnisse der Berechnungen der Extinktion mittels FDTD-Simulation (durchgezogene Linien) und der quasistatischen Näherung (gestrichelte Linien, jeweils in der metallischen Phase (rot) und der isolierenden Phase (blau)). Dies für einen Durchmesser der Partikel von etwa 80 nm. Abbildung b) zeigt die entsprechende Messung mittels eines Ellipsometers. Abbildung c) zeigt die Ergebnisse der Berechnungen der Extinktion mittels FDTD-Simulation (durchgezogene Linien) und der quasistatischen Näherung (gestrichelte Linien, jeweils in der metallischen Phase (rot) und der isolierenden Phase (blau)). Dies für einen Durchmesser der Partikel von etwa 40 nm. Abbildung d) zeigt die entsprechende Messung mittels eines Ellipsometers.

Kapitel 4

VO₂-Beugungsgitter

4.1 Das Beugungsgitter

Beugungsgitter sind häufig genutzte optische Instrumente und haben sich, zum Beispiel in der Spektralanalyse, bewährt und sind somit in vielen Spektrometern zu finden. Im Laufe dieser Arbeit wurden Beugungsgitter hergestellt, welche sich die Änderung der optischen Eigenschaften beim Phasenübergang des VO₂ zunutze machen sollten. Hierbei sollten das veränderte Transmissionverhalten und die Phasenverschiebung beim Phasenübergang dafür sorgen, dass die Eigenschaften der Beugungsgitter, hinsichtlich ihrer Beugungseffizienz, schaltbar gemacht werden. Im Folgenden soll nun eine kurze theoretische Betrachtung der Funktionsweise solcher Gitter, dargestellt werden. Man unterscheidet hierbei zwei Arten eines Beugungsgitters, eines welches die Amplitude des auftreffenden elektromagnetischen Feldes verändert und eines, welches die Phase der einlaufenden Welle verändert. Möglich sind natürlich auch Gitter, die beide Komponenten des Feldes verändern, so wie jene, welche im Zuge dieser Arbeit hergestellt wurden.

4.1.1 Transmissionsgitter

Die ersten Amplitudengitter wurden schon Ende des 18. Jahrhunderts von dem Astronomen David Rittenhouse [68] entwickelt. Diese Gitter bestanden aus feinen Drähten, die zwischen zwei Schrauben gespannt waren, wobei deren Gewinde als Platzhalter für die Drähte dienten um Periodizität zu gewährleisten.

Stellen wir uns nun eine Anordnung vor, die aus vielen, periodisch nebeneinander liegenden Öffnungen besteht, so dass auf einen undurchsichtigen Streifen ein durchsichtiger Streifen folgt (siehe Abbildung 4.1). Die folgende Herleitung des Transmissionsgitters bezieht sich auf [69]. Hierbei ist s die Breite eines einzelnen Spalts der Länge l . Der Abstand zweier Spalte von Mitte zu Mitte ist d und wird im Folgenden als Gitterkonstante bezeichnet. Die Anzahl der Spalte sei m . Sei θ_0

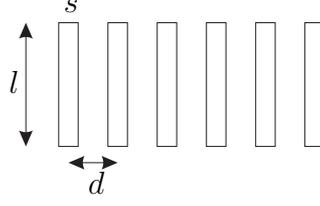


Abbildung 4.1: Spalte eines Beugungsgitters

der Winkel des einfallenden Strahls, gegenüber der Normalen des Gitters und der Winkel des gebeugten Strahls sei θ . Definieren wir $\alpha_0 = \sin \theta_0$, $\alpha = \sin \theta$ und $a = \sin \theta - \sin \theta_0$. Setzen wir für die Koordinaten auf der Apertur, $\xi_p = Nd$ und $\eta_p = 0$ mit $N = 0, 1, 2, \dots, m-1$, so ergibt sich nach Born [69] für die Amplitude des Feldes

$$U_p = U_p^0 \sum_{p=0}^{m-1} e^{-ikpda} = U_p^0 \frac{1 - e^{-imdka}}{1 - e^{-ikda}} \quad (4.1)$$

mit $k = 2\pi/\lambda$. Für die Intensität folgt dann weiter

$$I = |U_p|^2 = |U_p^0|^2 \frac{1 - e^{imdka}}{1 - e^{ikda}} \cdot \frac{1 - e^{-imdka}}{1 - e^{-ikda}} = I_0 \frac{1 - \cos(imdka)}{1 - \cos(ikda)}. \quad (4.2)$$

Setzt man nun die Intensität $I_0 = \frac{s^2 l}{\lambda} \left(\frac{\sin \frac{kas}{2}}{\frac{kas}{2}} \right)^2$ für die Beugung eines einzigen Spaltes ein, so ergibt sich

$$I = \frac{s^2 l}{\lambda} \left(\frac{\sin \frac{kas}{2}}{\frac{kas}{2}} \right)^2 \left(\frac{\sin \frac{mkda}{2}}{\sin \frac{kda}{2}} \right)^2. \quad (4.3)$$

Die Intensitätsverteilung ist also eine Überlagerung der Beugungsbilder des Einzelspaltes mit dem Interferenzbild der m Spalte. Die Beugungsfigur hat nun ein Hauptmaximum mit der Halbwertsbreite

$$\frac{kas}{2} = \frac{\pi as}{\lambda} = \pi \quad (4.4)$$

und dem Betrag

$$a = \frac{\lambda}{s}. \quad (4.5)$$

Der Sinus im Nenner der Intensitätsverteilung sorgt nun dafür, dass das Beugungsbild nicht nur ein Hauptmaximum bei $a = 0$ besitzt, er sorgt dafür, dass es eine unendliche Folge an Hauptmaxima gibt, überall dort, wo der Nenner verschwindet. Das ist der Fall, wenn gilt:

$$a = \sin \theta - \sin \theta_0 = \frac{\lambda}{d} n \quad (4.6)$$

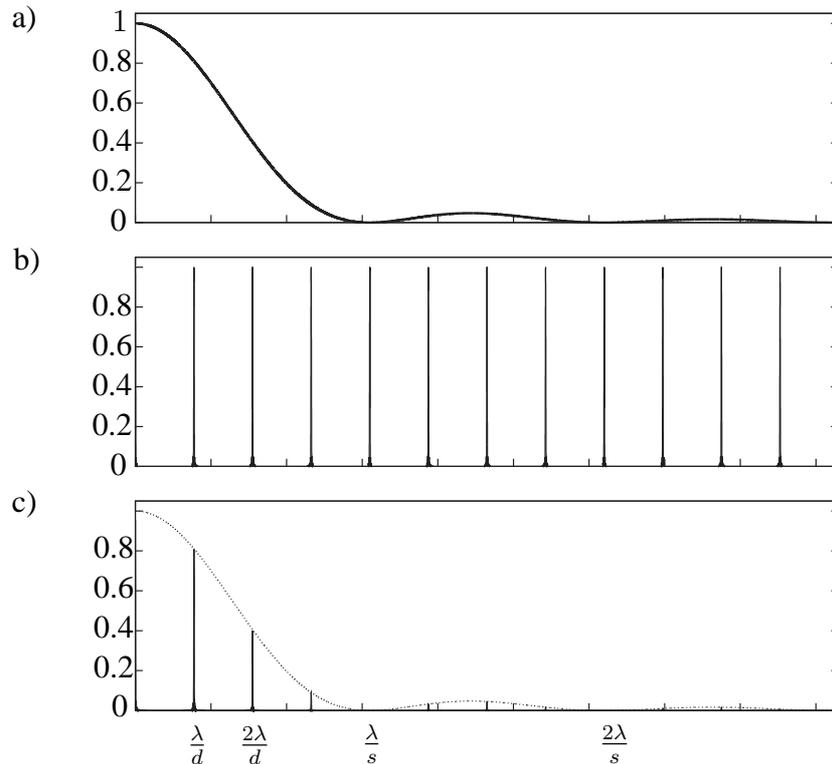


Abbildung 4.2: Die Abbildung zeigt die Darstellung der beiden Faktoren der Beugungsintensität am Amplitudengitter. a) zeigt den Verlauf des Einzelspalts und b) zeigt die Orte der Beugungsmaxima des Gitters. In c) ist dann die Überlagerung beider Faktoren dargestellt.

für $n \in \mathbb{N}$. Diese Gleichung wird auch Gittergleichung genannt und hat für senkrechten Einfall der Strahlung die bekannte Form

$$d \sin \theta = \lambda n . \quad (4.7)$$

Zwischen diesen Hauptmaxima liegen schwache Nebenminima, welche jeweils durch die Nullstellen des Zählers voneinander getrennt sind. Diese liegen bei Werten

$$a = \frac{\lambda n}{d m} . \quad (4.8)$$

Abbildung 4.2 zeigt die beiden Faktoren, die zum Beugungsbild beitragen. Das Produkt der beiden in Abbildung 4.2 gezeigten Figuren ergibt die wirkliche Intensitätsverteilung der Gitterbeugung, welche im unteren Graphen dargestellt ist. Betrachtet man diesen, so sieht man, dass die nullte Ordnung durch die Intensitätsverteilung am Einzelspalt vor allen anderen Maxima ausgezeichnet ist. Liegen die Maxima erster, zweiter, dritter, ..., Ordnung, noch in Bereichen, in denen die Einzelspaltbeugung stark ist, erscheinen diese Maxima ebenfalls hell. Das ist der Fall wenn $\frac{\lambda}{s} \gg \frac{\lambda}{d}$, also $d \gg s$ sind. Allgemein ist es so, dass diese Maxima mit höherer Ordnung stark

an Intensität verlieren, sie können aber auch wieder stärker hervortreten, falls sie in den Nebenmaxima der Einzelspaltbeugung liegen. Hier wurde davon ausgegangen, dass die einfallende Strahlung monochromatisch ist. Ist dies nicht der Fall, fungiert ein Gitter als Spektralapparat, da die Verteilung der Maxima abhängig von der Wellenlänge des Lichts ist. Deshalb finden Beugungsgitter häufig Anwendung in Spektrometern, da hier die Spektralzerlegung leicht über die Gitterparameter zu kontrollieren ist.

4.1.2 Phasengitter

Gitter, die in Spektrometern verbaut sind, sind normalerweise keine solchen, welche die Amplitude der einfallenden Welle modulieren. Hier werden meistens Reflexionsgitter verwendet, welche den Phasengang der elektromagnetischen Wellen aufgrund ihrer Periodizität beeinflussen.

Um ein Phasengitter zu realisieren kann man beispielsweise auch periodische Furchen in ein Glasplättchen einritzen, um somit dem Licht in den Rillen einen kürzeren Weg durch das Material zu gestatten als an den unbearbeiteten Stellen. Somit wird bei Transmission durch das Plättchen nicht die Amplitude moduliert, da das Material ja überall gleich durchlässig ist, vielmehr wird hierbei, durch die Oberflächengeometrie, eine Phasenverschiebung der einfallenden Wellen erzielt. Ist in diesem Material, wie es bei Glas der Fall ist, der Brechungsindex höher als im umliegenden Medium, kommen ursprünglich gleichphasige Lichtstrahlen, welche eine unterschiedliche Strecke zurücklegen, mit verschiedener Phase an einem Beobachtungspunkt hinter dem Phasengitter an. Nach dem Huygen'schen Prinzip treten die elektromagnetischen Wellen aus dem Phasengitter aus und interferieren dort gemäß ihrer Phasenbeziehungen zueinander. Somit kann man auch ohne die Änderung der Transmission Beugungsgitter herstellen. Der Vorteil solcher Gitter liegt unter anderem genau darin, dass eben ein geringer Anteil der einfallenden Welle absorbiert wird. Entscheidend bei Phasengittern, welche in Transmission genutzt werden, ist dann vor allem der Unterschied der Brechungsindizes des Materials und der Umgebung und die periodische Geometrie des Gitters. Betrachten wir nun ein binäres Phasengitter der Form:

$$g(x) = \begin{cases} e^{i\phi}, & \text{wenn } x \in [-p/2, 0] \\ 1, & \text{wenn } x \in [0, p/2]. \end{cases} \quad (4.9)$$

Das Transmissionsprofil des Phasengitters ist somit $g(x) = t(x)e^{i\phi(x)}$, wobei $t(x)$ die Amplitude beschreibt und $\phi(x)$ die Phase. Abbildung 4.3 zeigt die Transmissionsfunktion eines Phasengitters, welche bei nicht-absorbierenden Materialien gleich 1 ist. Außerdem stellt es die Phasenfunktion $\phi(x)$ dar, welche durch die Geometrie und durch die vom Brechungsindex hervorgerufene Phasenänderung, am Ort x des Gitters bestimmt ist.

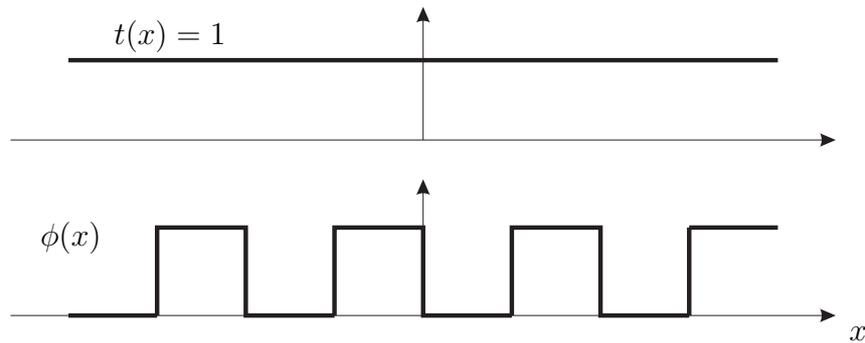


Abbildung 4.3: Binäres Phasengitter: $t(x)$ ist die Transmissionsfunktion und $\phi(x)$ die Phase.

Da in dieser Arbeit Nanopartikel in ein nicht absorbierendes Material eingebettet wurden und der Brechungsindex der Partikel schaltbar ist, kann somit auch ein Phasengitter realisiert werden. Trifft monochromatisches Licht auf das Glassubstrat, ändert sich zwar die Ausbreitungsgeschwindigkeit c_{SiO_2} des Lichts gemäß $c_{SiO_2} = c_0/n_{SiO_2}$, aber deren Phasenbeziehungen zueinander sind immer noch konstant. Hierbei sind c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit und n_{SiO_2} der Brechungsindex des Mediums. Treffen die Wellen dann auf ein Partikel mit höherem Brechungsindex n_P als dem des Glases n_{SiO_2} , dann werden diese Lichtwellen mit jenen interferieren, welche nicht durch einen Partikel gedrungen sind, da sie mit anderer Phase aus dem Partikel austreten. Das wiederum führt zu einem Beugungsbild. Da der Brechungsindex des VO_2 mittels Phasenübergang geschaltet werden kann, bieten sich hier interessante Ansätze für schaltbare Beugungsgitter. Durch Fouriertransformation [70] beispielsweise kann nun das Beugungsbild eines solchen Gitters berechnet werden. In Abschnitt 4.4 dieser Arbeit wird auf Simulationen zur Gitterberechnung eingegangen, die mit der Methode der Fourieroptik arbeiten.

Die real gefertigten Gitter aus VO_2 -Partikeln in dieser Arbeit, sind aber sowohl Transmissionsgitter, als auch Phasengitter. Das kommt daher, dass die Gitter sowohl absorbieren als auch das einfallende Licht streuen, was bekanntlich durch die, wie in Abschnitt 3.3.1 untersuchte, Extinktion beschrieben wird. Da die Nanopartikel ebenfalls einen anderen Brechungsindex als das umgebende SiO_2 besitzen, wird auch die Phase des dort hindurch laufenden Lichts verändert. Was somit zu einer Phasenverschiebung dieses Lichts, im Vergleich zum ungestörten Licht, führt. Die beiden Gittervarianten schließen sich natürlich auch nicht aus. Im Endeffekt muss nur die Transmissionsfunktion $t(x)$ aus Abbildung 4.3, ähnlich der Phasenfunktion $\phi(x)$, periodisch moduliert sein und das Transmissionsprofil der Gitterstreifen wiedergeben.

4.2 Herstellung der Beugungsgitter

Im Zuge dieser Arbeit wurden schaltbare Beugungsgitter hergestellt, welche VO_2 Nanopartikel beinhalten. Hierzu wurden zwei verschiedene Herangehensweisen benutzt, um diese zu erzeugen. Zum Ersten wurden sogenannte direkt synthetisierte (DS) Gitter hergestellt und zum Zweiten, solche Gitter bei denen der Phasenübergang der implantierten Nanopartikel lokal deaktiviert wurde. Alle Verfahren wurden mittels hochdosierter Ionenimplantation von Vanadium und Sauerstoff in SiO_2 durchgeführt. Im folgenden Abschnitt soll auf die zwei essentiellen Herstellungsweisen der verschiedenen Gittertypen dieser Arbeit eingegangen werden. Die zwei verwendeten Gittertypen werden im weiteren Verlauf als direkt synthetisierte (DS) Gitter und als selektiv deaktivierte (SD) Gitter bezeichnet.

4.2.1 Herstellung der Implantationsmasken

Die Herstellung der Masken für die Implantation ist bei den beiden verwendeten Gittertypen im Prinzip gleich. Die zwei Gittertypen unterscheiden sich vor allem in der Reihenfolge der Implantation und der Maskierung der Probe. Bei den DS Gittern wird die Probe, vor der Ionenimplantation, mit einer Metallmaske beschichtet, bei den SD-Gittern wird jedoch die Maske erst nach der Implantation der Nanopartikel aufgebracht, um darauf die homogene Schicht aus Nanopartikeln selektiv mit Argonionen zu beschießen. Die Implantationsmasken werden aber in gleicher Weise prozessiert. Deshalb gilt die im folgenden Abschnitt beschriebene Vorgehensweise, sowohl für die direkt synthetisierten als auch für die selektiv deaktivierten Gittertypen.

Abbildung 4.4 zeigt den photolithographischen Prozess zur Herstellung der Mas-

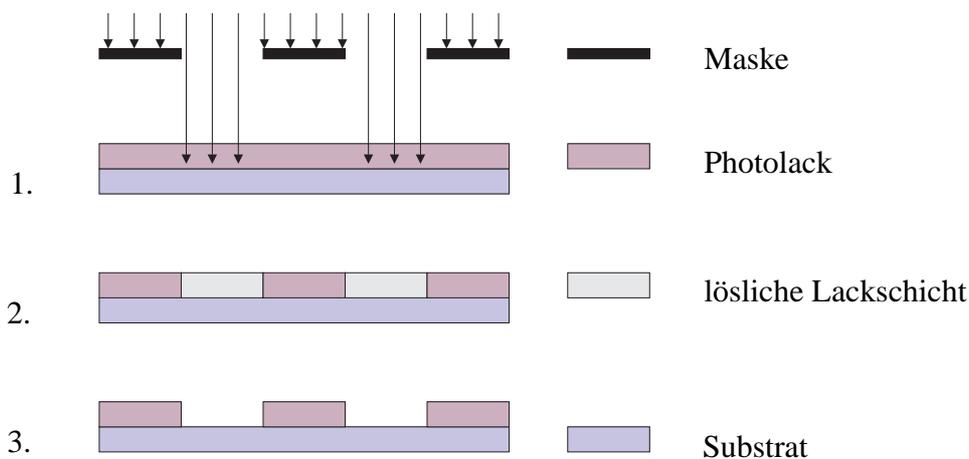


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Photolithographie Prozesses

ken für die Beugungsgitter schematisch. Als erster Schritt für die Prozessierung der Implantationsmaske wurden die SiO_2 -Substrate mit einem photoaktiven Positivlack, mittels Spin-Coating, beschichtet. Die Dicke der Photolackschicht betrug etwa $1.2 \mu\text{m}$. Bei den Substraten handelte es sich um 1 cm breite quadratische Plättchen aus amorphem und poliertem Quarzglas, mit einer Dicke von 0.5 mm. Als Nächstes wurden die beschichteten Substrate unter UV-Licht durch optische Masken belichtet. Die verwendeten Masken sind hierbei Positivmasken für die späteren VO_2 Beugungsgitter und legen die Streifenbreite und das Tastverhältnis der Beugungsgitter fest. Nachdem die Substrate in entsprechendem Entwickler entwickelt wurden, erhält man nun eine Negativmaske für den nächsten Prozess auf der Oberseite der Substrate.

In einem weiteren Schritt wurde eine Metallmaske auf die mit Photolack strukturierten Substrate gebracht, um daraus eine Maske für die Ionenimplantation herzustellen. Die daraus resultierenden Streifen, sollen dazu dienen, die Vanadium- und Sauerstoffionen, welche bei der Ionenimplantation auf die Substrate geschossen werden, daran zu hindern, in das darunterliegende Glassubstrat vorzudringen. Somit kann die Implantation der Vanadium- und Sauerstoffionen, nur an den unmaskierten Streifen stattfinden. Als Material für die Implantationsmaske wurde Chrom gewählt. Um auf die photolithographisch strukturierte Probe nun eine Metallmaske für die Ionenimplantation aufzubringen, wurden die Substrate in eine Elektronenstrahl-

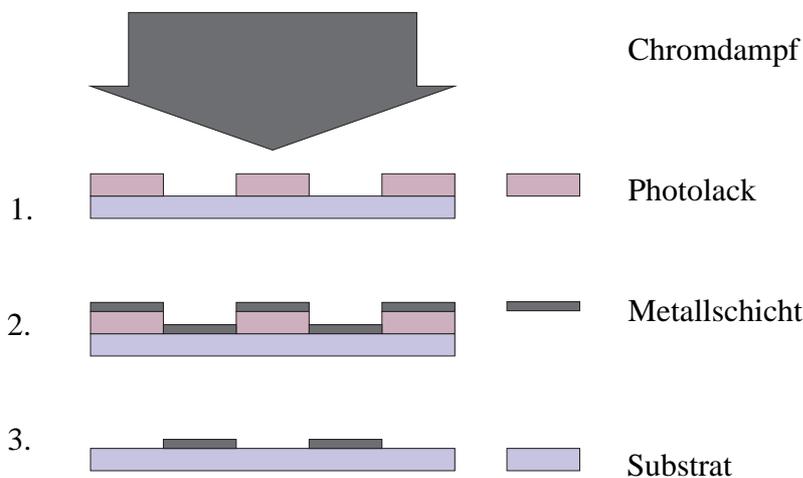


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Aufdampfprozesses und anschließendem Lift-Off

1. Das Substrat mit einer Gitterstruktur eines belichteten Photolacks wird mit einem Metall bedampft.
2. Nach dem Aufdampfen liegt eine dünne Metallschicht auf der Struktur.
3. Die Probe wird einem Lift-Off-Prozess unterzogen, bei dem die Lackschicht und das darüber liegende Metall durch ein Lösungsmittel abgetragen werden.

Aufdampfanlage eingebaut und nach dem Evakuieren mit einer Chromschicht, bei einer Rate von etwa 0.1 nm/s bedampft. Die Dicke der Schicht betrug 120 nm, was gewährleisten sollte, dass die Schicht dick genug war, um keine Ionen, bei der Implantation, in das darunterliegende Glassubstrat dringen zu lassen. Nach dem Bedampfen wurden die Proben einem Lift-Off-Prozess unterzogen, um die Chromstreifen, unter denen der Photolack vorhanden war, abzulösen. Das Ergebnis der Prozedur ist eine Negativmaske der Beugungsgitter aus Chrom, auf der Oberseite des SiO₂-Substrats. In Abbildung 4.5 ist der Prozess zur Herstellung der Implantationsmaske noch einmal dargestellt. Die hier verwendete Dicke der Chrommaske, von mindestens 120 nm, ist ein Ergebnis der TRIM-Simulationen wie sie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben sind. Wie man in Abbildung 4.6 sehen kann, bleiben die beschleunigten Vanadium und Sauerstoffionen im Chrom stecken.

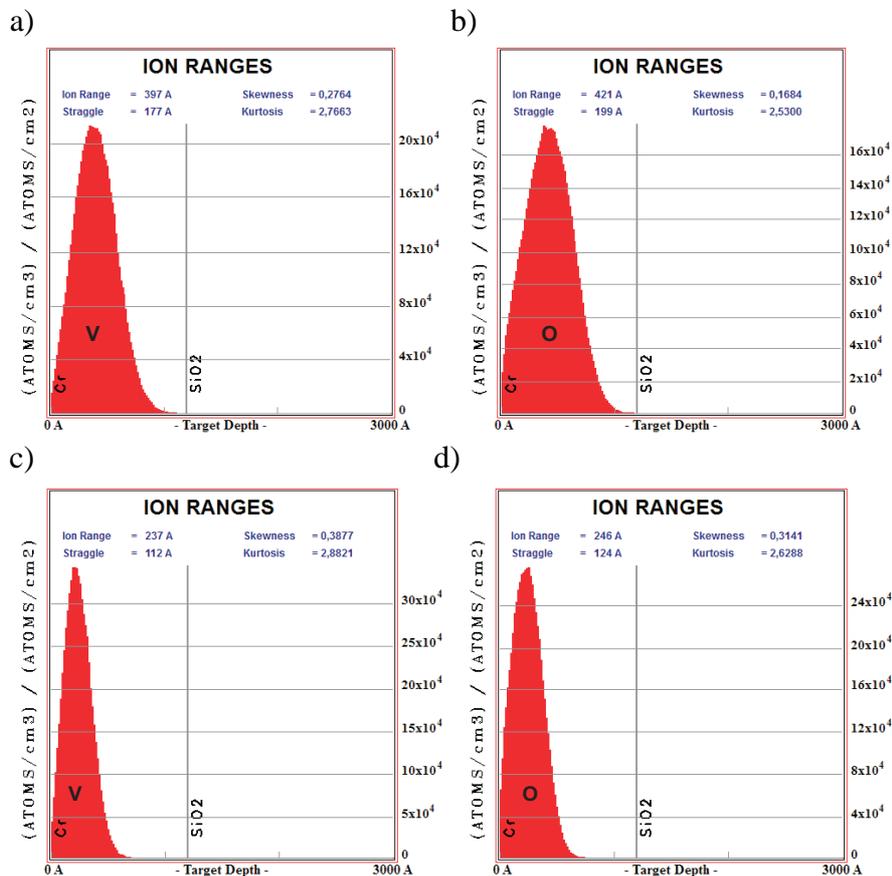


Abbildung 4.6: Ioneneindringtiefen für Vanadium a) und Sauerstoff b) in eine Chromschicht der Dicke 120nm. Berechnet mit TRIM für Beschleunigungsenergien von 100keV für Vanadium und 36 keV für die Sauerstoffionen. Abbildungen c) und d) zeigen die Ioneneindringtiefen für Vanadium bei 57keV bzw. Sauerstoff bei 20 keV. Die Ionen bleiben in der Chromschicht stecken und dringen nicht in das darunter liegende Substrat aus SiO₂ ein.

4.2.2 Direkt synthetisierte Gitter (DS)

Bei den direkt synthetisierten Gittern handelt es sich um solche Beugungsgitter, bei denen VO_2 Nanokristalle streifenförmig in eine SiO_2 -Matrix implantiert wurden. Da hierbei die Methode der Ionenimplantation genutzt wurde, musste vor der Implantation eine Negativmaske auf die Substrate gebracht werden, welche die zu implantierenden Ionen vom Eindringen in das Substrat abhält. Somit sollte gewährleistet werden, dass es alternierende Regionen mit, in SiO_2 eingebetteten VO_2 -Nanokristallen und solche Regionen ohne VO_2 -Nanokristalle gibt. Das Resultat einer solchen Prozedur sind somit Beugungsgitter mit optisch aktiven VO_2 Streifen. Hierbei sollen die unterschiedlichen optischen Eigenschaften der VO_2 -Nanopartikel in deren verschiedenen Phasen für eine Änderung der Transmission und des Phasengangs sorgen. Diejenigen Gitterstreifen mit VO_2 -Nanopartikeln ändern während des Phasenübergangs ihren komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n + i\kappa$ und ändern somit die Beugungseffizienz $\nu_B = \frac{P_i}{P_0}$ der Gitter, welche die Leistung der einfallenden Strahlung P_0 und die Leistung P_i des i -ten Beugungsmaximums enthält.

Um die direkt synthetisierten Gitter herzustellen, muss als erster Schritt eine Implantationsmaske, mit den gewünschten Gitterparametern auf den Substraten geschaffen werden. Dabei handelte es sich, in dieser Arbeit, um eine Chrommaske

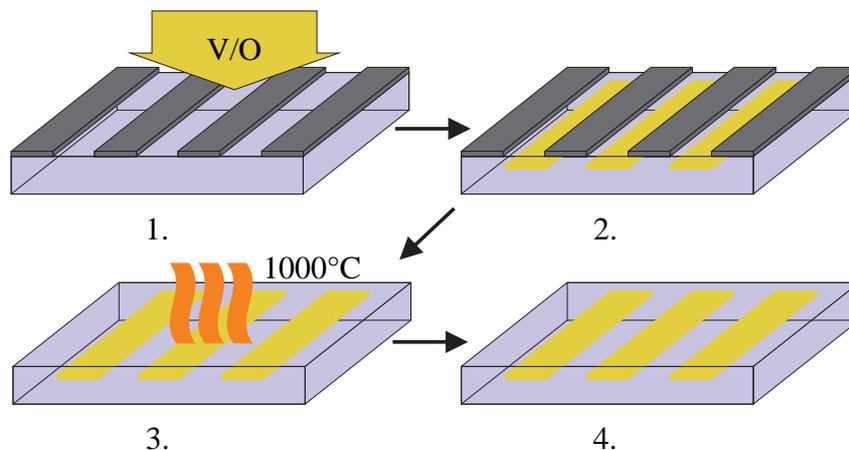


Abbildung 4.7: Herstellungsschritte der DS-Gitter.

1. Nacheinander werden Vanadiumionen und Sauerstoffionen in das SiO_2 -Substrat implantiert.
2. Die Metallstreifen verhindern, dass die Ionen in das Substrat dringen können, und es entstehen Streifen mit implantierten Ionen und solchen ohne.
3. Nach dem Abätzen der Chromschicht bleiben Gittermuster aus implantierten V und O Atomen im Substrat zurück und müssen bei 1000°C getempert werden.
4. Nach dem Tempersschritt entsteht ein Beugungsgitter mit implantierten VO_2 -Nanopartikeln.

auf einem Glassubstrat, welche durch optische Lithographie erzeugt wurde. Diese diente als Negativ für das zu erzeugende Beugungsgitter. Die gewählte Dicke der Chrommasken wurde, ebenso wie die Eindringtiefe der Ionen in das Substrat, mittels des in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Programm TRIM berechnet.

Ist die Dicke der Chromschicht bestimmt und die Implantationsmaske auf das Substrat gebracht, werden die Vanadium- und Sauerstoffionen, entsprechend Abschnitt 3.2.1, nacheinander durch die Chrommaske in das Glassubstrat implantiert. Nach dem Ausbauen der Probe aus der Ionenimplantationsanlage erlangt man ein Glassubstrat in dem die Vanadium- und Sauerstoffatome noch diffus eingebaut sind. Es liegen also noch keine VO_2 -Nanokristalle vor. Diese werden erst nach dem, in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen, Temper- und Annealingschritt bei einer Temperatur von ca. 1000°C ausgebildet. Vor diesem Tempersschritt müssen natürlich die Chromstreifen vom Substrat entfernt werden. Dies kann mit einer handelsüblichen Chrommätze vollzogen werden. Die Schemazeichnung aus Abbildung 4.7 veranschaulicht den Prozess zur Herstellung der DS-Gitter.

4.2.3 Selektiv deaktivierte Gitter (SD)

Eine weitere verwendete Methode zur Herstellung von Beugungsgittern mit implantierten VO_2 -Nanopartikeln soll in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Hierbei handelt es sich um solche Gitter, bei denen der Phasenübergang der VO_2 -Partikel lokal deaktiviert werden sollte.

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen DS-Gittern, wurden die VO_2 -Partikel nicht durch eine Maske in das Trägermaterial SiO_2 implantiert, sondern es wurden gezielt Bereiche einer homogen implantierten Schicht aus VO_2 -Nanopartikeln daran gehindert den Phasenübergang zu durchlaufen. Diese Deaktivierung geschah mittels Ionenbeschuss durch Argon. Somit sollten Beugungsgitter entstehen, welche abwechselnd aus Streifen mit aktiven VO_2 -Partikeln und solchen mit deaktivierten VO_2 -Partikeln bestehen. Der so hervorgerufene Kontrast des Phasengangs und der Transmission zwischen den unterschiedlichen Streifen soll somit zu Beugungserscheinungen führen. So soll solch ein Gitter in der Tieftemperaturphase einen geringen Phasenkontrast besitzen, da die optischen Eigenschaften, in den deaktivierten Streifen und den noch aktiven Streifen in etwa gleich sein sollten. Geht das Gitter jedoch in die Hochtemperaturphase, können nur die nicht mit Argon beschossenen VO_2 -Nanopartikel den Phasenübergang durchlaufen. Die deaktivierten VO_2 -Partikel hingegen verharren in ihrer ursprüngliche Phase und behalten somit auch die optischen Eigenschaften der Tieftemperaturphase. Damit besitzen die verschiedenen Gitterstreifen verschiedene Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten, und dies führt zu Änderungen im Phasengang und der Transmission des Gitters. Somit ist es auch mit solch einem Gitter möglich, die Beugungseffizienz beispiels-

weise über die Temperatur zu schalten.

Zu Beginn der Prozessierung der SD-Gitter wurden SiO_2 -Substrate (Fused Silica), mit den selben Spezifikationen wie in dem vorigen Abschnitt als Einbettungsmatrix verwendet. In diese wurden, entsprechend Abschnitt 3.2.1, sukzessiv Vanadium- und Sauerstoffionen in das Trägermaterial implantiert. Nach dem Temperprozess, gemäß Abschnitt 3.2.3, entstanden somit SiO_2 -Substrate mit einer Schicht aus eingebetteten VO_2 -Nanopartikeln. Um nun die Deaktivierung des Phasenübergangs einzelner VO_2 -Bereiche zu erreichen, wurde eine Methode gewählt, bei der die entsprechenden Regionen mit Argonionen beschossen wurden. Dies soll dazu dienen die Kristallstruktur der im vorausgegangenen Annealing-Prozess gebildeten Nanopartikel zu manipulieren und so den Phasenübergang derselben zu unterdrücken.

Bevor der Beschuss mit Argonionen in der Implantationsanlage durchgeführt wurde, mussten entsprechende Masken auf das Substrat aufgebracht werden. Diese Implantationsmasken bestanden wiederum aus Chrom, mit einer Schichtdicke von 120 nm und wurden genauso hergestellt, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Die Dicke der Chromschicht wurde wiederum mit TRIM berechnet. Diese musste natürlich dick genug sein, dass die Argonionen in den Chromstreifen stecken blieben. Ebenso mussten die Implantationsparameter, wie Beschleunigungsenergie und Konzentration der Argonionen so eingestellt sein, dass ihr Implantationsprofil mindestens in die Tiefe der VO_2 -Nanopartikel hineinreicht, um diese Partikel auch treffen zu können. Das Ergebnis für die Eindringtiefe der Argonionen in Chrom und SiO_2 wird in Abbildung 4.8 dargestellt.

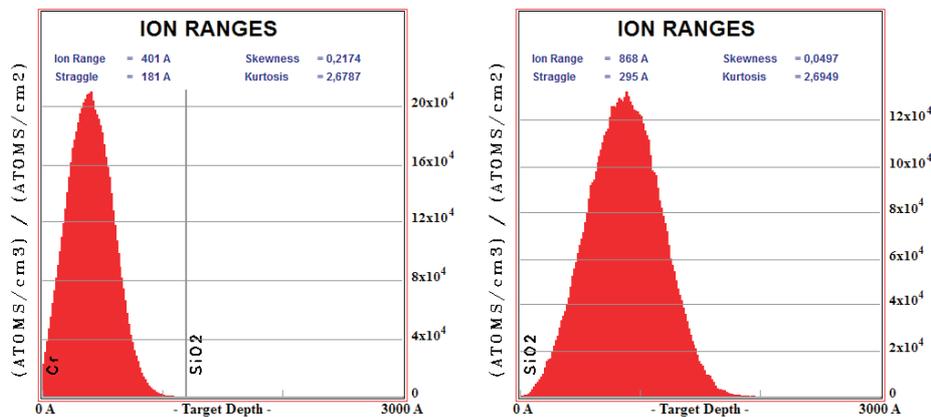


Abbildung 4.8: Ioneneindringtiefen für Ar in Cr (links) und Ar in SiO_2 (rechts). Berechnet mit TRIM für eine Beschleunigungsenergie von 80keV.

Der Unterschied zwischen den beiden Herstellungsmethoden der beiden Gittertypen ist also, dass die Implantationsmasken der SD-Gitter erst nach der Bildung der VO_2 -Nanopartikel auf die Fused Silica Substrate gebracht werden, wohingegen

gen die Implantation der VO_2 -Nanopartikel bei den DS-Gittern durch die vorher aufgebrauchte Implantationsmaske geschieht. Nach dem Ionenbeschuss mit Argon mussten bei den SD-Gittern nur noch die Chromstreifen vom Substrat geätzt werden, um die Herstellung der Beugungsgitter abzuschließen. Abbildung 4.9 stellt den Herstellungsprozess der SD-Gitter noch einmal graphisch dar.

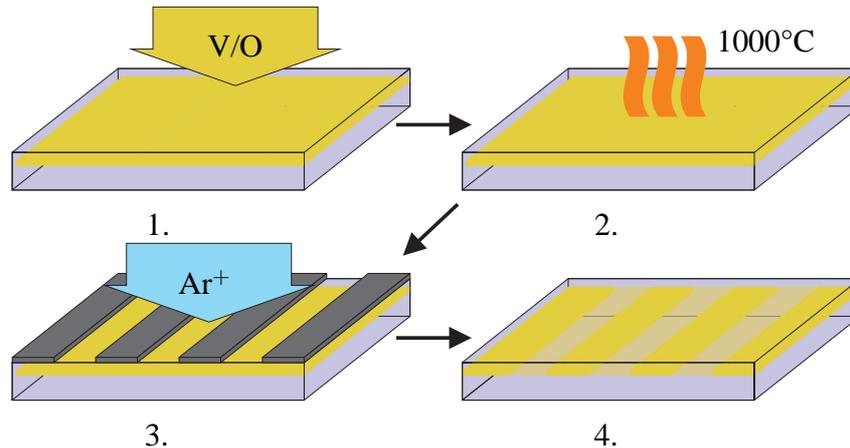


Abbildung 4.9: Herstellungsschritte der SD-Gitter.

1. Nacheinander werden Vanadiumionen und Sauerstoffionen in das SiO_2 -Substrat implantiert
2. Nach dem Annealing bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich eine Schicht aus VO_2 -Nanopartikeln.
3. Die Metallstreifen verhindern, dass die Argonionen in die Schicht der Nanopartikel dringen können. An den Stellen ohne Chrom wird das Argon in die VO_2 -Schicht implantiert und zerstört die Eigenschaft des Phasenübergangs.
4. Nach dem Abätzen der Chromschicht erhält man Proben mit VO_2 -Streifen, die sowohl mit Argon beschossen wurden als auch unbeschossene VO_2 -Streifen.

Gitter- und Implantationsparameter

Im Zuge dieser Arbeit wurden Beugungsgitter mittels der zwei zuvor beschriebenen Herangehensweisen hergestellt. Dies geschah mit verschiedenen Implantations- und Gitterparametern, auf welche im Folgenden eingegangen wird. Die Implantationsenergien der Vanadium- und Sauerstoffionen ergaben sich durch Berechnungen, mit dem Simulationsprogramm TRIM, welches in Abschnitt 3.2.2 beschrieben ist. Die für die Probenherstellung gewählten Implantationstiefen der Ionen sind so gewählt, dass die Partikel je nach Implantationsdosis und Beschleunigung, möglichst kugelförmige Gestalt annehmen und nicht direkt an die Oberfläche angrenzen, sondern je nach Partikelsorte in einer Tiefe von ca. 50 nm bis 90 nm liegen. Zwei Nanopartikelgrößen wurden für die Herstellung der Proben ausgewählt. Diese unterscheiden sich in ihrer Größe und Tiefe im Substrat und natürlich in den dazu notwendigen Implantationsparametern. In Abbildung 4.10 sind solche Partikel mittels Transmissions-

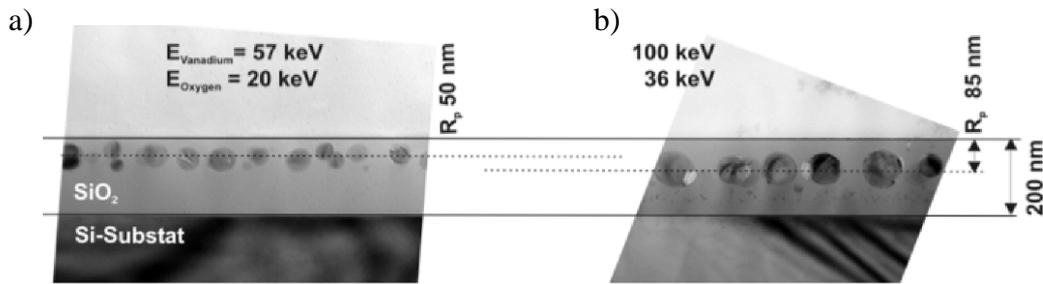


Abbildung 4.10: Gezeigt sind TEM-Aufnahmen der verwendeten VO_2 -Nanopartikel. a) Die kleineren Nanopartikel liegen in einer Tiefe von etwa 50 nm. Die höher dosierten und stärker beschleunigten Partikel liegen in einer Tiefe von ca. 80 nm. Aufgenommen von Kiarash Rafe [71].

Elektronen-Mikroskopie dargestellt.

Die zwei Partikelsorten sind annähernd kugelförmig und haben auch jeweils keine besonders breite Verteilung der Partikeldurchmesser. Auch der Abstand zur Probenoberfläche der verschiedenen implantierten Partikel variiert. So sind diejenigen Partikel, welche mit niedriger Dosis und geringerer Beschleunigung implantiert wurden, näher an der Probenoberfläche und liegen in etwa 50 nm Tiefe; wohingegen die höherdosierten Partikel, mit höherer Beschleunigung, auch tiefer im SiO_2 liegen und das bei etwa 85 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße für die kleinen Partikel ist 40 ± 7 nm, bei den größeren beträgt der durchschnittliche Durchmesser 82 ± 12 nm. Im Weiteren werden die Partikelgrößen als 80 nm und 40 nm angegeben, da die Größenverteilung, wie oben zu sehen, nicht sonderlich scharf ist. Damit waren zwei deutlich verschiedene Partikelgrößen für die Untersuchungen vorhanden. In Tabelle 4.1 sind die Dosen für die Herstellung der direkt synthetisierten Gitter wiedergegeben.

Tabelle 4.1: Parameter der Ionenimplantation der DS-Gitter mit Partikeldurchmessern $D=80$ nm und $D=40$ nm.

D (nm)	Ion	Ionenenergie (keV)	Ionenkonzentration (at/cm^2)
80	V	100	$9.00 \cdot 10^{16}$
	O	36	$1.80 \cdot 10^{17}$
40	V	57	$5.30 \cdot 10^{16}$
	O	20	$1.06 \cdot 10^{17}$

Für das Beugungsgitter, welches durch Argonbeschuss mit Streifen von deaktivierten Nanopartikeln versehen wurde, wurde nur ein Parametersatz für die Dosierung

und Beschleunigungsenergie während der Ionenimplantation genutzt. Es handelt sich hierbei um die Partikelsorte mit höherer Dosierung der Vanadium- und Sauerstoffatome, welche einen größeren Partikeldurchmesser besitzen. Die Parameter des SD-Gitters sind in Tabelle 4.2 gezeigt. Als Grundlage für die Prozessierung des SD-Gitters diente eine überschüssige Probe bei der Herstellung der DS-Gitter mit der höheren Implantationsdosis. Hierbei handelte es sich um eine flächig, mit Nanopartikeln implantierte Probe, auf die kein Chromgitter, als Maske für die Implantation der Beugungsgitterstreifen, aufgebracht war. Es handelte sich also einfach um ein unstrukturiertes Stück Quarzglas, welches als Referenz für einfache Transmissionsmessungen gedacht war. Da solche Messungen aber auch an den Proben mit den Gitterstrukturen ohne weiteres möglich waren, und da die Gitter auf den Proben von etwa 1 cm^2 Fläche nur etwa ein Viertel derselben einnahmen, war diese Probe mehr oder weniger obsolet und konnte anderweitig genutzt werden. Daher rühren auch die selben Implantationsparameter des SD-Gitters und den zuvor beschriebenen DS-Gittern höherer Dosis, aus Tabelle 4.1.

Tabelle 4.2: Parameter der Ionenimplantation der SD-Gitter mit Partikeldurchmesser $D=80 \text{ nm}$.

Ion	Ionenenergie (keV)	Ionenkonzentration (at/cm^2)
V	100	$9.00 \cdot 10^{16}$
O	36	$1.80 \cdot 10^{17}$
Ar	80	$7.00 \cdot 10^{15}$

Des Weiteren musste auch die Wahl der Gitterperiode d der Beugungsgitter richtig getroffen werden. Alle implantierten Gitter besitzen eine Gitterperiode von ca. $d = 10 \mu\text{m}$. Dies sollte gewährleisten, dass über den betrachteten Wellenlängenbereich, im optischen Bereich und nahem Infrarot, keine Überlappungen der Beugungsmaxima vorhanden sind, beziehungsweise generell keine zu geringe Winkelauflösung gegeben wäre. Gemäß der simplen Gittergleichung

$$N\lambda = d \sin \theta, \quad (4.10)$$

kann man bei einer Gitterperiode von etwa $10 \mu\text{m}$ und für einen Wellenlängenbereich von $300\text{-}2000 \text{ nm}$, von einem Mindestabstand benachbarter Beugungsmaxima, von $\theta > 2^\circ$ Winkelgraden ausgehen. Hierbei gibt N die Beugungsordnung an und λ die zu untersuchende Wellenlänge. θ entspricht dem Beugungswinkel, welcher mittels eines geeigneten Messaufbaus erfasst werden kann.

In Abbildung 4.11 sind zwei solcher Beugungsgitter mit verschiedenen Tastverhältnissen dargestellt. Es handelt sich um eine Aufnahme, welche mittels eines optischen Mikroskops hergestellt wurde. Man kann in diesen Bildern, welche mittels

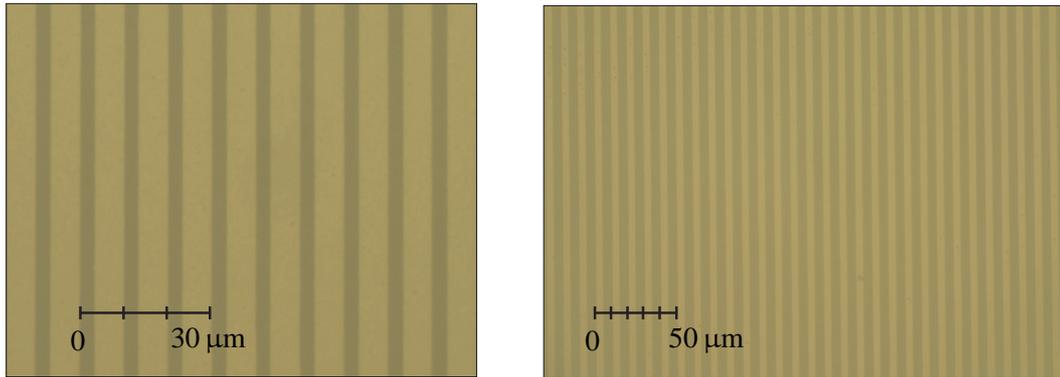


Abbildung 4.11: Zwei implantierte Beugungsgitter mit VO_2 -Nanopartikeln, mit verschiedenen Tastverhältnissen, bei einer Gitterperiode von $10\ \mu\text{m}$. Die gelben hellen Streifen sind diejenigen, an denen die Nanopartikel implantiert sind, wohingegen die dunklen Streifen reines SiO_2 beinhalten.

eine Durchlichtmikroskops entstanden sind, deutlich die unterschiedlichen Gitterstreifen aus reinem SiO_2 und die Streifen, welche die VO_2 -Nanopartikel enthalten, erkennen. Die hellen gelben Streifen beinhalten die Nanopartikel, während die dunklen Streifen keine VO_2 -Partikel enthalten. Dort sieht man also nur den Untergrund des Mikroskoptisches, da das reine SiO_2 im optischen Bereich nicht absorbierend oder reflektierend ist, im Gegensatz zu den VO_2 -Partikeln. Es ist gut zu erkennen, dass die Gitterstreifen, welche durch die Ionenimplantation entstanden sind, relativ scharfe Grenzen und eine gute Periodizität aufweisen, welche für scharfe Beugungsmaxima der Gitter unerlässlich sind. Wäre dem nicht so, würde dies zu einer starken Verbreiterung der einzelnen Beugungsreflexe führen und die Gitter somit als diffraktive Elemente unbrauchbar machen.

4.3 Vergleich der Gittertypen

4.3.1 Goniometrische Messungen

Um die unterschiedlichen diffraktiven Eigenschaften der hergestellten Beugungsgitter zu untersuchen, wurde ein goniometrischer Aufbau verwendet. Hierbei handelt es sich um einen einachsigen drehbaren Messaufbau, bei welchem die Gitter in Transmission gemessen werden können und somit die Beugungsmuster winkelabhängig gemessen werden können. Um die thermochromen, mit Nanopartikeln versetzten, Beugungsgitter hinsichtlich ihrer verschiedenen, temperaturabhängigen Phasen untersuchen zu können, war der Probenhalter an seiner Rückseite in Kontakt mit zwei kaskadierten Peltierelementen. Da ein einzelnes Peltierelement die für die Messungen benötigte Temperaturdifferenz ΔT von etwa 100°C nicht erreichen kann, musste diese Form der Kaskadierung gewählt werden, wobei das rückseitige

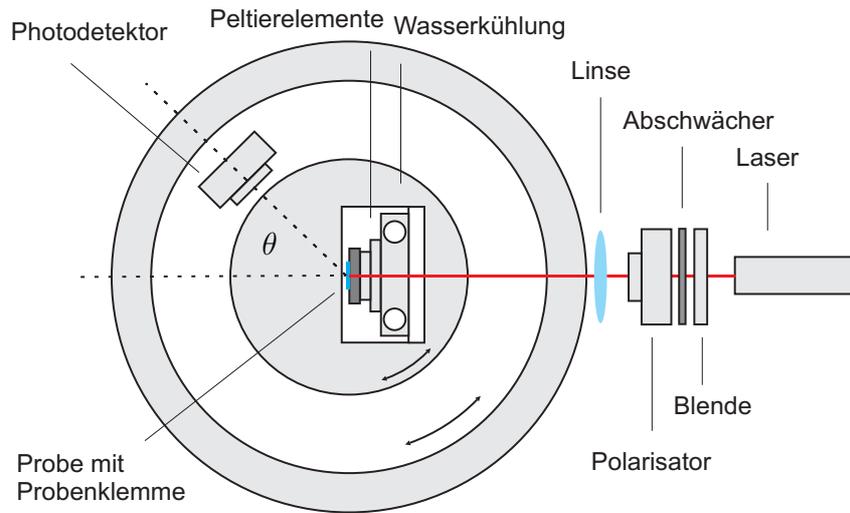


Abbildung 4.12: Goniometertisch zur Untersuchung der Beugungsbilder

Peltierelement die Referenztemperatur des Peltierelements auf der Vorderseite festlegt. Hier ist noch zu erwähnen, dass die Peltierelemente rückseitig wassergekühlt waren, um eine konstante Wärmeabfuhr gewährleisten zu können. Die erwähnten Peltierelemente sind mittels PID-Regelung für die Temperatursteuerung der Proben verantwortlich und ermöglichen, sowohl ein Aufheizen der Proben, als auch ein Abkühlen derselben. Somit war ein Temperaturregelung von 10-120 °C möglich, welche in Schritten von 1 °C geregelt werden konnte. Niedrigere Temperaturen als 10 °C wären zwar technisch auch möglich gewesen, aber darunter bildet sich Kondenswasser an den Proben und die Messungen wären somit unbrauchbar gewesen. Die Proben waren über eine Klemmvorrichtung aus Kupfer in thermischem Kontakt mit den angesteuerten Peltierelementen und konnten somit in ihre zwei temperaturabhängigen Phasen versetzt werden. Auf einer über Schrittmotoren drehbaren Scheibe befand sich ein InGaAs-Detektor, welcher für die Messung der einfallenden Strahlung im nahen Infrarotbereich genutzt wurde. Hierbei wurde der Detektor, in 0.05° Schritten, über den zu untersuchenden Winkelbereich schrittweise bewegt und somit wurde ein winkelabhängiges Beugungsbild aufgenommen. Aufgrund der Breite der Detektorfläche ergab sich aber nur eine Auflösung der Beugungsbilder von 0.5°. Der Abstand R des Detektors von der Probe betrug etwa 25 cm. Damit ist sichergestellt, dass ein Beugungsbild im Fernfeld aufgenommen wird. Betrachtet man die Fraunhofernäherung [72] für das Fernfeld der Beugung, dann genügt der Messaufbau der Bedingung

$$\lambda R \gg p. \quad (4.11)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge der verwendeten Halbleiterlaser und p die Gitterkonstante der Beugungsgitter, welche etwa 10 μm beträgt. Für Wellenlängen im optischen und im nahen Infrarotbereich und dem oben genannten Abstand des Detektors ist diese Bedingung erfüllt.

In Abbildung 4.12 ist der Messaufbau schematisch dargestellt. Für die Experimente wurden im Wesentlichen monochromatische Halbleiterlaser mit Wellenlängen von 980 nm, 1310 nm und 1550 nm verwendet. Diese waren senkrecht zur Ausrichtung der Beugungsgitter polarisiert. Hierbei ist noch zu erwähnen, dass die Polarisierung der einfallenden Laserstrahlung, bei flächig implantierten Nanopartikeln, keine Auswirkungen auf die Intensität hatte. Das scheint nicht verwunderlich, da die VO₂-Partikel, als solche, kugelförmig und in ihrer kristallinen Ausrichtung willkürlich verteilt sind.

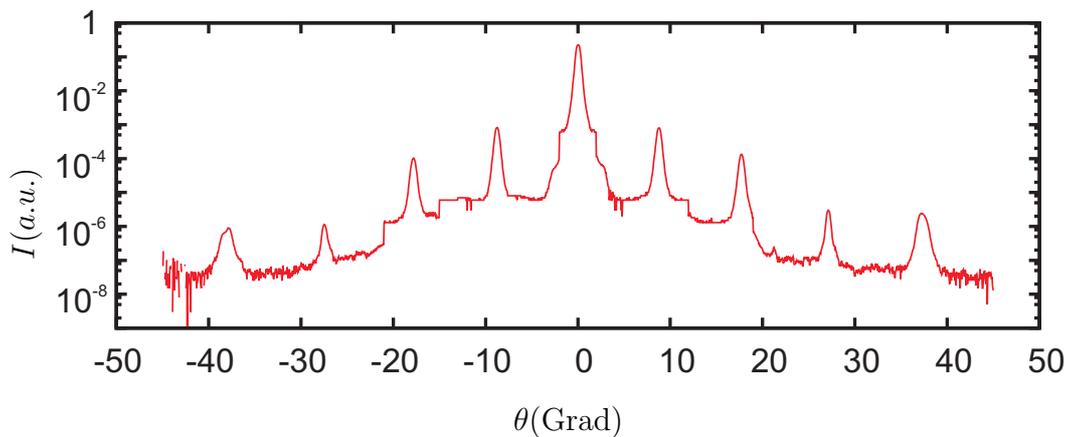


Abbildung 4.13: Logarithmische Darstellung, eines Beugungsbilds eines DS-Gitters, mit VO₂-Nanopartikeln, bei einer Wellenlänge von 1550 nm.

Abbildung 4.13 zeigt das Beugungsbild eines Gitters, welches mit dem oben beschriebenen Aufbau aufgenommen wurde. Dargestellt sind die Intensität $I(\theta)$, abhängig vom Beugungswinkel θ , in einem Bereich zwischen -45 und 45 Winkelgraden. Um die, in der Intensität stark abfallenden, Beugungsmaxima höherer Ordnungen darstellen zu können, wurde eine logarithmische Skala gewählt. In dieser Auflösung von 0.5° sind die Beugungsmaxima gut zu erkennen, ebenfalls zu erkennen ist ein starkes Abfallen der Beugungseffizienz in Richtung der höheren Ordnungen. In der Abbildung sind auch an verschiedenen Stellen Stufen in der Intensität zu sehen, wie zum Beispiel bei -20° und bei -15° . Diese Stufen sind lediglich Artefakte, welche dem Umschalten der Sensitivität des verwendeten Log-In-Verstärkers geschuldet sind. Das Umschalten der Messempfindlichkeit war nötig, um auch die Signale der höheren Beugungsmaxima detektieren zu können.

Wie man sieht, liegen die Beugungseffizienzen $\nu_n = I_n/I_{in}$, welche das Verhältnis der Intensität des einfallenden Lichts I_{in} und der Intensität I_n der n -ten Beugungsmaxima darstellt, sehr niedrig. Schon der Unterschied zwischen der 0. und der 1. Beugungsordnung beträgt etwa drei Größenordnungen, wobei der Unterschied zwischen den folgenden Ordnungen nicht mehr ganz so stark ausfällt.

4.3.2 Schaltverhalten der Beugungsgitter

In diesem Abschnitt soll nun auf das unterschiedliche Verhalten der zwei verschiedenen Beugungsgittersorten eingegangen werden. Hierbei wurden die Gitter jeweils in der Tieftemperaturphase des VO_2 und dessen Hochtemperaturphase gemessen. Das geschah bei Temperaturen von 20°C und 100°C , bei denen die Nanopartikel einen isolierenden, beziehungsweise einen metallischen Charakter annehmen. Dies sollte sich dann, durch die damit einhergehenden Änderungen der optischen Eigenschaften, auf die Beugungseffizienzen der Gitter auswirken.¹

DS-Gitter mit Partikeln mit 80 nm Durchmesser

In Abbildung 4.14 sind zwei DS-Gitter, mit verschiedenen Tastverhältnissen, dargestellt. Diese befinden sich in den zwei verschiedenen temperaturabhängigen Phasen des VO_2 , bei 20°C in der isolierenden Phase, mit einer blauen Linie markiert und bei 100°C , wo sich das VO_2 in der metallische Phase befindet, was einer roten Linie entspricht.

Betrachtet werden hier drei ausgewählte Wellenlängen, im nahen Infrarot, welche in der Nähe dreier charakteristischer Punkte des komplexen Brechungsindex liegen, die wir schon in den ellipsometerischen Messungen aus Abschnitt 3.3.2 gesehen haben. Es ist klar zu erkennen, dass die Gitter in den zwei verschiedenen Phasen deutliche Unterschiede in den Beugungseffizienzen der einzelnen Maxima aufweisen. Die zwei gezeigten Gitter unterschieden sich nur in dem Tastverhältnis

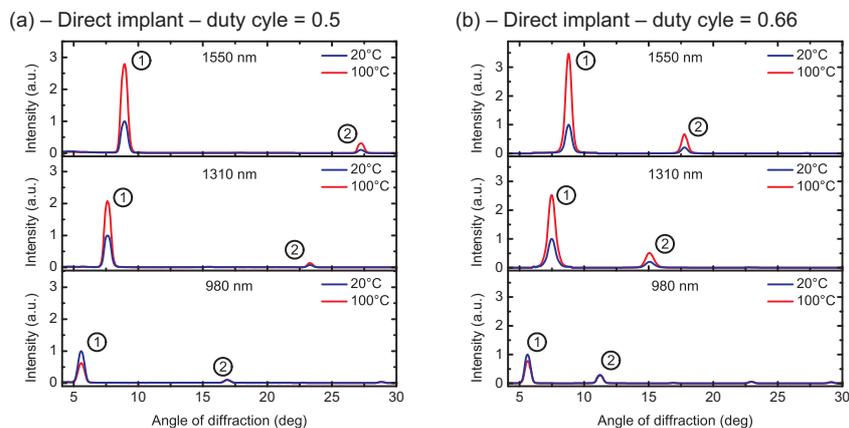


Abbildung 4.14: Beugungsbild zweier DS-Gitter mit Tastverhältnissen (DC) von $\text{DC}=0.66$ (a) und $\text{DC}=0.5$ (b). Gezeigt sind die Intensitäten der Maxima der ersten und zweiten Ordnung, in der isolierenden Phase, bei einer Temperatur $T=20^\circ\text{C}$ und in der metallischen Phase, bei $T=100^\circ\text{C}$. Die Intensitäten sind auf die erste Ordnung, in der isolierenden Phase, normiert. Entnommen aus [73].

¹Die Ergebnisse der Partikel mit 80 nm Durchmesser aus diesem Abschnitt wurden schon veröffentlicht in [73].

der Beugungsgitter, welches durch die Implantationsmaske bedingt ist. Die Partikel in den Gittern wurden allesamt während derselben Implantations- und Temperaturozedur hergestellt und sollten sich somit kaum voneinander unterscheiden. Das Tastverhältnis DC (engl.: duty cycle) der Gitter mit einer Periode $p = 10 \mu\text{m}$ liegt zwischen 0 und 1, und hierbei gilt, je größer das Tastverhältnis, desto breiter sind diejenigen Gitterstreifen, in welche die VO_2 -Partikel implantiert wurden. Ein Tastverhältnis von 1 wäre demnach eine flächig implantierte Probe, ohne Streifen. Betrachtet man die zwei größeren Wellenlängen 1310 nm und 1550 nm, dann erkennt man, dass die Beugungsintensitäten in der metallischen Phase um einen Faktor von 2-3 höher liegen als dieselben Maxima während der isolierenden Phase des VO_2 . Dieser Effekt ist bei den ersten zwei Beugungsordnungen noch gut zu erkennen und kann auch in den höheren Beugungsordnungen beobachtet werden.

Man kann hier also ein deutliches Schaltverhalten zwischen den zwei verschiedenen Phasen erkennen. Bei Licht der niedrigeren Wellenlänge, bei 980 nm, jedoch dreht sich das Schaltverhalten um. Hier ist die Beugungseffizienz der Gitter in der metallischen Phase niedriger als diejenige in der isolierenden Phase. Die Unterschiede der Intensitäten der Beugungsmaxima zwischen den beiden Phasen sind zwar geringer als bei den größeren Wellenlängen, aber immer noch deutlich zu erkennen. Die beiden Phasen ließen sich reversibel schalten und die Intensitäten der einzelnen Beugungsmaxima waren ebenso reproduzierbar. Wie man sieht, hat auch das Tastverhältnis der Gitter Einfluss auf die Beugungseffizienz. So sieht man, dass der Unterschied zwischen den Intensitäten der Maxima der ersten Beugungsordnung in den unterschiedlichen Phasen, für das Gitter mit dem Tastverhältnis $\text{DC}=0.5$, etwas weniger ausgeprägt ist, als bei dem Gitter mit $\text{DC}=0.66$.

SD-Gitter mit Partikeln mit 80 nm Durchmesser

Bei den SD-Gittern, bei welchen zuerst eine homogene Schicht aus VO_2 -Partikeln implantiert wurde und dann erst die Strukturierung der Gitter, mittels Argonimplantation vorgenommen wurde, bietet sich ein etwas anderes Bild als bei den DS-Gittern. Das Ziel dieser Herangehensweise war es, den Schaltkontrast der Beugungsintensitäten zwischen den zwei Phasen noch zu erhöhen. Die Argonimplantation sollte den Sinn haben, die kristalline Struktur des VO_2 , an den mit Argon beschossenen Stellen, so zu verändern, dass die VO_2 -Partikel nicht mehr in die metallische Phase wechseln können. Abgesehen vom Argon, welches jetzt ebenfalls in der SiO_2 -Matrix eingebettet ist, sollten nun alle Streifen des Gitters in der isolierenden Phase die gleichen optischen Eigenschaften besitzen. Der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient sollten in etwa gleich sein, somit wird keine Phasenverschiebung des Lichts zwischen den Streifen erzeugt, und es entstehen keine Beugungsmaxima. Für das einfallende Licht wirkt das Gitter also eher wie eine homogene Fläche, ohne Streifen. Wenn jedoch solch ein SD-Gitter auf die Temperatur der metallischen Phase des VO_2 gebracht wird, können nur die Nanopartikel,

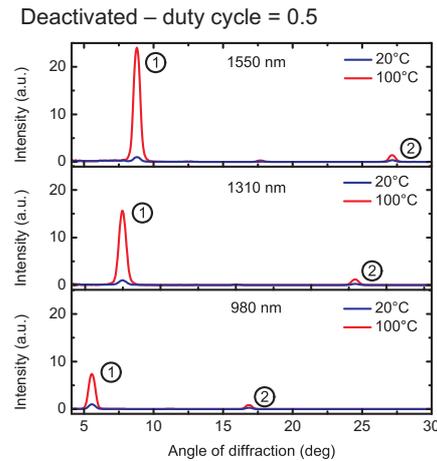


Abbildung 4.15: Messung der winkelabhängigen Intensität eines SD-Gitters mit Gitterstreifen, in denen der Phasenübergang der VO_2 -Nanopartikel zum metallischen Zustand, durch Argonbeschuss unterbunden wurde. Die Messung zeigt das Beugungsbild bei einer Wellenlänge von 1550 nm. Die Argondosis ist $7.00 \cdot 10^{15}$ und wurde mit 80keV implantiert. Entnommen aus [73].

welche in den Streifen des Gitters liegen, die nicht mit Argon beschossen wurden, den Phasenübergang vollziehen. Diejenigen VO_2 -Nanopartikel, welche in den mit Argon beschossenen Streifen liegen jedoch, können nun nicht in den metallischen Zustand wechseln. Daraus ergibt sich dann wieder eine Phasendifferenz und ein Unterschied der Transmission zwischen den noch aktiven und den deaktivierten Nanopartikeln. Somit liegt also, bei Temperaturen der isolierenden Phase des VO_2 quasi kein Beugungsgitter vor, aber sehr wohl bei den hohen Temperaturen der metallischen Phase. Damit kann man sozusagen das Beugungsgitter an- und ausschalten.

Genau das zeigt auch das Ergebnis der Messung aus Abbildung 4.15. Während die Beugungseffizienz des Gitters in der isolierenden Phase, aufgrund des fast nicht vorhandenen Gangunterschiedes, fast bei Null liegt, liegt die Beugungseffizienz der Beugungsmaxima, bei einer Temperatur von 100°C , weit über den geringen Intensitäten der Beugungsmaxima, bei einer Temperatur von 20°C . Die geringen Beugungsmaxima erklären sich vor allem aus den eingebetteten Argonatomen, welches sich in der Ebene der VO_2 -Nanopartikel innerhalb der SiO_2 -Matrix befinden. Dank des relativ geringen Brechungsindexunterschiedes des Argon zum Quarzglas kann hier somit auch kaum Licht gebeugt werden, und es treten somit nur geringe Maxima auf.

Betrachtet man hierbei den Beugungscontrast \tilde{I}_n der zwei verschiedenen Phasen, den wir wie folgt definieren

$$\tilde{I}_n = \frac{I_{m,n}}{I_{i,n}}, \quad (4.12)$$

dann erkennt man, dass \tilde{I}_1 der ersten Beugungordnung bis über einen Faktor von 20 ansteigt. Hierbei sind $I_{m,n}$, die Intensität der n -ten Beugungsordnung in der metal-

lischen Phase und $I_{i,n}$ die Intensität des n -ten Beugungsmaximums in der isolierenden Phase. Für die drei betrachteten Wellenlängen ist der Unterschied zwischen den Intensitäten der beiden Phasen überall gut zu erkennen, und es gibt auch kein umgekehrtes Schaltverhalten, wie es bei den DS-Gittern bei einer Wellenlänge von 980 nm der Fall ist.

Die Werte für den Schaltkontrast \tilde{I}_1 der zwei verschiedenen Gittersorten, sind in Tabelle 4.3 noch einmal zusammengefasst, für die drei untersuchten Wellenlängen im nahem Infrarot und die erste Beugungsordnung. Wie man erkennt ist der Schaltkontrast der DS-Gitter in allen Fällen deutlich geringer als derjenige der SD-Gitter mit deaktivierten Gitterstreifen. So liegen bei den DS-Gittern in der isolierenden Phase auch schon deutlich ausgeprägtere Beugungsmaxima vor, als bei den SD-Gittern, bei denen die refraktiven Eigenschaften des Gitters in dieser Phase, aufgrund des kaum vorhandenen Phasenunterschieds durch den Brechungsindex und die Extinktion, recht niedrig sind. Bei Temperaturen der metallischen Phase des VO₂ hingegen liegt dafür der Schaltkontrast, zwischen den beiden Phasen der SD-Gitter, weit über demjenigen der DS-Gitter.

Tabelle 4.3: Schaltkontrast \tilde{I}_1 dreier DS-Gitter mit unterschiedlichen Tastverhältnissen (DC: duty cycle) und einem SD-Gitter, mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 80 nm.

Typ	DC	980 nm	1310 nm	1550 nm
DS	0.33	0.8 ± 0.05	2.5 ± 0.05	3.0 ± 0.05
DS	0.5	0.6 ± 0.05	2.1 ± 0.05	2.7 ± 0.05
DS	0.66	0.8 ± 0.05	2.3 ± 0.05	3.2 ± 0.05
SD	0.5	7.3 ± 0.05	14.9 ± 0.05	22.8 ± 0.05

Es liegen also zwei verschiedene Arten von Beugungsgittern vor, deren Beugungseffizienz über die thermochromen Eigenschaften des VO₂ schaltbar gemacht werden können, beziehungsweise können die SD-Gitter in der Niedertemperaturphase als homogene absorbierende Schicht gesehen werden und in der Hochtemperaturphase als Beugungsgitter. Dies geschieht über eine Änderung der optischen Konstanten des VO₂, wie dem Brechungsindex und dem Extinktionskoeffizienten, welcher beim Phasenübergang vom isolierenden zum metallischen Zustand auch eine Änderung erfährt und somit die diffraktiven Eigenschaften des Gitters festlegt.

DS-Gitter mit Partikeln mit 40 nm Durchmesser

Wurden im vorigen Abschnitt noch VO₂-Partikel mit einer Implantationsdosis des Vanadiums $9.00 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$, mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 80 nm

betrachtet, so wird in diesem Abschnitt noch auf das Schaltverhalten der kleineren Partikel eingegangen.

Die untersuchten Partikel hatten einen Durchmesser von etwa 40 nm und wurden mit einer Vanadiumdosis von $5.30 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$ und mit einer Energie von 57 keV in eine Matrix aus Quarzglas implantiert. Die Dosen für Sauerstoff sind hierbei entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis des VO_2 gewählt und betragen folglich genau die Hälfte der Vanadiumdosis. Die folgenden Messungen sollen zeigen, welche Unterschiede es zwischen den beiden verschiedenen Nanopartikelgrößen gibt und inwiefern sie sich auf die Eigenschaften der Beugungsgitter auswirken.

Die Gitter mit den kleineren Partikeln zeigen ebenso wie die größeren Partikel ein deutliches Schaltverhalten der Beugungsgitter. Dazu wurden die Gitter, ebenso wie im vorigen Abschnitt beschrieben, in Transmission mit drei Lasern der Wellenlängen 980 nm, 1310 nm und 1550 nm beleuchtet und das Beugungsmuster der Gitter, mittels eines goniometrischen Aufbaus, vermessen. Die Beugungsgitter wurden über eine Kupferklemme, mit Hilfe zweier Peltierelemente auf 20° C beziehungsweise 100° C gekühlt oder geheizt; je nachdem ob man die Partikel in die isolierende Phase oder in die metallische Phase versetzen wollte.

Wie in Abbildung 4.16 zu sehen ist, verhalten sich die Gitter mit den kleineren Partikeln ähnlich den Gittern mit größeren Partikeln. Bei den Messungen, mit Lasern bei Wellenlängen von 1310 nm und 1550 nm, ergibt sich eine deutliche Steigerung der Beugungseffizienz beim Übergang vom isolierenden Zustand der Partikel zu ihrem metallischen Zustand. Auch bei der Wellenlänge von 980 nm ist das Schaltverhalten der Gitter umgekehrt zum Schaltverhalten der anderen zwei Wellenlängen. Die Beugungseffizienz, des Gitters beim Übergang vom isolierenden Zustand zum metallischen Zustand, nimmt also ab und nicht zu, wie bei den größeren Wellenlängen. Der Betrag der Schaltkontraste \tilde{I}_1 (4.12) der ersten Beugungsordnungen sind denen der größeren Partikel auch sehr ähnlich. Die Werte für den Schaltkontrast liegen, für alle Gitter mit den kleineren Partikeln, ziemlich nahe an den Werten des Schaltkontrasts der größeren Partikel, mit einem Durchmesser von 80 nm, aus Tabelle 4.3.

Tabelle 4.4: Schaltkontrast \tilde{I}_1 dreier DS-Gitter mit unterschiedlichen Tastverhältnissen (DC: duty cycle), mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 40 nm.

Typ	DC	980 nm	1310 nm	1550 nm
DS	0.33	0.69 ± 0.05	2.55 ± 0.05	3.5 ± 0.05
DS	0.5	0.7 ± 0.05	1.29 ± 0.05	1.63 ± 0.05
DS	0.66	0.85 ± 0.05	2.78 ± 0.05	3.57 ± 0.05

Tabelle 4.4 zeigt die Schaltkontraste der ersten Beugungsordnung der Partikel mit einem Durchmesser von 40 nm. Der größte Unterschied, der zwischen den Gittern der verschiedenen Partikelsorten zu erkennen ist, findet sich bei den Gittern mit ei-

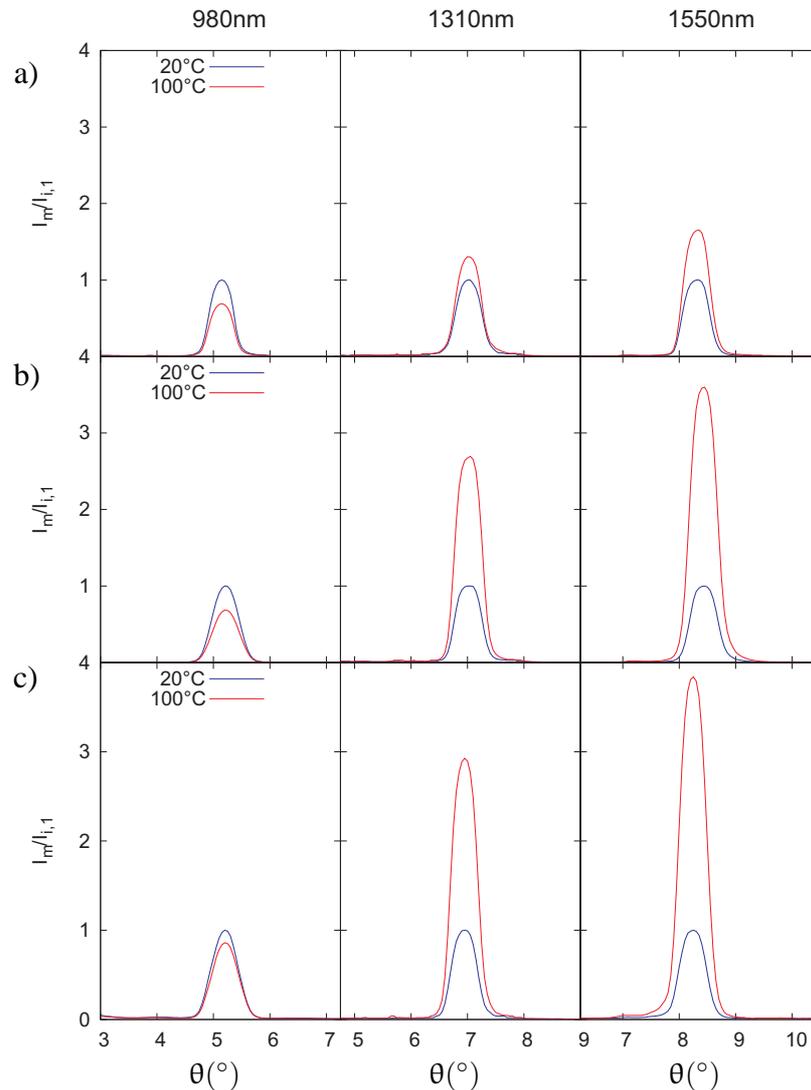


Abbildung 4.16: Die Schaltkontraste \tilde{I}_1 der DS-Gitter mit Nanopartikeln eines Durchmesser von ca. 40 nm, für drei Wellenlängen 980 nm 1310 nm und 1550 nm. Abbildung a) entspricht einem Gitter mit einem Tastverhältnis DC=50%, Abbildung b) einem Gitter mit DC=37% und Abbildung c) einem Gitter mit DC=66%. Die roten Linien zeigen die Schaltkontraste \tilde{I}_1 der Gitter in der metallischen Phase des VO₂, wobei die blauen Linien die Schaltkontraste \tilde{I}_1 der Partikel in der isolierenden Phase zeigen. Dies jeweils bei 100 °C, beziehungsweise bei 20 °C.

nem Tastverhältnis von 50%, bei welchem die Breite, der Streifen mit implantierten VO₂-Partikeln und die Breite der Streifen mit reinem SiO₂, gleich groß ist. Hier ist bei den kleineren Partikel ein Schaltkontrast zu sehen, der gegenüber dem der größeren Partikel etwa halb so groß ausfällt. Das ist zumindest der Fall für die Wellenlängen 1310 nm und 1550 nm. Bei allen anderen Werten unterschieden sich die Gitter nur minimal.

4.3.3 Thermische Hysteresen des Schaltverhaltens

Im folgenden Abschnitt interessiert uns nicht nur der Schaltkontrast der Beugungsgitter, sondern auch der thermische Verlauf des Phasenübergangs. Schon bei anderen Experimenten mit nanostrukturiertem VO₂, beispielsweise an 160 nm dicken Filmen [74] oder Nanopartikeln [47], ist eine ausgeprägte thermische Hysterese, beim Phasenübergang zwischen dem isolierenden und dem metallischen Zustand des VO₂, zu erkennen.²

Hysteresen der DS-Gitter

Abbildung 4.17 zeigt frühe Messungen, sowohl an DS- als auch an SD-Gittern. Diese zeigten ebenso die oben genannte breite Hysterese der Partikel beim Phasenübergang. Hierbei wurden die Beugungsgitter in Transmission gemessen, und es wurden mittels eines goniometrischen Messaufbaus bei verschiedenen Temperaturen die winkelabhängigen Intensitäten der Beugungsmuster gemessen. Dabei

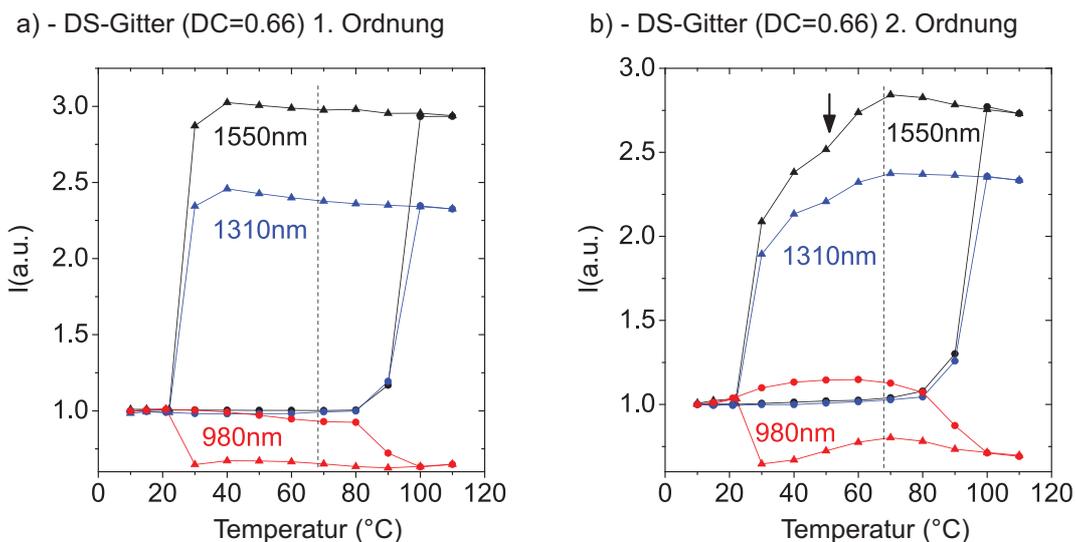


Abbildung 4.17: Thermische Hysterese der Schaltkontraste \tilde{I}_n der ersten a) und zweiten b) Beugungsordnung, eines DS-Gitters mit einem Tastverhältnis von DC=0.66. Punkte markieren den Aufheizvorgang und Dreiecke symbolisieren den Abkühlvorgang. Die gestrichelte Linie bei $T=68^\circ\text{C}$ repräsentiert die kritische Übergangstemperatur des VO₂-Volumenmaterials. Gut zu erkennen ist das inverse Schaltverhalten bei 980 nm, im Gegensatz zum Schaltverhalten bei 1310 nm und 1550 nm. Die Breite der Hysterese der ersten Ordnung beträgt ca. 60°C während die der zweiten Ordnung einen schrittweisen Phasenwechsel beim Abkühlen vollziehen, was durch einen Pfeil markiert ist. Entnommen aus [73].

²Die Ergebnisse der Partikel mit 80 nm Durchmesser aus diesem Abschnitt wurden schon veröffentlicht in [73].

wurde die Temperatur der Proben, schrittweise von $T=10^\circ\text{C}$ bis $T=110^\circ\text{C}$, erhöht und dann schrittweise wieder erniedrigt um einen kompletten Durchlauf des hysteretischen Verhaltens der Partikel zu messen. Da die Proben an Luft aufgeheizt und gekühlt wurden, war es nicht möglich unterhalb von 10°C zu messen, da sich sonst Kondenswasser auf der Probe gebildet hätte und Messungen somit unbrauchbar wären. Die obere Grenze war vor allem durch die Leistung der Peltierelemente beschränkt, da diese auch in dem benutzten kaskadenartigen Aufbau kaum höhere Temperaturdifferenzen zugelassen hätten. In der Abbildung ist die Erhöhung der Temperatur mittels der Punkte an der jeweiligen Kurve markiert, während die Erniedrigung der Temperatur durch Dreiecke symbolisiert wird. Dargestellt sind die Schaltverhältnisse \tilde{I}_n , der ersten und zweiten Ordnung eines DS-Gitters in a) und b) und eines SD-Gitters in c) und d). Es sind zwei Gitter mit verschiedenen Tastverhältnissen DC dargestellt. Hier muss angemerkt werden, dass die Gitter mit unterschiedlichen Tastverhältnissen natürlich immer eine gleich breite Hysterese besaßen und somit die Verbreiterung der Hysterese nicht vom Tastverhältnis abhängt. Die Gitterstreifen bestehen ja aus vielen Nanopartikeln, welche geringe Durchmesser von nur etwa 40 nm bis 80 nm besitzen und da die Gitterperiode mit ca. $10\ \mu\text{m}$ deutlich größer als diese ist, ist somit kein Effekt auf die Eigenschaften der Partikel zu erwarten.

Um das unterschiedliche Verhalten der Gitter bei verschiedenen Wellenlängen besser vergleichen zu können, sind die Messungen der drei Wellenlängen bei 980 nm, 1310 nm und 1550 nm, der einzelnen Beugungsordnungen, immer jeweils in einem Bild dargestellt. Bei dem oben abgebildeten DS-Gitter sieht man wie die Intensität der ersten Beugungsordnung, beim Erhitzen des Gitters bis circa 80°C , relativ konstant ist, um dann rasant bis etwa 100°C anzusteigen. Oberhalb von 100°C bleibt sie dann konstant und erst beim Abkühlen auf unter 40°C fällt sie wieder, bei circa 20°C , auf ihren Ursprungswert zurück. Das Gitter lies sich somit thermisch reversibel in die zwei verschiedenen Zustände versetzen und dies mit einer sehr breiten thermischen Hysterese von etwa 60°C . Zum Vergleich mit dem VO_2 -Volumenmaterial ist in den Graphen dessen Wert noch einmal als gestrichelte Linie, bei der Übergangstemperatur $T_C = 68^\circ\text{C}$, eingezeichnet. Die Übergangstemperaturen der VO_2 -Nanopartikel unterscheiden sich also offensichtlich stark von denen des Volumenmaterials. Wie man sieht, ist sowohl ein gewisses thermisches Überhitzen des Phasenwechsels zu beobachten als auch eine sehr ausgeprägte Unterkühlung, der metallischen Phase der VO_2 -Partikel, bis hinunter auf fast Raumtemperatur. Sehr gut zu erkennen ist bei der ersten Beugungsordnung auch das umgekehrte Schaltverhalten des DS-Gitters bei einer Wellenlänge von 980 nm. Dieses umgedrehte Schaltverhalten lässt direkt auf den geminderten dielektrischen Kontrast zurückschließen. Ähnliche Beobachtungen dieses dielektrischen Schaltverhaltens wurden auch von Suh et al. [75] an Lochmatrizen aus Ag/VO_2 gezeigt.

Im Prinzip sieht das thermische Schaltverhalten der zweiten Beugungsordnung der ersten recht ähnlich. Der Anstieg der Intensität der zweiten Ordnung, bei Erhöhung der Temperatur, unterscheidet sich kaum von dem der ersten Ordnung. Beim Ab-

kühlen jedoch fällt die Temperatur, beim Unterkühlen der metallischen Phase der Partikel, stufenweise ab und ist nicht ähnlich konstant wie der Verlauf der Intensität der ersten Ordnung. Zur besseren Sichtbarkeit ist eine Pfeil an der entsprechenden Stelle in der Abbildung platziert, bei etwa 50 °C. Ähnliches schrittweises Verhalten beim Abkühlen von VO₂ Nanostrukturen wurde zum Beispiel an VO₂-Nanodrähten [76] nachgewiesen. Dieser schrittweise ablaufende Phasenübergang deutet auf verschiedene Subensembles von VO₂-Partikeln hin, welche sich in verschiedenen Phasen befinden, was durch unterschiedliche lokale Verspannungsfelder hervorgerufen werden kann. Da man in der ersten Ordnung diese Stufe nicht wahrnimmt, ist der Anteil an Partikeln, welche den Phasenwechsel früher beim Abkühlen vollziehen, wohl eher gering, sonst müsste das dort deutlicher zu erkennen sein. Die höheren Beugungsordnungen hingegen sind sensitiver auf Veränderungen der optischen Eigenschaften der Beugungsgitter. Somit können hier wohl die unterschiedlichen optischen Eigenschaften der Nanopartikel, welche schon früher den Phasenübergang vollzogen haben, trotz ihrer geringen Anzahl auf den Verlauf der thermischen Hysterese einwirken.

Hysteresen der SD-Gitter

Betrachtet man die mittels Argonbeschuss deaktivierten SD-Gitter, ergibt sich ebenfalls eine breite thermische Hysterese der Beugungsintensitäten, wie in Abbildung 4.18 dargestellt ist. Hier ist ebenfalls ein Anstieg der Intensitäten der ersten beiden Beugungsordnungen zu erkennen. Dies geschieht bei allen drei beobachteten Wellenlängen, bei 980 nm, 1310 nm und 1550 nm. Beim Aufheizen steigt der Kontrast der Beugungsordnungen \tilde{I}_n , zwischen den beiden Phasen des VO₂, beträchtlich ab einer Temperatur von etwa 70 °C und ist oberhalb von 80 °C mehr oder weniger konstant. Das Umschalten von der isolierenden in die metallische Phase geschieht bei diesem SD-Gitter also deutlich früher als beim DS-Gitter, obwohl die VO₂-Partikel beider Gittersorten während des selben Implantationsvorgangs gleichzeitig den Tempervorgang unterlaufen haben. Beim Abkühlen sieht man, bei beiden Beugungsordnungen, ebenfalls ein etwas früheres Umschalten vom metallischen in den isolierenden Zustand, bei etwa 30 °C. Darunter ist die Beugungsintensität dann wieder konstant. Auch dieses Gitter lässt sich somit reversibel zwischen den zwei Zuständen des VO₂ schalten. Das Unterkühlen der metallischen Phase ist somit deutlich stärker, als das Überhitzen des Phasenübergangs im Vergleich zum Volumenmaterial, dargestellt mittels einer gestrichelten Linie bei der kritischen Übergangtemperatur von 68 °C. Die Hysterese des SD-Gitters fällt, mit einer Breite von etwa 40 °C, deutlich geringer aus als die Breite der Hysterese der DS-Gitter. Da der einzige Unterschied, zwischen den Partikeln der zwei Gittersorten, nur im Argonbeschuss der Probe an ausgewählten Gitterstreifen besteht, muss dieser in gewisser Form für die verschiedenen Hysteresebreiten verantwortlich sein. Durch den Beschuss des SD-Gitters mit Argon, bei dessen Herstellung, mit einer Dosis von $7.00 \cdot 10^{15}$ at/cm², wurde auch reichlich Material in das Substrat eingebracht, wel-

ches möglicherweise für Veränderungen im Spannungsfeld der VO₂-Kristalle in der SiO₂-Matrix sorgt. In der zweiten Ordnung des SD-Gitters ist, im Gegensatz zum DS-Gitter, aber kein stufenweises Abfallen der Beugungsintensität zu beobachten. Möglicherweise sorgt auch hier der Argonbeschuss, für Änderungen in den Kräften, die zwischen den VO₂-Partikeln und der SiO₂-Matrix wirken.

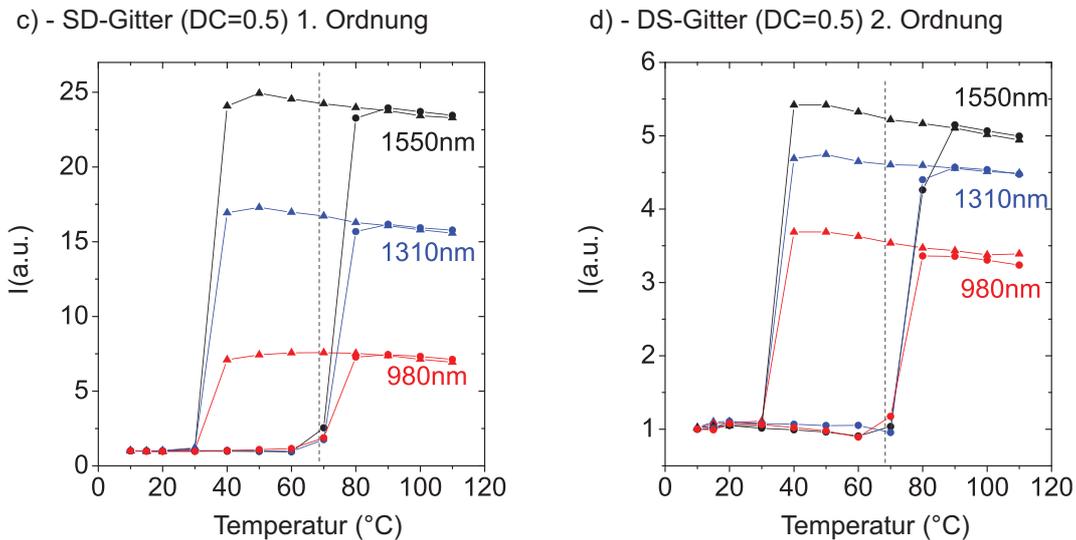


Abbildung 4.18: Thermische Hysterese der Schaltkontraste \tilde{I}_n der ersten c) und zweiten d) Beugungsordnung, eines SD-Gitters mit einem Tastverhältnis von DC=0.5. Punkte markieren den Aufheizvorgang und Dreiecke symbolisieren den Abkühlvorgang. Die gestrichelte Linie bei $T=68^\circ\text{C}$ repräsentiert die kritische Übergangstemperatur des VO₂-Volumenmaterials. Die ersten beiden Ordnungen zeigen eine Breite der Hysterese von etwa 40°C und weisen hohe Schaltkontraste auf, bis über einen Faktor von 20 auf, beim Übergang vom isolierenden zum metallischen Zustand, bei 20°C , beziehungsweise 100°C . Entnommen aus [73].

Mit beiden Herstellungsmethoden ließen sich also reversibel schaltbare Beugungsgitter herstellen, in denen die stark verbreiterte Hysterese des Phasenübergangs der VO₂-Nanopartikel zu sehen ist. Das stark ausgeprägte Unterkühlen des Phasenübergangs bis hin an Raumtemperatur, macht dieses Schaltverhalten, mit den hohen Schaltkontrasten (bis zu $\tilde{I}_n > 20$) zwischen den Phasen, zu einer interessanten Grundlage für optische Speichermedien. Solche optischen Speichermedien wurden unter anderem mittels sogenannter Split-Ring Resonatoren (SRR) auf einem 90 nm dicken VO₂-Film realisiert [77]. Hierbei sind die SRRs aus Gold und sind auf dem VO₂ zwischen zwei Elektroden angebracht. Dabei wurde die Resonanzfrequenz der Resonatoren über die Temperatur gesteuert. Andere Anwendungen für optische Speicher wurden beispielsweise mittels elektrischer Stimulation an einkristallinen VO₂-Nanostäbchen gezeigt [78].

In unserem Fall führen wir die breite thermische Hysterese auf eine Unterdrückung des Metall-Isolator-Übergangs durch lokale Verspannungsfelder zurück, welche auf die eingebetteten Nanopartikel wirken, oder auf ein Fehlen von Kondensationskeimen in den kleinen, einkristallinen VO₂-Partikeln. Diese Eigenschaften konnten ebenfalls in einkristallinen, freistehenden VO₂-Nanostäbchen gezeigt werden, indem diese starken Verspannungsfeldern ausgesetzt waren und somit der Metall-Isolator-Übergang manipuliert werden konnte [79, 26]. Unsere Ergebnisse deuten ebenfalls in diese Richtung und sind weitestgehend konsistent mit den eben genannten Experimenten. Auch der Effekt der Größe verschiedener, auf einer Oberfläche sitzender VO₂-Partikel, wurde jüngst in diversen Experimenten gezeigt [80]. Dort stieg die Breite der Hysterese an, wenn die VO₂-Partikel kleinere Radien besaßen. Auch weitere Untersuchungen an freistehenden VO₂-Stäbchen zeigten mittels externer Verspannungen eine Änderung des Ramanspektrums, und es konnte oben drein eine zweite monokline Phase des VO₂ gezeigt werden [81]; ähnlich der Stufe welche auch in Abbildung 4.17 beobachtet werden kann. Auch kann die beobachtete, stufenweise Abnahme der Beugungsintensität, durch verschiedene kritische Schalttemperaturen von unterschiedlichen Nanopartikel-Subensembles herrühren, welche durch den Unterschied der lokalen Verspannungsfelder hervorgerufen werden könnte. Ähnliche stufenweise Änderungen des Metall-Isolator-Phasenübergangs wurden ebenfalls an VO₂-Nanodrähten beobachtet [76] und könnten ebenso in unserem Fall der VO₂-Beugungsgitter vorliegen.

4.3.4 Vergleich der Hysteresen der verschiedenen Nanopartikelgrößen

Im vorigen Abschnitt wurden frühe Messungen an VO₂ Nanopartikeln gezeigt, bei denen die Temperatur manuell eingestellt werden musste und somit nur relativ große Temperaturschritte von 10° C benutzt werden konnten. Dies liegt vor allem an der langen Zeitspanne bei der sich die Gitter, bei einer bestimmten Temperatur, stabilisieren mussten. Im weiteren Verlauf der Arbeit war es möglich, über einen PID-Regler die Temperatur mit 1 °C Schritten anzusteuern, um auch Änderungen wie das stufenförmige Verhalten des Phasenübergangs zu beobachten. Bei folgenden Messungen wurde die Temperatur der Gitter schrittweise erhöht und Beugungsbilder über einen großen Winkelbereich aufgenommen, um möglichst viele Beugungsordnungen aufnehmen zu können. Hierbei wurde den Gittern bei jeder Temperatur, vor der Messung, etwa 2-3 Minuten gegeben, um sich zu stabilisieren. Die Zeitspanne variiert hier, da die Steuerung der Stabilisierung durch den Rechner vorgenommen wurde. Mit diesem Verfahren dauerten die folgenden Messungen teilweise über 24 Stunden, da sowohl das Aufheizen und das Abkühlen aufgezeichnet werden musste.

Partikel mit 80 nm Durchmesser

In Abbildung 4.19 sind die ersten zwei Beugungsordnungen eines DS-Gitters mit einem Tastverhältnis von $DC=0.66$ dargestellt. Sie zeigt die Ergebnisse einer Messung eines Gitters mit höherer Vanadiumdosis bei der Implantation. Diese Dosis war $9.00 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$ und wurde mit einer Energie von 100 keV in das SiO_2 implantiert. Es handelt sich also um ein Gitter mit VO_2 -Nanopartikeln von einem Durchmesser von etwa 80 nm. Im Prinzip zeigt die höhere Temperaturauflösung kaum Unterschiede zur niedrigeren Auflösung aus dem vorigen Abschnitt. Zu erkennen ist wie zu erwarten die Stufe des Metall-Isolator-Übergangs beim Abkühlen, bei einer Temperatur von etwa 50°C . Nur bei einer Wellenlänge von 980 nm ist ein Unterschied zu erkennen. Hier zeigt sich beim Aufheizen, am Phasenübergang zur metallischen Phase, eine Senke bei einer Temperatur von etwa 90°C . Die Breite der Senke ist in etwa so breit wie der Phasenübergang bei den Wellenlängen 1550 nm und 1310 nm.

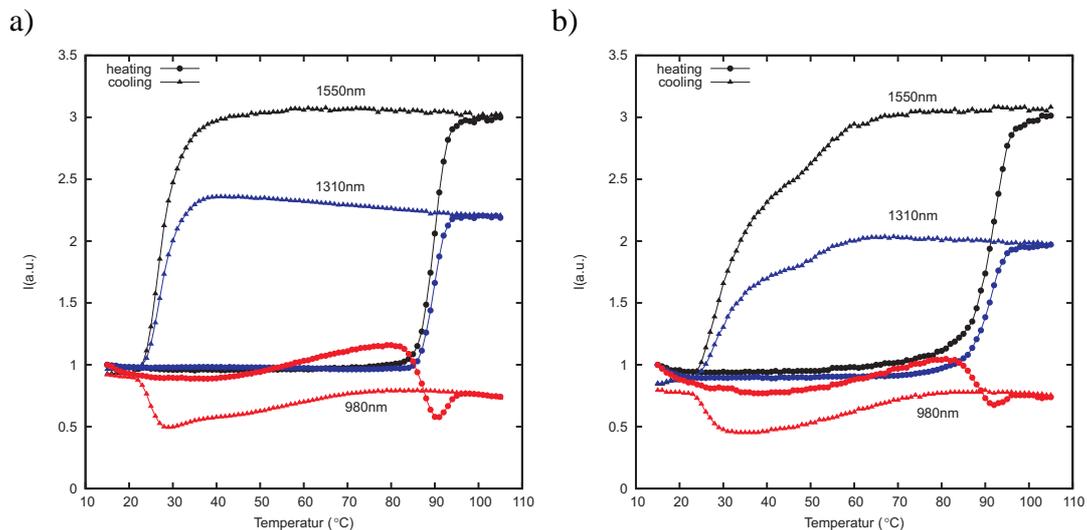


Abbildung 4.19: Thermische Hysterese der ersten a) und zweiten b) Beugungsordnung eines DS-Gitters mit einem Tastverhältnis von 0.66, mit der höheren Vanadiumdosis bei der Implantation von $9.00 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$ bei einer Implantationsenergie von 100 keV. Die Kreise zeigen die, auf die Anfangsintensität, normierte Intensität der Beugungsordnungen beim Aufheizen des Gitters, und die Dreiecke zeigen den Abkühlvorgang. Die Beugungsordnungen bei einer Wellenlänge von 980 nm sind rot dargestellt. Die Wellenlängen 1310 nm und 1550 nm sind blau, beziehungsweise schwarz dargestellt.

Partikel mit 40 nm Durchmesser

In Abbildung 4.20 ist ein DS-Gitter mit niedriger Vanadiumdosis gezeigt. Die Dosis der Implantation beträgt hier $5.30 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$, und das Vanadium wurde mit

57 keV in das Glassubstrat implantiert. Entsprechend Tabelle 4.1 aus Abschnitt 4.2 wurden die Sauerstoffionen implantiert, um VO_2 -Partikel eines Durchmessers von ca. 40 nm zu erhalten. Die Breite der Hysterese der kleineren Partikel ist ähnlich breit, wie die der größeren Partikel, mit 80 nm. Des Weiteren zeigt sich hier kein stufenweises Verhalten des Phasenübergangs beim Abkühlen, bei den Wellenlängen 1310 nm und 1550 nm. Dafür sind bei einer Wellenlänge von 980 nm, sowohl beim Aufheizen der Probe als auch beim Abkühlen, jeweils bei Temperaturen von etwa 90°C , beziehungsweise bei einer Temperatur von ca. 30°C , Senken beim Phasenübergang in die verschiedenen Phasen zu erkennen. Dies im Gegensatz zu den Gittern mit den größeren Partikeln, bei denen diese Senke nur beim Aufheizen zu erkennen ist.

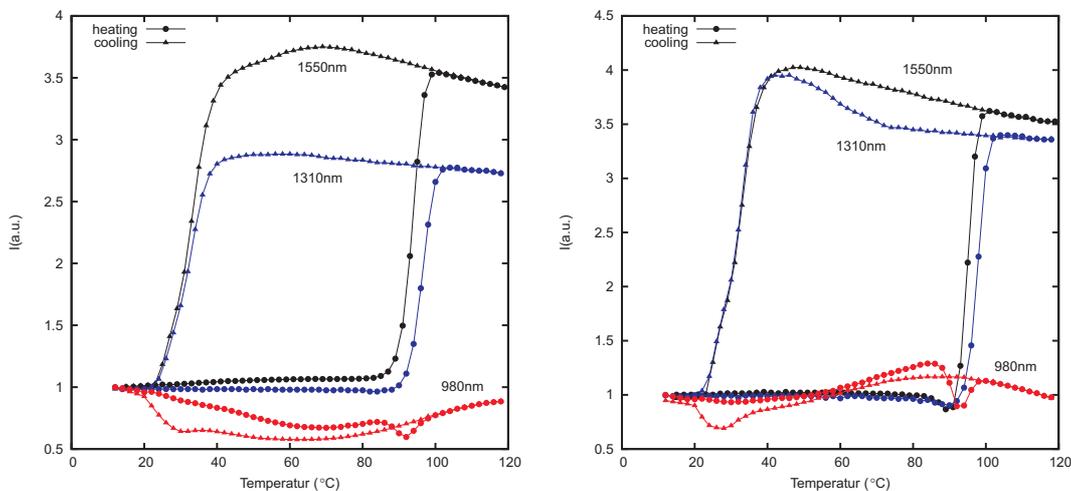


Abbildung 4.20: Thermische Hysterese der ersten a) und zweiten b) Beugungsordnungen eines DS-Gitters mit einem Tastverhältnis von 0.37, mit der höheren Vanadiumdosis bei der Implantation von $5.30 \cdot 10^{16} \text{ at/cm}^2$ bei einer Implantationsenergie von 57 keV. Die Kreise zeigen die, auf die Anfangsintensität, normierte Intensität der Beugungsordnungen beim Aufheizen des Gitters, und die Dreiecke zeigen den Abkühlvorgang. Die Beugungsordnungen bei einer Wellenlänge von 980 nm sind in rot dargestellt. Die Wellenlängen 1310 nm und 1550 nm sind blau, beziehungsweise schwarz dargestellt.

4.3.5 Wellenlängenabhängigkeit des Schaltverhaltens der Beugungsgitter

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die VO_2 -Beugungsgitter nur bei den drei Wellenlängen, 980 nm, 1310 nm und 980 nm untersucht, was mittels dreier monochromatischer Halbleiterlaser geschehen ist. Um das Schaltverhalten der Gitter

über einen größeren Wellenlängenbereich darstellen zu können, wurde für die Untersuchungen aus diesem Abschnitt eine Weißlichtquelle verwendet. Es handelte sich hierbei um einen Superkontinuumlaser mit einem Emissionsspektrum zwischen 850 nm und 2400 nm, welches den interessanten Bereich im nahen Infrarot abdeckt.

Um das temperaturabhängige Schaltverhalten der VO₂-Partikel über einen großen Wellenlängenbereich aufzunehmen, wurde derselbe goniometrische Messaufbau aus den vorigen Kapiteln verwendet. Hierbei wurde das Beugungsbild wieder winkelabhängig aufgenommen und mittels Temperaturschritten von 1 °C die Hysterese der Beugungsgitter durchlaufen. Da nun alle Wellenlängen im winkelaufgelösten Beugungsbild vorkommen, war es nötig, das Beugungsbild nun in die Wellenlängen umzurechnen. Dazu wurde die allgemein bekannte Gittergleichung 4.10 für periodische Beugungsgitter herangezogen, welche nach der Wellenlänge aufgelöst werden kann.

$$\lambda = \frac{d \sin \theta}{N} \quad (4.13)$$

Im Folgenden wurde nur die erste Beugungsordnung betrachtet, und N ist somit 1 und taucht nicht mehr in der Gittergleichung auf. Die Gitterperiode d ist zwar durch die Implantationsmasken bekannt, aber sie wurden explizit über die Beugungsmaxima der Messungen mittels monochromatischem Lasern aus den vorangegangenen Messungen berechnet. Die Gitterperiode der implantierten Gitter, welche für die Umrechnung genutzt wurde war $d = 10.77 \mu\text{m}$.

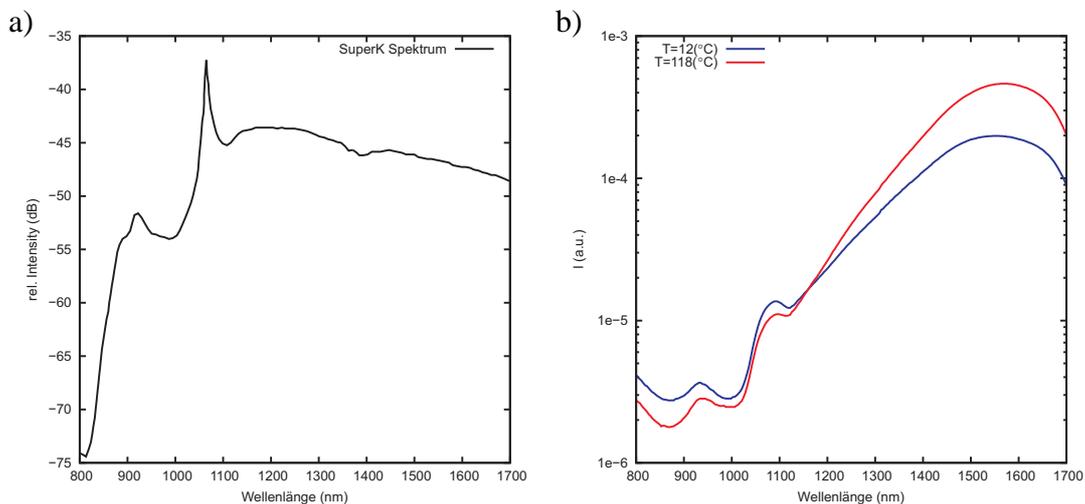


Abbildung 4.21: In Abbildung a) ist das relative Emissionsspektrum des Superkontinuumlasers, welcher als Weißlichtquelle genutzt wurde, dargestellt. Abbildung b) zeigt die erste Beugungsordnung eines DS-Gitters in der isolierenden Phase (blau) und in der metallischen Phase (rot) des VO₂ unter Bestrahlung mit einer Weißlichtquelle.

In Abbildung 4.21 sind sowohl das Emissionsspektrum des Weißlichtlasers gezeigt, als auch die erste Beugungsordnung eines DS-Gitters. Die Winkel θ sind mittels Gittergleichung in Wellenlängen umgerechnet.

Dargestellt ist das Gitter in der isolierenden Phase des VO₂ bei 12 °C und in der metallische Phase des VO₂ bei 118 °C. Wie man Anhand des Emissionsspektrums des Lasers erkennt, ist die relative Intensität des Lasers über den gezeigten Wellenlängenbereich nicht konstant und es sind deutliche Emissionsmaxima bei etwa 930 nm und 1080 nm zu erkennen. Diese Schwankungen sind auch im Beugungsbild bei den entsprechenden Wellenlängen zu erkennen. Außerdem unterliegt das Beugungsbild noch der, ebenfalls nicht konstanten, Empfindlichkeit des Photosensors, mit dem der Winkelbereich abgerastert wurde. Diese Schwankungen sind in den folgenden Messungen aber hinfällig, da der Schaltkontrast nur relativ zwischen den beiden Phasen des VO₂ gemessen wurde.

Des Weiteren ist anzumerken, dass die verschiedenen Beugungsordnungen, trotz der breiten Maxima, sich im betrachteten Wellenlängenbereich (850 nm-1700 nm) nicht überlappen und das Messergebnis somit nicht verfälschen. Die zweite Beugungsordnung bei einer Wellenlänge von 850 nm entspricht einem Winkel von etwa 9°, was dem Winkel der ersten Beugungsordnung bei einer Wellenlänge von 1700 nm entspricht. Somit ist eine Überlappung zwei aufeinanderfolgender Beugungsmaxima ausgeschlossen.

Partikel mit 80 nm Durchmesser

In Abbildung 4.22 sind die Ergebnisse einer wellenlängenabhängigen Messung zweier DS-Gitter verschiedener Tastverhältnisse, mit VO₂-Partikeln einer durchschnittlichen Größe von etwa 80 nm, dargestellt. Diese Abbildung zeigt das relative Schaltverhalten I_{rel} der Beugungsgitter, zwischen den zwei Phasen. Das bedeutet, dass die Intensität $I_{1,Abkühlen}(\lambda, T)$ der ersten Beugungsordnung beim Abkühlen, bei der jeweiligen Wellenlänge und Temperatur, durch die Intensität der selben Beugungsordnung beim Aufheizen $I_{1,Aufheizen}(\lambda, T)$ geteilt, dargestellt ist. Die farbliche Kodierung gibt hierbei das Verhältnis

$$I_{rel} = \frac{I_{1,Abkühlen}(\lambda, T)}{I_{1,Aufheizen}(\lambda, T)} \quad (4.14)$$

an. Zusätzlich ist eine Konturlinie beim Wert 1 eingezeichnet, welche die Punkte markiert, bei denen sich das Schaltverhalten zwischen den zwei Phasen umkehrt. Wie zu erkennen ist, befindet sich der Umkehrpunkt bei einer Wellenlänge von ca. 1130 nm. Unterhalb dieser Linie ist die Intensität der ersten Beugungsordnung, in der metallischen Phase der Partikel, geringer als die Intensität derselben Ordnung während sich diese in der isolierenden Phase befindet. Oberhalb dieser Linie dreht sich das Schaltverhalten um, und die Intensität der ersten Ordnung in der metalli-

schen Phase ist größer als in der isolierenden Phase. Oberhalb von 90 °C und unterhalb von 30 °C ist die schwarze Linie ebenfalls zu sehen. Das liegt daran, dass die Intensitäten der Gitter in den verschiedenen Phasen hier praktisch identisch sind, da die temperaturabhängige Hysterese zwischen diesen beiden Werten komplett durchlaufen ist und sich die Intensitäten des Abkühl- und Heizvorgang hier kaum voneinander unterscheiden.

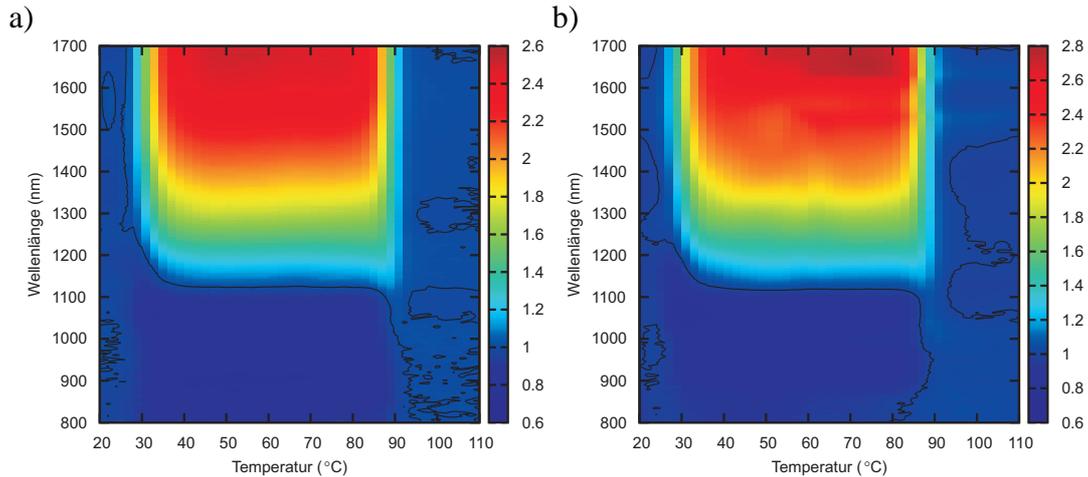


Abbildung 4.22: Abbildung a) zeigt ein DS-Gitter mit Tastverhältnis DC=50 und ein Gitter mit dem Tastverhältnis DC=66. Beide Gitter enthalten VO₂-Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von etwa 80 nm. Der Farbcode entspricht dem relativen Schaltkontrast der I_{rel} zwischen dem Abkühlen und dem Aufheizvorgang der Beugungsgitter. Die schwarze Linie markiert den Wert 1, bei dem die Intensitäten des Abkühl- und Aufheizvorgangs den gleichen Wert haben und markiert somit ein Umkehren des Schaltverhaltens. Gemessen von Moritz Winter [82].

Partikel mit 40 nm Durchmesser

Die gleichen Messungen, wie im vorangegangenen Abschnitt, wurden auch an DS-Gittern mit VO₂-Partikeln geringerer Größe durchgeführt. Abbildung 4.23 zeigt den relativen Schaltkontrast I_{rel} , zwischen dem Heiz- und Abkühlvorgang, für Gitter mit VO₂-Nanopartikel eines durchschnittlichen Durchmessers von 40 nm. Das hysteretische Verhalten zwischen 30 °C und 90 °C ist auch hier gut zu erkennen und der Schaltkontrast ist etwas höher als bei den Gittern mit den größeren VO₂-Partikeln. Das Maximum des Schaltkontrasts liegt bei den größeren Partikeln bei etwa 2.8 und bei den kleineren Partikeln bei etwa 4. Dieses unterschiedliche Schaltverhalten konnte auch schon in Abschnitt 4.3.2 gezeigt werden und hängt, wie in Abbildung 4.16 zu erkennen, hauptsächlich vom Tastverhältnis der Gitter und der Implantationsdosis, welche sich bei den beiden Partikelsorten unterscheidet, ab. Auch bei den kleinen Partikeln gibt die waagerechte schwarze Linie, diejenige Wellenlänge

an, bei der sich das Schaltverhalten der Gitter umkehrt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich dieser Umkehrpunkt von dem der größeren Partikel unterscheidet. Er ist hier um etwa 100 nm zu einer kleineren Wellenlänge, bei ca. 1030 nm verschoben. Die Partikelgröße scheint hier also einen starken Einfluss auf das Schaltverhalten zu haben.

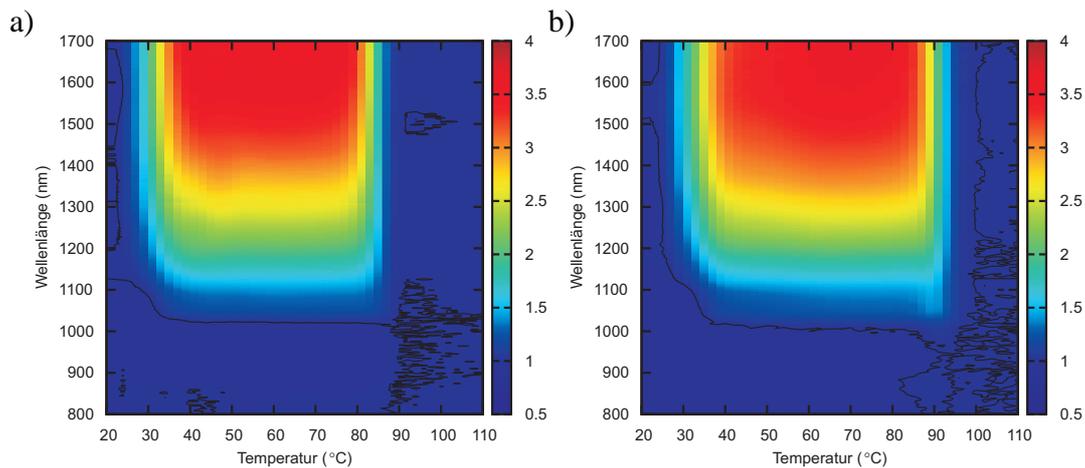


Abbildung 4.23: Abbildung a) zeigt ein DS-Gitter mit Tastverhältnis $DC=50$ und ein Gitter mit dem Tastverhältnis $DC=66$. Beide Gitter enthalten VO_2 -Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von etwa 45 nm. Der Farbcode entspricht dem relativen Schaltkontrast der I_{rel} zwischen dem Abkühlen und dem Aufheizvorgang der Beugungsgitter. Die schwarze Linie markiert den Wert 1, bei dem die Intensitäten des Abkühl- und Aufheizvorgangs den gleichen Wert haben und markiert somit ein Umkehren des Schaltverhaltens. Gemessen von Moritz Winter [82].

4.4 Beugungsgitter im Licht der Fourieroptik

In diesem Abschnitt soll ein Erklärungsmodell für die diffraktiven Eigenschaften der synthetisierten Beugungsgitter aufgezeigt werden und somit dem Verständnis der Funktionsweise derselbigen dienen. Wie im letzten Abschnitt angedeutet, können Intensitätsverteilungen im Fernfeld, durch Fouriertransformation der Form ihrer Beugungsaperturen [70], berechnet werden. Hier befindet man sich dann im Bereich der Fraunhofernäherung zur Beschreibung der Beugungserscheinungen. Die Betrachtungen der folgenden Abschnitte bezüglich der Fourieroptik orientieren sich hierbei auf die Arbeiten von Goodman [70]. Es handelt sich dabei um ein einfaches Erklärungsmodell, welches aus der geometrischen Form der Gitter auf die Beugungseffizienz dieser Gitter im Fernfeld schließen lässt.

Superposition und Fourieranalyse

Der Zusammenhang zwischen einer Fourieranalyse, der Form des Gitters und Beugungserscheinungen liegt in der Natur des Lichts. Beugungserscheinungen können mittels Superposition der elektromagnetischen Wellen beschrieben werden, wie in Abbildung 4.24. Dies steht im Gegensatz zur geometrischen Optik, in der Licht als Strahlen angesehen wurden und mit deren Hilfe Beugungserscheinungen nicht erklärt werden können. Es ist bekannt, dass Komponenten einer elektromagnetischen Welle ($E_x, E_y, E_z, B_x, B_y, B_z$) die skalare dreidimensionale Wellengleichung erfüllen.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (4.15)$$

Die Wellengleichung ist linear, somit sind alle Linearkombinationen von $\Psi_1(\vec{r}, t), \Psi_2(\vec{r}, t), \dots, \Psi_n(\vec{r}, t)$ Lösungen der Wellengleichung, falls jedes $\Psi(\vec{r}, t)$ für sich eine Lösung der Wellengleichung ist.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^n C_i \Psi_i(\vec{r}, t) \quad (4.16)$$

erfüllt somit die Wellengleichung, wobei C_i Konstanten sind.

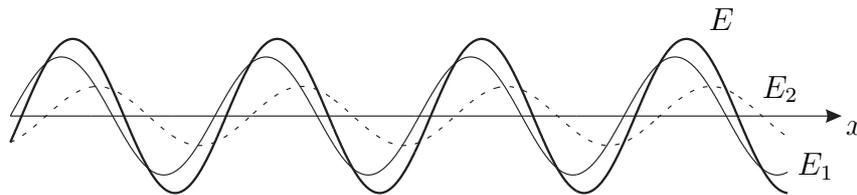


Abbildung 4.24: Superposition zweier ebener Wellen E_1 und E_2 . Die daraus resultierende Welle ist $E = E_1 + E_2$

Die Überlagerung der Wellen, einfallender elektromagnetischer Strahlung, kann unter Hinzunahme der Fourieranalyse, in deren räumliche Frequenzanteile, aufgelöst werden. Im Prinzip beruht diese Überlegung darauf, dass jede geometrische Form mittels Fouriersynthese, ebenfalls als Superposition genügend vieler Sinuswellen dargestellt werden kann.

Betrachtet man die Überlagerung mehrerer harmonischer Störungen, welche verschiedene Amplituden und Frequenzen besitzen, so wird die Superposition dieser Funktionen anharmonisch sein. Nach dem Theorem von Fourier kann eine Funktion $f(x)$, mit der räumlichen Periode λ , als eine Summe harmonischer Funktionen zusammengesetzt werden, wenn deren Wellenlängen ganzzahlige Bruchteile von λ (also, $\lambda, \lambda/2, \lambda/3, \dots$) sind [68]. Eine solche Fourierreihe hat dann die mathematische Form

$$f(x) = C_0 + C_1 \cos \frac{2\pi}{\lambda} x + \epsilon_1 + C_2 \cos \frac{2\pi}{\lambda/2} x + \epsilon_2 + \dots, \quad (4.17)$$

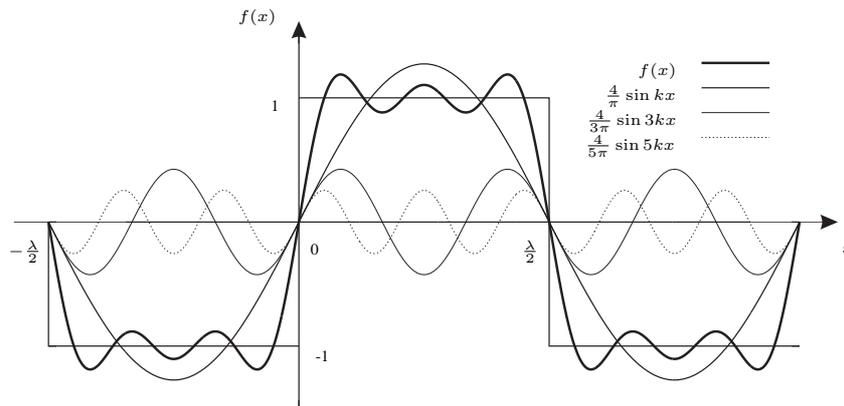


Abbildung 4.25: Fourierreihe $f(x)$ eines Rechtecksignals und deren Summenglieder.

mit den Konstanten C_m . Je mehr Terme man dieser Reihe anhängt, desto mehr ähnelt die Summe der einzelnen Wellen, der zu errechnenden Funktion $f(x)$, wie in Abbildung 4.25 gezeigt ist.

Eine der gebräuchlichsten Formen der Fourierreihe lautet

$$f(x) = \frac{A_0}{2} + \sum_{m=1}^{\infty} A_m \cos mkx + \sum_{m=1}^{\infty} B_m \sin mkx, \quad (4.18)$$

mit den Koeffizienten

$$A_m = \frac{2}{\lambda} \int_0^{\lambda} f(x) \cos (mkx) dx \quad (4.19)$$

und

$$B_m = \frac{2}{\lambda} \int_0^{\lambda} f(x) \sin (mkx) dx. \quad (4.20)$$

Des weiteren besteht $f(x)$, für antisymmetrische Funktionen, nur aus Termen mit den Fourierkoeffizienten B_m und für symmetrische Funktionen nur aus den Termen mit A_m . Da λ die räumliche Periode der Funktion $f(x)$ ist, bezeichnet man $f_X = 1/\lambda$ auch als deren Frequenz, während $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ die Kreisfrequenz ist. Berechnet man die Fourierkoeffizienten für eine bestimmte Funktion, so kann man sie als Amplituden, der zur Periode λ gehörenden harmonischen Oberschwingungen, ansehen. Abbildung 4.26 zeigt die Fourierkoeffizienten für einen rechteckigen periodischen Impuls. Die Koeffizienten A_m haben nur bei ganzzahligen Vielfachen der Frequenz k Werte, welche die jeweilige Frequenz mk mit einem Faktor gewichten. Somit lässt sich das Frequenzspektrum periodischer Strukturen über die Koeffizienten berechnen.

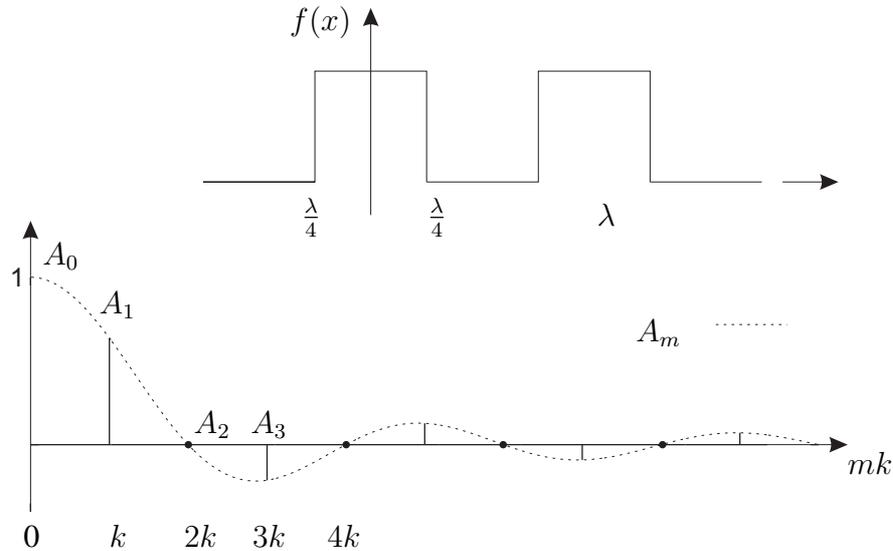


Abbildung 4.26: Fourierkoeffizienten A_m für ein symmetrisches periodisches Rechtecksignal.

4.4.1 Fourieroptik

Der Zusammenhang zur Optik ergibt sich, wenn man beispielsweise die Koeffizienten der Gleichung 4.19 für das Rechtecksignal aus Abbildung 4.26 berechnet und quadriert. Nach Integration über die Randwerte des Signals besitzt A_m die Form

$$A_m = \frac{4}{a} \left(\frac{\sin m2\pi/a}{m2\pi/a} \right), \quad (4.21)$$

mit dem Verhältnis a der Periode λ zur Breite des Rechtecks $d = 2\lambda/a$. A_m hat nun die Gestalt $\text{sinc}(x) = \sin x/x$. Nimmt man den Betrag und quadriert A_m , so ergibt sich

$$|A_m|^2 = \frac{16}{a^2} \text{sinc}^2(m2\pi/a). \quad (4.22)$$

Der Verlauf dieser Funktion ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Das Besondere ist, dass dieser dieselbe Form besitzt, wie der Intensitätsverlauf der Fraunhofer Beugung am Einfachspalt. Man kann mit diesen Mitteln also ein Frequenzspektrum einer Funktion ermitteln, dessen Form zum Beispiel der Intensitätsverlauf gebeugter Lichtwellen sein kann, und das über die Form der Störung, die diese Beugung hervorruft. Lässt man die räumliche Periode λ , bei gleich bleibender Breite d der Störung gegen ∞ laufen, rücken die Spektrallinien, wie in Abbildung 4.26, immer näher zusammen und ergeben die Einhüllende der Koeffizienten. Daraus ergibt sich die Integralform der Fourierreihe

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \left[\int_0^\infty A(k) \cos kx dk + \int_0^\infty B(k) \cos kx dk \right] \quad (4.23)$$

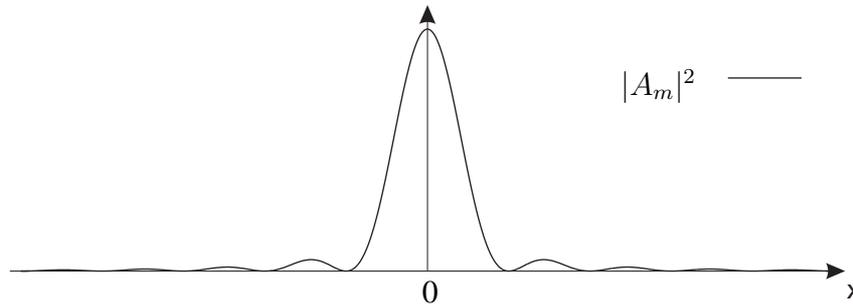


Abbildung 4.27: Betragquadrat der Fourierkoeffizienten $|A_m|^2$ einer periodischen Rechteckfunktion. Die Ähnlichkeit zur Fraunhofer Beugung ist durch die Form $\text{sinc}(x) = \sin x/x$ der Fourierkoeffizienten A_m gegeben, deren Quadrat dieselbe Form hat wie die Intensitätsverteilung des Fraunhofermusters $I(x) = \text{sinc}^2(x)$

mit

$$\begin{aligned} A(k) &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cos kx dx \\ B(k) &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \sin kx dx. \end{aligned} \quad (4.24)$$

$A(k)$ und $B(k)$ gewichten nun die räumliche Kreisfrequenz k .

In vielen Gebieten der Physik tritt das Phänomen auf, dass die Antwort des Systems auf verschiedene, gleichzeitig auftretende Störungen, gleich der Summe der Antworten der einzeln auftretenden Störungen ist. Diese Eigenschaft ist durch die Linearität solcher Systeme gegeben, wie zum Beispiel in der Optik. In optischen Systemen kann das einfallende Licht als komplexwertige räumliche Verteilung der Amplitude des elektromagnetischen Feldes beschrieben werden, solange räumliche Kohärenz über vergleichsweise große Distanzen gewährleistet ist, was zum Beispiel bei Lasern der Fall ist. Des Weiteren kann das Licht als eine reelle, räumliche Verteilung der Intensität angesehen werden. Die Fouriertransformierte $\mathcal{F}\{f\}$ einer komplexwertigen Funktion $f(x, y)$, zweier unabhängiger Koordinaten, definieren wir als

$$\mathcal{F}\{f\} = F(k) = \iint_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \exp[i(k_x x + k_y y)] dx dy. \quad (4.25)$$

Die so definierte Fouriertransformierte ist selbst wieder eine komplexwertige Funktion zweier, unabhängiger Variablen $k_x = 2\pi f_X$ und $k_y = 2\pi f_Y$. Die inverse Fouriertransformierte, einer Funktion $F(k_x, k_y)$ wird folgendermaßen definiert

$$\mathcal{F}^{-1}\{F\} = f(x) = \iint_{-\infty}^{\infty} F(k_x, k_y) \exp[-i(k_x x + k_y y)] dk_x dk_y. \quad (4.26)$$

Man erkennt sofort die Ähnlichkeit der beiden Formen, wobei sie sich im Exponenten im Vorzeichen unterscheiden. Gleichung 4.26 wird auch die Fourierintegralform

von $f(x, y)$ genannt. Die räumliche Funktion $f(x, y)$, die beispielsweise Beugungsapertur sei, kann folglich als Linearkombination ebener Wellen angesehen werden, die durch den komplexen Faktor $F(k_x, k_y)$ gewichtet werden. Die Transformierte berechnet also, wieviel und mit welcher Phase, die einzelnen Komponenten zum Beugungsbild beitragen. Für spätere Simulationen soll hier noch kurz Phasenverschiebungen eingegangen werden. Laut dem Theorem zur Phasenverschiebung ist eine Fouriertransformierte, die im Raum (oder der Zeit) verschoben wird, dieselbe unverschobene Transformierte, die nur mit einem linearen Phasenfaktor multipliziert wird.

$$\mathcal{F}\{f(x - x_0)\} = \mathcal{F}\{f(x)\}e^{ikx_0} \quad (4.27)$$

Die Amplitude bleibt dabei unverändert.

Mittels Fourieranalyse können die Eigenschaften eines Systems also, entweder im geometrischen Raum oder dem Frequenzraum der überlagerten Wellen, dargestellt werden. Im Falle eines Beugungsgitters handelt es sich dann um die Form der Gitterblenden und der zugehörigen Gittervektoren

$$\vec{k} = 2\pi/p, \quad (4.28)$$

wobei p die Periode des Gitters beschreibt. Das Fraunhofermuster und damit die Amplitude $A(k)$ der elektromagnetischen Strahlung eines Gitters ist somit beschrieben als Fouriertransformierte einer Funktion $f(x)$, welche die Form des Gitters beinhaltet.

$$A(k) = \mathcal{F}\{f(x)\} \quad (4.29)$$

Das Betragsquadrat der Amplitude des Frequenzspektrums, welches die komplexwertigen Fourierkoeffizienten beinhaltet, entspricht somit der Intensität einer gebeugten Lichtquelle im Fernfeld einer Apertur.

4.4.2 Phasenfaktor und Transferfunktion

Da bei den verwendeten Gittern aber nicht nur die Amplitude des einfallenden Lichts, sondern auch die Phase verändert wird, muss ein konstanter Phasenfaktor C_{phase} zur Transmissionsfunktion $T(x)$, aus dem vorangegangenen Abschnitt, multipliziert werden.

$$C_{phase} = e^{i\Delta\Phi} \quad (4.30)$$

Dieser beinhaltet die Phasenverschiebung $\Delta\Phi = \Phi_M - \Phi_N$ [83] zwischen zwei Materialien M und N, welche unterschiedliche Phasenänderungen durchlaufen. Die Phasenverschiebung lautet dann

$$\Delta\Phi = 2\pi \frac{x_{MN}}{\lambda} = 2\pi \frac{d_M}{\lambda} \cdot (\tilde{n}_M - \tilde{n}_N), \quad (4.31)$$

welche durch die Brechungsindizes $\tilde{n} = n_M + i\kappa_M$ und $\tilde{n} = n_N + i\kappa_N$ der Materialien bestimmt ist. Betrachtet man ein reines Phasengitter, so gehen in die optische Weglänge und somit in die Phasenänderung nur der Realteil n des komplexen

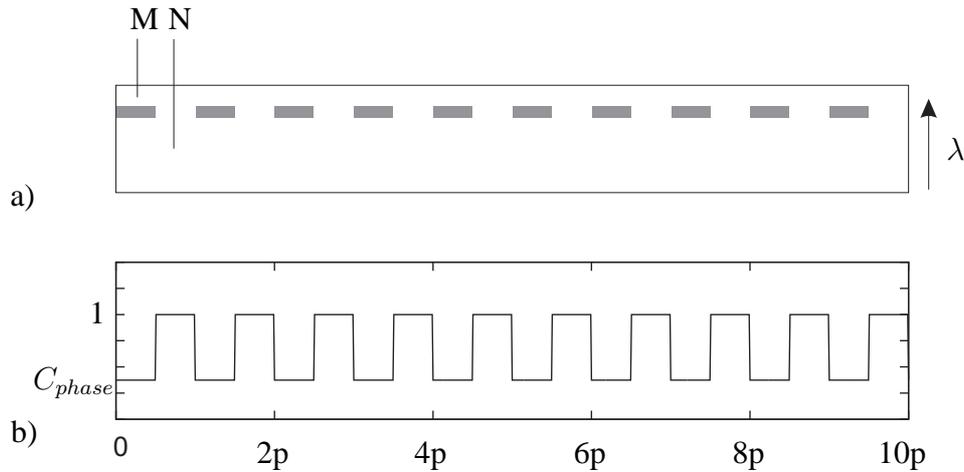


Abbildung 4.28: a) Querschnitt eines Gitters aus zwei unterschiedlichen Materialien M und N. b) Die entsprechende Transferfunktion des Gitters. An den Stellen, wo das Material M eingefügt ist, hat die Transmissionsfunktion den Wert des Phasenfaktors C_{phase} .

Brechungsindex \tilde{n} ein, und die Differenz der optischen Weglänge im brechenden Medium wird zu

$$x_{MN} = d_M n_M - d_M n_N. \quad (4.32)$$

In diesem Fall, für eine Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ zwischen zwei verschiedenen Materialien N und M, derselben Dicke d_M . Abbildung 4.28 zeigt ein Gitter, das aus den Materialien M und N aufgebaut ist, die die Phase des von unten eintreffenden Lichts unterschiedlich beeinflussen. Dort wo die einlaufende Welle das Material M durchdringt, erfährt sie eine Phasenverschiebung $\Delta\Phi$ im Vergleich zu einer Welle, die auf der gleichen Distanz (hier die Dicke des Materials M) nur das Material N durchdringt. An diesen Stellen des Gitters hat die Transmissionsfunktion den Wert C_{phase} , der durch diese Phasendifferenz bestimmt ist. An den Stellen des Gitters, an denen das Licht das Material N durchdringt, ist der Wert der Transmissionsfunktion 1, da hier keinerlei Phasenverschiebung, bzw. Abschwächung auftritt. Die Transmissionsfunktion wird zur Transferfunktion $T_{Ph}(x)$

$$T_{Ph}(x) = T(x) \cdot e^{i\Delta\Phi} \quad (4.33)$$

und beinhaltet nun die Phasenverschiebung in den einzelnen Gittersegmenten.

$$\Delta\Phi = 2\pi \frac{d_M}{\lambda} \cdot (n_M - n_N) \quad (4.34)$$

Die Formel beschreibt jetzt den Phasenunterschied zwischen zwei verschiedenen brechenden Materialien N und M. Der Phasenfaktor $e^{i\Delta\Phi}$ nimmt Werte zwischen -1 und 1 an, für die Phasenverschiebung zwischen $-\pi/2$ und $\pi/2$ und bestimmt die Amplitude der Fourierkoeffizienten. Er legt somit den Beitrag zur Intensität, der interferierenden phasenverschobenen Wellen, fest.

Bis jetzt wurden nur reine Phasengitter betrachtet, solche werden sich aber nicht wie reale Gitter mit VO₂-Partikeln verhalten, da die VO₂-Nanopartikel, zusätzlich zur Brechungsindexänderung beim Phasenübergang, eine Änderung der Extinktion hervorrufen. Somit wird neben der Phase der elektromagnetischen Wellen, auch deren Transmission beim Durchgang durch die Beugungsgitter, beeinflusst.

Um die Transferfunktion diesen Gegebenheiten anzupassen, muss sie mit dem Extinktionskoeffizienten κ erweitert werden, welcher durch den komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n + i\kappa$ eines Materials festgelegt ist (vgl. Abschnitt 3.3.1).

Wie beschrieben ist der Extinktionskoeffizient verantwortlich für die Abschwächung der Intensität der eingestrahlten Wellenlänge λ , nach dem Lambert-Beer-Gesetz.

$$\frac{I}{I_i} = e^{-\alpha \cdot d_M} = e^{-\frac{4\pi\kappa}{\lambda} \cdot d_M} \quad (4.35)$$

Der Exponent enthält die Dicke d_M des abschwächenden Materials M und den Absorptionskoeffizienten $\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$. Damit legt κ das exponentielle Abklingverhalten des eingestrahlten Lichts im Material M fest. Gemäß Abschnitt 4.1.2, kann die Amplitude der transmittierten Welle und somit das Lambert-Beer-Gesetz mit der Transferfunktion der Phase $T_{Ph}(x)$ multipliziert werden. Die Transferfunktion des Gitters ergibt sich somit zu

$$\begin{aligned} T_{Ph,\kappa}(x) &= T_{Ph}(x) \cdot e^{-\alpha \cdot d_M} = T(x) \cdot e^{i\Delta\Phi} e^{-\frac{4\pi\kappa d_M}{\lambda}} \\ &= T(x) \cdot e^{i2\pi \frac{d_M}{\lambda} \cdot (n_M - n_N + i2(\kappa_M - \kappa_N))}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Um die Richtigkeit dieser Erweiterung der Funktion zu testen, wurde in einer Rechnung die Schichtdicke des absorbierenden Materials M dieser Funktion sukzessive erhöht, bis die Beugungseffizienzen des berechneten Beugungsmusters denjenigen eines binären Amplitudengitters (siehe [84]) entsprachen. In diesem Fall war $\kappa_N = 0$, da bei einem binären Amplitudengitter jeder zweite Schlitz zu 100 Prozent transmittiert. Das heißt, dass die Extinktion des Materials so war, dass es undurchsichtig erscheint und das Gitter einem binären Amplitudengitter gleicht. Die Werte für das Amplitudengitter wurden bei einer Dicke d_M des Materials erreicht, bei der laut Lambert-Beer-Gesetz, eine Transmission von Null Prozent vorlag. Somit ist die Transferfunktion $T_{Ph,\kappa}(x)$ bestätigt.

4.4.3 Berechnung der Beugungseffizienz der Gitter mittels Fourieroptik

Die in diesem Kapitel genannten Methoden der Fourieroptik, zur Berechnung der Beugungsintensitäten optischer Phasengitter, wurden herangezogen, um die Schaltkontraste der VO₂-Gitter zu simulieren. Dazu wurden numerische Rechnungen in

Matlab erstellt.

Als Grundlage hierfür dienten Mikroskopfotos der tatsächlichen Beugungsgitter, welche die Breite, der mit Nanopartikel versetzten Gitterstreifen, in der SiO_2 -Matrix widerspiegeln. Ein solches Foto ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Um den Querschnitt der Beugungsgitterstreifen zu erhalten, wurden Schwarzweißbilder der Mikroskopaufnahmen in das Programm importiert. Die dunklen Streifen entsprechen dabei reinem SiO_2 und die hellen Streifen denjenigen mit den VO_2 -Nanopartikeln. Die Streifen der realen Beugungsgitter entsprechen keinem diskreten Rechteckgitter, sondern sind an den Rändern abgerundet. Dieser Form der Gitterstreifen sollte mit den Fotos Genüge getan werden, um in der Simulation bessere Ergebnisse zu erzielen.

Dazu wurden die Grauwerte, der Pixel innerhalb der einzelnen Spalten, in diesen Bilddateien aufsummiert. Das Ergebnis davon waren somit Querschnitte der Beugungsgitter. Diese Querschnitte dienten dann, für die Fouriersimulationen, als Transmissionsfunktionen $T(x)$ innerhalb der Transferfunktion $T_{Ph,\kappa}(x)$ aus Gleichung 4.36 des vorigen Abschnitts. Die Querschnitte enthielten nach der Summierung jedoch nur willkürliche Werte aus den Grauwerten der Pixel und mussten entsprechend der Gegebenheiten angepasst werden. Wir nennen diese Funktion, welche noch willkürliche Werte besitzt, im Folgenden $T_{Init}(x)$.

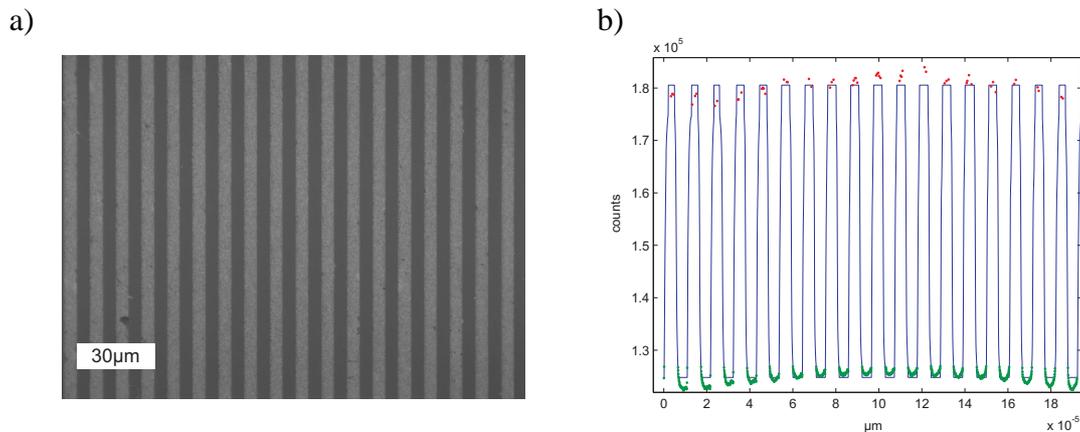


Abbildung 4.29: a) Mikroskopfoto eines VO_2 -Beugungsgitters. b) Die blaue Linie zeigt die, über die Spalten, summierten Grauwerte der Pixel des Fotos. Die grünen bzw. roten Punkte sind die ursprünglichen Werte aus der Summierung der Pixel, an den unteren bzw. oberen Rändern der Gitterstreifen. An diesen wurden Mittelwerte derselbigen gebildet und der blauen Kurve $T_{Init}(x)$ hinzugefügt, um diesen Punkten in der Simulation die Werte für die Phasenänderung zuweisen zu können.

Wie in Abbildung 4.29 zu sehen ist, befinden sich am oberen, beziehungsweise unteren Rand der Transmissionsfunktion $T_{Init}(x)$, rote bzw. grüne Punkte, welche das ursprüngliche Ergebnis der Summierung zeigen. Über diese Punkte wurde gemittelt, um den Punkten an diesen Positionen die Werte, für den konstanten Phasenfaktor C_{Phase} und den Faktor der Amplitudenabschwächung $C_{Amp} = e^{-\frac{4\pi\kappa}{\lambda} \cdot d_M}$, zuzuwei-

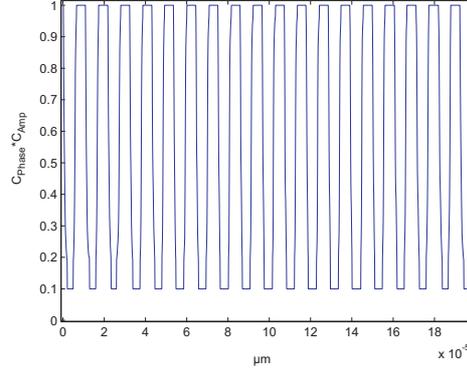


Abbildung 4.30: Dargestellt ist die Transferfunktion $T_{Ph,\kappa}(x)$, welche die Phasenbeziehung der Gitterstreifen beschreibt. Hier mit einer Phasenverschiebung zwischen den Gitterstreifen mit dem Faktor 0.9.

sen. Die Punkte am oberen Mittelwert sind hierbei P_{Top} und diejenigen am unteren Mittelwert P_{Bottom} . Die Funktion $T_{Init}(x)$ sollte nun in eine Form gemäß Abschnitt 4.4.2, genutzt werden um die Transferfunktion

$$T_{Ph,\kappa}(x) = T(x) \cdot C_{Phase} \cdot C_{Amp} \quad (4.37)$$

zu erhalten. Um diese Funktion $T_{Init}(x)$ für die Simulationen anzupassen, wurde folgende Umformung vorgenommen:

$$T_{Ph,\kappa}(x) = \left(1 - \frac{T_{Init}(x) - P_{Bottom}}{P_{Top} - P_{Bottom}} \cdot (1 - C_{Phase} C_{Amp}) \right). \quad (4.38)$$

Abbildung 4.30 zeigt beispielhaft das Ergebnis dieser Transferfunktion $T_{Ph,\kappa}(x)$. Die obige Gleichung 4.38 diente dazu, $T_{Init}(x)$ so zu normieren, dass den Gitterstreifen die richtigen Phasenfaktoren C_{Phase} und C_{Amp} zugewiesen werden. Der Bruch in obiger Gleichung dient dazu, die oberen bzw. unteren Mittelwerte, P_{Top} und P_{Bottom} aus $T_{Init}(x)$, auf die Werte 1 und 0 zu normieren. Dadurch konnten die Phasenfaktoren einfach mit der Funktion multipliziert werden. Das Ergebnis liefert dann die Transferfunktion $T(x)Ph, \kappa(x)$, bei der den Punkten P_{Bottom} , welche Gitterstreifen ohne Nanopartikel repräsentieren, der Wert 1 zugeordnet ist und somit keine Phasenverschiebung vorliegt. An den Punkten P_{Top} liegt der Wert des Produktes der beiden Faktoren C_{Phase} und C_{Amp} , welcher die Phasenverschiebung durch die Nanopartikel repräsentiert. Alle anderen Punkte von $T(x)Ph, \kappa(x)$ liegen dann entsprechend $T_{Init}(x)$ zwischen diesen zwei Werten.

In den Faktor für die Phasenverschiebung

$$C_{Phase} = e^{i\Delta\Phi} = e^{i2\pi \frac{d_M}{\lambda} \cdot (n_M - n_N)}, \quad (4.39)$$

welche die Brechungsindizes der Nanopartikel und des SiO_2 enthält, wurden entsprechende Werte eingesetzt. Es handelt sich hierbei um Daten des effektiven Brechungsindex der VO_2/SiO_2 -Mischschicht aus Abschnitt 3.3.2. Diese Daten wurden benutzt, da in den Gitterstreifen der Simulationen auch nur ein effektiver Phasenunterschied zwischen den verschiedenen Gitterstreifen benutzt wurde, da die Nanopartikel in der Simulation, aufgrund ihrer geringen Größe, hier nicht aufgelöst werden können. Für die Werte des Faktors der Amplitude

$$C_{Amp} = e^{-\frac{4\pi\kappa}{\lambda} \cdot d_M} \quad (4.40)$$

wurden ebenfalls diese Daten der VO_2/SiO_2 -Mischschicht aus dem oben genannten Abschnitt verwendet. Hinzuzufügen ist, dass in die Simulationen auch die Extinktion des SiO_2 hätte eingerechnet werden müssen. Diese beträgt aber laut [53] in dem betrachteten Wellenlängenbereich Null und ist somit zu vernachlässigen.

Ergebnisse

Die Beugungsbilder wurden über einen Wellenlängenbereich von 380 nm bis 1680 nm erstellt. Dazu wurden in Abständen von 10 nm diese Werte in die Transferfunktion $T_{Ph,\kappa}(x)$ eingefügt und daraufhin eine Fouriertransformation an dieser Funktion ausgeführt. Diese Rechnungen lieferten als Ergebnis klassische, winkel aufgelöste Beugungsbilder. So ein Beugungsbild ist in Abbildung 4.31 gezeigt.

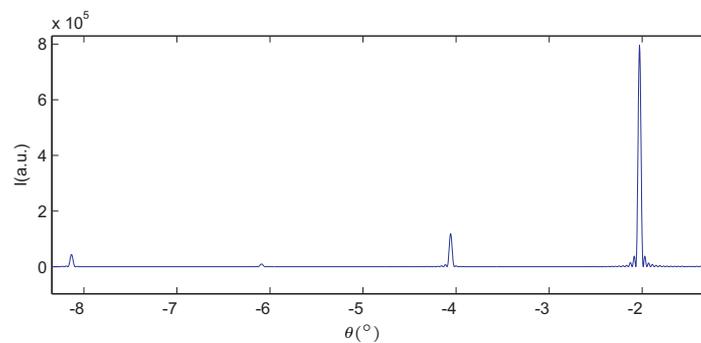


Abbildung 4.31: Winkelabhängiges Ergebnis einer Fourier-Simulation.

Als weiterer Schritt wurde, bei jeder Wellenlänge, über die Fläche des ersten Beugungsmaximums integriert, um die Intensität desselben zu erhalten. Dieses Verfahren wurde sowohl für den metallischen Zustand als auch für den isolierenden Zustand der VO_2 -Partikel durchgeführt. Daraufhin wurde, aus den Intensitäten I_M der metallischen und I_I der isolierenden Phase, der Schaltkontrast I_M/I_I errechnet. Da in beiden Faktoren, C_{Phase} und C_{Amp} , die Dicke d_M der Phasen bzw. Amplituden ändernden Schicht enthalten ist, wurden diese Rechnungen für verschiedene Schichtdicken ausgeführt, die in etwa den Durchmessern der Nanopartikel entsprechen sollten. Natürlich ist das VO_2 nicht als Schicht, sondern als Nanopartikel im

SiO₂ enthalten. Trotzdem wurde bei den Rechnungen von einer Schicht ausgegangen, da die Simulationen sonst mit einer viel zu hohen Auflösung und damit unpraktikablen Rechenzeiten einhergegangen wären.

Abbildung 4.32 zeigt Ergebnisse solcher Fouriersimulationen für verschiedene Schichtdicken und Tastverhältnisse der untersuchten Beugungsgitter mit Nanopartikeln eines Durchmessers von 80 nm. Wie zu sehen, bilden die Simulationen den Schaltkontrast relativ gut ab, wenn man die Einfachheit der verwendeten Methode bedenkt. Man erkennt auch deutlich, dass die Schichtdicke nur einen margina-

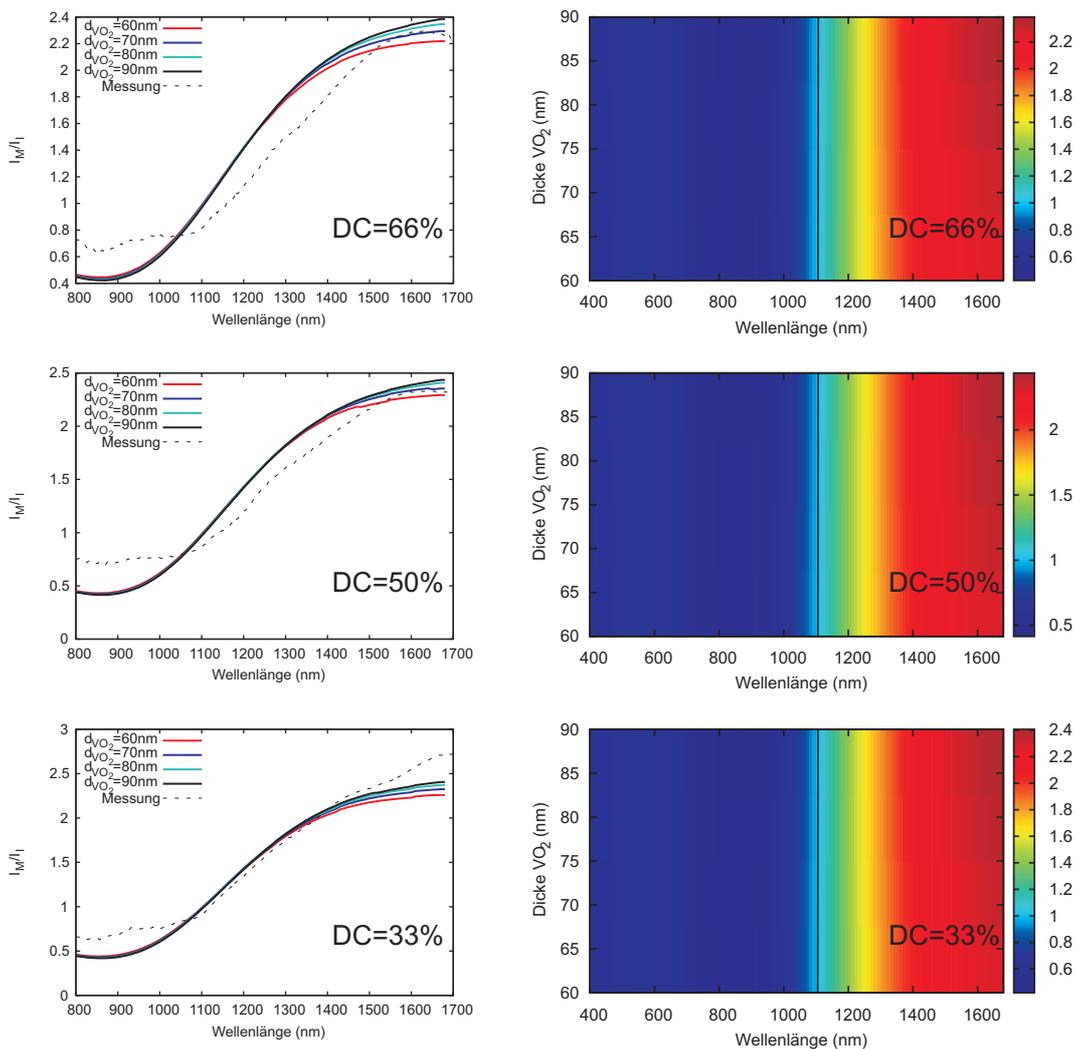


Abbildung 4.32: Schaltkontrast I_M/I_I der simulierten Beugungsgitter mit VO₂-Partikeln eines Durchmessers von 80 nm, für Gitter mit verschiedenen Tastverhältnissen DC der Beugungsgitterstreifen. Dargestellt für verschiedene Schichtdicken der Simulation und vergleichend das Ergebnis der entsprechenden Messung. Die schwarze Linie, in den Bildern auf der rechten Seite, zeigt diejenige Wellenlänge an, an denen der Schaltkontrast den Wert 1 besitzt.

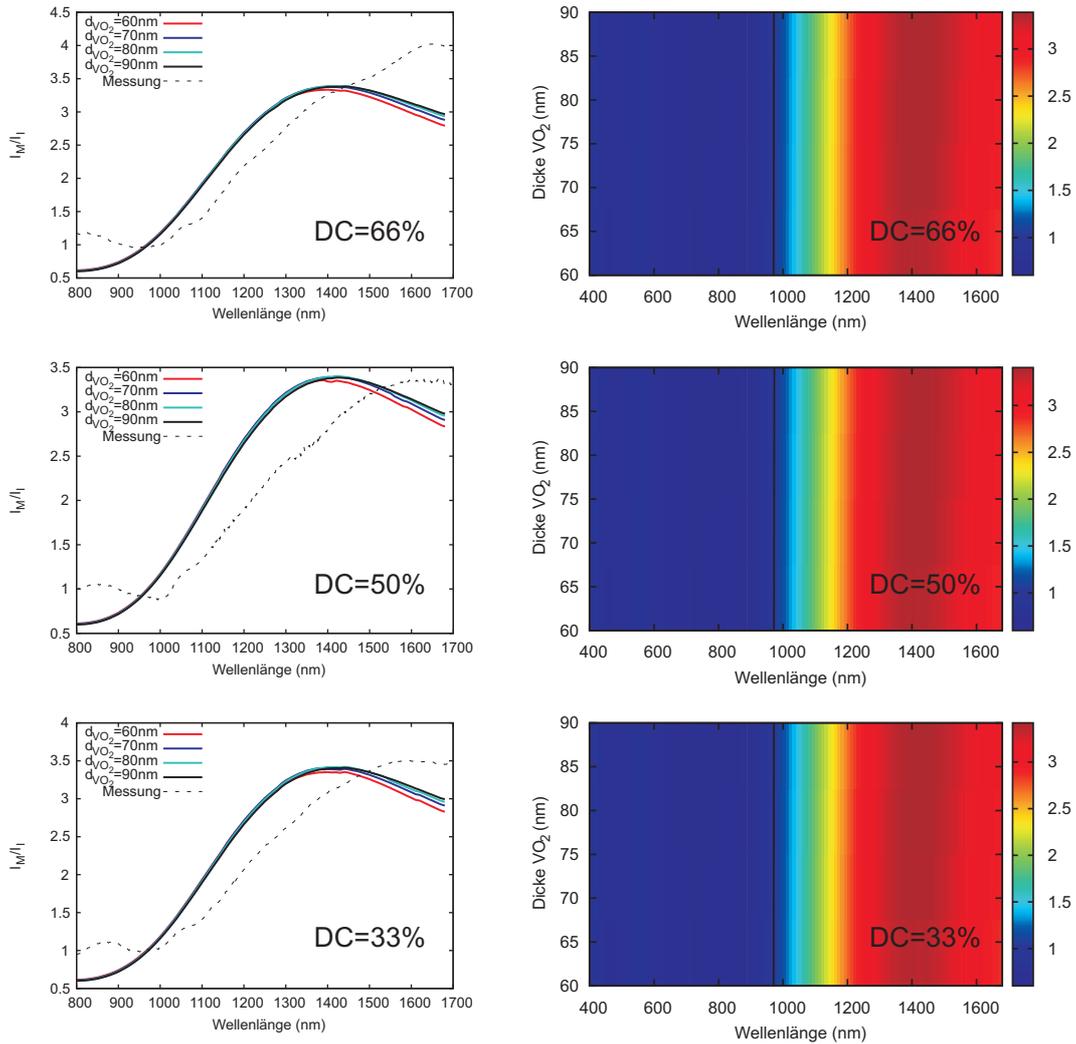


Abbildung 4.33: Schaltkontrast I_M/I_I der simulierten Beugungsgitter mit VO_2 -Partikeln eines Durchmessers von 40 nm, für Gitter mit verschiedenen Tastverhältnissen DC der Beugungsgitterstreifen. Dargestellt für verschiedene Schichtdicken der Simulation und vergleichend das Ergebnis der entsprechenden Messung. Die schwarze Linie, in den Bildern auf der rechten Seite, zeigt diejenige Wellenlänge an denen der Schaltkontrast den Wert 1 besitzt.

len Anteil an den Änderungen des Schaltkontrastes hat. Das ist plausibel, da die Schichtdicke deutlich kleiner als die betrachteten Wellenlängen ist, welche ja etwa eine Größenordnung höher liegen. Da auch der Brechungsindex der VO_2/SiO_2 -Mischschicht eher gering ist und nur zwischen den Werten 1.6 und 2 liegt, sind hierdurch auch nur geringe Phasenänderungen zu erwarten. Auch diejenige Wellenlänge, bei der der Schaltkontrast den Wert 1 besitzt, liegt wie bei den Rechnungen aus Abschnitt 4.3.5, bei etwa 1100 nm.

Auch für Nanopartikel eines Durchmessers von etwa 40 nm wurden entsprechende

Simulationen durchgeführt, welche in Abbildung 4.33 zu sehen sind. Diese stimmen nicht ganz so gut mit den gemessenen Schaltkontrasten überein, wie die Simulationen der größeren Partikel. Sie sind im Vergleich etwas nach links verschoben. Diejenige Wellenlänge, bei der der Schaltkontrast den Wert 1 annimmt und somit das Schaltverhalten umkehrt, ist aber, wie bei den Messungen aus Abschnitt 4.3.5, zu einer Wellenlänge bei etwa 1000 nm verschoben. Er liegt damit also auch etwa 100 nm unter dem Wert für die größeren Partikel mit 80 nm Durchmesser.

Es lässt sich festhalten, dass die angewandte Methode der Fouriersimulationen das Schaltverhalten der Beugungsgitter zumindest in groben Zügen widerspiegelt und somit als einfache Methode zur Bestimmung derselben dienen kann.

Kapitel 5

Ausblick

5.1 1D Photonische Kristalle mit SiO_2

Wie wir gesehen haben, durchlaufen die VO_2 -Nanopartikel Änderungen ihres Brechungsindex während sie ihre Phase ändern. Dies macht sie interessant für Anwendungen, welche photonische Kristalle beinhalten. Bei diesen handelt es sich um Strukturen, deren dielektrische Eigenschaften, beziehungsweise deren Brechungsindex, sich periodisch ändert. Durch diese Periodizität entstehen somit photonische Bandlücken in dieser Struktur [85].

Die Bezeichnung photonischer Kristall ist als eine Analogie zum Kristallgitter, welches durch Atome oder Moleküle gebildet ist, zu verstehen. Betrachtet man periodische Kristallgitter und deren elektromagnetische Potentiale, so kann man feststellen, dass es dort zu sogenannten Bandlücken kommen kann. Diese sind dafür verantwortlich, dass sich Elektronen bestimmter Energien, welche sich dort als propagierende Wellen bewegen, nicht in bestimmte Richtungen ausbreiten können. Die Elektronen mit dieser Einschränkung befinden sich somit in einer solchen Bandlücke. Ähnliche Phänomene können, in gewissen Materialien, auch mit Licht nachgewiesen werden. Mit der richtigen Wahl wenig absorbierender Materialien und einer makroskopischen Struktur, deren dielektrischen Eigenschaften sich periodisch ändern, können somit oben genannte photonische Bandlücken erzeugt werden. Diese Strukturen können nun verhindern, dass Licht gewisser Wellenlängen nicht in bestimmte Richtungen im Photonischen Kristall propagieren.

Im Zuge dieser Arbeit wurde angefangen, solche Strukturen zu entwickeln. Die VO_2 -Partikel sollten hierbei als eine Art Schalter in einem photonischen Kristall aus SiO_2 dienen. Hierbei sollten optische Resonatoren erzeugt werden, in denen Licht bestimmter Wellenlängen lange verweilen kann. Diese Resonatoren entstehen, wenn man die Periodizität des photonischen Kristalls an gewissen Orten unterbricht, beziehungsweise verändert. Von diesen Fehlstellen kann das

Licht derjenigen Wellenlängen, welche sich in einer Bandlücke befinden, nicht in den photonischen Kristall propagieren; beziehungsweise passiert dies nun viel langsamer als ohne die photonische Kristallstruktur, da das Licht an den Grenzen der Fehlstelle stark reflektiert wird. Somit können sich Moden bestimmter Wellenlängen innerhalb der Struktur ausbilden, welche innerhalb des Gitterdefekts gebunden sind. Damit die Moden möglichst lange resonant sind, sollten die Resonatoren einen hohen Q-Faktor besitzen. Der Q-Faktor, auch Gütefaktor genannt, ist definiert als 2π multipliziert mit dem Verhältnis der mittleren Energie in dem Resonator durch den Energieverlust pro Durchlauf der Schwingung der Mode [62]. Ausgedrückt über die Resonanzfrequenz, ergibt sich für den Gütefaktor Q:

$$Q = \frac{\omega_R}{FWHM}. \quad (5.1)$$

Hierbei entspricht ω_R der Resonanzfrequenz der Mode, und $FWHM$ beschreibt die Halbwertsbreite der Resonanz.

Da in dieser Arbeit Quarzglas als Trägermaterial für die Nanopartikel genommen wurde, konnte als Vorlage für die Resonatoren eine Struktur für photonische Resonatoren nach Gong [86] herangezogen werden. Dort konnten solche Resonatoren in SiO_2 , mit hohen Gütefaktoren in der Größenordnung 10^4 , hergestellt werden. Hierbei handelt es sich um Resonatoren in einer freitragenden SiO_2 Schicht, in welche periodisch Schlitze mit der Periode a , geätzt waren. Eine Struktur dieser Art ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Der weiße Rand um die Struktur zeigt die Stellen, an denen das geätzte Siliziumsubstrat die SiO_2 -Schicht berührt.

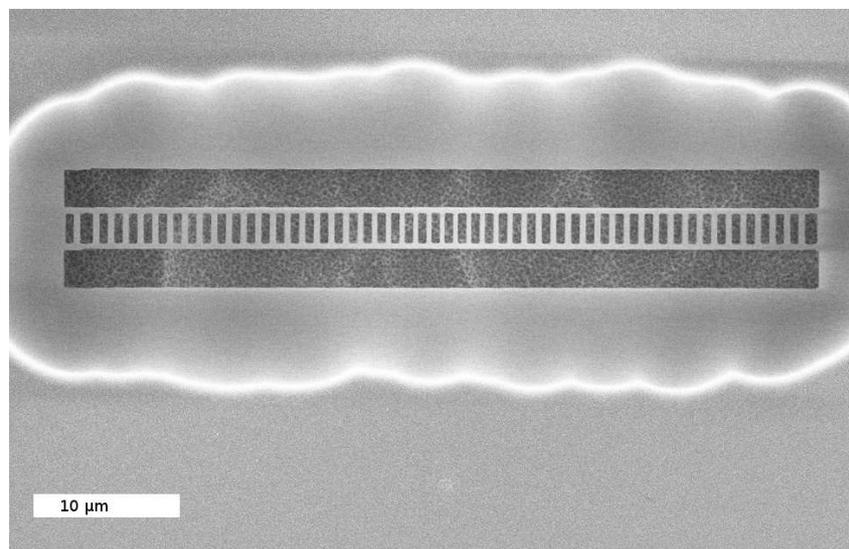


Abbildung 5.1: Elektronenmikroskopaufnahme eines freitragenden SiO_2 Resonators mit periodisch geätzten Schlitzen, über einer Si Schicht.

Die periodisch geätzten Schlitze außerhalb des Zentrums der Struktur dienen als Bragg-Spiegel für das resonante Licht, welches sich im Zentrum der Struktur

befinden soll. Deshalb ist im Zentrum die Periodizität der Schlitze verringert und somit entsteht dort eine Cavity, in der die photonische Bandlücke verschwindet. Das Licht in diesem Bereich wird dann, durch Reflexion an den Spiegelschlitzen, in Resonanz gehalten. Die Änderung der Periode, der $N=(-7;6;..6;7)$ im Zentrum liegenden Schlitze, ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Gezeigt ist hierbei die Änderung der Periode a mit der Anzahl der Schlitze N vom Zentrum, welches bei $N=0$ liegt. Die geänderte Periode sinkt parabolisch zum Zentrum, bis auf den Faktor 0.9. Die Schlitze außerhalb des Zentrums der parabolischen Änderung, mit $N>7$ und $N<-7$, sind wieder periodisch und bekommen somit den Faktor 1 zur Periode a .

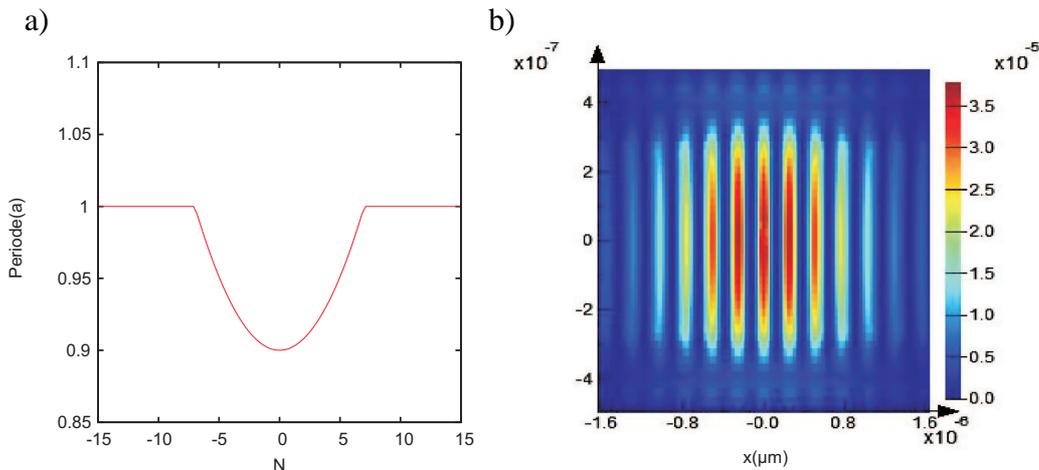


Abbildung 5.2: a) Gezeigt ist die Änderung der Periode, abhängig vom gegenseitigen Abstand a der äußeren Schlitze. b) FDTD Simulation einer Mode welche sich im Inneren der Störung der Periodizität befindet.

5.2 1D-Resonatoren mit VO₂-Partikeln

5.2.1 Simulation mittels FDTD

Im Zuge dieser Arbeit wurden Berechnungen mit Nanopartikeln versetzter eindimensionaler Resonatoren durchgeführt. Das gewählte Verfahren war hier die Berechnung mittels FDTD, welches bereits in Abschnitt 3.4.3 vorgestellt wurde.

Um zu testen, ob die Simulationen die gewünschten Ergebnisse erzielen, wurden sie zuerst mit reinem SiO₂ berechnet. Dort sollten sich Q-Faktoren einer Größenordnung von 10^4 ergeben. Im Zentrum der Störung der Periodizität wurden dazu Dipolquellen des Simulationsprogramms genutzt, welche eine breitbandige Anregung der Moden gewährleisten sollten. Das Simulationsgitter

hatte eine Auflösung von etwa 25 nm. Höhere Auflösungen des Simulationsgitters wurden nicht genutzt, da die Rechenzeit hierbei unverhältnismäßig angestiegen wäre. Die Q-Faktoren ergeben sich aus mehreren punktförmigen, zeitaufgelösten Feldmonitoren des Programms, welche zufällig über die Simulationsfläche des Resonators verteilt waren. Dies sollte gewährleisten, dass man das Feld nicht in einem Knotenpunkt der Mode misst und somit gar keine Mode erhält. Über die Felder dieser Monitore wurde gemittelt und deren Fouriertransformierte gebildet, um die Resonanzfrequenzen und damit die Wellenlängen der Moden zu erhalten. Das Ergebnis einer solchen Mittelung über die Felder einer Mode ist in Abbildung

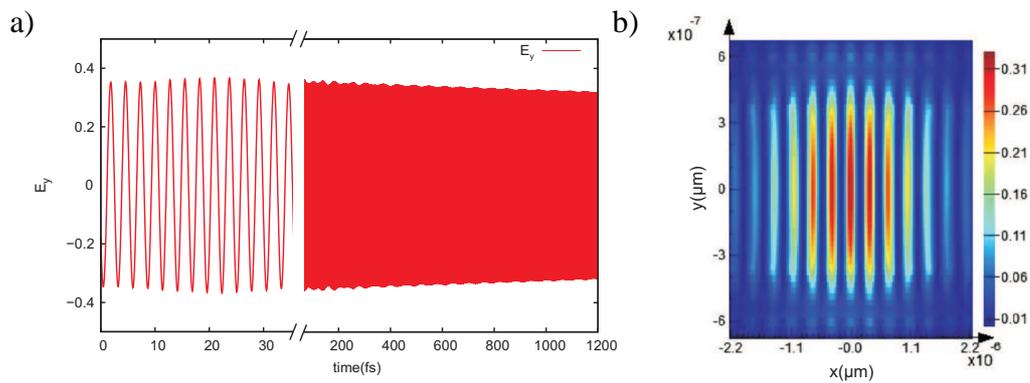


Abbildung 5.3: a) Das gemittelte Feld der Mode eines 1D-Resonators mit SiO₂ in y-Richtung. Die Achse ist zur besseren Sichtbarkeit der Mode in zwei verschiedenen skalierte Abschnitte geteilt. b) Das dazugehörige Profil der angeregten Mode im Zentrum der Struktur. Die Struktur hat eine Periode der Schlitze von 375 nm, bei einer Dicke von 300 nm und einer Breite von 1125 nm. Die Wellenlänge der Mode ist 820 nm und hat einen Q-Faktor von 12400.

5.3 gezeigt. Normalerweise berechnet man den Q-Faktor aus der Halbwertsbreite der Resonanzfrequenz. Dies ist aber bei hohen Q-Faktoren nicht möglich, da die Simulationszeit viel kürzer als der Zerfall der Mode ist. In diesem Fall kann man den Q-Faktor aus der Steigung der Mode mittels folgender Beziehung ermitteln:

$$Q = \frac{2\pi f_R \log_{10}(e)}{2m}. \quad (5.2)$$

Hierbei ist f_R die Resonanzfrequenz der Mode und m die Steigung der Einhüllenden des Feldes. Die Q-Faktoren wurden für verschiedene Breiten der Perioden der Strukturen durchgeführt, und es ergaben sich ähnliche hohe Q-Faktoren, wie in [86]. Abbildung 5.4 zeigt den Q-Faktor eines solchen 1D-Resonator und die dazugehörigen Wellenlängen der angeregten Moden. Die Periode der Schlitze variiert zwischen 300 nm und 900 nm, was zu angeregten Moden im nahen Infrarot führt. Diese Moden liegen also in einem Bereich in dem die VO₂-Partikel auch die größten Änderungen ihres Brechungsindex durchlaufen und diese Moden dort effektiv stören könnten.

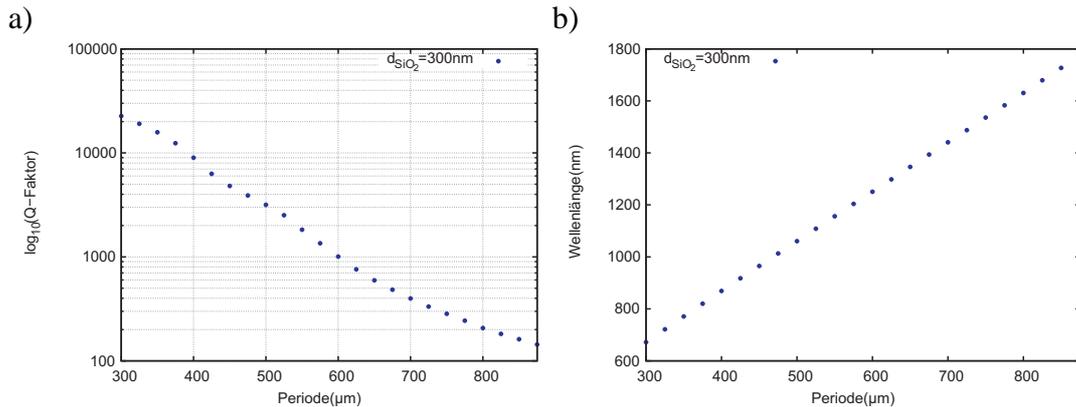


Abbildung 5.4: FDTD Simulation eines reinen SiO₂ 1D-Resonators einer Dicke von 300 nm. Abbildung a) zeigt den Q-Faktor in logarithmischer Darstellung, abhängig von der Periode des 1D-Resonators. Abbildung b) zeigt die Wellenlänge der angeregten Mode, abhängig von der Periode der Struktur.

Im weiteren Verlauf wurden Strukturen der eindimensionalen SiO₂-Resonatoren erstellt, welche in der Mitte eine Mischschicht aus VO₂ und SiO₂ beinhalten. Dies sollte die eingebetteten VO₂-Nanopartikel repräsentieren. In dieser Schicht wurden Daten, für den Brechungsindex und die Extinktion der VO₂-Partikel aus Abschnitt 3.3.2, verwendet, um diese Mischschicht zu definieren. Diese Schicht von ca. 100 nm Dicke wurde in drei Lagen unterteilt, bei welcher der Brechungsindex und die Extinktion nach außen hin abnehmen, um der Kugelform der VO₂-Partikel etwas besser gerecht zu werden. Veranschaulicht ist diese Aufteilung in Abbildung 5.5, bei welcher der Brechungsindex als Farbcode dargestellt wird. Das SiO₂ in den äußeren Lagen hat hierbei etwa den Brechungsindex von 1.46 und eine Extinktion von Null. Die Struktur mit dem Resonator erstreckt sich hierbei entlang der x-Achse. Das Bild zeigt also einen Abschnitt des Resonators zwischen den geätzten Schlitzen.

Auch für diese Resonatoren wurden verschiedene Perioden zwischen 300 nm und

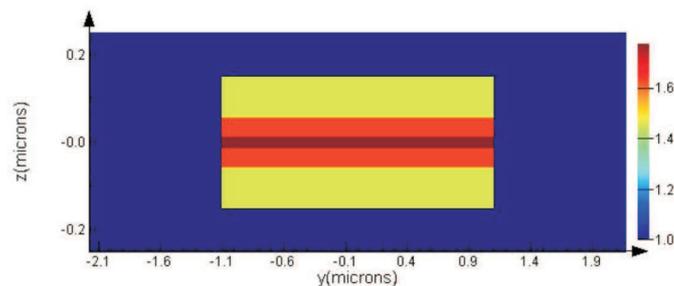


Abbildung 5.5: Querschnitt der Struktur einer 1D-Resonator. Die Farben stellen den Brechungsindex der verschiedenen Schichten dar.

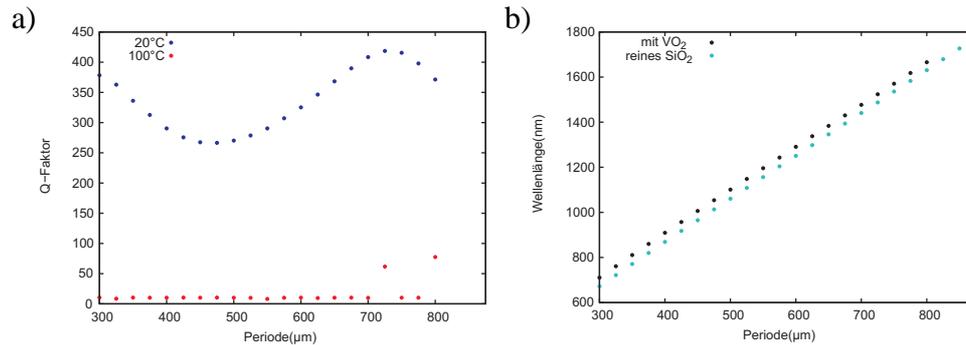


Abbildung 5.6: Abbildung a) zeigt den Q-Faktor eines Resonators mit einer simulierten VO₂-Schicht, jeweils in der metallischen Phase (rot) und in der isolierenden Phase (blau). Abbildung b) zeigt einen Vergleich der Wellenlängen der Moden zweier Resonatoren mit VO₂ (schwarz) und ohne VO₂ (hellblau), abhängig von der Periode des Resonators.

900 nm errechnet, um Moden im nahen Infrarot zu erzeugen. Leider war es unter Verwendung der Mischschicht nicht möglich, hohe Q-Faktoren zu erzielen. Im Gegensatz zur Extinktion der reinen SiO₂-Struktur besitzen die Nanopartikel eine gewisse Extinktion, welche sich auch auf die Moden auswirkt. Das führt dazu, dass das Feld der Mode viel schneller abfällt, als ohne Partikel. Bei jeder Schwingung verliert die Mode somit viel Energie und resultiert in kleinen Q-Faktoren. In Abbildung 5.6 ist eine solche Simulation dargestellt. Diese beinhaltet die Q-Faktoren der Moden für Nanopartikel im isolierenden Zustand und im metallischen Zustand. Sind in der isolierenden Phase bei 20 °C noch geringe Q-Faktoren mit Werten zwischen 300 und 400 zu erkennen, so sieht man deutlich, dass in der metallischen Phase bei 100 °C die Q-Faktoren quasi bei Null liegen. Hier hat die Simulation keine Moden mehr erkennen können. Dies mag vor allem an der deutlich höheren Extinktion der metallischen Phase liegen, welche die Moden noch schneller zum Erliegen bringt. Abbildung 5.7 zeigt zwei Modenprofile eines solchen Resonators in der isolierenden und der metallischen Phase des VO₂ bei einer Wellenlänge von 1000 nm. Während die Mode der isolierenden Phase noch einen Q-Faktor von etwa 270 besitzt, so hat dieselbe Mode des Resonators in der metallischen Phase einen Q-Faktor von nur 10. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Modenprofil im isolierenden Zustand stärker lokalisiert ist und die Mode des metallischen Zustands ein deutlich größeres Profil aufweist und zusätzlich auch noch stark verzerrt ist. Da die Bilder ein integriertes Bild des elektromagnetischen Feldes zeigen, deutet die Verzerrung der Mode im metallischen Zustand darauf hin, dass diese nicht zeitlich stabil ist, im Gegensatz zur Mode der isolierenden Phase. In Bild b) aus Abbildung 5.6 kann man auch gut erkennen, dass die Moden der Resonatoren mit VO₂ zu höheren Wellenlängen verschoben sind, im Vergleich zu den Moden der Resonatoren aus reinem SiO₂. Bei einer Periode von 450 nm liegt die Resonanzwellenlänge der SiO₂-Struktur bei 964 nm und diejenige der Struktur

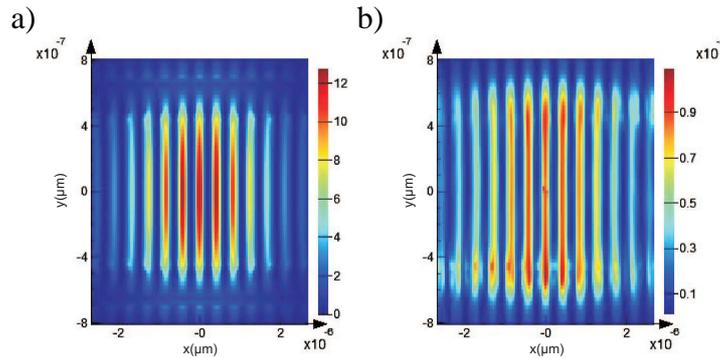


Abbildung 5.7: FDTD Simulation eines 1D-Resonators einer Dicke von 300 nm mit einer VO₂-Schicht. Abbildung a) zeigt das Modenprofil des Resonators bei einer Wellenlänge von 1000 nm mit einem Q-Faktor von knapp 270 in der isolierenden Phase des VO₂. Abbildung b) zeigt dieselbe Mode in der metallischen Phase mit einem geringen Q-Faktor von 10.

mit VO₂ bei 1006 nm. Diese Verschiebung der Mode zu höheren Wellenlänge ist dem höheren Brechungsindex des VO₂ zuzuschreiben, da die Extinktion nur Auswirkungen auf die Abschwächung der Moden haben sollte.

Weitere Gründe für das Fehlen stark ausgeprägter Moden in diesen Simulationen ist natürlich auch die Annahme einer homogenen Mischschicht aus VO₂-Nanopartikeln und SiO₂. Dies könnte man umgehen, wenn man die Nanopartikel explizit in die Simulation als sphärische Teilchen einbaut, was aber einen immensen Rechenaufwand bedeutet, und was im Zuge dieser Arbeit nicht mehr zu verwirklichen war. Dennoch kann man erkennen, dass das Schaltverhalten der Nanopartikel beim Phasenübergang starke Auswirkungen auf den Q-Faktor hat. Ein geschickt gewähltes Design solcher 1D-Resonatoren, bei denen sich die Nanopartikel nur im Zentrum des Resonators befinden, also in dem Bereich in dem die Periode gestört ist, könnte trotz der vorhandenen Probleme zu interessanten Anwendungen mit schaltbaren 1D-Resonatoren führen. Unter Berücksichtigung der durch die Simulationen gewonnenen Erkenntnisse, lassen sich mit der Einbettung von VO₂-Nanopartikeln in photonische Kristalle wohl solche Resonatoren entwickeln, welche durch die Änderung der Phase des VO₂ schaltbar gemacht werden können. So wäre es möglich die Resonanz der Moden, wie oben gezeigt, zumindest durch den Übergang in die metallische Phase zumindest auszuschalten.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten diffraktive optische Elemente hergestellt werden, welche zwei verschiedene Phasen des Vanadiumdioxids nutzten. Dabei handelte es sich um die isolierende Phase mit monoklinem Einheitsgitter und der metallischen Phase mit Rutilstruktur. Unter Ausnutzung der thermochromen Eigenschaften des VO_2 im nahen Infrarot, konnten somit Beugungsgitter mit schaltbarer Beugungseffizienz realisiert werden.

Um die Reversibilität des Metall-Isolator-Übergangs zu gewährleisten, wurden in dieser Arbeit VO_2 -Nanokristalle in sphärischer Form hergestellt. Um diese Nanopartikel zu erzeugen, wurde hochdosierte Ionenimplantation von Sauerstoff und Vanadium genutzt. Diese Ionen wurden dabei in eine amorphe Quarzglasmatrix eingebettet, in der sie mittels thermischem Ausheilen kristalline Nanopartikel ausbildeten, welche Durchmesser zwischen 40 nm und 80 nm besaßen. Durch das Einbetten der Partikel in das Quarzsubstrat, waren diese zusätzlich gegen negative Umwelteinflüsse geschützt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden optische Eigenschaften der Nanopartikel untersucht, welche durch den komplexen Brechungsindex bestimmt waren. So wurde das unterschiedliche transmittierende Verhalten zwischen Volumenmaterial und den Nanopartikeln betrachtet. Für die Partikel wurden dabei die plasmonischen Anregungen im nahen Infrarot berechnet. Dabei wurde sowohl eine analytische Methode zur Berechnung der Absorptions- und Streuquerschnitte der Partikel herangezogen, als auch eine numerische Methode, welche FDTD-Simulationen beinhaltete. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Extinktion der Nanopartikel deutlich von der des Volumenmaterials unterscheidet.

Im Zuge dieser Arbeit wurden Beugungsgitter hergestellt, welche sowohl die durch den Realteil des Brechungsindex hervorgerufenen Phasenänderungen ausnutzten, als auch die abschwächenden Eigenschaften des Imaginärteils des Brechungsindex. Dabei wurden zwei verschiedene Arten von Beugungsgittern genutzt. Zum Einen direkt synthetisierte Gitter, bei denen die Gitterstreifen aus VO_2 -Nanopartikeln

direkt durch eine Metallmaske implantiert worden sind. Zum Anderen selektiv deaktivierte Gitter, bei denen der Phasenübergang zum metallischen Zustand bei bestimmten Nanopartikeln unterdrückt wurde. Dabei wurde von einer homogen implantierten Schicht von VO_2 -Nanopartikeln ausgegangen, bei der im Nachhinein bestimmte Gitterstreifen durch Argonbeschuss manipuliert wurden und somit dort kein Phasenübergang mehr möglich war. Beide Gittertypen zeichneten sich durch starke Änderungen der Beugungseffizienz beim Phasenübergang aus und konnten reversible Schaltvorgänge durchlaufen. Besonders anzumerken ist, dass das Schaltverhalten bei heutzutage gängigen Telekommunikationslasern stark ausgeprägt ist.

Ebenfalls wurde die thermische Hysterese der Nanopartikel betrachtet, welche im Gegensatz zum Volumenmaterial, deutlich verbreitert war und zwischen den Flanken der Hysterese einen bistabilen Zustand aufweist. Dies bis zu einer Breite von etwa 70°C , was dieses Material sehr interessant für mögliche Anwendung für optische Speicher macht, besonders da der untere Übergang der Hysterese fast bis an Raumtemperatur heranreicht.

Des Weiteren konnte durch Simulationen mittels Fourieroptik das Schaltverhalten der Beugungsgitter nachempfunden werden. Dies geschah mittels Fouriertransformation der geometrischen Form der Gitter unter Berücksichtigung des komplexen Brechungsindex um ein Gitter zu simulieren, welches sowohl Phasen- als auch Transmissionsgitter war. Es konnte gezeigt werden, dass sich das positive Schaltverhalten unterhalb von Wellenlängen zwischen 1150 nm und 1050 nm (je nach Partikelgröße) in ein negatives Schaltverhalten der Beugungseffizienz umdreht.

Im letzten Teil der Arbeit wurde noch ein Ausblick eine mögliche Nutzung der VO_2 -Partikel in photonischen Kristallen gezeigt. Hierzu wurden erste numerische Berechnungen begonnen, welche zeigen, dass sich resonante Moden in gewissen eindimensionalen photonischen Kristallen durch den Phasenübergang des VO_2 an und ausschalten lassen.

Abschließend lässt sich sagen, dass in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass sich durch die Einbettung der VO_2 -Partikel in SiO_2 , interessante Möglichkeiten zur Realisierung optischer schaltbarer Elemente ergeben. Die hysteretischen Eigenschaften und auch die Änderungen des komplexen Brechungsindex im nahen Infrarot sind deutlich ausgeprägt und lassen sich auf unterschiedlichste Weise in optisch aktiven Elementen nutzen.

Literaturverzeichnis

- [1] Li, S.-Y., Niklasson, G. A., and Granqvist, C. G. (2010) Nanothermochromics: Calculations for VO₂ nanoparticles in dielectric hosts show much improved luminous transmittance and solar energy transmittance modulation. *Journal of Applied Physics*, **108**, 063525.
- [2] Manning, T. D. and Parkin, I. P. (2004) Atmospheric pressure chemical vapour deposition of tungsten doped vanadium(IV) oxide from VOCl₃, water and WCl₆. *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 2554–2559.
- [3] Chivian, J. S., Scott, M., Case, W., and Krasutsky, N. (1985) An improved scan laser with a VO₂ programmable mirror. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, **21**, 383–390.
- [4] Chivian, J. S., Chase, W. E., and Rester, D. H. (1979) An 10.6 μm Scan Laser with Programmable VO₂ Mirror. *Journal of Quantum Electronics (12)*, **15**, 1326–1328.
- [5] Smith, A. W. (1973) Optical storage in VO₂ films. *Applied Physics Letters*, **23**, 437–438.
- [6] Morin, F. (1959) Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. *Physical Review Letters (1)*, **3**, 34–36.
- [7] Adler, D. and Brooks, H. (1967) Theory of semiconductor-to-metal transitions. *Phys. Rev.*, **155**, 826–840.
- [8] Liu, M. K., Pardo, B., Zhang, J., Qazilbash, M. M., Yun, S. J., Fei, Z., Shin, J.-H., Kim, H.-T., Basov, D. N., and Averitt, R. D. (2011) Photoinduced Phase Transitions by Time-Resolved Far-Infrared Spectroscopy in V₂O₃. *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 066403.
- [9] Szyllbersztejn, A. and Mott, N. F. (1975) Metal-insulator transition in vanadium dioxide. *Physical Review Letters (11)*, **11**, 4383–4395.
- [10] de la Venta, J., Wang, S., Ramirez, J. G., and Schuller, I. K. (2013) Control of magnetism across metal to insulator transitions. *Applied Physics Letters*, **102**.

- [11] Hill, G. and Martin, R. (1968) Electrical and magnetic properties of vanadium dioxide. *Physics Letters A*, **27**, 34 – 35.
- [12] Pouget, J., Launois, H., D’Haenens, J., Merenda, P., and Rice, T. (1975) Electron Localization Induced by Uniaxial Stress in Pure VO₂. *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 873–875.
- [13] Pouget, J. and Launois, H. (1976) Metal-Insulator Phase Transition in VO₂. *Journal de Physique Colloques*, **37 (C4)**, 49–57.
- [14] Jin, P., Nakao, S., and Tanemura, S. (1998) Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing. *Thin Solid Films*, **324**, 151 – 158.
- [15] Béteille, F. and Livage, J. (1998) Optical Switching in VO₂ Thin Films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **13**, 915–921.
- [16] Takahashi, I., Hibino, M., and Kudo, T. (2001) Thermochromic Properties of Double-Doped VO₂ Thin Films Prepared by a Wet Coating Method Using Polyvanadate-Based Sols Containing W and Mo or W and Ti. *Jpn. J. Appl. Phys.*
- [17] Cavalleri, A., Tóth, C., Siders, C., and Squier, J. A. (2001) Femtosecond structural dynamics in VO₂ during an ultrafast solid-solid phase transition. *Physical Review Letters (23): 237401*, **87**.
- [18] Eyert, V. (2002) The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach. *Annalen der Physik (9)*, **11**, 650–702.
- [19] Berglund, C. and Guggenheim, H. J. (1969) Electronic Properties of VO₂ near the Semiconductor-Metal Transition. *Physical Review Letters (3)*, **185**, 1022–1033.
- [20] Goodenough, J. B. (1960) Direct cation-cation interactions in several oxides. *Phys. Rev.*, **117**, 1442–1451.
- [21] Goodenough, J. B. (1971) The two components of the crystallographic transition in VO₂. *Journal of Solid State Chemistry (4)*, **3**, 490.
- [22] Shin, S., Suga, S., Taniguchi, M., Fujisawa, M., Kanzaki, H., Fujimori, A., Daimon, H., Ueda, Y., Kosuge, K., and Kachi, S. (1990) Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO₂, V₆O₁₃, and V₂O₃. *Phys. Rev. B*, **41**, 4993–5009.
- [23] Gupta, M., Freeman, A. J., and Ellis, D. E. (1977) Electronic structure and lattice instability of metallic VO₂. *Phys. Rev. B*, **16**, 3338–3351.

- [24] Srivastava, R. and Chase, L. L. (1971) Raman Spectrum of Semiconducting and Metallic VO₂. *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 727–730.
- [25] Paquet, D. and Leroux-Hugon, P. (1980) Electron correlations and electron-lattice interactions in the metal-insulator, ferroelastic transition in VO₂: A thermodynamical study. *Phys. Rev. B*, **22**, 5284–5301.
- [26] Wei, J., Wang, Z., Chen, W., and Cobden, D. H. (2009) New aspects of the metal-insulator transition in single-domain vanadium dioxide nanobeams. *Nature Nanotechnology*, **4**, 420–424.
- [27] Fillingham, P. J. (1967) Domain structure and twinning in crystals of vanadium dioxide. *Journal of Applied Physics (12)*, **38**, 4823–4829.
- [28] Verleur, H., Barker, A., and Berglund, C. (1968) Optical Properties of VO₂ between 0.25 and 5 eV. *Phys. Rev.*, **172**, 788–798.
- [29] Lopez, R., Boatner, L. A., Haynes, T. E., Jr., R. F. H., and Feldman, L. C. (2004) Switchable reflectivity on silicon from a composite VO₂-SiO₂ protecting layer. *Applied Physics Letters (8)*, **85**, 1410–1413.
- [30] Lee, C. E., Atkins, R. A., Gibler, W. N., and Taylor, H. F. (1989) Fiber optic application for thermal switching in vanadium dioxide films. *Journal of Applied Optics 21*, **28**, 4511–4512.
- [31] Briggs, R. M., Pryce, I. M., and Atwater, H. A. (2010) Compact silicon photonic waveguide modulator based on the vanadium dioxide metal-insulator phase transition. *Opt. Express*, **18**, 11192–11201.
- [32] Cavalleri, A., Dekorsy, T., Chong, H. H. W., Kieffer, J. C., and Schoenlein, R. W. (2004) Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale. *Phys. Rev. B*, **70**, 161102.
- [33] Rini, M., Cavalleri, A., Schoenlein, R., Lopez, R., Feldman, L. C., Haglund, R. F., Boatner, L. A., and Haynes, T. E. (2005) Photoinduced phase transition in VO₂ nanocrystals: ultrafast control of surface-plasmon resonance. *Optics Letters*, **30**, 558–560.
- [34] Becker, M. F., Buckman, A. B., Walser, R. M., Lepine, T., Georges, P., and A. Brun (1994) Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO₂. *Applied Physics Letters*, **65**, 1507–1509.
- [35] Yang, Z., Ko, C., and Ramanathan, S. (2011) Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions. *Annual Review of Materials Research*, **41**, 337–367.

- [36] Choi, S. B., et al. (2011) Nanopattern enabled terahertz all-optical switching on vanadium dioxide thin film. *Applied Physics Letters*, **98**, 071105.
- [37] Seo, G., Kim, B.-J., Wook Lee, Y., and Kim, H.-T. (2012) Photo-assisted bistable switching using Mott transition in two-terminal VO₂ device. *Applied Physics Letters*, **100**, 011908.
- [38] Nakano, M., Shibuya, K., Okuyama, D., Hatano, T., Ono, S., Kawasaki, M., Iwasa, Y., and Tokura, Y. (2012) Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation. *Nature*, **487**, 459–462.
- [39] Maurer, D., Leue, A., Heichele, R., and Müller, V. (1999) Elastic behavior near the metal-insulator transition of VO₂. *Phys. Rev. B*, **60**, 13249–13252.
- [40] Xu, G., Huang, C.-M., Jin, P., Tazawa, M., and Chen, D.-M. (2008) Nano-Ag on vanadium dioxide. I. Localized spectrum tailoring. *Journal of Applied Physics* 053101, **104**.
- [41] Xu, G., Huang, C.-M., Jin, P., Tazawa, M., and Chen, D.-M. (2008) Nano-Ag on vanadium dioxide. II. Thermal tuning of surface plasmon resonance. *Journal of Applied Physics* 053102, **104**.
- [42] Guiton, B. S., Gu, Q., Prieto, A. L., Gudiksen, M. S., and Park, H. (2005) Single-crystalline vanadium dioxide nanowires with rectangular cross sections. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 498–499, PMID: 15643854.
- [43] Chen, S., Ma, H., Dai, J., and Yi, X. (2007) Nanostructured vanadium dioxide thin films with low phase transition temperature. *Applied Physics Letters*, **90**, 101117.
- [44] Nag, J. and Haglund, R. F. (2008) Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**, 1–13.
- [45] Lopez, R., Boatner, L. A., Haynes, T. E., Jr., R. F. H., and Feldman, L. C. (2002) Synthesis and characterization of size-controlled vanadium dioxide nanocrystals in a fused silica matrix. *Journal of Applied Physics* (7), **92**, 4031–4036.
- [46] MacChesney, J. and Guggenheim, H. (1969) Growth and electrical properties of vanadium dioxide single crystals containing selected impurity ions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **30**, 225–234.
- [47] Lopez, R., Boatner, L. A., Haynes, T. E., Jr., R. F. H., and Feldman, L. C. (2001) Enhanced hysteresis in the semiconductor-to-metal phase transition of VO₂ precipitates formed in SiO₂ by ion implantation. *Applied Physics Letters* (19), **79**, 3161–3163.

- [48] Gea, L., Budai, J., and Boatner, L. (1999) Formation and phase transition of VO₂ precipitates embedded in sapphire. *Materials Research Society* (6), **14**, 2602–2610.
- [49] Gregg, J. M. and Bowman, R. M. (1997) The effect of applied strain on the resistance of VO₂ thin films. *Applied Physics Letters*, **71**, 3649–3651.
- [50] Natale, J. F. D., Hood, P. J., and Harker, A. B. (1989) Formation and characterization of grain-oriented vo[_{sub 2}] thin films. *Journal of Applied Physics*, **66**, 5844–5850.
- [51] Hearn, C. (1973) The anomalous thermal expansion of vo₂ crystal with the rutile structure. *Solid State Communications*, **13**, 1139–1141.
- [52] Laughlin, R. (1980) Optical absorption edge of SiO₂. *Phys. Rev. B*, **22**, 3021–3029.
- [53] Palik, E. D. (1998) *Handbook of Optical Constants of Solids*. Elsevier.
- [54] Mayer, J. W., Eriksson, L., and Davies, J. A. (1970) Ion implantation in semiconductors: Silicon and germanium. *Academic Press, Inc.*.
- [55] Jambrech, A.-K. (2008) *Herstellung und Charakterisierung vergrabener VO₂-Nanocluster mittels Ionenimplantation*. Diplomarbeit, Institut für Physik der Universität Augsburg Lehrstuhl für Experimentalphysik 4.
- [56] Guenther, R. D. (1990) *Modern Optics*. John Wiley & Sons.
- [57] Bass, M. (ed.) (1995) *HANDBOOK OF OPTICS*. McGRAW-HILL, INC .
- [58] Hermann, K., Chakrabarti, A., Haras, A., Witko, M., and Tepper, B. (2001) Electronic structure of vanadium dioxide: Ab initio density functional theory studies of periodic and local systems. *Physica Status Solidi*, **178**, 137–149.
- [59] Kakiuchida, H., Jin, P., Nakao, S., and Tazawa, M. (2007) Optical properties of vanadium dioxide film during semiconductive–metallic phase transition. *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, L113–L116.
- [60] Maier, S. A. (2007) *Plasmonics - Fundamentals and Applications*. Springer.
- [61] Pelton, M. and Bryant, G. (2013) *Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics*. John Wiley & Sons.
- [62] Jackson, J. D. (1962) *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons.
- [63] Bohren, C. and Huffman, D. (1983) *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley & Sons.

- [64] Yee, K. S. (1966) Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Trans. Antennas and Propagation*, pp. 302–307.
- [65] Hermann, C. (2004) *Three Dimensional Finite-Difference Time-Domain-Simulations of Photonic Crystals*. Ph.D. thesis, Institut für Technische Physik, DLR.
- [66] Taflove, A. (1995) *Computational Electrodynamics The Finite-Difference Time-Domain Method*. Artech House, Inc.
- [67] Brongersma, L. and Kik, P. (eds.) (2007) *Surface Plasmon Nanophotonics*. Springer.
- [68] Hecht, E. (1987) *Optics*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [69] Born, M. (1972) *Optik - Ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie*. Springer Verlag.
- [70] Goodman, J. W. (1968) *Introduction to Fourier Optics*. The McGraw-Hill Companies, Inc.
- [71] Rafe, K. (2011) *Influence of Implantation Energy and Fluence on Vanadium (IV) Oxide Nano-Cluster Size and Semiconductor to Metal Transition*. Master's thesis, Institut für Physik der Universität Augsburg Lehrstuhl für Experimentalphysik 4.
- [72] Römer, H. (2005) *Theoretical Optics - An introduction*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [73] Zimmer, J., Wixforth, A., Karl, H., and Krenner, H. J. (2012) Ion beam synthesis of nanothermochromic diffraction gratings with giant switching contrast at telecom wavelengths. *Applied Physics Letters*, **100**.
- [74] Roach, W. R. (1971) Holographic Storage in VO₂. *Applied Physics Letters* (11), **19**, 453–455.
- [75] Suh, J. Y., Donev, E. U., Lopez, R., Feldman, L. C., and Haglund, R. F. (2006) Modulated optical transmission of subwavelength hole arrays in metal-vo₂ films. *Applied Physics Letters*, **88**.
- [76] Wu, J., Gu, Q., Guiton, B. S., de Leon, N. P., Ouyang, L., and Park, H. (2006) Strain-Induced Self Organization of Metal-Insulator Domains in Single-Crystalline VO₂ Nanobeams. *Nano Letters*, **6**, 2313–2317, pMID: 17034103.

- [77] Driscoll, T., Kim, H.-T., Chae, B.-G., Kim, B.-J., Lee, Y.-W., Jokerst, N. M., Palit, S., Smith, D. R., Di Ventra, M., and Basov, D. N. (2009) Memory metamaterials. *Science*, **325**, 1518–1521.
- [78] Xie, R., Bui, C. T., Varghese, B., Zhang, Q., Sow, C. H., Li, B., and Thong, J. T. L. (2011) An Electrically Tuned Solid-State Thermal Memory Based on Metal-Insulator Transition of Single-Crystalline VO₂ Nanobeams. *Advanced Functional Materials*, **21**, 1602–1607.
- [79] Cao, J., et al. (2009) Strain engineering and one-dimensional organization of metal-insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams. *Nature Nanotechnology*, **4**, 732–737.
- [80] Appavoo, K., Lei, D. Y., Sonnefraud, Y., Wang, B., Pantelides, S. T., Maier, S. A., and Haglund, R. F. (2012) Role of defects in the phase transition of vo2 nanoparticles probed by plasmon resonance spectroscopy. *Nano Letters*, **12**, 780–786, PMID: 22273268.
- [81] Atkin, J. M., Berweger, S., Chavez, E. K., Raschke, M. B., Cao, J., Fan, W., and Wu, J. (2012) Strain and temperature dependence of the insulating phases of vo₂ near the metal-insulator transition. *Phys. Rev. B*, **85**, 020101.
- [82] Winter, M. (2014) *Lichtbeugung an nanothermochromen optischen Gittern*. Bachelor's thesis, Institut für Physik der Universität Augsburg Lehrstuhl für Experimentalphysik 1.
- [83] Gao, H., Ouyang, M., Zhou, J., and Liu, D. (2007) Vector analysis of polarization properties of rectangle phase grating. *Optics Communications* 271, **271**, 24–29.
- [84] Magnusson, R. and Gaylord, T. (1978) Diffraction efficiencies of thin absorption and transmittance gratings. *OPTICS COMMUNICATIONS*, **28**.
- [85] Joannopoulos, J. D. (2008) *Photonic Crystals - Molding the flow of light*. Princeton University Press, 2 edn.
- [86] Gong, Y. and Vuckovic, J. (2010) Photonic crystal cavities in silicon dioxide. *Applied Physics Letters*, **96**, 031107.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich im Verlauf dieser Arbeit unterstützt haben und zur Fertigstellung und dem Gelingen meiner Dissertation beigetragen haben.

- Mein besonderer Dank gilt Hubert Krenner für die Möglichkeit meine Dissertation in der seiner tollen Hoobgroup anzufertigen und für die Hilfe bei allen meinen Fragen und die Finanzierung dieser Arbeit.
- Außerdem möchte ich Achim Wixforth für die Möglichkeit bedanken diese Dissertation an diesem wunderbaren Lehrstuhl EP1 machen durchführen zu dürfen. Vielen Dank für die Unterstützung bei allen Fragen und die Finanzierung durch den Lehrstuhl.
- Des Weiteren gilt mein Dank Helmut Karl, für die Daten zu den Ionenimplantationen und den Erklärungen zu den VO₂-Nanopartikeln, welche die Grundlage für diese Dissertation gebildet haben.
- Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Wolfgang Brückner, für die Durchführung der Ionenimplantationen der Nanopartikel.
- Außerdem danke ich Anne-Kathrin Jambrech, Kiarash Rafe, Peng Jing und Mario Fix für die Bereitstellung der Daten der Ellipsometermessungen, ohne die meine Arbeit nicht Möglich gewesen wäre.
- Mein Dank gilt außerdem der technischen Abteilung des Lehrstuhls, Andreas und Andreas, Sidi, Olga, Funda und Alex, die immer schnell bereit waren bei Problemen zu helfen und technische Schwierigkeiten aus dem Weg zu räumen.
- Außerdem möchte ich mich beim gesamten Lehrstuhl für Experimentalphysik 1 und besonders bei der gesamten Hoobgroup bedanken, für die vielen zusammen verbrachten Stunden und die meist lustigen Gespräche im Büro oder im Labor.
- Ebenfalls danke ich der Exzellenzinitiative NIM und dem Emmi Noether Programm, welche für die Finanzierung dieser Dissertation verantwortlich waren.
- Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich während der Arbeit an der Dissertation und dem gesamten Studium immer unterstützt haben.