

**Die optische Selektivität von W/Al₂O₃-Schichten nach
Auslagerungen bei 500°C mittels spektraler Ellipsometrie
zwischen 0,25 und 25 µm**

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Mohammad Djahanbakhsh

Fachbereich 6
- Verfahrenstechnik, Umwelttechnik, Werkstoffwissenschaften -
Technische Universität Berlin
zur Erlangen des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur
Dr.-Ing.
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. H.-J. Hoffmann
Gutachter: Prof. Dr. L. K. Thomas
Gutachter: Dr. habil. Arnulf Röseler

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29. Mai 1998

Berlin 1997

D 83

Vorwort

In der vorliegenden Arbeit wird die optischen Selektivität von solarselektiven W/Al₂O₃-Schichten nach Auslagerung bei 500°C mittels spektraler Ellipsometrie zwischen 0,25 und 25µm bestimmt.

Organisation. Nach einer kurzen Einleitung in die Nutzung der Solarenergie zur Erzeugung der Prozeßwärme wird in Kapitel 2 der Erkenntnisstand in der Solarenergie, der Bauform der Kollektoren, Materialien und Untersuchungsmethoden, insbesondere der Ellipsometrie diskutiert. Kapitel 3 erklärt die Herstellung der W/Al₂O₃-Schichten im CVD- und Sputterverfahren, die Auswahl der Substratmaterialien 1.4301 Cr-Ni-Stahl und OFHC-Kupfer, die Parameter der W/Al₂O₃-Schichten und die Etappen der Probenbehandlung. Es wird die Auslagerung der W/Al₂O₃-Schichten im Vakuum bei 500°C und in Reinstwasserstoff behandelt. Zur Analyse der Proben wurden, wie auch in Kapitel 2 beschrieben, Messungen der Schichtdicke, der Mikrostruktur und der Zusammensetzung, sowie ellipsometrische Messungen durchgeführt.

In Kapitel 4 wird zuerst durch die Simulation der Variablen, die die optischen Eigenschaften der solarselektiven Absorber bestimmen, gezeigt, wie durch die Anwendung der Theorie effektiver Medien und der Fresnelschen Reflexionsgleichungen die spektralen ellipsometrischen Größen (Amplitudenverhältnis $\tan \Psi$ und Phasenverschiebung $\cos \Delta$) simuliert werden können. Zwei wesentliche Punkte dieser Simulation sind der Einfluß der Grenzflächenrauigkeit und die Inhomogenität der Schichtzusammensetzung auf die ellipsometrischen Größen. Da die industrielle Anwendung der Schichtsysteme bei ca. 400°C liegt, werden die thermische Ausdehnung und die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten der verwendeten Materialien diskutiert. Für die Berechnung des hemisphärischen Emissionsgrads und des solaren Absorptionsgrads wurden die Anpassungen der ellipsometrischen Messungen durchgeführt. Hierfür wurden die optischen Konstanten für Wolfram (69)(79) und Aluminiumoxid (97) aus der Literatur entnommen und die spektralen optischen Konstanten von Cr-Ni-Stahl und OFHC-Kupfer direkt ellipsometrisch gemessen. Weitere Parameter der Anpassungen sind die gemessene reale Schichtdicke und Rauigkeit. Die Anpassungen liefern vor allem die optischen Konstanten der W/Al₂O₃-Schichten.

Die Essenz dieser Arbeit läßt sich in zwei Punkten zusammenfassen: a) In dieser Arbeit wird gezeigt, daß für die Reflektivität der solarselektiven Schichten die Faktoren

Rauhigkeit und Inhomogenität der Schichtzusammensetzung zu berücksichtigen sind.

b) Die Laborergebnisse zeigen, daß die solarselektive W/Al₂O₃-Schichten auf metallischen Unterlagen im Vakuum eine gute Temperaturstabilität bei 500°C aufweisen. Besonders die Schichten auf OFHC-Kupfer haben eine geringe thermische Abstrahlung. Die thermische Stabilität der W/Al₂O₃-Schichten und die geringe thermische Abstrahlung des OFHC-Kupfer geben Anlaß genug, dieses System im Solarfeld industriell zu testen.

Dank. Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Metallische Werkstoffe-Metallphysik- der Technischen Universität Berlin.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. L. K. Thomas, der durch seine Vorlesungen mein Interesse an der Solarenergie geweckt hat und jederzeit bereit war, meine Ideen zu diskutieren und zu unterstützen. Die Anregung für die ellipsometrische Messung der solarselektiven Schichten habe ich durch die von mir sehr geschätzte Zusammenarbeit mit St. Sacré erhalten. Herrn A. Berghaus danke ich nicht nur für die Herstellung der CVD-Schichten, sondern vor allem für die kritische und engagierte Zusammenarbeit. Den Herren C. Tanriver und K. Eichgrün danke ich für ihre zuverlässigen Zuarbeiten. Frau H. Malks danke ich herzlich für ihre Ausdauer bei der Ausführung der zahlreichen EDX-Analysen meiner Proben. Frau E. Frommbach danke ich für alle metallographische Hilfe, die sie mir im Laufe der Jahre zuteil werden ließ. Den Herren Krenz, Meckert und Zeidler der mechanischen Werkstatt und Herrn G. Pruskil der elektronischen Werkstatt danke ich für die Anfertigung so mancher Bauteile der Sputteranlage.

Ohne die Kooperation mit zwei weiteren Instituten wären die ellipsometrischen Messungen dieser Arbeit nicht zustande gekommen:

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Richter vom Institut für Festkörperphysik der Technischen Universität Berlin für den Zugang zur ellipsometrischen Meßapparatur. Besonders danke ich Herrn Dr. habil. Th. Zettler dafür, daß er die Messungen ermöglicht und mit unterstützenden Diskussionen begleitet hat. Herrn Dipl.-Phys. Th. Trepk danke ich für die bereitwillige Anleitung und allzeit gewährte Hilfestellung für die ellipsometrische Meßapparatur.

Vom Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Außenstelle Berlin-Adlershof danke ich Dr. E. H. Korte für die Bereitschaft, mit unserem Institut zusammenzuarbeiten. Verbindlichsten Dank möchte ich Herrn Dr. habil. A. Röseler aussprechen, er hat entscheidend zur Ausführung der infrarotellipsometrischen Messungen beigetragen und durch die Diskussionen der Meßergebnisse konnte ich mein Verständnis für die Infraroteigenschaften der solarselektiven Schichten vertiefen. Frau Ilona Fischer danke ich für ihre stets kompetente Assistenz.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H.-J. Hoffmann für die freundliche Zusage den Vorsitz im Promotionsausschuß zu übernehmen.

Mein besonderer Dank gilt zum Schluß zwei Frauen: meiner Mutter, Frau Ashraf Sadat, die mich klug und oftmals mühevoll zur akademischen Laufbahn ermuntert hat und meiner Frau, Sonja Digmayer, die weiterführt, was meine Mutter begonnen hat.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1.1
2.	Stand der Erkenntnisse	2.1
2.1.	Selektivität einer Absorberschicht	2.3
2.2.	Bauformen solarselektiver Absorber	2.4
2.3.	Alterung solarselektiver Absorber, insbesondere von W/Al ₂ O ₃	2.7
2.4.	Untersuchungsmethoden der solarselektiven Schichten	2.11
2.5.	Optische Konstanten der Cermets	2.12
2.6.	Reflexion eines Schichtsystems	2.15
2.7.	Ellipsometrie	2.16
2.8.	Berechnung der optischen Konstanten der untersuchten dünnen Schichten	2.17
2.9.	Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten	2.20
2.10.	Oxidationsverhalten	2.22
3.	Experimente	3.1
3.1.	Sputterverfahren	3.1
3.1.1.	Sputteranlage	3.1
3.1.2.	Herstellung der Sputter-W/Al ₂ O ₃ -Schichten	3.2
3.2.	CVD-Verfahren.....	3.3
3.2.1.	CVD-Anlage	3.3
3.2.2.	Herstellung der CVD-W/Al ₂ O ₃ -Schichten	3.5
3.3.	Substrate	3.5
3.4.	Parameter der W/Al ₂ O ₃ -Schichten und Etappen der Probenbehandlung	3.6
3.5.	Auslagerung der W/Al ₂ O ₃ -Schichten.....	3.9
3.5.1.	Auslagerung in Wasserstoff	3.9
3.5.2.	Auslagerung im Vakuum bei 500°C	3.10
3.6.	Analyse der Proben.....	3.11
3.6.1.	Schichtdicke	3.11
3.6.2.	Mikrostruktur.....	3.12
3.6.3.	Zusammensetzung der Proben	3.13
3.7.	Optische Messungen	3.13
3.7.1.	RA-Ellipsometrie	3.14

3.7.2. Infrarot-Ellipsometrie	3.15
3.8. Emissionsgrad.....	3.17
4. Ergebnisse und Diskussion	4.1
4.1. Simulationen	4.1
4.1.1. Füllfaktor und optische Eigenschaften	4.1
4.1.2. Schichtdicke und optische Eigenschaften	4.5
4.1.3. Gradient Cermetschichten	4.8
4.1.4. Rauigkeit und optische Eigenschaften	4.10
4.1.5. Thermischer Ausdehnungskoeffizient eines inhomogenen Materials	4.14
4.1.6. Haftung von W/Al ₂ O ₃ -Schichten auf Edelstahl- und Kupfersubstrat	4.16
4.2. Analyse der Proben.....	4.16
4.2.1. Schichtdicke	4.16
4.2.2. Mikrostruktur.....	4.17
4.2.3. Zusammensetzung der Proben	4.20
4.3. Ellipsometrische Meßdaten.....	4.23
4.3.1. CVD-Schichten.....	4.23
4.3.2. Sputterschichten	4.27
4.3.3. Reflexion und gerichteter Emissionsgrad	4.30
4.3.4. Selektivität und Ellipsometrie	4.34
5. Zusammenfassung.....	5.1

Anhang 1. EDX-Analyse der CVD- und Sputterschichten

Anhang 2. Anpassungsparameter der ellipsometrischen Messungen

Anhang 3. Optische Eigenschaften der Materie

Anhang 4. Reflexion dünner Schichten

Anhang 5. Berreman-Effekt

Anhang 6. Modell effektiver Medien

Anhang 7. Ellipsometrie

Literaturverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Symbole

a^{\wedge}	solare Absorption (senkrechter Einfallswinkel)
e	gerichteten Emissionsgrad
$e\check{C}$	gerichteten Gesamtemissionsgrad
$e\check{c}$	hemisphärischen Emissionsgrad (Halbraum)
P_{Sol}	solare Bestrahlungsstärke
P_{BB}	Abstrahlung eines Schwarzen Körpers
h	Wirkungsgrad eines Absorbers
r	komplexe Reflexionsamplitude
r_s	komplexe Reflexionsamplitude (senkrechte Polarisation)
r_p	komplexe Reflexionsamplitude (parallele Polarisation)
t	komplexe Transmissionsamplitude
R	absolute Reflexionsgrad
R_s	Reflexionsgrad für senkrechte Polarisation
R_p	Reflexionsgrad für parallele Polarisation
l	Wellenlänge des Lichtes
d	die Schichtdicke
q	Einfallswinkel oder Abstrahlwinkel
j	Azimutwinkel
T	Temperatur
c_1	erste Plancksche Konstante
c_2	zweite Plancksche Konstante
Y_0	Admittanz der Luft
Y_i	Admittanz einer Schicht
Y_2	Admittanz des Substrats
N_0	komplexer Brechungsindex der Luft
N_i	komplexer Brechungsindex einer Schicht
N_2	komplexer Brechungsindex eines Substrats
N_i	komplexer Brechungsindex einer Schicht
N_2	komplexer Brechungsindex eines Substrats
n_0	reeller Brechungsindex der Luft
n_i	reeller Brechungsindex einer Schicht
n_2	reeller Brechungsindex eines Substrats

k_0	reeller Brechungsindex der Luft
k_i	reeller Brechungsindex einer Schicht
k_2	reeller Brechungsindex eines Substrats
e	komplexer Dielektrizitätskonstante mit $\epsilon = N^2 = \epsilon_1 + \epsilon_2 = n - k + 2nk i$
r	Verhältnis der komplexen Reflexionsamplituden $\rho = r_p / r_s$
$\tan Y$	Amplitudenverhältnis; $\tan \Psi = r_p / r_s $
D	Phasenverschiebung $\Delta = \delta_p - \delta_s$
d	Phasenverschiebung
d_s	Phasenverschiebung der senkrechten Reflexionsamplitude
d_p	Phasenverschiebung der parallelen Reflexionsamplitude
S_i	Stockes Parameter
a_i	Azimutwinkel eines Polarisators im Ellipsometer
p	Druck
f	Füllfaktor (Volumenprozent V% von metallische Komponente in einem Cermet)
g	Dichte eines Materials g/cm^3
M	Atomgewicht eines Materials
m	Ordnung der Maxima beim Interferenzeffekt in dünnen Schichten
α_T	thermischer Ausdehnungskoeffizient
K_i	Kompressionsmodul $K_i = E_i/3(1-2\mu_i)$
E_i	Elastizitätsmodul
μ_i	Poissonsche Zahl

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

PVD	Physical vapor deposition
CVD	chemical vapor deposition
AMA	Al ₂ O ₃ Mo Al ₂ O ₃ -Schicht
OFHC	Oxygen Free Height Conductivity
GXR	Grazing Incidence X-Ray Reflection
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
TCR	Temperature Coefficient of Resistivity
ATI	Aluminium-triisopropylat
RD	Die Rauigkeitsdicke
TDR	Teildicke einer Rauigkeitstiefe
TDG	Teildicke einer Gradientschicht
MAXFF	max. Füllfaktor an der Grenzfläche Schicht/Substrat in einer Gradientschicht
UV	Ultraviolett
VIS	Visible
NIR	Near Infrared
IR	Infrarot

1. Einleitung

Die direkte Nutzung der Solarenergie bietet die größten Aussichten zur Entlastung der Atmosphäre von Verbrennungsgasen. Die thermische Nutzung der Solarenergie wurde in den letzten 25 Jahren nicht nur wissenschaftlich untersucht, sondern hat sich im Bereich der solaren Niedertemperatur zu einer marktfähigen Technologie entwickelt (1).

Neben der Gewinnung der solarthermischen Energie bis 100°C existieren in den USA bereits seit 10 Jahren neun solarthermische Kraftwerke SEGS 1 bis 9 (**Solar Electric Generating System**) zur kommerziellen Stromerzeugung (3). Die Kraftwerksblöcke haben eine Leistung von 14 bis 80 MW_{el} und liefern eine Gesamtleistung von 354 MW_{el} (2). Dies entspricht der Versorgungsleistung einer deutschen Großstadt wie Stuttgart. Den Großteil der Erlöse erwirtschaften die Anlagen durch Spitzenleistung im Sommer, nur zu etwa einem Viertel beruhen die Erlöse auf der fossilen Gaszusatzfeuerung. Diese Anlagen produzieren fast 80% des auf der ganzen Welt erzeugten Solarstroms (2). Mit Stromerzeugungskosten von 0,1 US-\$/kWh liegen diese Kraftwerke gegenüber den konventionellen fossilen Anlagen um 30% höher. Eine Wettbewerbsfähigkeit ist damit nur durch Vergütung der vermiedenen Brennstoffkosten und Steuererleichterungen möglich (2)(3)(9).

Zylinderparabolisch gekrümmte Glasspiegel reflektieren in den SEGS-Anlagen 94% der einfallenden Sonnenstrahlung auf ein in der Brennlinie angeordnetes Absorberrohr. Ein mechanisches Nachführsystem dreht langsam die bis zu 100 Meter langen und rund 5,8 Meter breiten (Aperturweite) Kollektoren einachsigt dem Lauf der Sonne nach. Die fokussierte Sonnenstrahlung mit dem 30 bis 60-fachen der einfallenden Strahlungsdichte von ca. 1,0 kW/m² (3) erhitzt ein synthetisches Öl, das durch ein Absorberrohr fließt, auf ca. 400°C (4). Das erhitzte Öl kreist durch einen Wärmetauscher, wo es die aufgenommene Energie an einen Dampfturbinenkreislauf abgibt, der wiederum einen Generator zur Stromerzeugung antreibt. Die Anlagen arbeiten im solar-fossilen Hybridbetrieb, so daß elektrische Leistung auch bei verringerter Sonnenstrahlung während der Wolkenperiode und nachts bereitgestellt werden kann.

Das Absorberrohr befindet sich in einem Glasrohr mit einer Transmission von 95% (3), das einerseits zur Verminderung der Wärmeverluste dient und andererseits vor atm o-

sphärischen Einflüssen schützt. Um eine gute solare Absorption und geringe thermische Abstrahlung zu erreichen, ist das Absorberrohr mit einem solarselektiven Film beschichtet. Das Schichtsystem bei den SEGS-Anlagen besteht aus einem Edelstahlsubstrat (Rohr), einer Antidiffusionsschicht aus Aluminiumoxid, einer IR-Reflektorschicht aus Molybdän, einer Mo/Al₂O₃-Gradientschicht und einer Antireflexionsschicht aus Al₂O₃ (5).

Bei einem Parabolrinnenkraftwerk ist die Höhe der Austrittstemperatur des Thermoöls von wesentlicher Bedeutung. Das Verhältnis von Absorptionsgrad α_{\perp} der einfallenden Sonnenstrahlung zu hemisphärischem Emissionsgrad ϵ_{\cap} der thermischen Abstrahlung des Kollektors - d. h. die optische Selektivität - bestimmt die Höhe der Temperatur des Thermoöls.

Ein Absorberschichtsystem muß neben einem hohen Wert für das Verhältnis $\alpha_{\perp}/\epsilon_{\cap}$ weitere Qualitäten wie gute Haftfestigkeit, stabile physikalische und chemische Eigenschaften haben, d.h. beim Einsatz dürfen keine großen irreversiblen Prozesse im Schichtsystem ablaufen.

Als Ausgangsmaterial für die Schichtsysteme können im allgemeinen hochtemperaturstabile Materialien verwendet werden; z. B. Edelstahl als Substrat und metallkeramische Schichten aus Elementen der Chromgruppe Cr, Mo, W mit Al₂O₃.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die optische **Alterung** des solar selektiven Schichtsystems aus **Wolfram-Aluminiumoxid** isotherm im Vakuum bei 500°C als Funktion der Zeit zu untersuchen. Es wurden die Zeiten 10, 100 und 1000 Stunden gewählt, wobei die folgenden Parameter variiert wurden:

- Herstellungsverfahren (CVD- und Sputterverfahren)
- Substrate (Cr-Ni-Stahl und OFHC-Kupfer)
- Schichtzusammensetzung und
- Schichtdicke

Der besondere Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Messung der optischen Eigenschaften der W/Al₂O₃-Cermetschichten mit der spektralen Ellipsometrie im VIS-, NIR- und MIR-Bereich.

Die übliche Messung der optischen Eigenschaften der Cermetschichten beschränkt sich auf die Messung der Reflexion mit unpolarisiertem Licht. Die Messung mit polarisiertem Licht, die ellipsometrische Messung, liefert das Amplitudenverhältnis $\tan \Psi$ und die Phasenverschiebung $\cos \Delta$ zwischen den Fresnelschen parallelen und senkrechten Reflexionsamplituden. Aus den ellipsometrischen Größen können die optischen Konstanten eines Materials berechnet werden, wobei diese Größen in Abhängigkeit der Wellenlänge der einfallenden Strahlung nicht nur Information über den Aufbau des Materials liefern, sondern auch über seine Grenzflächenbeschaffenheit.

In dieser Arbeit soll die optische Selektivität des Schichtsystems W/ Al_2O_3 -Schicht auf Edelstahl- und Kupfersubstrat durch Messung der ellipsometrischen Größen spektral von 0,25 bis 25 μm untersucht werden. Aus den gewonnenen spektralen ellipsometrischen Größen sollen durch numerische Anpassungen die optischen Konstanten der W/ Al_2O_3 -Schichten bestimmt werden.

Ferner soll spektrometrisch der hemisphärische Emissionsgrad dieses Schichtsystems basierend auf der Grundlage des Kirchhoffschen Gesetzes bestimmt werden. Dafür wurden die Fresnelschen Gleichungen zur Bestimmung der spektralen Reflexion verwendet, wobei die optischen Konstanten der Substrate ellipsometrisch und die Schichtdicke mit Tastschnittverfahren gemessen wurden.



Bild 1.1 SEGS-Parabolrinnenspiegel in Kalifornien (117)

2. Stand der Erkenntnisse

Bei guten meteorologischen Bedingungen trifft am Erdboden eine solare Strahlung s dichte von nur ca. 1.0 kW/m^2 auf (Bild 2.1). Zur photothermischen Nutzung dieser Solarenergie wird im allgemeinen eine lichtabsorbierende Schicht auf einem Metall mit geringer thermischer Abstrahlung verwendet. Es wurden viele Schichtsysteme, Trägermaterialien und Herstellungsverfahren physikalisch, verfahrenstechnisch und wirtschaftlich zur Optimierung des Wirkungsgrads der Sonnenkollektoren untersucht (6)(7). Die bisherigen Ergebnisse bieten ausreichende Kenntnisse zur Wahl eines Absorbersystems für Temperaturen bis 100°C (6)(7).

Während der Wirkungsgrad und die Stabilität der Sonnenkollektoren für die Temperaturen bis 100°C beachtlich gut sind, steht die Nutzung der Solarenergie zur Gewinnung höherer Temperaturen im Bereich 400 bis 500°C zur Erzeugung von Prozeßwärme vor mehreren Problemen:

- hohes Direkteinstrahlungspotential gibt es nur im Sonnengürtel der Erde.
- Die thermische Abstrahlung eines Materials erfolgt mit der vierten Potenz der Temperatur. Daher bewirken hohe Temperaturen hohe Verluste.
- Es erfolgt eine Aktivierung der temperaturabhängigen physikalischen und chemischen Vorgänge im Schichtsystem und eine Wechselwirkung mit der Atmosphäre durch Erhöhung der Temperatur (Oxidation).
- Es besteht eine Temperaturwechselbelastung von ca. 400° durch Tag und Nacht.

Wenn aus dem Sonnenlicht Hochtemperaturwärme ($500^\circ\text{C} \geq T \geq 300^\circ\text{C}$) und hieraus Elektrizität gewonnen werden soll, ist die Verwendung der fokussierenden Konzentratoren (z. B. Parabolspiegel) zur Nutzung der Sonnenenergie vorausgesetzt.

Die Stabilität eines solchen Schichtsystems steht vor folgenden Problemen:

- Abplatzen der Schicht vom Substrat durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrats.
- Änderung der chemischen Zusammensetzung des Schichtsystems durch die Oxidation und die Interdiffusion der Substratmaterialien und Schichtkomponenten.
- Neben der Auswahl eines Systems, das eine gute Stabilität besitzen muß, stehen bei der solar thermischen Konversion wie bei jeder anderen Anlage Investitions-,

und Betriebskosten sowie die Jahresausnutzung an erster Stelle bei der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit.

- Verschlechterung der optischen Selektivität.

Die Haftfestigkeit der solarselektiven Schicht auf dem Substrat ist sehr wichtig für die Lebensdauer und Wirtschaftlichkeit des Systems. Das Problem liegt darin, daß das Cermet¹ einen viel kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat als das Substratmetall.

Es wurden bisher hochtemperaturstabile Metalle wie Edelmetalle Au, Ag, Ni, Co, und die Cr-Gruppe Cr und Mo für die metallische und Al₂O₃ als oxidische Komponente der Cermetschicht verwendet (10).

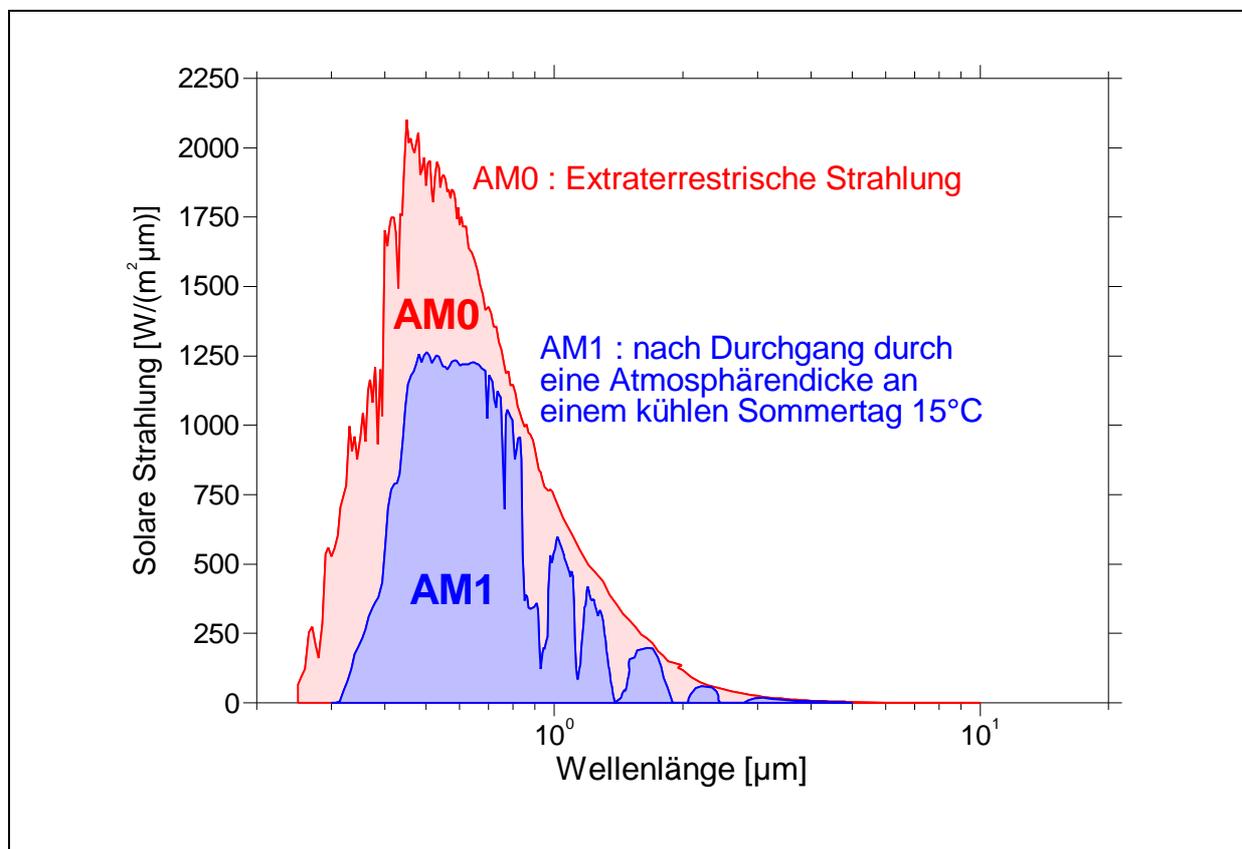


Bild 2.1 Darstellung der spektralen Einstrahlung der Sonne außerhalb der Atmosphäre (AM0)(13) und nach Durchgang durch eine Atmosphären-dicke (AM1)(90)(91)

Eine Möglichkeit, neben der Auswahl eines Systems auch Vergleiche zwischen Theorie und Experiment durchzuführen, bietet die Theorie effektiver Medien und die Fresnel'schen Reflexionsgleichungen (Abschnitt 2.5 und Anhang 6 und 4). Die Reflexion wird üblicherweise mit unpolarisiertem Licht gemessen.

¹ Cermet = **ceramic** + **metal**

2.1. Selektivität einer Absorberschicht

Ein System, das in der Lage ist, selektiv in einem Spektralbereich elektromagnetische Strahlung zu absorbieren und in einem anderen zu reflektieren, wird als **optisch selektiv** bezeichnet.

Die Qualität eines Solarabsorbers wird nicht allein durch die solare Absorption beurteilt, sie ist die Bilanz der solaren Absorption α_{\perp} und des hemisphärischen Gesamt-Emissionsgrads ϵ_{\circ} im Halbraum (thermische Abstrahlung).

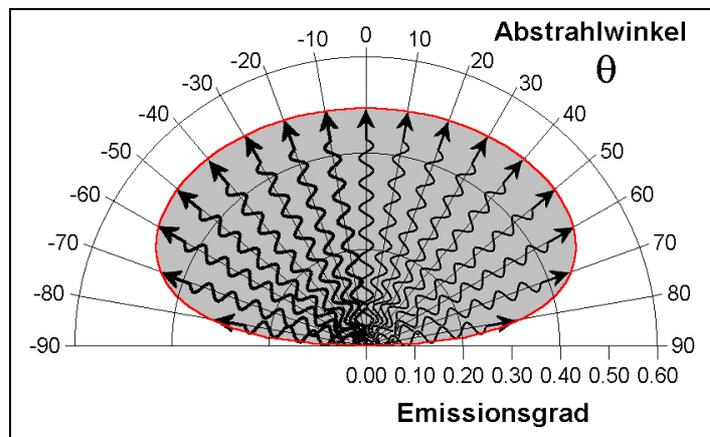


Bild 2.2 Schematische Darstellung der Winkelabhängigkeit des gerichteten Emissionsgrads eines oxidischen Materials.

Nur ein kugelförmiger Körper strahlt nach allen Richtungen gleichmäßig. Dagegen wird die von einer begrenzten Fläche ausgehende Strahlung ihren Höchstwert in Richtung der Normalen erreichen und mit zunehmendem Winkel θ kleiner werden. Dieser Geometriezusammenhang wird als Lambertisches Cosinusetz bezeichnet. Die tatsächliche Winkelabhängigkeit des gerichteten Emissionsgrades eines bestimmten Materials ist durch einen komplexen Zusammenhang zwischen vielen physikalischen Parametern wie Wellenlänge, Beugung, Interferenzen und Grenzflächeneffekten zu erklären (siehe z. B. Bild 2.2 für ein Oxid). Ist der winkelabhängige gerichtete Emissionsgrad eines Materials bekannt, so kann durch die Integration über den Halbraum der hemisphärische Emissionsgrad ermittelt werden (12). Während die solare Absorption vor allem für den senkrechten Einfallswinkel θ wichtig ist und durch

$$a_{\perp} = \frac{\int_{I=0}^{\infty} P_{Sol}(I)(1 - R(I))dI}{\int_{I=0}^{\infty} P_{Sol}(I)dI} \quad (2.1)$$

definiert wird (12), ist beim hemisphärischen Emissionsgrad die Abstrahlung im Halbraum wichtig und wird über den gerichteten Gesamt-Emissionsgrad ϵ'

$$\epsilon'(I, q, j, T) = \frac{\int_{I=0}^{\infty} P_{BB}(I, T)(1 - R(I, q, j))dI}{\int_{I=0}^{\infty} P_{BB}(I, T)dI} \quad (2.2)$$

und die Integration über den Halbraum definiert:

$$e_{\cap}(T) = \frac{1}{P} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} e(q, T) \cos\theta \sin\theta d\theta d\varphi = 2 \int_{\theta=0}^{\pi/2} e(q, T) \cos\theta \sin\theta d\theta \quad (2.3)$$

P_{Sol} ist die solare Bestrahlungsstärke (12), $R(\lambda)$ der Reflexionsgrad in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ , P_{BB} (**BlackBody**) ist die Abstrahlung eines Schwarzen Körpers (13) in den Halbraum und ist nach Planck durch

$$P_{\text{BB}}(I, T) = \frac{C_1}{I^5 (e^{I/T} - 1)} \quad (2.4)$$

definiert mit $c_1 = 3.7814 \cdot 10^{-16} \text{ Wm}^2$ und $c_2 = 1.4388 \cdot 10^{-2} \text{ mK}$ als Plancksche Konstanten, θ der Winkel zwischen der Flächennormalen und der Strahlungsrichtung, der dem Einfallswinkel bei der Reflexion entspricht, φ der Azimutwinkel und T die Temperatur einer Probe.

Der Wirkungsgrad η eines Absorbers ist damit durch die folgende Gleichung definiert (14):

$$h = \frac{a_{\perp} \cdot P_{\text{Sol}} - e_{\cap} \cdot P_{\text{BB}}}{P_{\text{Sol}}} \quad (2.5)$$

2.2. Bauformen solarselektiver Absorber

a) Allgemeines

Die optische Selektivität wird durch verschiedene Methoden erzielt:

- durch Vielfachschichten; das System ist so konzipiert, daß es im solaren Spektrum selektive optische Interferenzen produziert und gleichzeitig infrarottransparente Eigenschaften besitzt. Die beste Möglichkeit hierfür ist die Zusammensetzung einer semitransparenten Metallschicht zwischen den dielektrischen Schichten mit nomineller Dicke von $1/4$ der Wellenlänge λ . Ein sehr bewährtes Schichtsystem ist diesbezüglich das von der Firma Honeywell entwickelte AMA-Schichtsystem (Al_2O_3 | Mo | Al_2O_3) auf rostfreiem Stahl (36),
- durch die Aufrauung einer Grenzfläche (Dendritenwald aus Wolfram)(16-19) und
- durch gezielte Kombination zweier Materialien mit verschiedenen optischen Eigenschaften wie Keramik und Metall (Cermet).

Es gibt eine Reihe von Parametern, die die optischen Eigenschaften der zuletzt genannten solarselektiven Cermetschichten bestimmen:

- der Anteil der metallischen Komponente (Zusammensetzung), und die Form der metallischen Partikel (Depolarisierbarkeit Abschnitt 2.5 und Anhang 6).
- die Beschaffenheit der Schicht je nach Tiefe wie Homogenität, Gradient, schräger Aufbau der Schicht (20) und Rauigkeit (21).
- Dicke der Cermetschicht

Die Eigenschaft des Substrats bestimmt einerseits die Haftfestigkeit der Schicht am Substrat, andererseits die thermische Abstrahlung im IR-Bereich. Diese Einflußparameter bestimmen die Untersuchungsmethoden an solarselektiven Absorbern. In den oben geschilderten SEGS-Kraftwerken wurde Mo/Al₂O₃ verwendet. In dieser Arbeit wurde

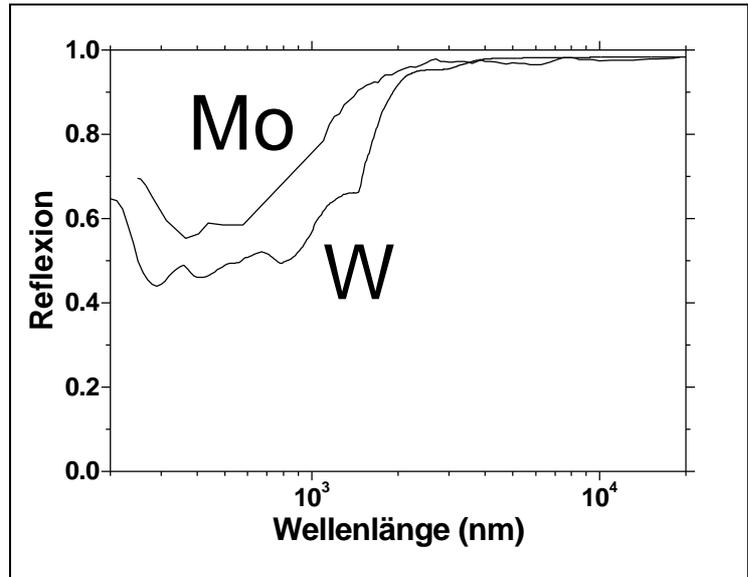


Bild 2.3 Vergleich des normalen Reflexionsgrades von Mo und W aus (22)(23)

das System W/Al₂O₃-Cermet als selektive Schicht gewählt.

Zwei Gründe haben zur Entscheidung für das Wolfram als metallische Komponente der Cermetschicht statt für Molybdän (22) geführt:

- a) die optischen Eigenschaften des Wolframs (23)
- b) das Oxidationsverhalten (24).

Zum Punkt a zeigt das Bild 2.3, daß Wolfram intrinsisch eine bessere optische Selektivität als Molybdän hat. Durch die geringe Reflexion im Spektralbereich zwischen 250 und 2000 nm zeigt Wolfram eine höhere solare Absorption als Molybdän. Das Oxidationsverhalten beider Metalle wird im Kapitel 2.10 diskutiert.

b) Vorhandene Systeme

Zur Verbesserung eines solarselektiven Absorbers wurden viele physikalische Möglichkeiten untersucht. Beste solare Absorption wird durch eine Cermet-Gradientschicht

erreicht, in der die Konzentration der metallischen Komponente von der Grenzfläche Luft/Schicht zur Grenzfläche Schicht/Substrat zunimmt.

Eine meist verwendete Methode ist das Aufbringen einer solarsektiven Schicht auf ein metallische Unterlage. Die metallische Unterlage soll eine gute Infrarotreflexion, die gleichzeitig nach Kirchhoff eine geringe thermische Abstrahlung liefert, besitzen. Um die Diffusion der Substratmaterialien in die Schicht zu verhindern wird zuerst auf dem metallischen Substrat eine keramische Schicht aufgebracht. Zusätzlich wird eine Antireflexionsschicht aus Keramik zum Erreichen einer geringeren Reflexion an der Grenzfläche Luft/Cermet auf die Cermetschicht aufgebracht.

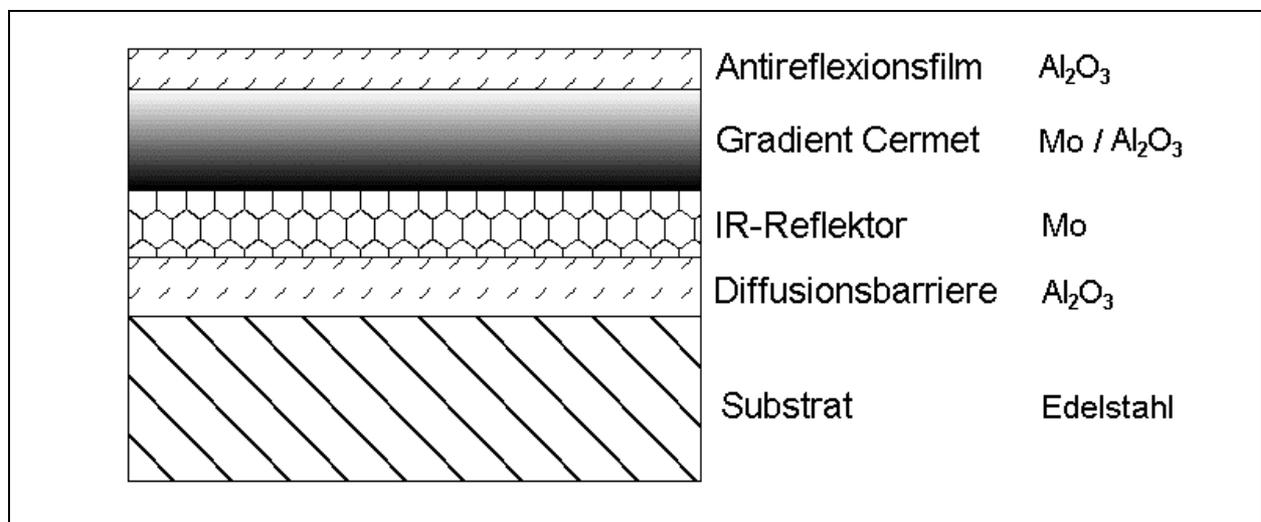


Bild 2.4 schematische Darstellung des Vielschichtsystems der Firma LUZ (25)

Momentan wird weltweit für die Konzentratoren der Rinnenparabolsolarkraftwerke SEGS als Absorber das Schichtsystem der Firma LUZ² verwendet, die der einzige Industriehersteller der solarselektiven Absorber für Solarkraftwerke ist.

Als Substrat dient ein Edelstahlrohr, worauf zuerst eine Antidiffusionsschicht aus Al_2O_3 aufgebracht wird, darüber ein IR-Reflektor aus Molybdän, darüber eine Gradientenschicht aus Molybdän und Aluminiumoxid und zur Grenzfläche Luft/Schicht eine Antireflexionsschicht aus Aluminiumoxid (Bild 2.4) (25). Die Ergebnisse von Messungen dieser Absorber wurden im Jahr 1990 veröffentlicht (25). Durch die Verbesserung des Schichtsystems ist es der Firma LUZ gelungen einen neuen Absorber zu entwickeln, der eine geringere thermische Abstrahlung und dadurch eine höhere Temperatur erreicht (4).

Neben der industriellen Herstellung und Anwendung der Mo/Al₂O₃-Schichten beschäftigen sich verschiedene Arbeitsgruppen mit solarselektiven Absorbern zur Gewinnung der Hochtemperaturwärme. Die Ergebnisse einer Arbeitsgruppe der Universität Sydney zeigen für einen solarselektiven Absorber im Labor bei 400°C einen Emissionsgrad von 0.05 und bei Raumtemperatur ein Verhältnis von 0.46 für α/ϵ (26). Das Physikdepartment der Universität Gothenburg in Schweden beschäftigt sich seit Anfang 1980 mit der Solarenergieforschung. Diese Gruppe hat Anfang 1990 zwei Schichtsysteme für die Anwendung höherer Temperaturen untersucht: Ein Schichtsystem aus Mo/Al₂O₃ (27) wie von der Firma LUZ und ein Schichtsystem aus Ni/Al₂O₃ (28).

2.3. Alterung solarselektiver Absorber, insbesondere von W/Al₂O₃

Mit dem Begriff der Alterung bezeichnet man die Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge (29). Ein Schichtsystem ist direkt nach der Herstellung und im Laufe seiner Lebensdauer nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und weist schon direkt nach der Herstellung viele Defekte auf. Die Ursachen liegen an der Unterschiedlichkeit der Schicht und des Substrats und am Schichtwachstum.

Der Zusammenhalt zwischen der Schicht und dem Substrat beruht auf dem Adhäsionsmechanismus, der mechanischen Haftung (Verzahnung) und der chemischen Bindung. Durch Zusammenhalt muß zwischen der Schicht und dem Substrat eine ausreichende Haftfestigkeit hervorgerufen werden. Es dürfen aber keine starken mechanischen Spannungen bestehen (30). Ein Defekt, der bei der Schichtherstellung durch die Kombination der Grenzflächenbedingungen und des Schichtwachstums entsteht, ist der sogenannte geometrische Abschattungseffekt. Die Oberflächenrauigkeit und relativ kleine Beweglichkeit der Atome durch die tiefe Temperatur des Substrats führt zu diesem Defekt, der eine poröse Gefügestruktur zufolge hat (31)(32)(33).

Jede Temperaturerhöhung, die die Substrattemperatur während der Schichtherstellung übersteigt, muß Ordnungsvorgänge und damit eine Abnahme der Störstellen verursachen, sofern sie Einschwing- und Platzwechselforgänge ermöglicht. Diese Vorgänge sind *irre-*

² Die Firma SOLEL ist der Nachfolger der Firma LUZ in Israel (4).

versibel, weil der Zustand höherer Ordnung hier der stabilere ist.

Mit dem W/Al_2O_3 -System haben sich im Zuge der Reaktortechnik für gesinterte Systeme mehrere Forschungsgruppen (58-62) (109), besonders Abeles et al. (63) auseinandergesetzt. Abeles et al. haben den Einfluß der thermischen Behandlungen der W/Al_2O_3 -Schichten nach der Herstellung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung untersucht (34).

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Bild 2.5 und Bild 2.6 dargestellt. Das Bild 2.5 zeigt den spezifischen elektrischen Widerstand einer W/Al_2O_3 -Schicht in Abhängigkeit vom Wolframgehalt vor und nach der thermischen Behandlung (34). Das Bild 2.6 zeigt zusätzlich noch das Kornwachstum der Wolframpartikel bei $1100^\circ K$ in Abhängigkeit vom Wolframgehalt und Zeit (34). Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Bild 2.6) zeigen dieses Kornwachstum einer W/Al_2O_3 -Schicht mit einem Volumenprozent des Wolframs von 53% vor und nach 10 Stunden Temperung bei $1020^\circ K$ (35).

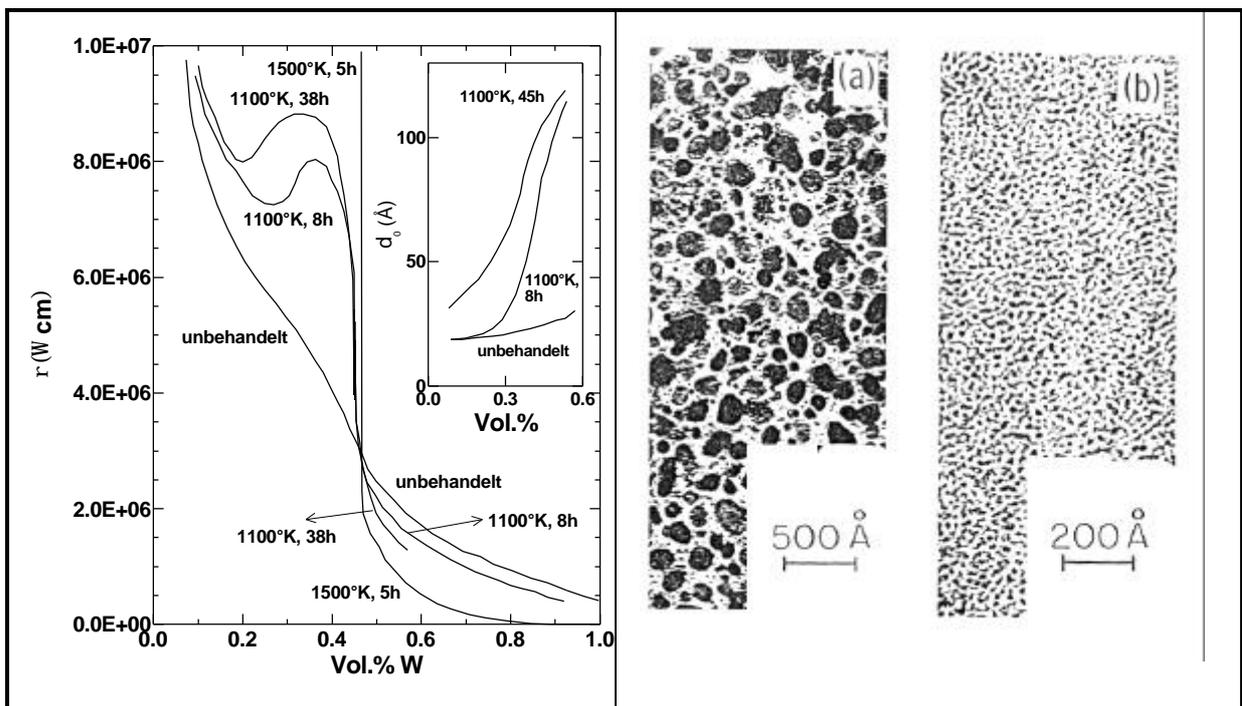


Bild 2.5 Spezifischer elektrischer Widerstand und Kornwachstum der Metallpartikel der W/Al_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit von dem Wolframgehalt (Vol%), Temperatur und Auslagerungsdauer nach Abeles et al. (34)

Bild 2.6 Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer W/Al_2O_3 -Schicht mit einem Füllfaktor von 53% vor und nach der 10h Auslagerung bei $1020^\circ C$, a: nach der Auslagerung, b: direkt nach der Herstellung (35)

Bei der Herstellung eines realen Schichtsystems sind folgende Abweichungen von einem idealen Schichtsystem festzustellen:

- wenn bei der Herstellung eines Mehrkomponenten-Systems eine Komponente partiell oxidiert, dann ist die Anzahl der Komponenten der Schicht höher als die der Ausgangskomponenten,
- wenn eine Schicht nicht kompakt sondern porös ist, dann ist eine weitere Komponente dieser Schicht die Luft in den Poren,
- wenn bei der Herstellung eines Zweistoffsystems Massenströme einer Quelle oder beider Quellen nicht konstant sind, dann ist die Zusammensetzung in der Tiefe nicht konstant.

Die Stabilität eines Vielschichtsystems ist nicht unbegrenzt. Durch verschiedene Parameter ändern sich die Eigenschaften eines Vielschichtsystems. Jeder durch die Temperatur bedingte Prozeß wie Diffusion oder eine chemische Reaktion führt zu irreversiblen Vorgängen innerhalb eines Schichtsystems. Großen Einfluß auf die Stabilität eines Schichtsystems haben die Bestandteile der Atmosphäre wie der Sauerstoff und die Luftfeuchtigkeit. Gibt es zwischen Schicht und Substrat eine große Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten, so führt dies bei der Erhöhung der Temperatur zu einer Zug- und Druckspannung.

Die Alterung selektiver Absorber für hohe Temperaturen, die die Abnahme der Selektivität des Systems bedeutet, wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen mit folgenden Ergebnissen untersucht:

Peterson und Ramsey (36) stellen bei aufgedampften AMA-Schichten fest, daß dieses System auf rostfreiem Stahl bei 400°C über 500h im Vakuum stabil bleibt, während auf Molybdänsubstraten das System bis 800°C noch belastet werden kann. Sie stellen weiter fest, daß das System auf rostfreiem Stahl bei 900°C und auf Mo-Substrat bei 1050°C nach 1h im Vakuum versagt (36).

Thornton et. al. (37)(38)(39) stellen einerseits fest, daß die Stabilität des Schichtsystems bei direktem Sputtern von Al_2O_3 größer ist als beim reaktiven Sputtern von Aluminium (37). Während dieses Schichtsystem nur bis 450°C in der Luft nach 140h stabil bleibt, ist es im Vakuum bis 600°C stabil (37)(38)(39).

Bei den Vielfachschichten wie AMA-Schichten auf rostfreiem Stahl wird argumentiert, daß die Alterung eine Folge der Interdiffusion der Materialien der AMA-Schicht und des

Substrats ist (36)(37)(38)(39).

Die Ergebnisse an AMA-Schichten zeigen einerseits, daß Chrom und Eisen aus dem Substrat in die AMA-Schicht diffundieren und mit Molybdän reagieren, da Mo eine große Löslichkeit für Cr und Fe besitzt. Andererseits wird die Alterung auf die Rekristallisation der Antireflexionsschicht Al_2O_3 und auf den dadurch verursachten Bruch in der gesamten Multilayer Anordnung zurückgeführt (40).

Bei den Ni/ Al_2O_3 -Pigmentcermetschichten auf metallischen Unterlagen wird der Grund der Alterung in der Oxidation der metallischen Komponente der Cermetschicht gesehen. Dies führt zur Zunahme des Anteils der nichtmetallischen Komponente, was eine Abnahme der Absorption der selektiven Schichten im Sonnenspektrumbereich zur Folge hat (41)(42). Die Untersuchungen der Alterung der Absorbersysteme für höhere Temperaturen zeigen, daß kein bisher untersuchtes System an der Luft stabil ist, und daher werden die Absorbersysteme nur im Vakuum verwendet. Wünschenswert wäre es, kein Vakuum verwenden zu müssen.

Die Meßergebnisse an Cermetschichten auf metallischen Substraten zeigen, daß nicht allein die Diffusion des Sauerstoffs in die Schicht eine Degradierung des Schichtsystems zur Folge hat, sondern ebenso die Diffusion der Bestandteile des metallischen Substrats in die Schicht zur Degradierung der Schicht führt (39-42). Eine Lösung zur Verhinderung der Diffusion vom Substrat in die Schicht ist das Aufbringen einer dünnen Antidiffusionsschicht bzw. Diffusionsbarriere, die normalerweise aus hochtemperaturstabilem Al_2O_3 besteht (39).

Die Diffusion dünner Schichten unterteilt sich in Diffusion innerhalb der Schicht und Interdiffusion zwischen der Schicht und dem Substrat. Ein metallisches Substrat, das vor der Beschichtung metallographisch behandelt wurde, weist auf seiner Oberfläche durch Schleifen und Polieren Defekte (Versetzungen und Spannungen) auf. Eine Erhöhung der Temperatur führt zum Abbau dieser Defekte (43). Dies führt allgemein zu einer Aufräuhung der Oberfläche. Die Kristallite ordnen sich nach ihrer Kristallrichtung an und wie bei der Schicht kommt es zu einem Kornwachstum. Diese Umordnungen können zusätzlich Spannungen zwischen der Schicht und dem Substrat veranlassen. Haben die Schicht und das Substrat eine Löslichkeit füreinander, so kommt es in Folge der Erhöhung der Temperatur zu einer Interdiffusion.

Es ist bekannt, daß die Diffusion der dünnen Schichten anders als bei einem Bulkmaterial verläuft, so daß man von einer *nicht normalen Diffusion* spricht (44). Die Überlagerung der Korngrenzendiffusion und Diffusion in der Schicht geben kein eindeutiges Bild über die Diffusionskinetik dünner Schichten (45). Außerdem sind alle Herstellungsparameter verantwortlich für das Verhalten einer Schicht, so daß man jedes System nur für sich betrachten kann. Bei allen Gruppen ist festzustellen, daß die Schichten über 600°C und unter normalen Bedingungen nicht stabil bleiben und degradieren (39-42).

2.4. Untersuchungsmethoden der solarselektiven Schichten

Die Charakterisierung der solarselektiven Absorber unterteilt sich in Kontrolle der Herstellungsprozesse während der Schichtherstellung, Analyse der Zusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften nach der Herstellung. Die Untersuchungsmethoden eines solarselektiven Absorbers ergeben sich aus seinem charakteristischen physikalischen Verhalten. Im Folgenden werden die Untersuchungsmethoden der solarselektiven Absorber kurz angesprochen.

Bei der Schichtherstellung über den Gaszustand (CVD-Verfahren) kann die Kontrolle der Zusammensetzung der Gase während der Schichtherstellung mittels eines Massenspektrometers durchgeführt werden (81). Die Schichtdicke wird allgemein während der Herstellung mit einem Schwingquarzsichtdickenmessgerät gemessen. Die Temperatur des Substrats wird im allgemeinen mit einem Thermoelement gemessen .

Die Dicke und die Zusammensetzung der solarselektiven Schicht sind die Hauptfaktoren der optischen Parameter der Selektivität. Die Messung der Schichtdicke wird nach der Herstellung mit verschiedenen Verfahren vorgenommen. Im Bereich sehr dünner Schichten wird die GXR-Methode (**G**razing Incidence **X**-Ray **R**eflection) verwendet, während sich für glatte Schichten bis 1 µm Dicke das Interferenzmikroskop und Tauchschnittverfahren gut eignen. Die Schichtdicke bleibt nach der Herstellung nicht unbedingt konstant. Es führt eine thermische Behandlung nach der Herstellung zur Abnahme der Schichtdicke, wenn eine Schicht bei tiefen Substrattemperaturen hergestellt ist und viele Hohlräume besitzt (49). Als Faustregel gilt für die Herstellung (31-33)(49):

Substrattemperatur \geq Einsatztemperatur.

Die Analyse der Schichtzusammensetzung wird mit verschiedenen physikalischen Verfahren durchgeführt. Zur Aufklärung der Bindungszustände der Schichtkomponenten wird die **XPS**-Methode (**X**-Ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy) verwendet. Die Morphologie der Schichtoberfläche wird atomkraft- und rasterelektronenmikroskopisch beobachtet. Die Kristallinität und die Modifikation der Kristallstruktur der Schicht wird mittels Röntgenanalyse untersucht.

Die geometrische Form der metallischen Komponente in der Oxidmatrix wird transmissionselektronen-mikroskopisch untersucht. Die Zusammensetzung der Schicht wird mit Hilfe der **EDX**-Analyse (**E**nergy **D**ispersive **X**-Ray **A**nalysis) durchgeführt. Das Prinzip der EDX-Analyse ist der Vergleich der charakteristischen Emission einer unbekannt Probe zu einer Standardprobe. Die Analyse ist eine Volumenanalyse.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften der solar selektiven Absorber nach der Herstellung steht an erster Stelle der Untersuchungsmethoden. Die spektrale Reflexion zeigt die Eigenschaften der solaren Absorption und die thermische Emission eines Absorbers.

Die thermische Abstrahlung kann spektrometrisch (46), radiometrisch (47) und kalorimetrisch gemessen werden (48).

Die Messung der spektralen Reflexion ist entweder eine relative Messung oder eine absolute Messung. Die Reflexion wird üblicherweise mit unpolarisiertem Licht gemessen.

2.5. Optische Konstanten der Cermets

In Natur und Technik sind die Systeme überwiegend heterogen. In der modernen Technik werden die erwünschten Eigenschaften durch die Kombination mehrerer Materialien erreicht. Die Wissenschaft beschäftigt sich seit dem letzten Jahrhundert mit der Theorie der effektiven Eigenschaften der heterogenen Systeme. R. Landauer (51) gibt eine Übersicht über die Entwicklungsgeschichte vom letzten Jahrhundert bis 1978. In der letzten und in der derzeitigen Dekade wurden die theoretischen Grundlagen nur vervollständigt und we i-

terentwickelt sowie durch die Computerentwicklung besser simuliert (52)(53)(54).

Viele Theorien basieren auf den Theorien von Clausius und Mosotti (55). Werden in einem Werkstoff in einem homogenen Feld Teilchen eines zweiten Werkstoffs eingelagert, so wird durch Influenz ein Störfeld erzeugt, das sich dem ursprünglichen Feld überlagert. Das resultierende Feld ergibt sich durch Superposition des homogenen, primären Feldes und des induzierten Störfeldes (55).

Die Theorien zur Beschreibung von Eigenschaften inhomogener Werkstoffe können in zwei Gruppen eingeteilt werden: die Einlagerungsgefüge und die Durchdringungsgefüge. In der vorliegenden Arbeit wurde die Bruggeman-Theorie (56) zur numerischen Simulation der effektiven Dielektrizitätskonstanten des W/Al₂O₃-Cermets ausgewählt (siehe Anhang 6).

Die Eigenschaften zwei-phasiger Systeme aus einer elektrisch leitenden und einer nicht leitenden Phase können in zwei Bereiche eingeteilt werden, wenn mit f der Volumenanteil (Füllfaktor) des Metalls und mit f_c ein kritischer Wert bezeichnet werden; besteht für $f < f_c$ die Schicht aus winzigen leitenden Partikeln, eingebettet in einer Isolationsmatrix, so ist für $f > f_c$ die Schicht eine Metallmatrix mit eingelagerten Isolatorpartikeln; für $f \gg f_c$ tritt die **Perkolation** auf.

Unter Perkolation versteht man also die schnelle Änderung der Eigenschaften eines 2-phasigen Materials, die sich in Abhängigkeit vom Volumenanteil der beiden Phasen ergibt, wenn ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis überschritten wird. Das Perkolationsverhalten ist eine Folge der Matrixinversion und Wechselwirkung zwischen den Metallteilchen und der Isolator-Matrix.

Die Wechselwirkung entspricht hier dem Transport von Elektronen, wenn die erste leitende Bahn aus Metallpartikeln gebildet worden ist. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Perkulationsgrenze eine Funktion der Behandlung der Proben ist. So bestimmt das Herstellungsverfahren und die weitere thermische Behandlung die Perkulationsgrenze eines Systems (57).

Die Perkulationsgrenze des Systems W/Al₂O₃ wurde in experimentellen Untersuchungen bei $f=0.47$ festgestellt (57). Die Perkulationsgrenze des Systems W/Al₂O₃ wurde sowohl

theoretisch als auch experimentell bestimmt. Die theoretischen Berechnungen zeigen, daß die Perkolationsgrenze von der Ausgangstheorie abhängig ist. So gibt z.B. die Theorie effektiver Medien eine Perkolationsgrenze von $f=0.33$ für Wolfram im System W/Al_2O_3 an (59). Der Hall-Effekt des Systems W/Al_2O_3 wurde in Abhängigkeit von der Perkolationsgrenze untersucht von Sichel und Gittleman (57).

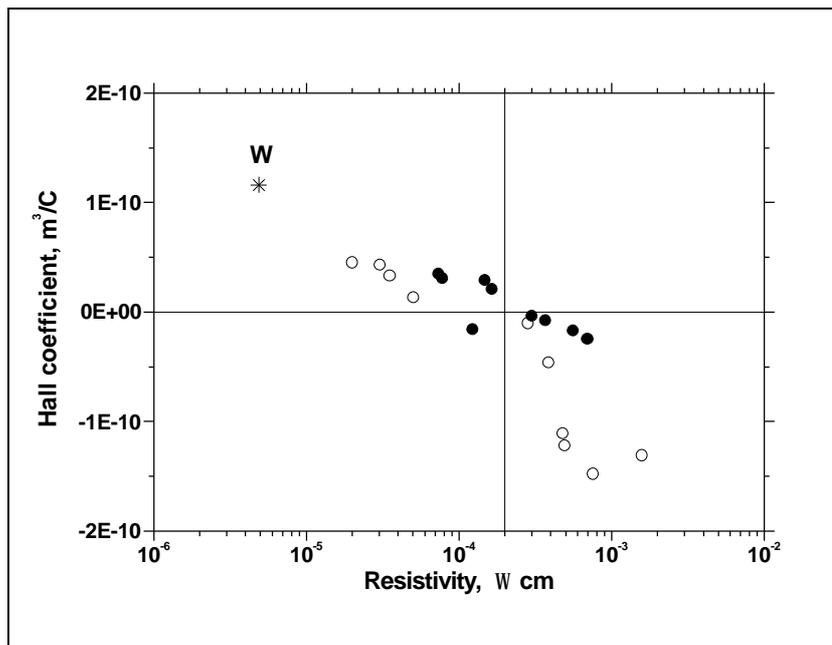


Bild 2.7 R_H in Abhängigkeit vom Widerstand ρ bei Raumtemperatur für verschiedene W/Al_2O_3 -Cermets (57).

Die Messungen an gleichzeitig gesputterten W und Al_2O_3 mit Schichtdicken zwischen 0.3 und $4.0 \mu m$ zeigen, daß bei sukzessiver Zugabe von Wolfram in Aluminiumoxid bis zum vollständigen metallischen Kontinuum der Hallkoeffizient vom negativen in den positiven Bereich übergeht, da das reine Wolfram positiven und Al_2O_3 negativen Hallkoeffizient besitzt. Die Vorzeichenänderung ermöglicht es, experimentell die Perkolationsgrenze des Systems W/Al_2O_3 genau zu bestimmen (Gold hat zum Vergleich einen negativen Hallkoeffizient).

Das Bild 2.7 zeigt R_H in Abhängigkeit vom Widerstand ρ bei Raumtemperatur für verschiedene W/Al_2O_3 -Cermets. Der kritische Widerstand $\sim 2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot cm$, an dem der TCR³ sein Vorzeichen ändert, ist gekennzeichnet. Die offenen und ausgefüllten Kreise repräsentieren zwei an verschiedenen Tagen hergestellte Proben. Das Sternchen stellt den Wert von Wolfram dar (57). Bei den W/Al_2O_3 -Schichten, die direkt aus einem W/Al_2O_3 -Target hergestellt wurden, messen Abeles et. al. (116) einen kritische R_H , der bei $f=0.5$ liegt. Der Unterschied liegt vermutlich an unterschiedlichen Targets (57).

2.6. Reflexion eines Schichtsystems

Zur Berechnung der Reflexion eines Vielschichtsystems wird wie in der Vierpoltheorie der theoretischen Elektrodynamik ein Matrizenformalismus verwendet (64). Die Kombination der elektrischen und magnetischen Feldvektoren an zwei Grenzflächen einer dünnen Schicht führt zu einer 2x2-Matrix, die als **Transfermatrix** bezeichnet wird.

Für ein Mehrschichtensystem wird jede Teilschicht einer 2x2-Matrix zugeordnet, dann bildet das Produkt der Matrizen selbst eine 2x2-Matrix. Die Kombination mit der optischen Konstanten von Inzidenzmedium und Substrat führt zu einer Matrixgleichung, die zur Berechnung des Zusammenhangs von Reflexion s - r und Transmissionsamplituden t eines Mehrschichtsystems dient (65) (Ableitung Anhang 4).

$$\begin{pmatrix} 1 \\ Y_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ -Y_0 \end{pmatrix} \times r = \prod_{i=1}^n \begin{pmatrix} \cos \delta_i & \frac{i \sin \delta_i}{Y_i} \\ Y_i i \sin \delta_i & \cos \delta_i \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 \\ Y_2 \end{pmatrix} \times t \quad (2.6)$$

wobei δ die Phasenverschiebung zwischen den Teilwellen zwischen zwei aufeinander folgenden Grenzflächen darstellt und

$$\delta_i = \frac{2\pi N_i d_i \cos \theta_i}{\lambda} \quad (2.7)$$

d_i die Schichtdicke und λ die Wellenlänge der Strahlung ist. Y_i wird als **Admittanz** bezeichnet und faßt bei der Reflexion für schräge Inzidenz sowohl die senkrechte $Y_i = N_i \cos \theta_i$ als auch die parallele $Y_i = N_i / \cos \theta_i$ Komponente der elektrischen Feldvektoren zusammen; Indizes 0, i und 2 stellen die Admittanz der Luft, Teilschicht und des Substrats dar. θ_i ist der komplexe Einfallswinkel nach dem Snelliusgesetz $N_i \cos \theta_i = (N_i^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2}$ und N_i der komplexe Brechungsindex $N_i = n_i + i k_i$ mit n_i als reellem Brechungsindex und k_i als Absorptionskoeffizienten. Durch die Multiplikation mit der konjugierten Form wird die absolute Größe der Reflexion bestimmt.

³ TCR : Temperature Coefficient of Resistivity

2.7. Ellipsometrie

Ellipsometrie ist eine Reflexionsmessung mit polarisiertem Licht. Fällt linear polarisierte Strahlung auf die Grenzfläche einer Materie, so werden die s- und p-Komponenten der einfallenden Strahlung unterschiedlich reflektiert. Dadurch gibt es Unterschiede zwischen den Phasen und Amplituden des reflektierten Lichtes.

Die **Ellipsometrische** Messung mit polarisiertem Licht liefert das Amplitudenverhältnis $\tan\Psi$ und die Phasenverschiebung Δ der parallelen und senkrechten Reflexionsamplituden (50). Aus gemessenen ellipsometrischen Größen können die optischen Konstanten eines Materials berechnet werden (10).

Ein normales Ellipsometer mit zwei Polarisatoren liefert $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$. Die Phasenverschiebung in diesem Fall ist nicht eindeutig. Kennt man $\sin\Delta$ ebenfalls, so kann die Lage von Δ eindeutig bestimmt werden (50). Δ zeigt eine stetige Kurve, wenn die Gültigkeit von $\Delta \pm 2k\pi$ zugrunde gelegt wird, wobei k die Menge der ganzen Zahlen darstellt.

Bei einer ellipsometrischen Messung wird zuerst das einfallende Licht linear polarisiert und das durch die Reflexion entstehende elliptisch polarisierte Licht analysiert. Während der Umdrehung des Analysators ergibt sich am Detektor ein Intensitätsverlauf, der in Abhängigkeit des Azimut des Analysators bei einer vollen Umdrehung den Umfang einer Ellipse darstellt (Bild 2.8).

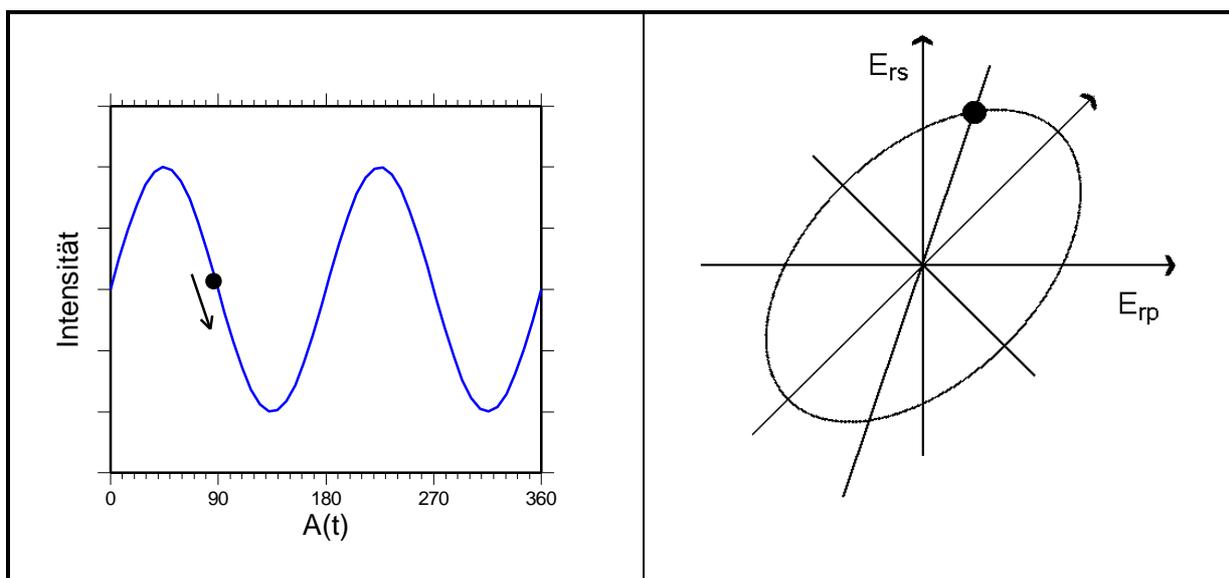


Bild 2.8 Darstellung der Polarisationsellipse durch Abrollen der Transmissionsachse des Analysators

$$\mathbf{r} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(d_p - d_s)} \quad (2.8)$$

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad ; \quad \Delta = d_p - d_s \quad (2.9)$$

$$N_1 = N_0 \tan q_0 \left[1 - \frac{4r}{(1+r)^2} \sin^2 q_0 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

Das Amplitudenverhältnis $\tan \Psi$ und die Phasenverschiebung Δ geben Informationen über die Identität eines Materials. Hat man die ellipsometrischen Größen, dann ermöglicht die Gleichung 2.10 die direkte Berechnung der optischen Konstanten \mathbf{n} und \mathbf{k} . Wobei N_1 der komplexe Brechungsindex mit \mathbf{n} als realem Brechungsindex und \mathbf{k} als Absorptionskoeffizient, ε die Dielektrizitätskonstante ist; N_0 der Brechungsindex des Einfallsmediums (Luft), q_0 der Einfallswinkel, und r das Verhältnis der komplexen Fresnelschen Reflexionsamplituden für parallele und senkrechte Polarisation ist.

Ist die Probe im Verhältnis zur Lichtwellenlänge dick genug und absorbierend, dann stellt N_1 direkt den Brechungsindex des Materials dar. Allgemein ist der Zusammenhang zwischen n und k sowie dem Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ε_1 und ε_2

$$N = n + i k = \sqrt{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 i} \quad (2.11)$$

2.8. Berechnung der optischen Konstanten der untersuchten dünnen Schichten

Die ellipsometrische Messung an einem Schichtsystem ergibt als Meßgröße den effektiven Brechungsindex des Schichtsystems.

Es gibt verschiedene mathematische Verfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten einer Schicht aus gemessenen ellipsometrischen Größen. Sind die optischen Konstanten des Substrats und die Schichtdicke bekannt, so können durch Aufstellen einer linearen Gleichung die optischen Konstanten der Schicht berechnet werden (10).

$$\rho(\text{Schichtsystem}) - \rho(d, N_1, N_2, \theta_0) = 0 \quad (2.12)$$

Der erste Term dieser Gleichung wurde mittels Ellipsometrie gemessen, und der zweite Term beschreibt das berechnete Verhältnis der Fresnelschen Reflexionskoeffizienten mit den experimentell bestimmten Größen: Schichtdicke d , dem Brechungsindex des Substrats N_2 und Einfallswinkel φ_0 .

Es muß also ein komplexer Brechungsindex N_1 gefunden werden, der die Bedingung der Gleichung erfüllt. Da die Gleichungen der Fresnelschen Reflexionskoeffizienten transzendent und komplex sind, gibt es unendlich viele Lösungen, die die Bedingung der Gleichung erfüllen.

Eine weitere Methode ist die Fehlerquadratsumme. Bei dieser Methode wird versucht durch die Variation der bekannten Größen numerisch eine Kurve, die den kleinsten Unterschied zur gemessenen Kurve aufweist zu simulieren.

Es gibt verschiedene mathematische Verfahren zur Lösung dieses Problems. Allgemein findet in der Literatur das Newtonische und das Simplex-Down-Hill Verfahren, der genetische Algorithmus und die Evolutionstrategie Anwendung (67).

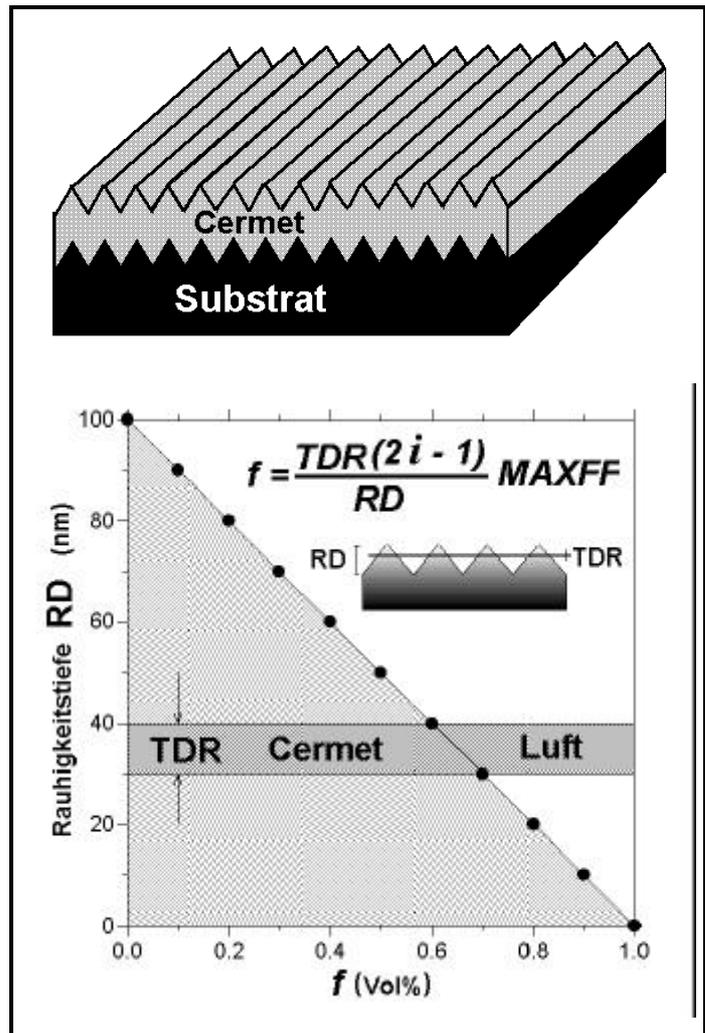
Sind die optischen Konstanten von Substrat und Schicht bekannt, so kann die Reflexion nach der Gleichung 2.6 berechnet.

Für ein Schichtsystem, das sowohl Rauigkeiten als auch eine inhomogene Zusammensetzung hat wird wie folgt vorgegangen:

- zuerst wird die Admittanz der Luft Y_0 bestimmt, wobei $n_0=1$ und $k_0=0$ konstant sind und nur die unterschiedlichen Einfallswinkel φ_0 beeinflussen.
- Die Rauigkeitsdicke (RD) zwischen Luft und Schicht wird in verschiedene Teildicken (TDR) unterteilt, wobei jede Teildicke einer Schichtdicke und einem Füllfaktor zugeordnet wird. Der Füllfaktor f (Volumenprozent) der Schicht in diesem Teilbereich wird im Bezug auf Luft als Matrixmaterial betrachtet (Bild 2.9), wobei der Füllfaktor der Schicht in diesem Teilbereich in Abhängigkeit vom maximalen Füllfaktor MAXFF an der Grenzfläche Schicht/Substrat betrachtet werden muß. Der effektive Brechungsindex einer Teildicke N_i wird in Abhängigkeit von der Lage der Teildicke bestimmt. Der Füllfaktor bedeutet bei dieser Bestimmung in der

Bruggeman-Theorie im Bild 2.9 das Verhältnis der Fläche vom Cermet zur Fläche der Luft.

- Gemäß der Rauigkeit zwischen Luft und Schicht wird nun die Schicht selbst bei einer Gradientschicht in viele Teildicken unterteilt (TDG) und nach der selben Prozedur wie oben bis zur Grenzfläche Schicht/Substrat vorgegangen.
- Die Rauigkeit an der Grenzfläche Schicht/Substrat wird genauso behandelt wie die Grenzfläche Luft/Schicht mit dem Unterschied, daß der Füllfaktor sich aus dem Verhältnis von Volumenprozent der Schicht und Substrat in der Teildicke zusammensetzt.



So kann die Reflexion eines Schichtsystems berechnet werden. Wird die Polarisation bei der Reflexion berücksichtigt, so können R_s und R_p berechnet werden. Mit diesen beiden Größen können die ellipsometrischen Größen $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ nach Gleichung 2.9 berechnet werden.

Bild 2.9 Das Triangelmodell und Zusammenhang zwischen Tiefe und Zusammensetzung mit TDR als Teildicke und i Index der Teildicke und RD als Gesamtrauigkeit und MAXFF als maximaler Füllfaktor an der Grenzfläche Schicht/Substrat

Die gemessene Schichtdicke und Rauigkeit wurden bei der Berechnung der optischen Konstanten der Schicht nach dem Downhill-Simplexverfahren als bekannte Parameter betrachtet. Das Verfahren findet durch die Variation des Füllfaktors und der Dickspektral ein $\tan\Psi$ und ein $\cos\Delta$, die zum spektral gemessenen $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ eine Lösung mit der kleinsten Fehlerquadrate summe hat.

2.9. Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten

Die optischen Konstanten eines Materials sind mit seiner elektronischen Bandstruktur verbunden. Erhöhung der Temperatur bei einem Material führt zur Vergrößerung der Gitterkonstanten und dadurch zur thermischen Ausdehnung des Kristalls.

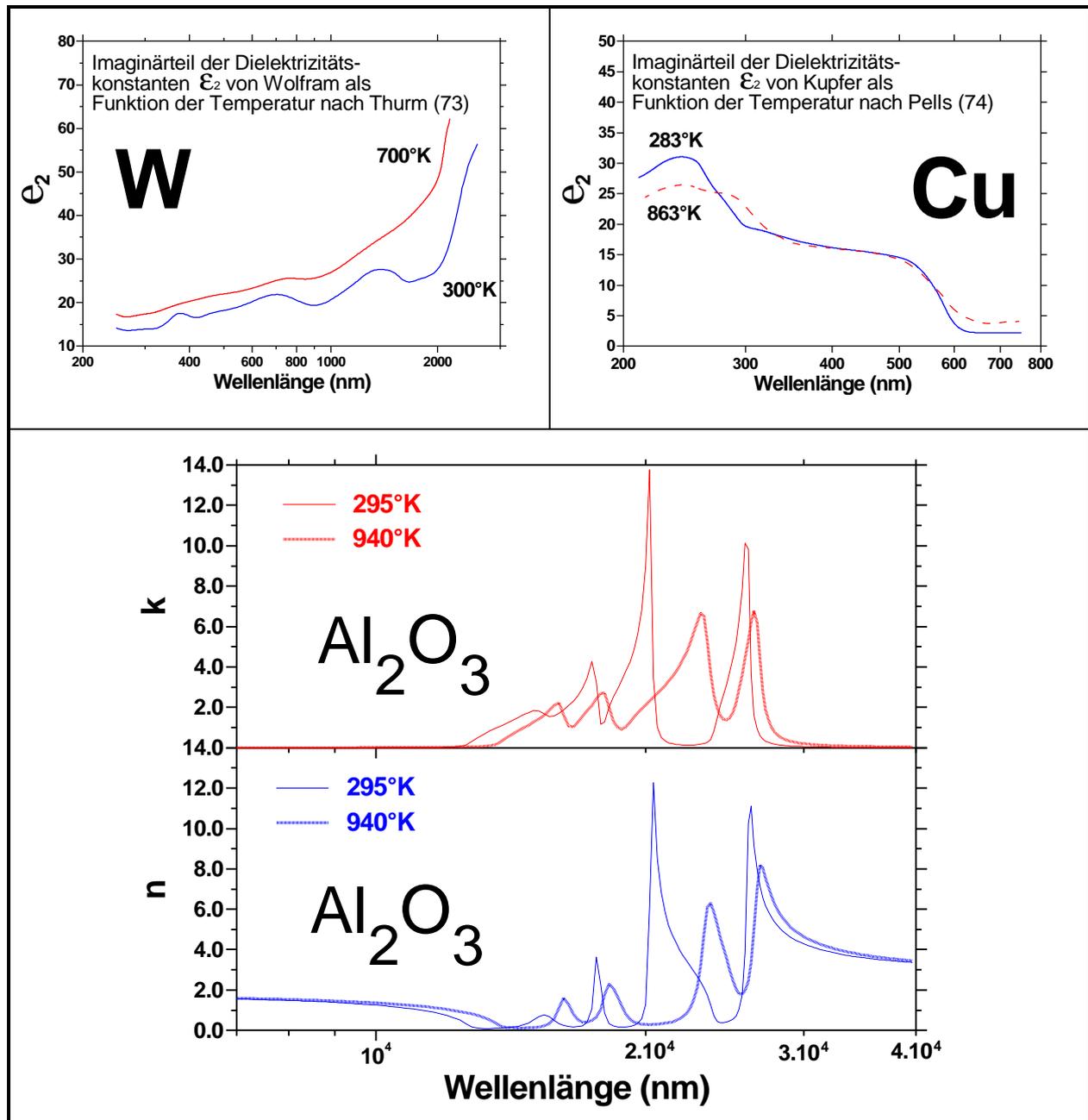


Bild 2.10 Spektraler Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten von Wolfram (73) und Kupfer (74) in Abhängigkeit von der Temperatur (300° und 700°C) und die spektralen optischen Konstanten n & k von α - Al_2O_3 als Funktion der Temperatur nach Gravais und Piriou (75).

Außerdem führt die Veränderung der Gitterkonstanten mit steigender Temperatur zu einer wachsenden Verschmierung des Potentials bei der Bandstruktur (68). Es gibt verschiedene Theorien zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten.

Roberts (69)(70) entwickelte aus der klassischen Elektronentheorie ein Modell von der Annahme ausgehend, daß es mehrere Sorten der Leitungselektronen gibt. Kasowski (68) arbeitet quantenmechanisch mit der Theorie der Bandstruktur der Pseudopotentiale. Sak (71) legt seinen Überlegungen die Theorie der Wechselwirkung der Kristallelektronen mit den longitudinalen Phononen zugrunde.

Die Theorien sind weder allgemein für alle Metalle noch für alle Temperaturbereiche gültig. Die ellipsometrischen Messungen wurden in dieser Arbeit bei Raumtemperatur durchgeführt. Es stellt sich die Frage, ob die gewonnenen optischen Konstanten aus den ellipsometrischen Messungen für die Berechnung der Reflexion und dadurch die Emission ihre Gültigkeit auch bei 400°C haben.

Die Ergebnisse aus der Literatur für die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von Kupfer, Wolfram und Aluminiumoxid bis zu Temperaturen von 500°C sollen hier diskutiert werden. Von besonderem Interesse ist das Emissionsverhalten des Systems W/Al₂O₃-Schicht auf metallischem Substrat bei der industriellen Einsatztemperatur von 500°C. Die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von Wolfram und Kupfer war Schwerpunkt von vielen früheren Arbeiten. Christensen (72) findet bei höheren Temperaturen bezüglich Wolfram eine Verminderung der Bandbreite der d-Bänder.

Das Bild 2.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten von Wolfram und Kupfer und Aluminiumoxid. Die oberen Bilder zeigen den spektralen Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten ϵ_2 von Wolfram (73) und Kupfer (74) für die Temperaturen 300 und 700°K. Das untere Bild stellt den Brechungsindex n und den Absorptionskoeffizienten k von Aluminiumoxid dar (75). Die Ergebnisse zeigen, daß für Wolfram und Kupfer der Unterschied von ϵ_2 zwischen der Raumtemperatur und 500°C gering ist. Bei Aluminiumoxid ändern sich die optischen Konstanten bis 10 μm bei Erhöhung der Temperatur kaum. Aus diesem Grund werden die Fenster von Hochtemperatur-Öfen aus Aluminiumoxid hergestellt (115). Die Abnahme der Maxima in spektralen optischen Konstanten n und k von Al₂O₃ bei der Gitterabsorption entwickelt sich bei höheren Temperaturen eher positiv für die Nutzung der Solarenergie.

2.10. Oxidationsverhalten

Bei der Herstellung der metallischen Schichten liegt ein Teil der metallischen Schicht in oxidischer Form vor. Diese Oxidation hängt sowohl von der Sauerstoffaffinität des Metalls, als auch vom Partialdruck des Sauerstoffs in der Vakuumkammer ab. Bei einer Cermet-schicht, wenn das Metall in einer Oxidmatrix eingebettet ist, verhält sich die Oxidation des metallischen Clusters anders als bei einem Metall als Bulkmaterial. So zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen von AMA-Schichten, daß die Metallcluster Mo gegenüber massivem Molybdän eine viel langsamere Oxidation haben (28).

Die Untersuchungen des Oxidationsverhaltens von massivem Wolfram zeigen, daß Sauerstoff und Wolfram eine Vielzahl von W-O-Verbindungen über einen großen Temperaturbereich haben (76). Die Oxidation von Wolfram in der Luft zeigt, daß bis zu Temperaturen von 600°C ausschließlich WO_3 gebildet wird, während oberhalb von 700°C auch WO_2 nachgewiesen wurde (77).

Der Vergleich des Oxidationsverhaltens von Mo und W zeigt, daß einerseits die lineare Gewichtszunahme von Wolfram infolge des Oxidwachstums um zwei Größenordnungen niedriger als bei Molybdän ist (Bild 2.11), andererseits der Übergang von linearem zu parabolischem Oxidwachstum für Wolfram bei 600°C um 100°C höher als bei Molybdän ist.

Das Bild 2.12 zeigt die Oxidwachstumsgesetze in Abhängigkeit von der Temperatur von Wolfram (78) und Kupfer (79) (par: parabol; lin: linear; kub: kubisch).

Die Reduktion von Wolframoxid zu Wolfram bei CVD-W/ Al_2O_3 -Schichten wurde ausführlich von Berghaus (81) untersucht. Zu diesen Untersuchungen wurden zwei W/ Al_2O_3 -Schichten mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt auf 1.4301 Cr-Ni-Stahl hergestellt.

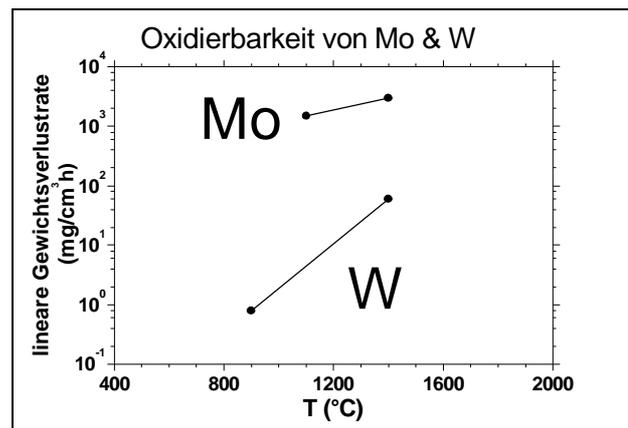


Bild 2.11 Oxidationsbeständigkeit von Mo und W aus (33)

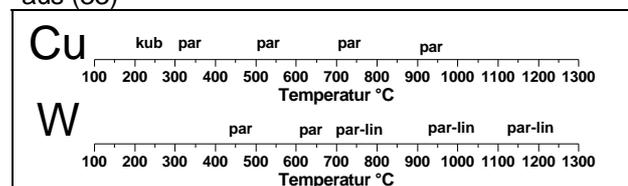


Bild 2.12 Das Zeitgesetz des Oxidwachstums von Kupfer (79) und Wolfram (78)

Tabelle 2.1 Zusammensetzung der Proben ES02 und ES04 nach der Herstellung (81)

Probe	W-Gehalt (At.%)	Al (At.%)	O (At%)	WO _x X=	Dicke (nm)
ES02	29	17	54	0.17	225
ES04	28	27	45	1.0	375

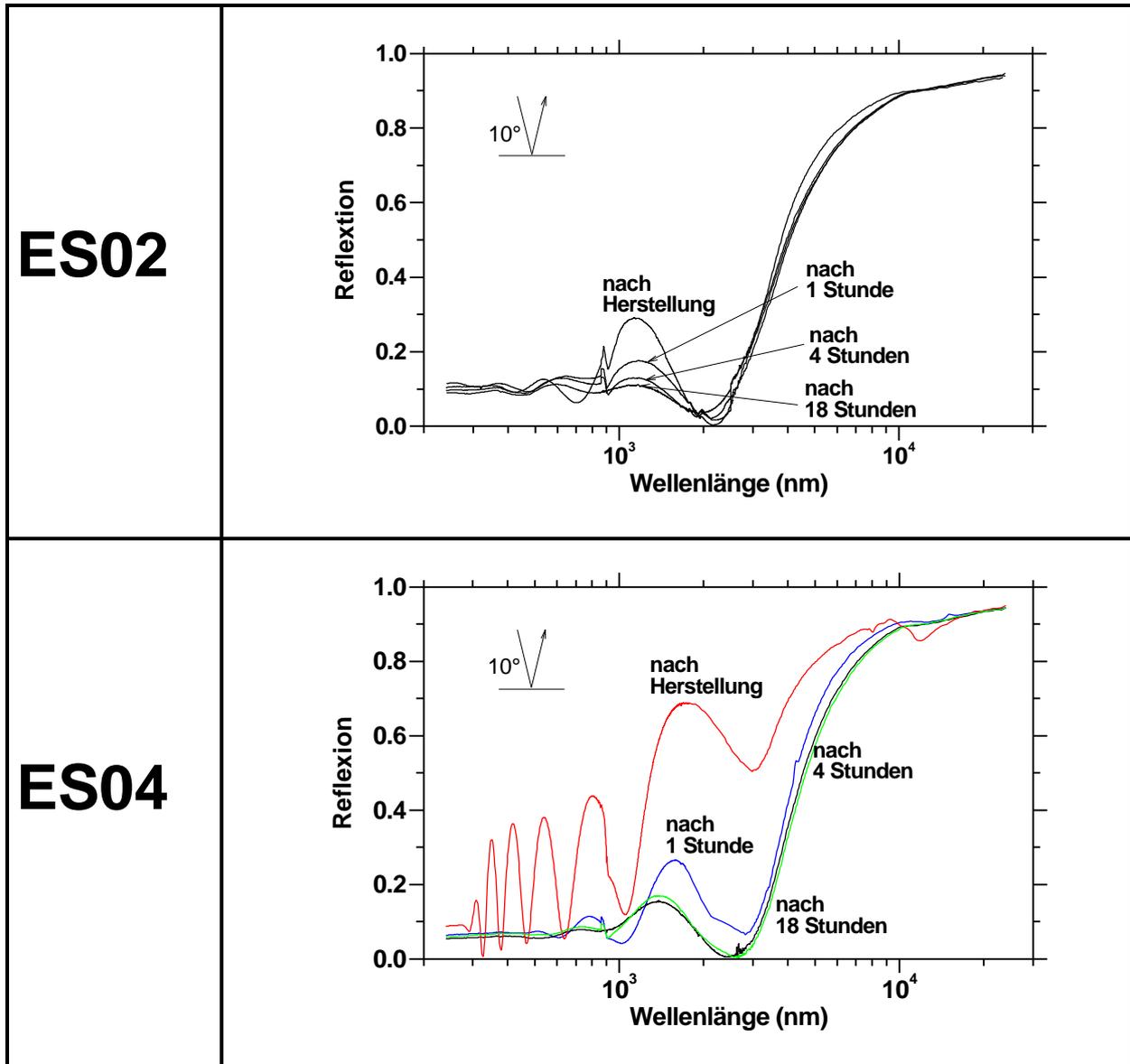


Bild 2.13 Reflexion (Einfallswinkel 10°) von zwei unterschiedlich hergestellten CVD-Cermetschichten nach Wasserstofftemperungen bei 550°C, oben eine Schicht unter Standardbedingung hergestellt, unten eine Schicht während der Abscheidung 100 sccm Sauerstoff statt Argon im Trägergas (81)

Die Probe ES02 wurde unter Standardbedingungen (Tabelle 3.1) hergestellt, während bei der Herstellung der Probe ES04 zu dem Trägergasstrom 100 sccm Sauerstoff zugegeben wurde.

Die Zusammensetzung der Proben sind in Tabelle 2.1 angegeben. Die Proben wurden stufenweise im H₂-Atmosphäre bei 650°C getempert. Die Zusammensetzung und die

spektrale Reflexion der Proben wurden direkt nach der Herstellung und jeder H₂-Temperung gemessen.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei 550°C die Proben ca. vier Stunden benötigen, um den Endzustand zu erreichen (81). Das Bild 2.13 zeigt die spektrale Reflexion dieser Proben direkt nach der Herstellung und nach jeder H₂-Temperung. Durch diese Versuche wurde die Dauer der Reduktion von Wolframoxid zu Wolfram unter Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 600 und 900°C festgestellt (81). Diese Ergebnisse dienen zur Behandlung der W/Al₂O₃-Schichten in Wasserstoff bei dieser Arbeit (2h x 750°C).

3. Experimente

Die W/Al_2O_3 -Schichten wurden sowohl im physikalischen Sputterverfahren (**Physical Vapour Deposition - PVD**) als auch im chemischen Verfahren (81) (**Chemical Vapour Deposition - CVD**) am Institut für Metallforschung der TU-Berlin hergestellt.

3.1. Sputterverfahren

Der Transport und die Kondensation der Atome und Cluster eines Materials (Target) auf ein Substrat durch den Impulsaustausch mit positiv geladenen Gasionen wird als *Sputtern* oder *Kathodenzerstäubung* bezeichnet.

Durch eine Gasentladung wird ein Plasma erzeugt. Da die Elektronen in einem elektrischen Feld eine größere Beschleunigung erfahren als die schweren positiven Ionen, erfolgt die Ionisierung des Plasmas in erster Linie durch Stöße mit Elektro-

nen. Die Beschleunigung der Elektronen im Plasma erfolgt durch ein oszillierendes elektrisches Feld ($f=13.56$ MHz). Die abgesputterten Partikel erhalten nur etwa 1% der Energie der einfallenden Ionen. Die restliche Energie wird in thermische Energie umgewandelt, so daß sich Target und Substrat aufheizen (82).

3.1.1. Sputteranlage

Zur Herstellung der W/Al_2O_3 -Schichten durch das Sputterverfahren steht eine Perkin-Elmer Sputteranlage (Typ 3140-6J/13.56 MHz) zur Verfügung. Diese Anlage liefert eine Hochfrequenzleistung von 1000 W bei einer Spannung von 5000 V. Es können Targets zwischen 60 und 150 mm Durchmesser verwendet werden. Das Substrat liegt auf einer

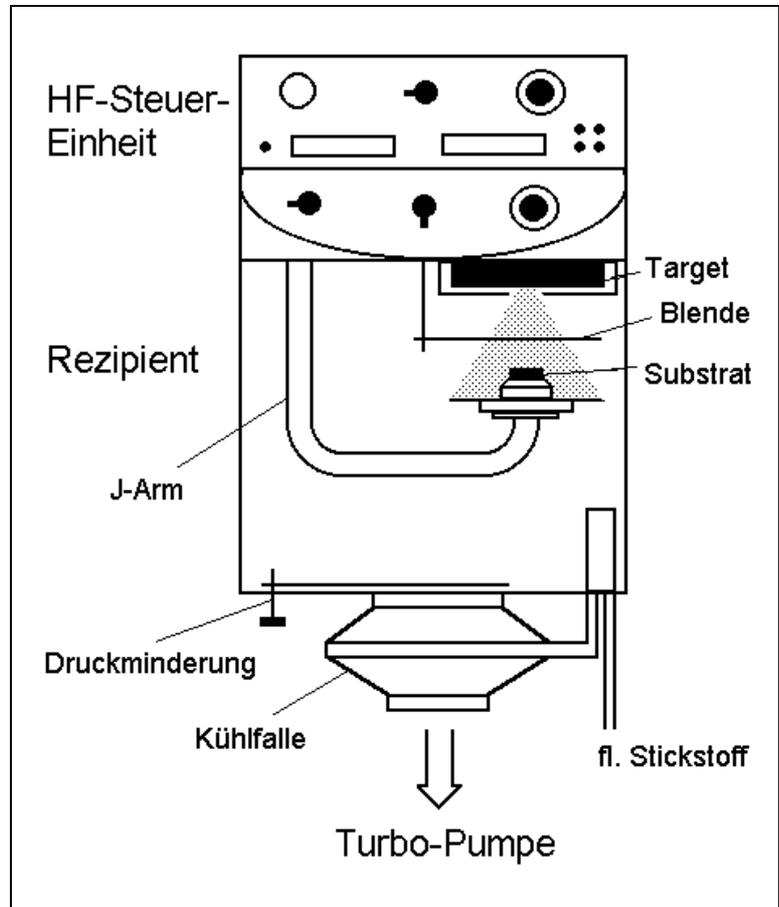


Bild 3.1 Schematische Darstellung des Aufbaus der Sputter-Anlage

Kupferscheibe mit einem Durchmesser von 65 mm. Der Kupfer-Substratträger ist auf einem in der Höhe verstellbaren J-förmigen Arm montiert (Bild 3.1). Sowohl das Target als auch der Substratträger sind wassergekühlt. Der Abstand zwischen Target und Substrat wurde bei der Herstellung aller Proben konstant gehalten ($d=58$ mm).

Die Targets sind Sinterlinge aus einer Mischung von Wolfram und Aluminiumoxid. Der Gewichtprozentanteil der metallischen Komponente Wolfram der 3 Targets wurde so gewählt, daß sich Volumenprozentanteile von 10%, 20% und 30% ergeben (siehe Tabelle 3.2). Die Sinterlinge wurden am Institut für nichtmetallische Werkstoffe hergestellt. Nach dem Einwiegen der Zusammensetzungen in Gewichtprozent wurden die Targets uniaxial mit $p=80$ Mp in einer quadratischen Matrize 60x60 mm gepresst und dann in einem Ofen bei $T=1425^{\circ}\text{C}$ drei Stunden in Argon-Atmosphäre gesintert. Das Wolframpulver hat einen Korndurchmesser von 1-10 μm , und das Aluminiumoxid einen Korndurchmesser von 0.1 bis 1 μm . Als Binder wurde eine PVA-Lösung (Polyvinylalkohol) verwendet. Die Targets hatten durchschnittlich eine Dicke von 3 mm. Anschließend wurden die Targets beidseitig geläppt. Die elektrische Leitung zwischen dem Target und der Kathode wurde mit mechanischem Pressen realisiert, wobei das verwendete Leitsilber den elektrischen Kontakt verbesserte.

3.1.2. Herstellung der Sputter-W/ Al_2O_3 -Schichten

Die Leitfähigkeit und die Gitterenergie eines Targets bestimmen die Sputterparameter zur Herstellung einer Schicht. Der Basisdruck betrug $p=1\text{E}-5$ Torr. Der Argondruck wurde mit einem Dosierventil und einem Druckminderer zwischen der Turbopumpe und der Grundplatte des Vakuumkessels konstant bei $p=3\text{E}-2$ Torr gehalten. Zur Reinigung wurden die Targets vor dem Beschichtungsprozeß 15 min mit geschlossener Blende gesputtert. Während dieser Zeit wurde das Plasma so geregelt, daß die reflektierte Leistung auf Null eingestellt wird. Direkt nach dem Wegnehmen der Blende muß die reflektierte Leistung nachgestellt werden. Während der Schichtherstellung bleibt die Sputterleistung konstant.

Die Sputterleistung ist für alle Targets 400 W, dies entspricht bei einem Argondruck $p=3\text{E}-2$ Torr einer Spannung von 1400 V und einer Ionenstromdichte von 10 mA/cm². Die Substrattemperatur ist eine Funktion der Sputterleistung, des Argondrucks und des Target-Substratabstands. Die Substrattemperatur steigt ohne Substratheizung während

des Herstellungsprozesses an und erreicht eine Gleichgewichtstemperatur von $T=140^{\circ}\text{C}$ bei einem Substrat-Target-Abstand von 50 mm und einem Argondruck von $p=3\text{E-}2$ Torr und einer Sputterleistung von 400 W.

Durch die Messung der Sputterzeit und die Messung der Schichtdicke mittels Tastschnittverfahren wurde die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Sputterzeit bei konstanten Sputterbedingungen kalibriert. Nach dem Erreichen der erwünschten Schichtdicke für eine Probe, wurde die Blende geschlossen und das Plasma unterbrochen. Die Abkühlungszeit der Proben betrug ca. $t=30$ min. Zur Belüftung der Vakuumkammer wurde Stickstoff verwendet, der aus flüssigem Stickstoff verdampft.

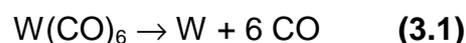
3.2. CVD-Verfahren

Das Ausgangsmaterial im CVD-Verfahren ist eine chemische Verbindung (Prekursor), die meistens aus einer kovalenten metallorganischen Verbindung besteht. Die gasförmige chemische Verbindung zersetzt sich an den heißen Oberflächen eines Substrats als festes Schichtmaterial (Metall oder Metalloxid) und in gasförmige Kohlenoxide und Wasserdampf.

3.2.1. CVD-Anlage

Zur Herstellung der CVD-W/ Al_2O_3 -Schichten wurde eine im Institut vorhandene Anlage verwendet (81). Die Hauptkomponenten der Anlage sind: die Gasversorgung (Gasflaschen und Flußregler), zwei Prekursorquellen ($\text{W}(\text{CO})_6$ für Wolfram und ATI für Al_2O_3), eine Durchflußküvette, ein Quarz-Reaktionsrohr, eine Glasfritte für gleichmäßiges Strömungsprofil, ein Graphitprobenträger, zwei Infrarotlampen mit wassergekühlten Ellipsoidspiegeln, ein PID-Temperaturregler, ein Quadropolmassenspektrometer und ein Vakuumpumpenstand (Bild 3.2).

Das Ausgangsmaterial für Wolfram ist das Wolframhexacarbonyl $\text{W}(\text{CO})_6$, das sich pyrolytisch ab 170°C nach dieser Gleichung zersetzt:



Der Partialdruck des Wolframhexacarbonyls beträgt etwa 100 Pa bei einer Quelltemperatur von 340°K .

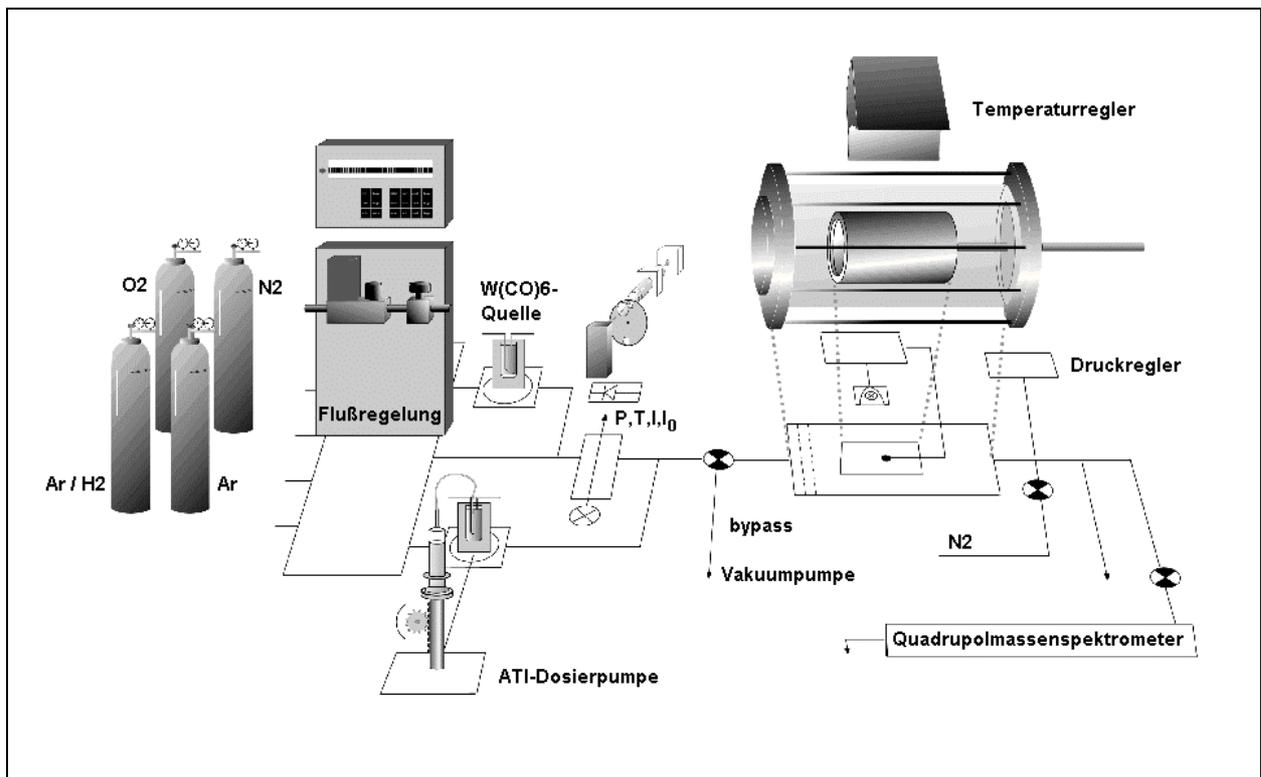


Bild 3.2 Schematische Darstellung des Aufbaus der CVD-Anlage (81)

Tabelle 3.1 Standard-Abscheidungsbedingungen bei CVD-Verfahren (81)

Trägergas	Argon, Stickstoff oder Formiergas
Temperatur des Substratträgers	400°C
Totaldruck	266 Pascal
Totaler Gasfluß F_{tot}	600 sccm
Temperatur der $W(\text{CO})_6$ -Quelle	50-70°C
Fluß durch die Quelle	100 sccm
ATI-Quelle Pumprate	64.3 $\mu\text{mol}/\text{min}$
Fluß durch die Quelle	400 sccm
Beschichtung	1 bis 120 min

Das Ausgangsmaterial zur Aluminiumoxidherstellung ist ATI (Aluminium-triisopropylat $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_9$), das bei 134-137°C schmilzt, unter Argon oder Stickstoff geschmolzenes ATI bleibt für einige Stunden bei Raumtemperatur als unterkühlte Schmelze flüssig (81). Tabelle 3.1 zeigt die Standard-Abscheidungsbedingungen für die Herstellung der CVD-Proben (81).

3.2.2. Herstellung der CVD-W/Al₂O₃-Schichten

Nach dem Anbringen des Probenhalters mit den präparierten Proben im Reaktionsrohr wird zuerst das Rohr auf Basisdruck $p=8 \cdot 10^{-2}$ Pa evakuiert und gleichzeitig mit Stickstoff gespült. Dann wird die Temperatur des Substrats durch die Halogeninfrarotlampen in 10 min auf 400°C gebracht. Während die ATI-Prekursorquelle kontinuierlich in Betrieb ist, durchströmt das Trägergas die thermostatierte Wolframhexacarbonylquelle etwa 10 min vor der eigentlichen Beschichtung.

Die Gasströme und Totaldrucke des Wolframhexacarbonyls werden durch eine optische Absorptionsmessung des Carbonyls im UV-Bereich zwischen 200 und 400 nm gesteuert. Dies ist eine der Besonderheiten dieser Anlage. Ein pneumatisches Ventil schaltet den Gasstrom von einer Bypass-Leitung auf das Reaktionsrohr. Nach der Beschichtungszeit wird der Gasstrom wieder umgeleitet, das Rohr evakuiert und die Heizung abgeschaltet. Die Abkühlung der Probe dauert etwa 20 min (81).

3.3. Substrate

Die Kriterien der Substratwahl ergeben sich aus dem Ziel der Arbeit und den Einschränkungen der Untersuchungsmethoden. So wurden zwei Metalle als Substrat gewählt; ein guter Infrarotreflektor OFHC⁴-Cu, und ein hochtemperaturstabiler Edelstahl (1.4301 Cr-Ni Stahl). Dieser Stahl ist ein austenitischer Stahl mit der Zusammensetzung 5/CrNi1810 (in Gewichtprozent: 0.05% C, 18% Cr und 10% Ni; Rest Eisen) nach DIN 17006/7 (92). Die OFHC-Kupfer-Substrate (93) haben einen Durchmesser von 26 mm und eine Dicke von 2 mm. Die Edelstahl-Substrate sind quadratisch mit einer Kantenlänge von 25 mm und einer Dicke von 1 mm.

Zur EDX-Analyse wurden die Schichten auf Glas- und Quarzsubstraten hergestellt, um die Signale zwischen Substrat- und Schichtmaterial besser unterscheiden zu können.

Nur die OFHC-Kupfer-Substrate wurden vor der Schichtherstellung metallographisch behandelt. So wurden sie durch Naßschleifen bis 2400 Körnungen geschliffen und mit Diamantsuspension poliert.

⁴ **OFHC-Kupfer** stellt einen Handelsnamen der US-amerikanischen Firma AMAX Inc. dar. Nach DIN-EN werden zukünftig diese Werkstoffe einheitlich in Europa mit dem Namen OF-Cu bezeichnet. Dieses Kupfer hat einen Reinheitsgrad von 99,95% (93).

Beide Substrate wurden anschließend in einem Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt. Vor dem Trocknen mit heißer Luft wurden die Substrate mit destilliertem Wasser, Ethanol und Methanol gespült.

Die **CVD**-Proben haben die Bezeichnung **ESB** und **CUB** mit einer darauf folgenden Numerierung 1 bis 6. Mit **ES** wurden die Proben mit **Edelstahl**substrat und mit **CU** die Proben mit **OFHC-Kupfer**-Substrat bezeichnet. Die ungeraden Ziffern weisen bei CVD-Proben auf die Proben mit dickeren Schichten und die geraden Zahlen auf die Proben mit dünneren Schichten hin. Mit aufsteigender Numerierung nimmt die Konzentration der metallischen Komponente ab.

Die Sputter-Proben haben die Bezeichnungen **ST** und **CU** mit zwei darauf folgenden Ziffern. **ST** bezeichnet die Proben mit **Edelstahl**substrat und **CU** bezeichnet die Proben mit **OFHC-Kupfer**-Substrat. Der erste Ziffer bedeutet die den Füllfaktor des Sputtertargets ($f=10, 20$ und 30%), als zweite Ziffer steht im Gegenteil zu den CVD-Proben ① für die dicken und für die dünnen Schichten.

3.4. Parameter der W/Al_2O_3 -Schichten und Etappen der Probenbehandlung

Da die Eigenschaften der solarselektiven Absorber hauptsächlich von Herstellungsparametern, Zusammensetzung, Schichtdicke und Substratmaterial abhängen, wurden diese Parameter zur Untersuchung des Alterungsmechanismus der W/Al_2O_3 -Cermetschichten variiert.

Um den Alterungsprozeß der solarselektiven W/Al_2O_3 -Schicht zu untersuchen, wurden folgende Parameter ausgewählt:

- Herstellungsverfahren (CVD- und Sputterverfahren)
- Füllfaktor (10, 20 und 30 Vol% Wolfram)
- Schichtdicke (200 und 600 nm)
- Substratmaterial (OFHC-Kupfer und Edelstahl)

Die Tabelle 3.2 zeigt die Liste der Sputter- und CVD-Proben und der theoretischen *Sollwerte* für die Zusammensetzungen und Schichtdicken. Die Proben wurden so benannt, daß der Name Informationen über die Zusammensetzungen und Dicken gibt.

Es wurden insgesamt 24 Proben hergestellt, 12 Proben im Sputterverfahren und 12 Proben im CVD-Verfahren.

Tabelle 3.2 Probenliste der CVD- und Sputter-Verfahren. Die Werte für Dicke und Füllfaktor drücken die theoretischen Sollwerte aus.

Sputter-Proben							
OFHC-CU	Vol%	At%	Dicke (nm)	Edelstahl	Vol%	At%	Dicke (nm)
CU11	10	22.96	600	ST11	10	22.96	600
CU12	10	22.96	200	ST12	10	22.96	200
CU21	20	40.14	600	ST21	20	40.14	600
CU22	20	40.14	200	ST22	20	40.14	200
CU31	30	53.48	600	ST31	30	53.48	600
CU32	30	53.48	200	ST32	30	53.48	200
CVD-Proben							
OFHC-CU	Vol%	At%	Dicke (nm)	Edelstahl	Vol%	At%	Dicke (nm)
CUB1	10	22.96	200	ESB1	10	22.96	200
CUB2	10	22.96	600	ESB2	10	22.96	600
CUB3	20	40.14	200	ESB3	20	40.14	200
CUB4	20	40.14	600	ESB4	20	40.14	600
CUB5	30	53.48	200	ESB5	30	53.48	200
CUB6	30	53.48	600	ESB6	30	53.48	600

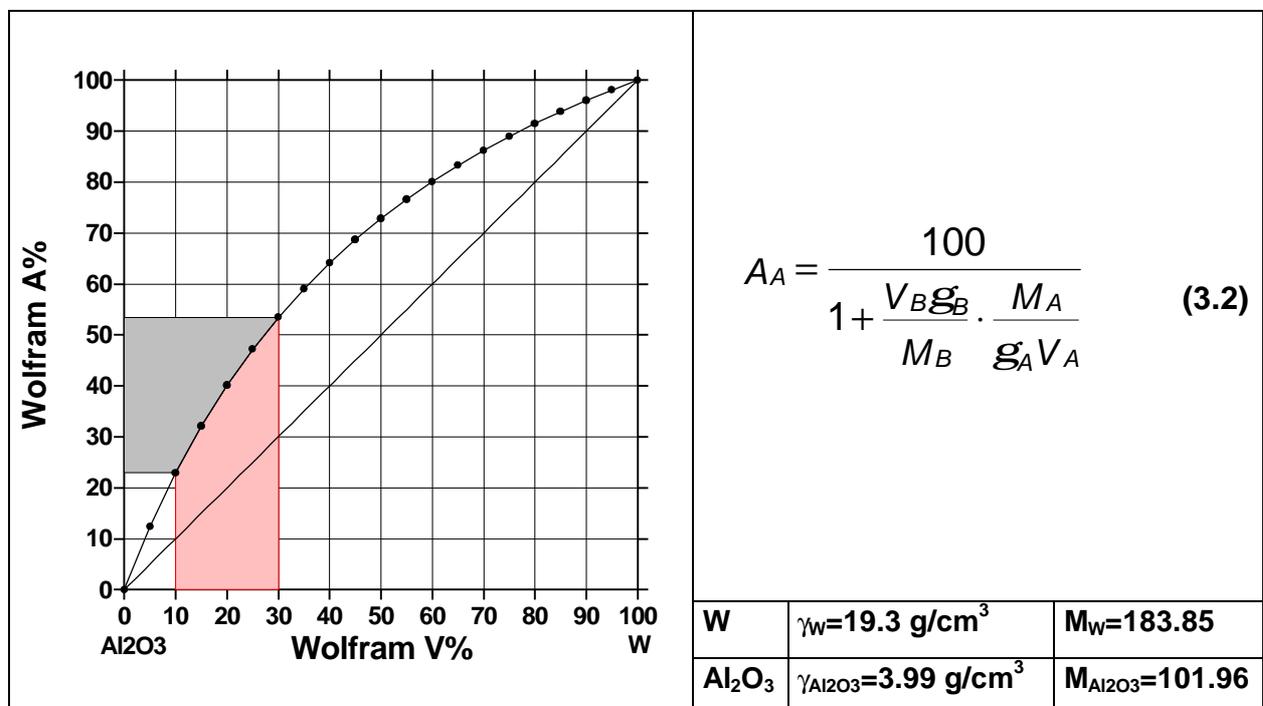


Bild 3.3 Der Zusammenhang zwischen Volumen % und Atom % im System W/Al₂O₃.

Kennt man den Atomprozentanteil der metallischen Komponente, so lässt sich durch die Gleichung 3.2 Atomprozent A_i in Volumenprozent V_i d.h. jeden Füllfaktor umrechnen;

wobei M_i das Atomgewicht und ρ_i das spezifische Gewicht der jeweiligen Komponente darstellt und in einem Zweistoffsystem $V_B=100 - V_A$ ist (106). Für Wolfram und Aluminiumoxid wurden Atomgewicht und spezifisches Gewicht aus der Literatur entnommen (109). Das Bild 3.3 stellt den Zusammenhang zwischen dem Volumenprozent und Atomprozent im Zweistoffsystem W/Al₂O₃ dar. Die schraffierte Fläche gibt den Sollwert für den Füllfaktor bzw. Volumenprozent von Wolfram in dieser Arbeit an.

Zur Untersuchung der Alterung solar selektiver W/Al₂O₃-Cermetschichten wurde eine isotherme Temperatur von 500°C mit einer logarithmischen Zeitskala gewählt. Die logarithmischen Auslagerungszeiten wurden nach Zehnerpotenzen mit 10¹, 10² und 10³ Stunden gewählt.

Die Herstellung der Schichten unter gleichen Bedingungen aber auf verschiedenen Substratmaterialien konnte auf Grund der verschiedenen Probengeometrie und der dadurch unterschiedlichen Probenhalter nicht gleichzeitig geschehen.

Die Tabelle 3.3 zeigt die verschiedene Etappen der Probenbehandlungen.

Tabelle 3.3 Etappen der Probenbehandlung

Etappe	Behandlung der Substrate	Schleifen, Polieren und Reinigen
	Herstellung der Schichten	CVD- und Sputterverfahren
	EDX-Analyse	
	Ellipsometrische Messungen	UV-VIS-NIR- und IR-Messung
② Etappe	Wasserstoff-Temperung	750°C, 2 h
	EDX-Analyse	
	Ellipsometrische Messungen	UV-VIS-NIR- und IR-Messung
	Messung der Schichtdicke	
Etappe	10h x 500°C - Temperung	
	EDX-Analyse	
	Ellipsometrische Messungen	UV-VIS-NIR- und IR-Messung
④ Etappe	100h x 500°C - Temperung	
	EDX-Analyse	
	Ellipsometrische Messungen	UV-VIS-NIR- und IR-Messung
⑤ Etappe	1000h x 500°C - Temperung	
	EDX-Analyse	
	Ellipsometrische Messungen	UV-VIS-NIR- und IR-Messung

3.5. Auslagerung der W/Al_2O_3 -Schichten

3.5.1. Auslagerung in Wasserstoff

Bei der Schichtherstellung führt das Restgas in der Vakuumkammer dazu, daß ein Teil des Wolframs der CVD- und Sputterschichten direkt nach der Herstellung in oxidischer Form vorliegt. Dies ist mit der EDX-Analyse durch einen überstöchiometrischen Sauerstoffgehalt festzustellen. Die Gesamtkonzentration des bei der EDX-Analyse gemessenen Sauerstoffs verteilt sich auf oberflächenadsorbierten Sauerstoff und Aluminiumoxid im Verhältnis von 2/3. Dies bedeutet, daß ein Teil der metallischen Komponente als Metalloxid W_xO_y vorliegt. Das Wolframoxid läßt sich mit Wasserstoff zu Wolfram reduzieren.

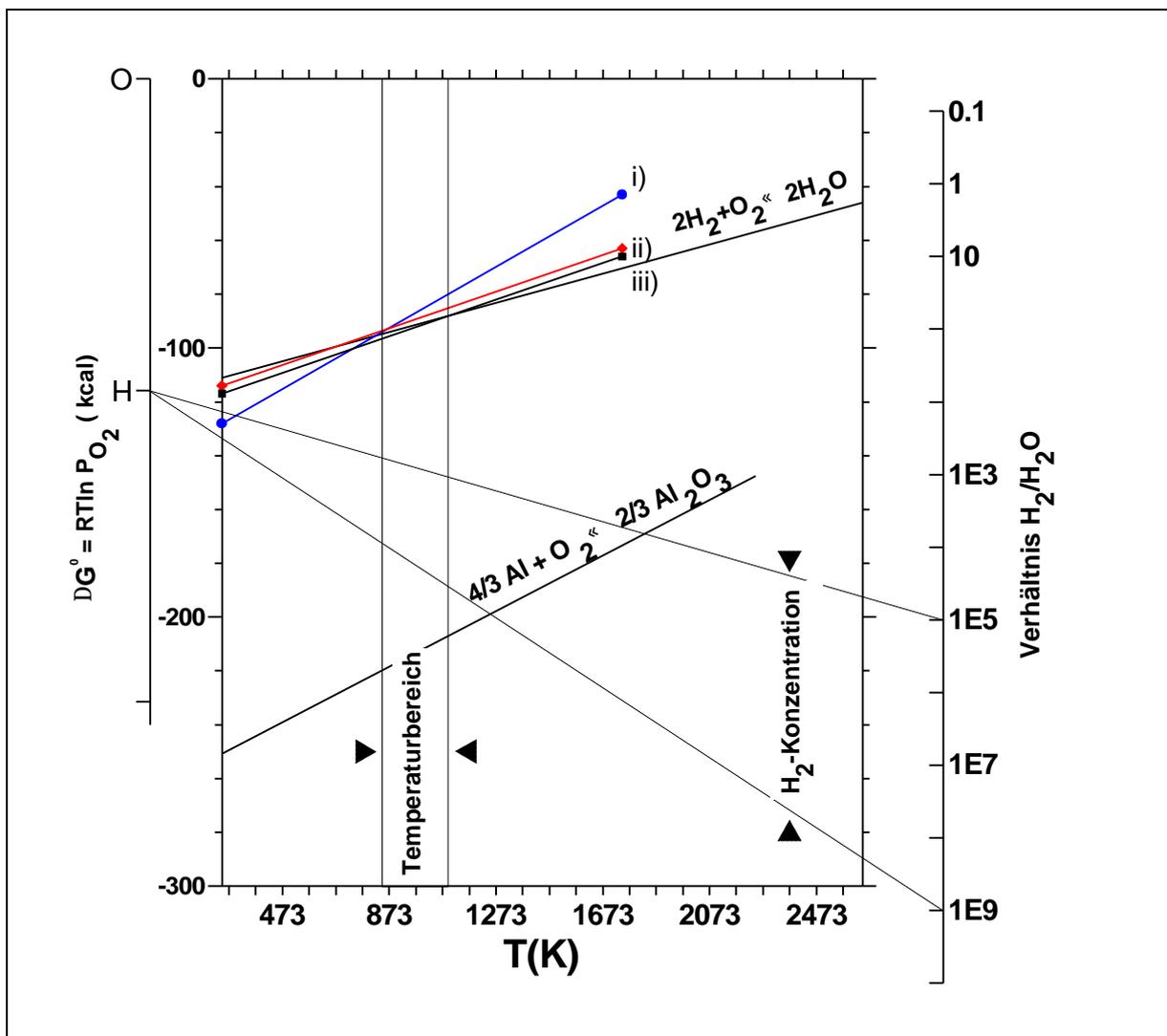
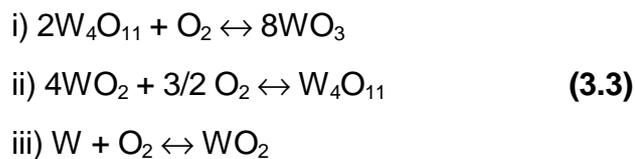


Bild 3.4 Ellingham-Richardson-Diagramm des Reaktionsgleichgewichts von verschiedenen Wolframoxiden und Aluminiumoxid in H_2/H_2O -Atmosphäre (80)

Nachdem die ersten ellipsometrischen Messungen an den W/Al_2O_3 -Cermet-Schichten durchgeführt wurden, wurden alle W/Al_2O_3 -Cermet-Schichten mit Wasserstoff behandelt.

Zur Wasserstofftemperung wurden die Proben in einem Quarzrohr unter strömendem Wasserstoffgas, das mit einer Palladiumzelle-Diffusionszelle gereinigt wurde, zwei Stunden isotherm bei 750°C behandelt.

Das Wolframoxid läßt sich mit Wasserstoff zu Wolfram reduzieren. Das Ellingham-Richardson-Diagramm (Bild 3.4) zeigt, daß im Temperaturbereich zwischen 600 und 900°C nur die Wolframoxide durch Wasserstoff reduziert werden, während das Aluminiumoxid stabil bleibt (80). Die Linien im Bild 3.4 mit römischem Index stellen folgende Reaktionsgleichungen von Wolfram und Wolframoxiden mit Sauerstoff dar:



3.5.2. Auslagerung im Vakuum bei 500°C

Bei der Gewinnung der Prozeßwärme aus der Solarenergie erreichen die Absorber bei SEGS-Anlagen, die in Vakuumrohren liegen, momentan eine max. Temperatur von ca. 400°C. Um die Alterung der W/Al₂O₃-Schichten zu untersuchen wurde in diese Arbeit eine konstante Temperatur von 500°C und eine logarithmische Zeitskala gewählt. In einem reagenzglasähnlichen Quarzrohr mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Länge von 700 mm liegt eine aus OFHC-CU-Draht angefertigte Schiene, worauf die W/Al₂O₃-Cermet-Proben kaskadenförmig angereicht wurden.

Die Temperungen liefen unter laufenden Vakuumpumpen (Drehschieberpumpe und eine Öl-Diffusionspumpe), die einen konstanten Druck von $p=3 \cdot 10^{-4}$ Torr im Quarzglas ermöglichen. Das Quarzrohr lag in einem Rohrofen, dessen Temperatur mit einem PID-Regler auf 500°C konstant gehalten wurde.

Nach jeder Temperaturbehandlung wurde die Belüftung der Quarzrohre mit N₂-Gas aus flüssigem Stickstoff vorgenommen.

3.6. Analyse der Proben

Die exakte Analyse der Proben bezüglich der Abhängigkeit von den Herstellungsparametern wurde in anderen Arbeiten durchgeführt (81)(82)(83). Die Schwerpunkt dieser Arbeiten waren die Herstellung und die Charakterisierung der Sputter- und CVD-Verfahren zur Optimierung der optischen Eigenschaften der Cermetschichten. So wurde bei der Herstellung der Proben für die Untersuchung der Alterung der W/Al₂O₃-Cermetschichten auf die Erfahrung der früheren Arbeiten zurückgegriffen (82)(83).

3.6.1. Schichtdicke

Zur Messung der Schichtdicke wurde das Tastschnittverfahren verwendet. Zur Messung der Schichtdicke beim Tastschnittverfahren wurde ein Teil der Schicht bis zum Substrat abgelöst. Im Tastschnittverfahren wird eine Diamantnadel mit einem Spitzenradius von 2 µm parallel zur Schichtoberfläche entlanggeführt und die Auslenkung der Nadel induktiv gemessen. Durch Rasterung über eine Oberfläche kann so die Topographie einer Oberfläche erfaßt werden. Der Verlauf einer Linie bei der Messung der Schichtdicke ergibt eine Stufe, die als Schichtdicke gemessen werden kann.

Wird bei diesem Verfahren eine genaue Präparation der Proben durchgeführt, so kann eine Schichtdicke bis 20 nm gemessen werden. Die Methode wurde für die Schichtdicken kleiner als 150 nm mit dem GXR-Verfahren (**G**razing **I**ncidence **X**-**R**ay **R**eflection) kalibriert (81). Hier wurden Cu₂O-Sputterschichten auf Glassubstraten mit Dicken 20, 40 und 60 nm hergestellt. Das Bild 3.5 zeigt das aufgenommene Reflexionsspektrum einer 60 nm dicken Kupferoxidschicht (81). Im GXR-Verfahren basiert auf den Interferenzeffekt durch die Reflexion der Röntgenstrahlen unter dem streifenden Einfallswinkel zwischen der Grenzflächen Substrat-Schicht und Schicht-Luft.

Die Lage der Interferenzmaxima und -minima ist eine Funktion der Schichtdicke. Es gibt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Quadrat des Winkel θ_{\max} bei dem die Interferenzmaxima entstehen und dem Quadrat der Ordnung der Maxima m .

$$q_{\max}^2 = q_c^2 + \frac{l^2}{4d^2} \cdot m^2 \quad (3.4)$$

Die Steigung dieser Gerade gibt die Dicke der Schicht wieder. d stellt die Schichtdicke dar und θ_c ist der Winkel, bei dem die totale Reflexion stattfindet. Die Kalibrierung konnte nur für die Sputterschichten verwendet werden, da die Herstellung der CVD-Schichten einerseits auf Glassubstraten nicht möglich war, andererseits die polierten Metallsubstrate nicht ausreichend glatt waren, um Interferenzen bei dem GXR-Verfahren zu erzeugen.

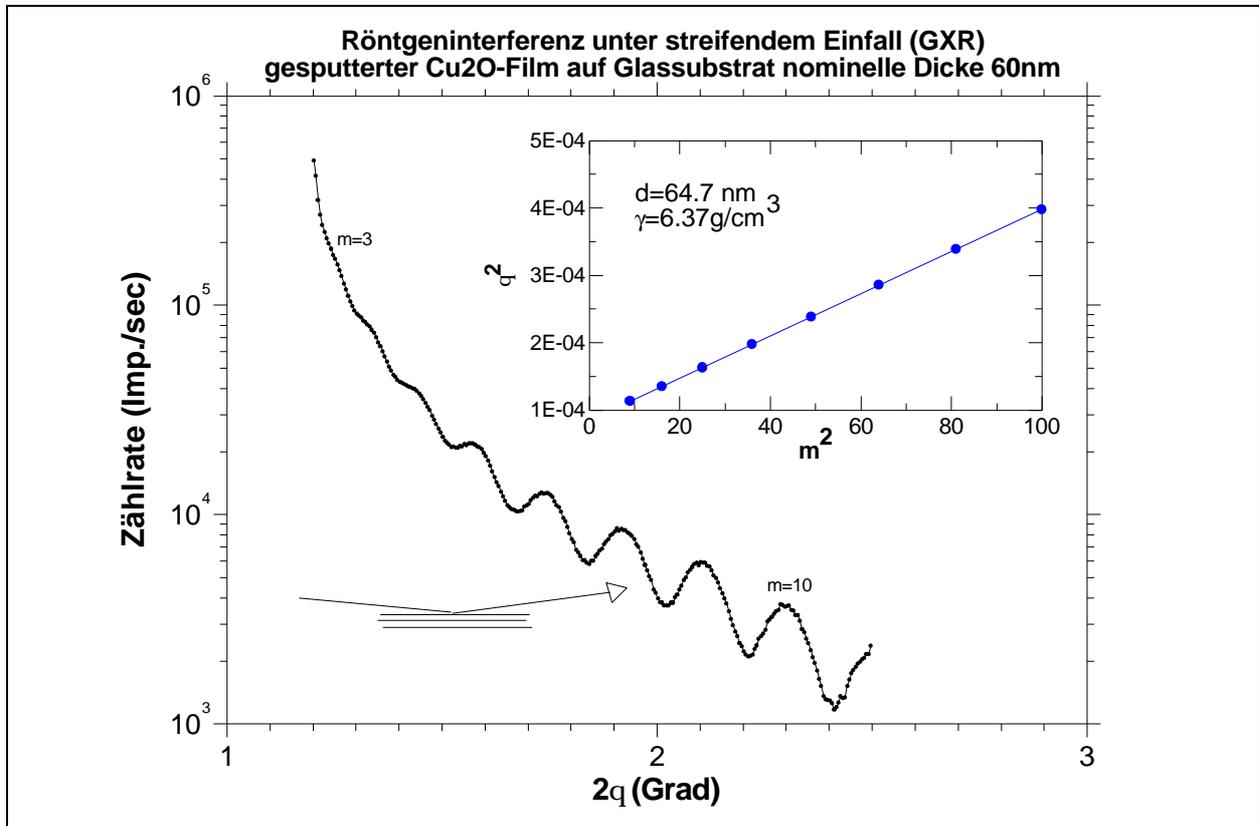


Bild 3.5 Bestimmung der Schichtdicke einer 60 nm dicken Kupferschicht auf einem Glassubstrat durch Auswertung der Interferenzen von streifend einfallender Röntgenstrahlung (GXR). Die Auftragung des Quadrates des Winkels für Interferenzmaxima gegen das Quadrat der Ordnung der Maxima ergibt einer Gerade (81).

3.6.2. Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der W/Al₂O₃-Cermet-Schichten wurde mit REM, TEM und AFM untersucht. Wobei TEM-Untersuchungen nur an CVD-Schichten vorgenommen wurden.

Die Oberflächenaufnahmen der W/Al₂O₃-Cermet-Schichten wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (Joel SM6400) bei einer Beschleunigung von 10 kV am Institut für Metallforschung der TU-Berlin erstellt. Die TEM-Durchstrahl-Bilder wurden am Institut für metallische Werkstoffe Sektion Elektronenmikroskopie mit einem Philips CM30 Elektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 300kV ($\cong 1968 \text{ nm}$) aufgenommen.

Die AFM-Aufnahmen der CVD-Proben wurden am CMR, Stanford University, Ca. und bei der Firma Park Scientific, Genf durchgeführt.

3.6.3. Zusammensetzung der Proben

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der W/Al_2O_3 -Cermetschichten wurden nach jeder Behandlung der CVD- und Sputterschichten EDX-Messungen vorgenommen. Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (Jeol JSM-4600) am Institut für Metallische Werkstoffe der TU-Berlin durchgeführt.

Um eine EDX-Analyse an einem Schichtsystem durchführen zu können, müssen sich selbst korrigierende EDX-Daten für die W/Al_2O_3 -Cermetschichten in bezug auf Schichtdicke, Metallgehalt, Beschleunigungsspannung und Elektronenstromdichte modifiziert werden. Zu diesem Zweck wurden im Sputterverfahren Schichten unterschiedlicher Dicke und Zusammensetzung hergestellt. Das Ergebnis dieser Kalibrierung wurde ausführlich in (81) formuliert.

3.7. Optische Messungen

Zur optischen Messung wurde die Ellipsometrie gewählt. Diese Meßmethode wurde in diesem Umfang noch nicht an solarselektiven Schichten durchgeführt. Die früheren ellipsometrischen Messungen an inhomogenen Cermetschichten bei anderen Arbeitsgruppen beschränkten sich auf die Ellipsometrie im kurzwelligen Wellenlängenbereich (84)(85). In dieser Arbeit wurde bei Messungen im VIS und NIR (250-1700 nm) nur $\cos \Delta$ gemessen, während in MIR (2000-25000 nm) mit Hilfe eines Retarders (Phasenverschieber) $\sin \Delta$ und dadurch Δ gemessen wurde.

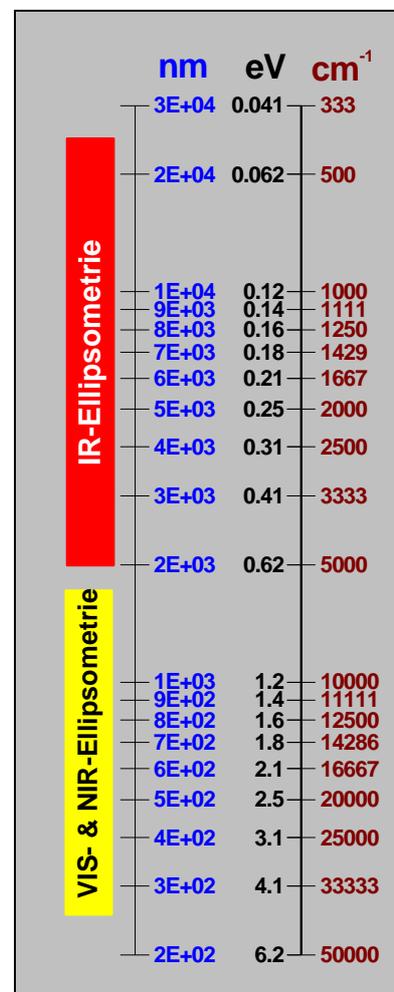


Bild 3.6 Bereich der ellipsometrischen Messung bei verschiedener Achsenskalierung.

Das Bild 3.6 zeigt die Intervalle der ellipsometrischen Messungen im VIS-, NIR- und MIR-Bereich in den Einheiten eV, 1/cm und nm. Alle ellipsometrischen Messungen wurden unter einem Einfallswinkel von ca. 65° gemessen. Die Anzahl der gemessenen Punkte innerhalb eines Spektrums bei jeder Probe wurden individuell so gewählt, daß die Messungen genügend Informationen über die Probe liefern.

3.7.1. RA-Ellipsometrie

Die RA-Ellipsometrischen Messungen (Ellipsometrie mit einem rotierenden Analysator) wurde im Institut für Festkörperphysik der TU-Berlin durchgeführt. Zur RA-Ellipsometrie wird ein photometrisches Ellipsometer mit einem rotierenden Analysator eingesetzt (Bild 3.7). Optische und mechanische Teile der RAE-Ellipsometer stehen auf einem federgedämpften Tisch, damit die Schwingungen im Raum keinen Einfluß auf die Messungen haben. Als Lampen stehen eine Xenon-Bogenlampe (XBO) für den UV- und VIS-Bereich (200-600 nm) und in NIR (600-1770 nm) eine Halogenlampe zur Verfügung. Ein drehbar sphärischer Hohlspiegel wirft das Licht der Lampen auf den Eintrittspalt eines Dreigittermonochromators. Ein Shutter, ein Graufilter, ein Filterrad, eine Linse und ein Polarisator folgen dem Monochromator. Das Licht trifft unter einem Winkel von 65° auf die Probe. Ein rotierender Analysator, eine Linse und zwei Detektoren (Si-Detektor und Ge-Detektor) folgen der Probe.

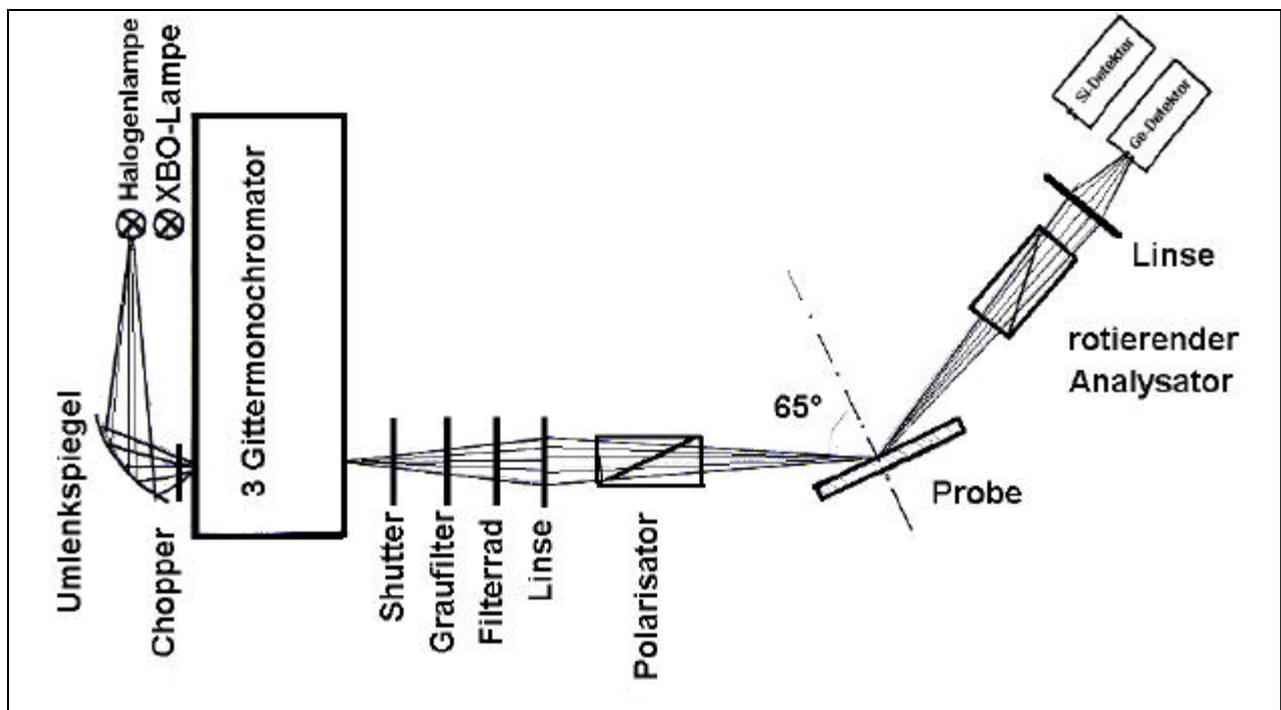


Bild 3.7 Das Prinzip der Ellipsometrie mit rotierendem Analysator

Vor dem Monochromator wird das Licht mit einem Chopper mit 100 Hz moduliert, damit ist das Meßsignal mit einer Lock-In-Technik vom Streulicht des Untergrundes zu unterscheiden. Hinter dem Monochromator ist zuerst ein Shutter zur Dunkelmessung mo-

tiert, danach ein Graufilter, um die große Intensität der Lampen abzuschwächen. Danach dient ein Filterrad mit entsprechendem Filter mit Transmissionskante zur Wahl der richtigen Ordnung des Spektrums des Monochromators.

Eine Linse vor dem Polarisator fokussiert das Licht nach dem Filterrad auf die Probe. Sowohl für den Polarisator als auch für den rotierenden Analysator werden Glan-Thomsonpolarisations-Prismen verwendet. Als Detektoren stehen für den Wellenlängenbereich 233-1033 nm ein Si-Detektor und von 1033-1770 nm ein Ge-Detektor zur Verfügung. Hinter dem rotierenden Analysator wird in Abhängigkeit vom Analysatorwinkel α_2 die Intensitätsverteilung gemessen. Aus der gemessenen Intensitätsverteilung lassen sich durch die Koeffizienten der Fourier Reihe die sogenannten Stockes Parameter S_0 , S_1 , S_2 und S_3 berechnen und daraus die ellipsometrischen Größen $\tan \psi$ und $\cos \Delta$ bestimmen (Anhang 8).

3.7.2. Infrarot-Ellipsometrie

Die infrarotellipsometrischen Messungen wurden im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Außenstelle Berlin-Adlershof durchgeführt. Infrarot-Ellipsometrie ist die Kombination eines photometrischen Ellipsometers mit einem Fourier-Spektrometer. Das Bild 3.8 zeigt das Prinzip der spektroskopischen Infrarot-Ellipsometrie (118).

Die Messung mit einem Fourier-Spektrometer verlangt eine zeitliche Konstanz für das Spektrum eines Interferogramms, so daß die Messung mit einem rotierenden Analysator hier nicht geeignet ist. Deswegen werden bei dieser Meßmethode vier Intensitätsmessungen für den Analysator P2 mit den Azimutwinkeln $\alpha_2=0^\circ$, 45° , 90° und 135° bei feststehendem Polarisator P1 mit dem Azimut 45° ausgeführt, die mit der Gleichung A8-6 (Anhang 8) für Berechnung von $\tan \psi$ und $\cos \Delta$ führt:

$$\cos 2\Psi = \frac{I(90^\circ) - I(0^\circ)}{I(90^\circ) + I(0^\circ)} \quad (3.5)$$

$$\sin 2\Psi \cos \Delta = \frac{I(45^\circ) - I(135^\circ)}{I(45^\circ) + I(135^\circ)} \quad (3.6)$$

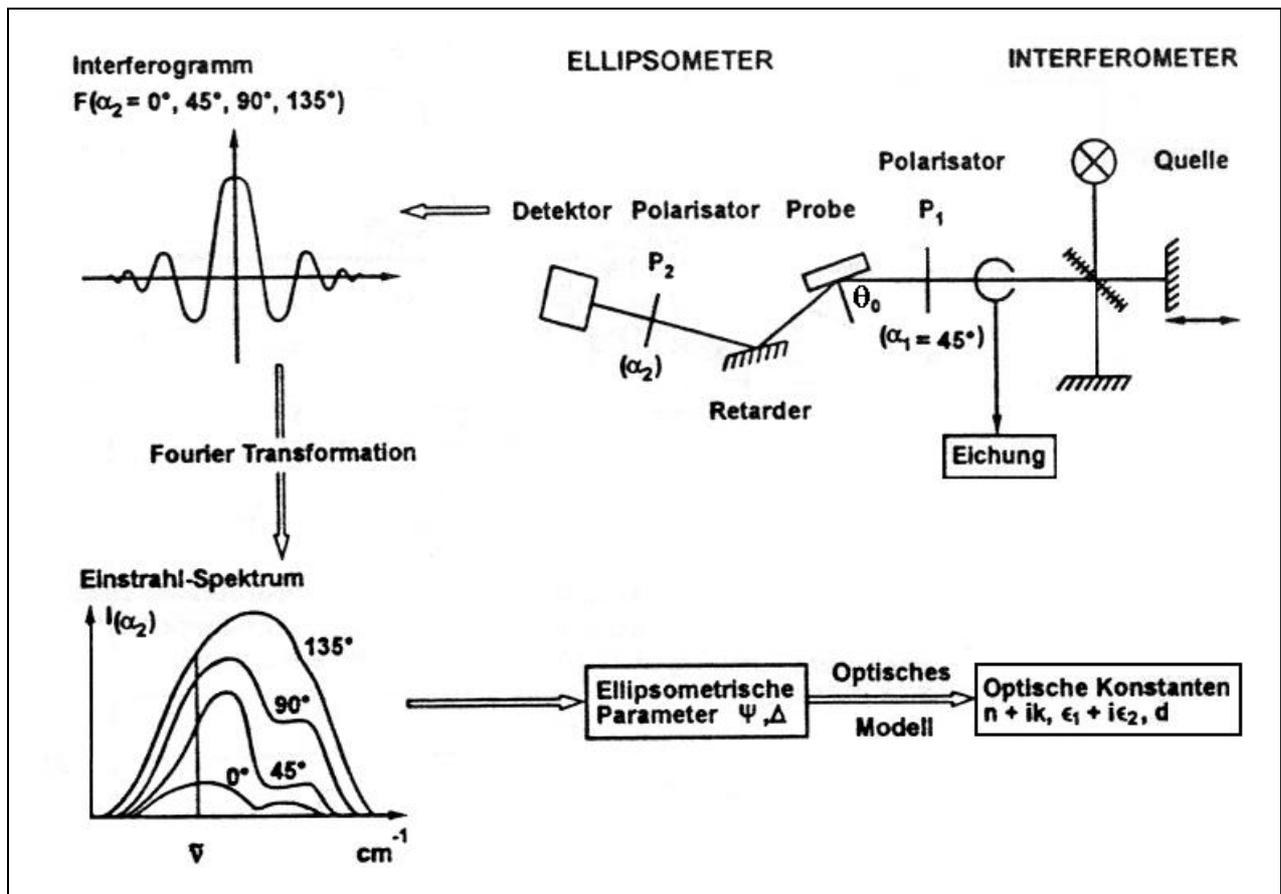


Bild 3.8 Prinzip der spektroskopischen Infrarot-Ellipsometrie (118)

Zur Erzeugung der linearpolarisierten Strahlung wurden Polarisatoren nach dem Drahtgitterprinzip verwendet. Zur Messung von $\sin \Delta$ wurden Retarder eingesetzt, in NIR ein KBr-Prisma und in IR ein KRS5-Prisma. Ein Retarder ermöglicht $0^\circ \leq \Delta \leq 360^\circ$ zu bestimmen:

$$\sin \Delta = \frac{\cos \Delta \cos \alpha - \cos(\Delta + \alpha)}{\sin \alpha} \quad (3.7)$$

Die Phasendifferenz δ des Retarders kann im Bereich $30^\circ \leq \delta \leq 150^\circ$ liegen, wobei $\delta = 90^\circ$ besonders vorteilhaft ist (118). Bei dieser Meßmethode kann entweder der Polarisator P1 zwischen Spektrometer und Probe (Bild 3.8) oder P2 zwischen Probe und Detektor gedreht werden. Wird der Polarisator P1 gedreht, dann müssen die Polarisations-eigenschaften des im Spektrometer verwendeten Michelson Interferometers berücksichtigt werden (118). Wird der Polarisator P2 gedreht, dann muß die Empfindlichkeit des Detektors durch eine Eichprozedur berücksichtigt werden. Bei den infraroten Ellipsometrischen Messungen dieser Arbeit wurde der Polarisator P2 gedreht, dann waren die Gleichung 3.5 und 3.6 in der Form zu benutzen:

$$\cos 2\Psi = \frac{I(90^\circ)/E(90^\circ) - I(0^\circ)/E(0^\circ)}{I(90^\circ)/E(90^\circ) + I(0^\circ)/E(0^\circ)} \quad (17a)$$

$$\sin 2\Psi \cos \Delta = \frac{I(45^\circ)/E(45^\circ) - I(135^\circ)/E(135^\circ)}{I(45^\circ)/E(45^\circ) + I(135^\circ)/E(135^\circ)} \quad (18a)$$

Wobei $E(0^\circ)$, $E(45^\circ)$, $E(90^\circ)$ und $E(135^\circ)$ die Intensität der Eichmessungen für die entsprechenden Winkel sind (118).

3.8. Emissionsgrad

Der gerichtete Gesamtemissionsgrad der Proben wurde spektrometrisch berechnet. Zu diesem Zweck legt man das Kirshoffsche Gesetz zugrunde mit $\varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) = 1 - R(\lambda)$; wobei $\varepsilon(\lambda)$ der Emissionsgrad, $\alpha(\lambda)$ der Absorptionsgrad und $R(\lambda)$ der Reflexionsgrad bei der Wellenlänge λ ist.

Mit Hilfe der Gleichung 2.6 und optischen Konstanten der Schicht und des Substrats kann der gerichtete Emissionsgrad bei unterschiedlichem Einfallswinkel berechnet werden, da die Proben im Halbraum winkelabhängig emittieren. Aus berechneten gerichteten Gesamtemissionsgraden kann nach Gleichung 2.3 der hemisphärische Emissionsgrad der Proben bestimmt werden.

Für ein Schichtsystem wird wie im Kapitel 2.8 erwähnt, zuerst die Reflexion bestimmt, dann wird zur Berechnung des hemisphärischen Emissionsgrads wie folgt vorgegangen:

- Bestimmung der absoluten Reflexion nach $R = (R_s + R_p) / 2$ für jede Wellenlänge λ und Einfallswinkel θ .
- Dann wird der Wert der Reflexion in Gleichung 2.2 eingesetzt und der gerichtete Emissionsgrad ε , der sich aus zwei folgenden Wellenlängen ergibt, berechnet.
- Der gerichtete Gesamtemissionsgrad wird aus der Summe aller gerichteten Emissionsgrade berechnet. Wobei die untere und obere Grenze des bestimmten Integrals des gerichteten Gesamtemissionsgrads 0.25 und 100 μm beträgt. Die optischen Messungen in dieser Arbeit betragen zwischen 0.25 und 25 μm , für den Bereich 25 und 100 μm wurden die Reflexion logarithmisch so extrapoliert, daß die Reflexion bei 100 μm 0.99 beträgt.

- Der gerichtete Gesamtemissionsgrad wurde für Einfallswinkel zwischen 0° und 85° mit einem Abstand von 5° berechnet.
- Aus den gewonnenen gerichteten Emissionsgraden lässt sich ein Polynom gewinnen.
- Durch Einsetzen dieses Polynoms in der Gleichung 2.3 und die Integration über den Halbraum wird der hemisphärische Gesamtemissionsgrad gewonnen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Simulationen

Die Selektivität solarer Absorber hängt von verschiedenen Parametern der Schicht und dem Substrat ab. Durch die Variation der Parameter wie Füllfaktor, Schichtdicke, Aufbau der Schicht (homogen, Gradient) und die Beschaffenheit der Substratoberfläche (Rauigkeit) soll hier gezeigt werden, wie diese Parameter auf die optischen Eigenschaften der solaren Absorber, vor allem auf die ellipsometrische Größen $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ wirken.

Zur Berechnung dieser Simulationen (siehe Abschnitt 2.8) wurden die optischen Konstanten von Al_2O_3 , Kupfer und Wolfram, die sie im Bild A3.1 und Bild A3.2 dargestellt sind verwendet (Anhang 3). Das Bild 4.1 zeigt den Zusammenhang zwischen den spektralen Reflexionsamplituden R_p , R_s und den ellipsometrischen Größen $\tan\Psi$, Δ und $\cos\Delta$ einer 200 nm dicken Al_2O_3 -Schicht auf Kupfersubstrat bei einem Einfallswinkel von 70° .

Im Wellenlängenbereich kleiner als 2000 nm entspricht ein Maximum im R_s -Spektrum einem Minimum im R_p -Spektrum. Das Verhältnis beider Größen ergibt $\tan\Psi$. Die Extrempunkte im $\tan\Psi$ -Verlauf entsprechen den Unstetigkeitspunkten im Δ -Verlauf. Im Infrarotbereich bei Wellenlängen größer als 5000 nm ist nur im R_p -Spektrum die longitudinale Mode (LO-Mode) Berremaneffekt (siehe Anhang 5) zu beobachten. Während die transversale Mode (TO-Mode) nur im R_p -Spektrum bei jeder Schichtdicke zu beobachten ist, macht sich diese Gitterabsorption im R_s -Spektrum erst bei dickeren Schichten bemerkbar (siehe Bild 4.4).

4.1.1. Füllfaktor und optische Eigenschaften

Die Bilder 4.2 und 4.3 zeigen den Einfluß des Füllfaktors d. h. des Volumenanteils von Wolfram auf die optischen Eigenschaften einer 200 nm dicken $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cermetschicht auf Kupfersubstrat bei einem Einfallswinkel von 70° . Zur Berechnung der effektiven optischen Konstanten von $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cermets wurde die Bruggeman-Theorie verwendet (Anhang 6). Das Bild 4.2 zeigt die Reflexion (s- und p-Polarisation) und das Bild 4.3 $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$. Die Reflexion R_p und R_s spiegelt sich im Verlauf von $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ wider. Das Interferenzmaximum erster Ordnung kann im $\tan\Psi$ -Verlauf sehr hohe Beträge erreichen, wenn im spektralen Verlauf von R_s ein Interferenzminimum mit sehr kleinem Betrag auftritt.

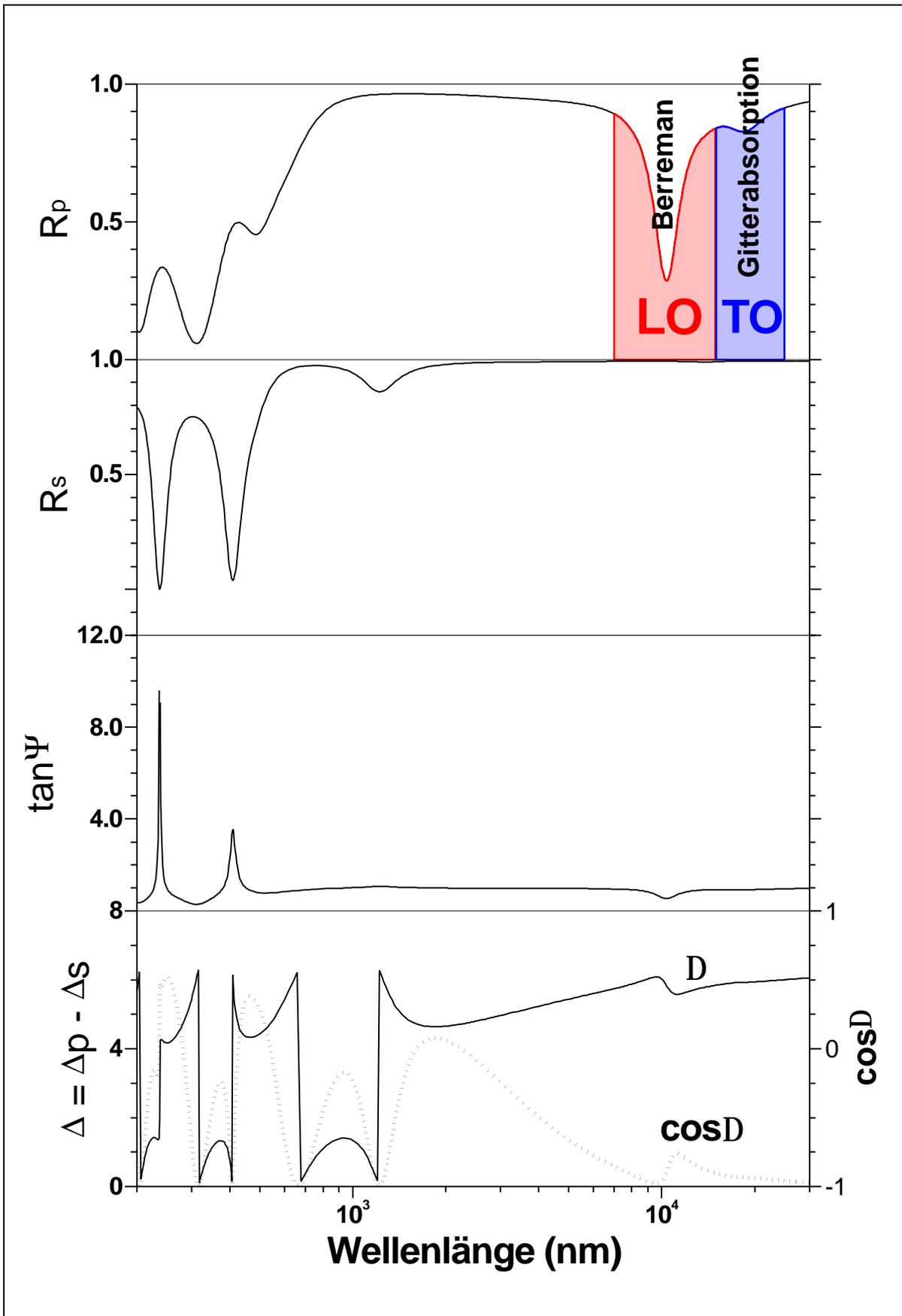


Bild 4.1 spektrale Reflexionsamplituden R_p , R_s , $\tan \Psi$, Δ und $\cos \Delta$ einer 200 nm dicken Al_2O_3 -Schicht auf Kupfer-Substrat bei einem Einfallswinkel von 70° in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Simulationsrechnung).

Abhängigkeit vom Füllfaktor: R_p, R_s

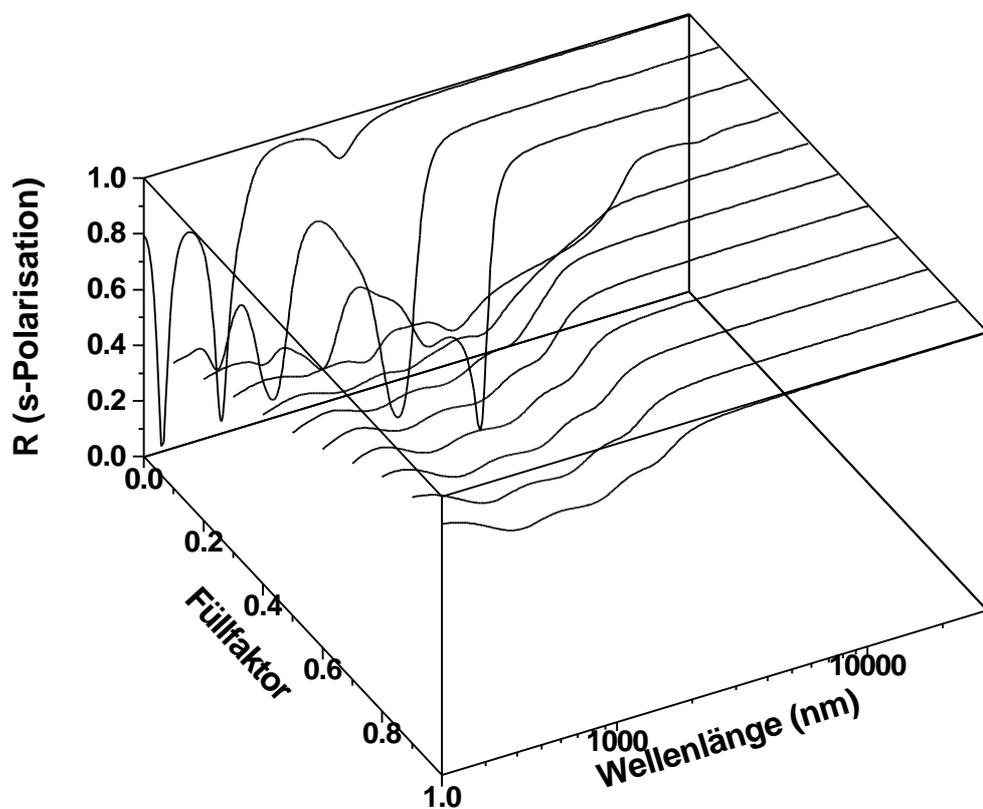
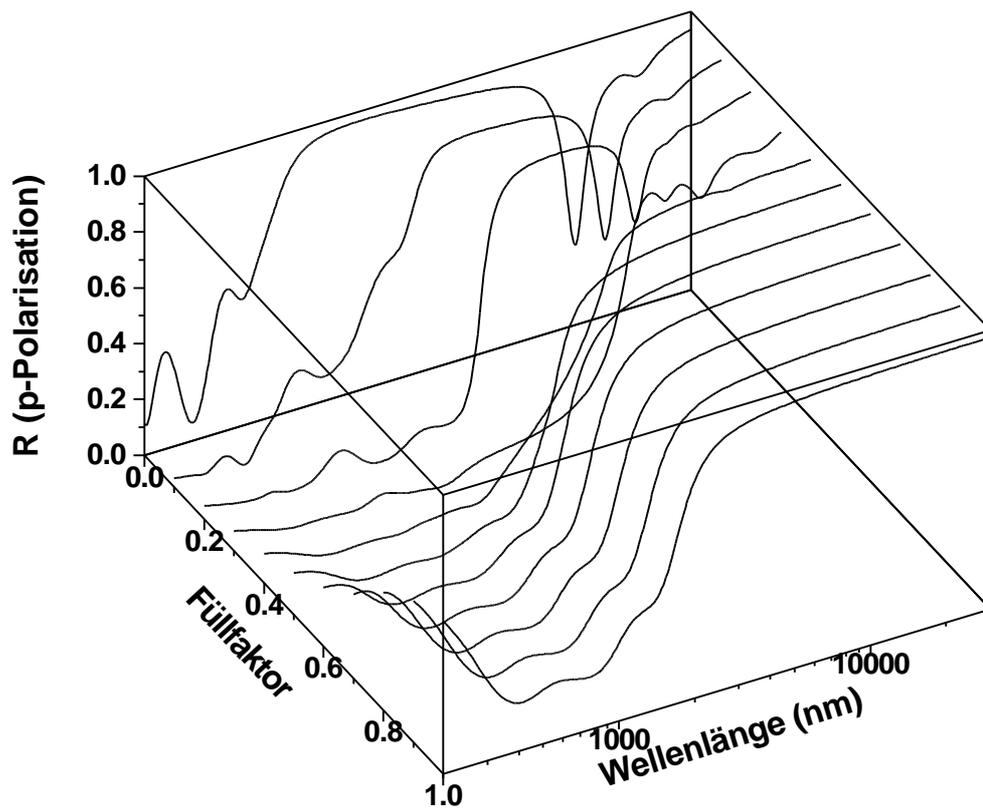


Bild 4.2 Spektrale Reflexion (s- und p-Polarisation) einer 200 nm dicken W/Al_2O_3 -Schicht auf Kupfer-substrat bei 70° Einfallswinkel in Abhängigkeit vom Füllfaktor (Simulationsrechnung).

Abhängigkeit vom Füllfaktor: $\tan\Psi$, $\cos\Delta$

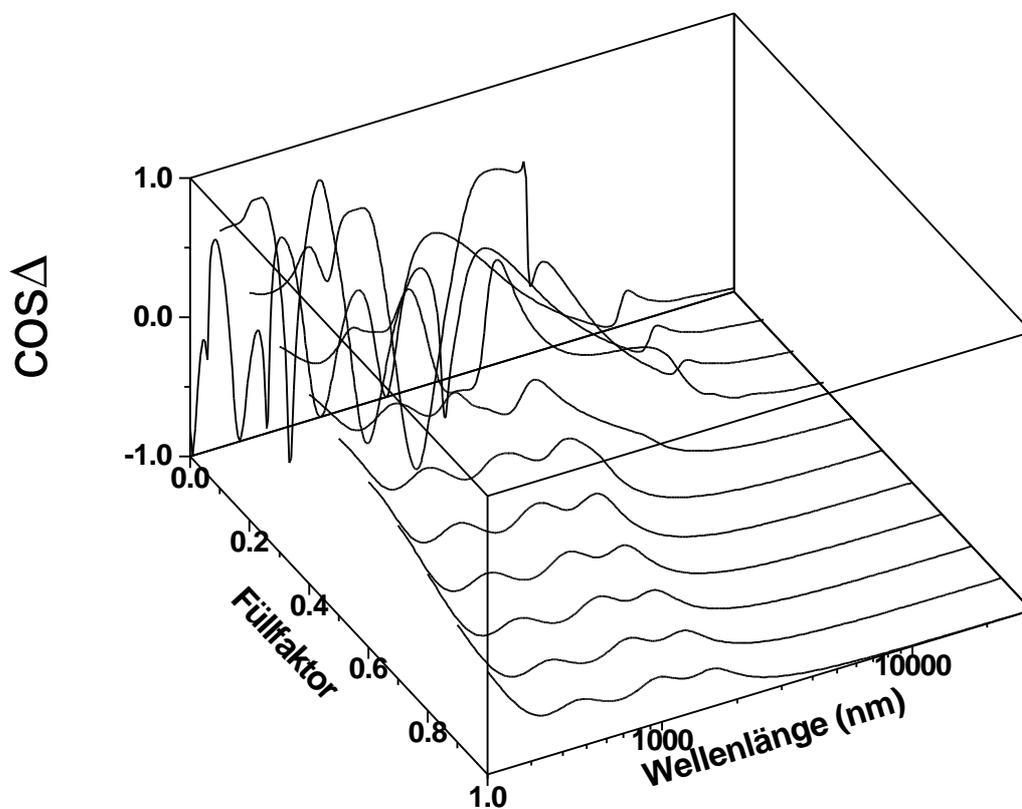
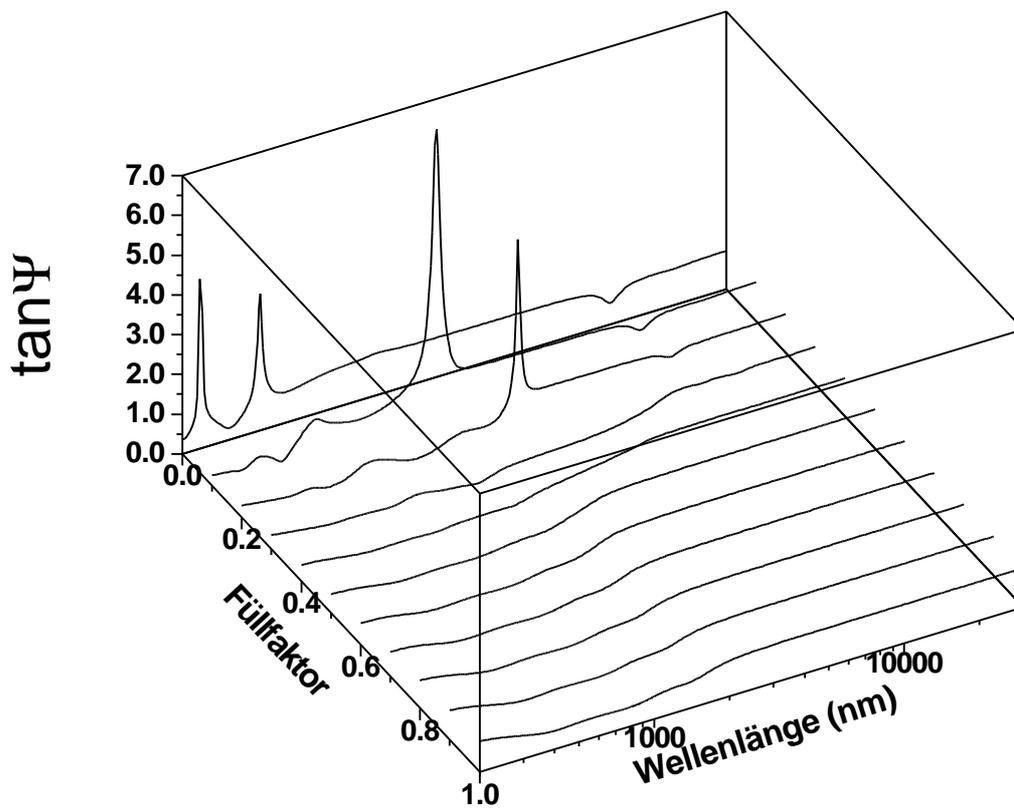


Bild 4.3 Spektrale ellipsometrische Größen $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ einer 200 nm dicken W/ Al_2O_3 -Schicht auf Kupfersubstrat bei 70° Einfallswinkel in Abhängigkeit vom Füllfaktor (Simulationsrechnung).

Mit der Zunahme des Füllfaktors ergibt sich ein Übergang zwischen den optischen Eigenschaften der Materialien Aluminiumoxid und Wolfram. Die Gitterabsorption und der Berremaneffekt (86) sind bei einer Schichtdicke von 200 nm nur bei R_p zu beobachten. Eine Schicht, die nur aus Al_2O_3 (Füllfaktor = 0%) besteht zeigt Interferenzen im VIS- und NIR-Bereich, wobei diese bei der R_s viel stärker ausgeprägt sind.

Das Bild 4.2 zeigt, daß sich bei geringer Zugabe von Wolfram in das Aluminiumoxid die optische Eigenschaft des Cermets sehr ändert. Die Bruggeman-Theorie zeigt, daß das Optimum der Selektivität für eine homogene Cermetschicht zwischen 15% und 20% Volumenanteil des Wolframs erreicht wird. Bei der R_p ist der Berreman-Effekt bei reinem Oxid am stärksten. Je höher der Füllfaktor ist um so geringer wird dieser Effekt. Im Infrarotbereich ist bei höheren Füllfaktoren festzustellen, daß $\tan\Psi=1$ und $\cos\Delta = -1$ bzw. $\Delta=-180^\circ$ erreichen⁵, da die Schicht in diesem Bereich für das Licht keine Absorption hat und nur das metallische Substrat mit dem einfallenden Licht in Wechselwirkung tritt.

4.1.2. Schichtdicke und optische Eigenschaften

Die Bilder 4.4 und 4.5 zeigen die spektrale Reflexion (R_p , R_s) und die ellipsometrischen Größen ($\tan\Psi$, $\cos\Delta$) einer W/Al_2O_3 -Schicht mit einem Füllfaktor von $f=0.2$ auf einem Kupfersubstrat bei einem Einfallswinkel von 70° . Die Schichtdicke wurde zwischen 50 und 500 nm mit einem Abstand von 50 nm simuliert. Die Kurven im Bild 4.4 und Bild 4.5 zeigen, daß im Wellenlängenbereich unter $5\ \mu m$ Reflexionsmaxima und -minima beobachtet werden. Sie entstehen durch Interferenzen zwischen den an den Grenzflächen Luft/Cermet und Cermet/Substrat reflektierten Strahlen.

Das Interferenzminimum erster Ordnung liegt bei zunehmender Schichtdicke bei größeren Wellenlängen. Durch Interferenzen höherer Ordnung entstehen die weiteren Minima bei kürzeren Wellenlängen. Die Lage der Gitter-Schwingung von Al_2O_3 bei ca. $\lambda=16\ \mu m$ ist eine schichtdickenunabhängige intrinsische Eigenschaft der Al_2O_3 -Schicht und kommt dadurch zustande, daß die Frequenz der einwirkenden elektromagnetischen Strahlung mit der Eigenfrequenz der Schwingung der Al-O-Bindung übereinstimmt (Resonanz).

⁵ ob $\cos\Delta=1$ oder $\cos\Delta=-1$ ist hängt von der Definition der Richtung der ankommenden Strahlung ab.

Abhängigkeit von der Schichtdicke; R_p, R_s

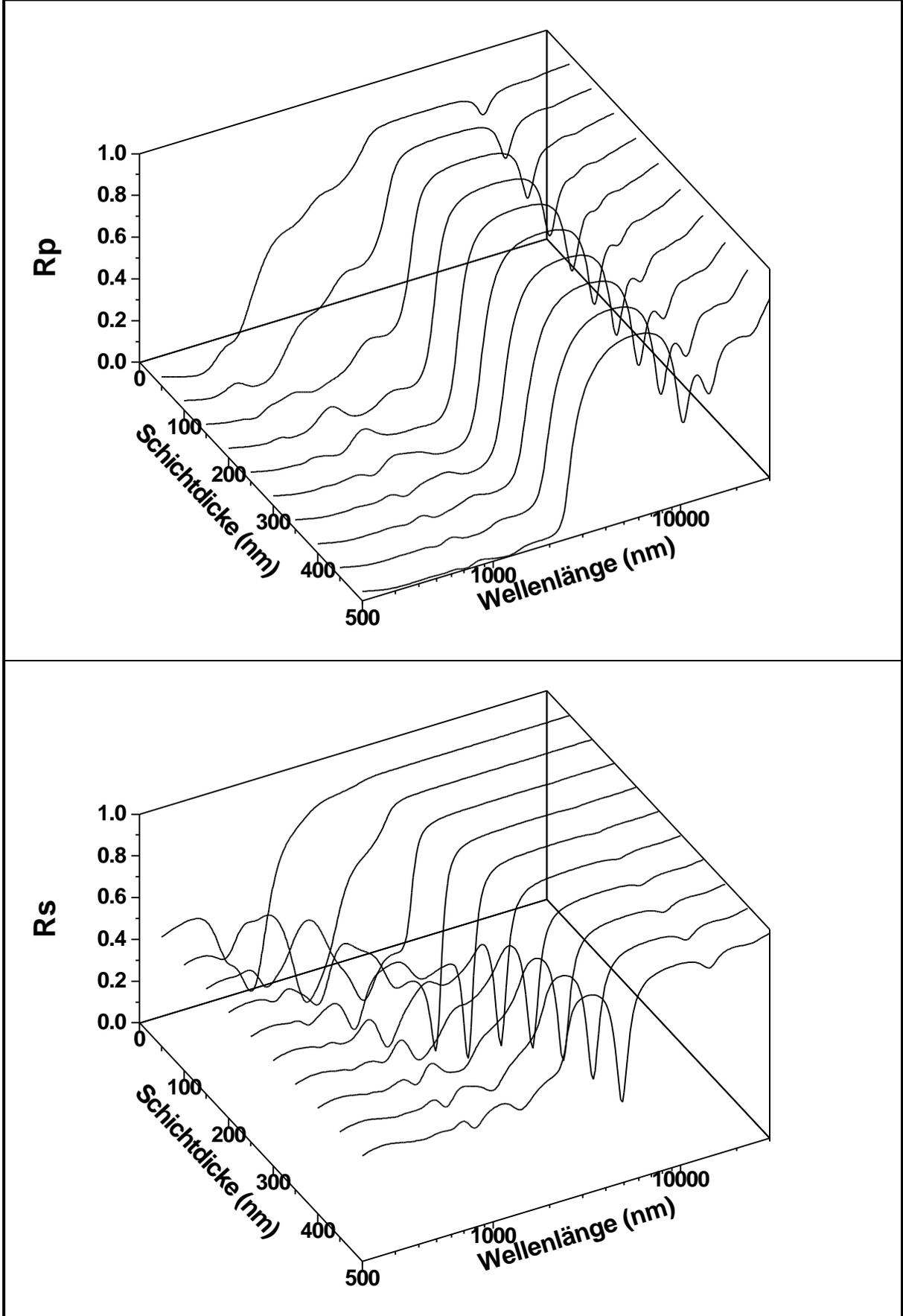


Bild 4.4 Spektrale Reflexion (s- und p-Polarisation) einer W/Al_2O_3 -Schicht mit dem Füllfaktor $f=0.2$ auf Kupfersubstrat bei 70° Einfallswinkel in Abhängigkeit von Schichtdicke (Simulationsrechnung).

Abhängigkeit von der Schichtdicke: $\tan\Psi$, $\cos\Delta$

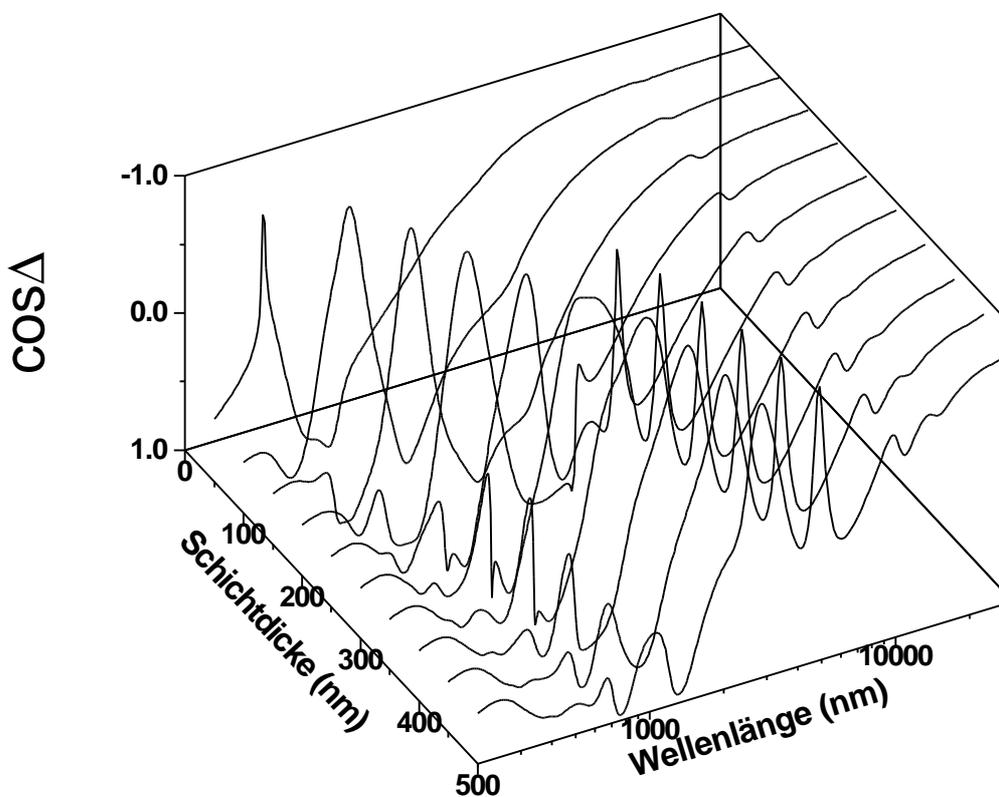
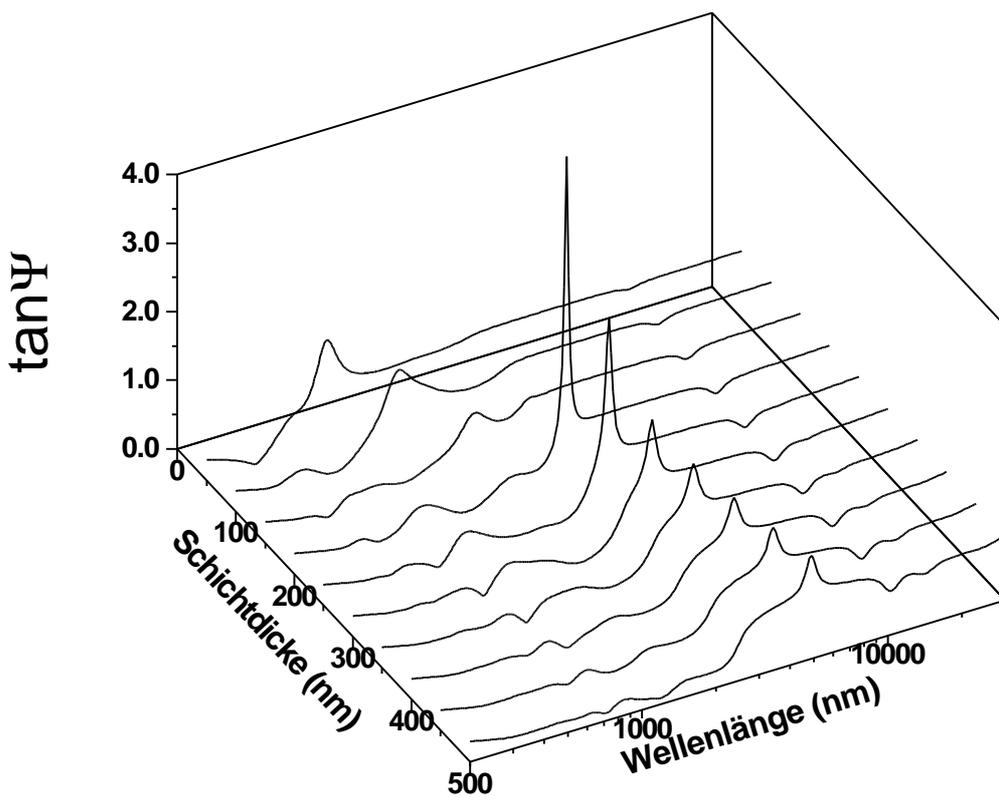


Bild 4.5 Spektrale ellipsometrische Größen $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ einer W/ Al_2O_3 -Schicht mit dem Füllfaktor $f=0.2$ auf Kupfersubstrat bei 70° Einfallswinkel in Abhängigkeit von Schichtdicke (Simulationsrechnung).

Der Interferenzeffekt ist im Verlauf R_s und $\cos\Delta$ viel deutlicher zu beobachten als bei R_p und $\tan\Psi$. Mit Zunahme der Schichtdicke nimmt der Berremaneffekt zu und treten die Gitterabsorptionen auf. Der Berremaneffekt ist nur im Verlauf von R_p zu beobachten, während die Gitterabsorptionen im Verlauf von R_s nur durch die Zunahme der Schichtdicke festzustellen sind. Die spektrale Reflexion R_p bis ca. 2000 nm ist ab einer Schichtdicke von 200 nm sehr gering, während die Reflexion R_s ca. 50% beträgt. Zwischen 1000 und 2000 nm zeigt die R_s ein Interferenzminimum erster Ordnung mit einem sehr geringen Betrag. Dies zeigt sich im Verlauf von $\tan\Psi$ im Bild 4.5 durch ein sehr hohes Interferenzmaximum erster Ordnung. Die Lage dieses Interferenzminimums im R_s -Verlauf verschiebt sich mit der Zunahme der Schichtdicke zur größeren Wellenlänge und die Reflexion nimmt an diesem Punkt zu, wodurch $\tan\Psi$ bei diesem Punkt abnimmt.

4.1.3. Gradient Cermetschichten

Die beste solare Absorption wird durch eine Cermet-Gradientschicht erreicht. Bei der Herstellung der W/Al_2O_3 -Cermetschichten wurden durch apparative Fehler teilweise Cermet-schichten hergestellt, die im optischen Spektrum zwischen 0.25 und 25 μm typisches Verhalten einer Cermet-Gradientschicht zeigen.

Um diesen Effekt zu sehen, wird hier durch eine Simulation gezeigt, wie der Unterschied zwischen einer Homogen- und Gradient-Cermet-schicht mit gleichem Füllfaktor $f=0.15$ und Schichtdicke $d=200$ auf Kupfersubstrat bei einem Einfallswinkel von 65° ist. Der maximale Füllfaktor an der Grenzfläche Schicht/Substrat beträgt bei einem Gesamtfüllfaktor von $f=0.15$, $\text{MAXFF}=0.3$. Das Bild 4.6 zeigt oben die spektrale Reflexion für verschiedene Polarisationsrichtungen R_s und R_p von der Homogen- und Gradientschicht.

Im Infrarotbereich zeigen beide Schichtsysteme kaum Unterschiede. Das typische Verhalten einer solarselektiven Gradientschicht lässt sich im Spektrum der Phasenverschiebung $\cos\Delta$ im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 1000 nm beobachten. Dafür sind die Phasenverschiebungen für beide Reflexionsamplituden Δ_s und Δ_p und $\cos\Delta$ von der homogenen Schicht im mittleren Bild und die Gradientschicht im unteren Bild dargestellt.

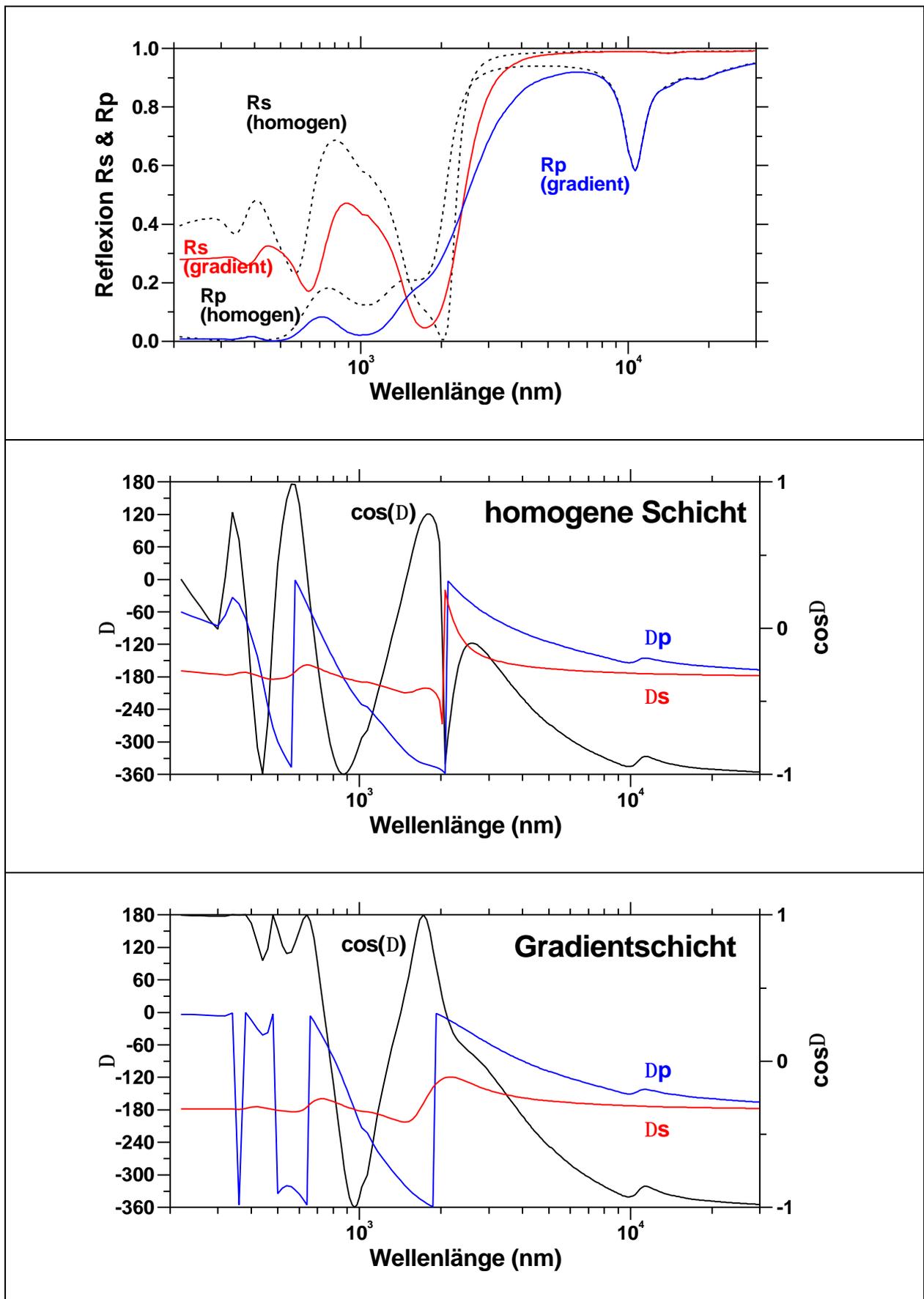


Bild 4.6 Spektrale Reflexion, die Phasenverschiebungen Δs und Δp einer homogenen W/Al_2O_3 -Schicht und einer Gradientschicht mit gleicher Zusammensetzung Füllfaktor $f=0.15$ und gleicher Dicke $d=200$ nm bei einem Einfallswinkel vom 65° .

Ein Vergleich zwischen diesen beiden Bildern zeigt, daß es kaum Unterschiede zwischen der Phasenverschiebung für die senkrechte Polarisation Δ_s der beiden Schichten im gesamten Spektralbereich zwischen 0.2 und 30 μm gibt. Abgesehen vom Interferenzminimum erster Ordnung bei 2000 nm, beträgt die Phasenverschiebung Δ_s im gesamten Spektrum für beide Schichtsysteme zwischen 200 und 30000 nm 180° .

Während die Phasenverschiebung Δ_p einer homogenen Schicht ihrer Interferenz in diesem Wellenlängenbereich folgt, zeigt Δ_p einer Gradientenschicht mit der Schichtdicke $d=200$ nm im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 500 nm keine Phasenverschiebung $\Delta_p \approx 0$. So wird der Differenz der Phasenverschiebung zwischen beider Polarisationsrichtungen 180° und dadurch $\cos\Delta \approx 1$.

Die Anpassungen der gemessenen ellipsometrischen Kurven konnten bei manchen Schichten z.B. bei den Proben ESB1 und CUB1 nur unter der Annahme einer Gradientenschicht erfolgen.

4.1.4. Rauigkeit und optische Eigenschaften

In dieser Arbeit haben die Edelstahl- und Kupfersubstrate eine Rauigkeit zwischen 20 und 100 nm. Es soll durch die Simulationen festgestellt werden, inwieweit die Rauigkeit auf die spektralen ellipsometrische Größen und Reflexion wirken. Hierzu wurde einerseits die Tiefe der Rauigkeit variiert, andererseits wird gezeigt, wie die Rauigkeit auf die optische Eigenschaft einer homogenen Cermetschicht und einer Gradientcermetschicht wirkt. Das Rauigkeitsmodell ist ein Triangelmodell wie im Bild 2.9 dargestellt ist. Der Füllfaktor in jeder Tiefe ist das Verhältnis von Cermetfläche zur Cermet- und Luftfläche. Der Füllfaktor f berechnet sich einfach mit der Gleichung:

$$f = \frac{TDR(2i + 1)}{2RD} \text{MAXFF} \quad (4.1)$$

Wobei TDR die Teildicke in einer Tiefe i ist und RD die gesamte Rauigkeitsdicke und MAXFF der maximale Füllfaktor an der Grenzfläche Schicht/Substrat darstellen. Die Bilder 4.7 und 4.8 zeigen die spektralen ellipsometrischen Größen $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ einer 200 nm dicken $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf Kupfersubstrat in Abhängigkeit von der Rauigkeitstiefe bei einem Einfallswinkel von 65° .

Das Bild 4.7 zeigt eine homogene Schicht, Bild 4.8 eine Gradientschicht. Die homogene Schicht hat in der gesamten Tiefe die gleiche Zusammensetzung von $f=0.3$ und eine Schichtdicke von $d=200$ nm. Das Gradientmodell ist linear und der Füllfaktor bei jeder Teildicke in der Schichttiefe wird nach der Gleichung 4.1 berechnet. Der Gradientschicht hat einen maximalen Füllfaktor von $MAXFF=0.3$ an der Grenzfläche Schicht/Substrat und eine Dicke von $d=200$. Die Rauigkeitstiefe wurde von 0 bis 100 nm mit einem Abstand von 10 nm variiert.

Bei dieser Simulation wurden nur die spektralen ellipsometrischen Größen $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ in Abhängigkeit von Schichtdicke und Schichteigenschaften dargestellt. Das Modell für die Simulation der Rauigkeit ist ein Triangelmodell (siehe Bild 2.9), wobei für die beiden Grenzflächen Luft/Schicht und Schicht/Substrat dieses Modell angenommen wurden (Bild 2.9 oben). Der Einfluß der Rauigkeit auf die optischen Eigenschaften einer homogenen Schicht ist viel größer als bei einer Gradientschicht. Die Simulation zeigt, daß die Rauigkeit bis 100 nm im IR-Bereich kaum Einfluß auf die optischen Eigenschaften hat. Im Bereich zwischen 200 und 2000 nm ist mit Zunahme der Rauigkeitstiefe eine Verschiebung und Abnahme der Intensität der Interferenzen zu beobachten

Das Tastschnittverfahren zur Schichtdickenmessung liefert neben der Schichtdicke auch die Rauigkeit der Proben mit dünnen Schichten, da bei dickerer Schichtdicke die Rauigkeit und die Unebenheiten eines Substrats ausgeglichen werden. Die Rauigkeit der Substrate wurde mit diesem Verfahren ermittelt, da die Substrate mit und ohne Schicht bis 200 nm gleiche Rauigkeitstiefe zeigen.

Das Bild 4.9 zeigt die Ergebnisse des Tastschnittverfahrens an den Proben ST12 und CU12. Links eine Rauigkeit von ca. 100 nm für Edelstahlsubstrat, rechts eine Rauigkeit von ca. 20 nm für OFHC-Kupfersubstrat. Für die Anpassung der ellipsometrischen Messung wurden diese Rauigkeitstiefen für die beiden Grenzflächen Luft/Schicht und Schicht/Substrat eingesetzt.

Abhängigkeit von der Rauigkeit (homogene Schicht)

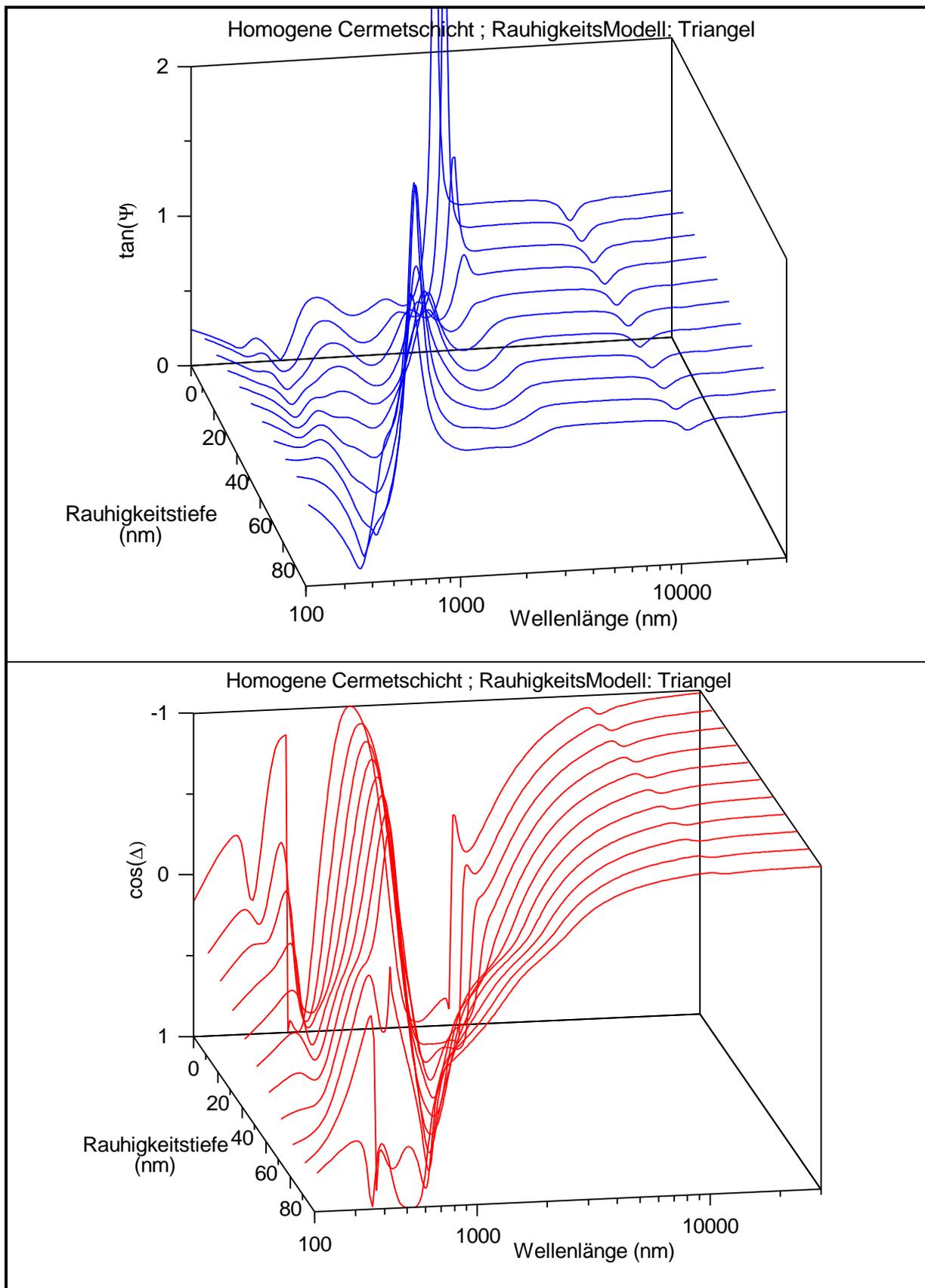


Bild 4.7 Simulation einer W/Al_2O_3 -Schicht auf Kupfersubstrat in Abhängigkeit von der Rauigkeitstiefe. Das Rauigkeitsmodell ist eine Triangel; Schichtdicke 200 nm, Füllfaktor $f=0.3$ (Simulationsrechnung).

Abhängigkeit von der Rauigkeit (Gradientschicht)

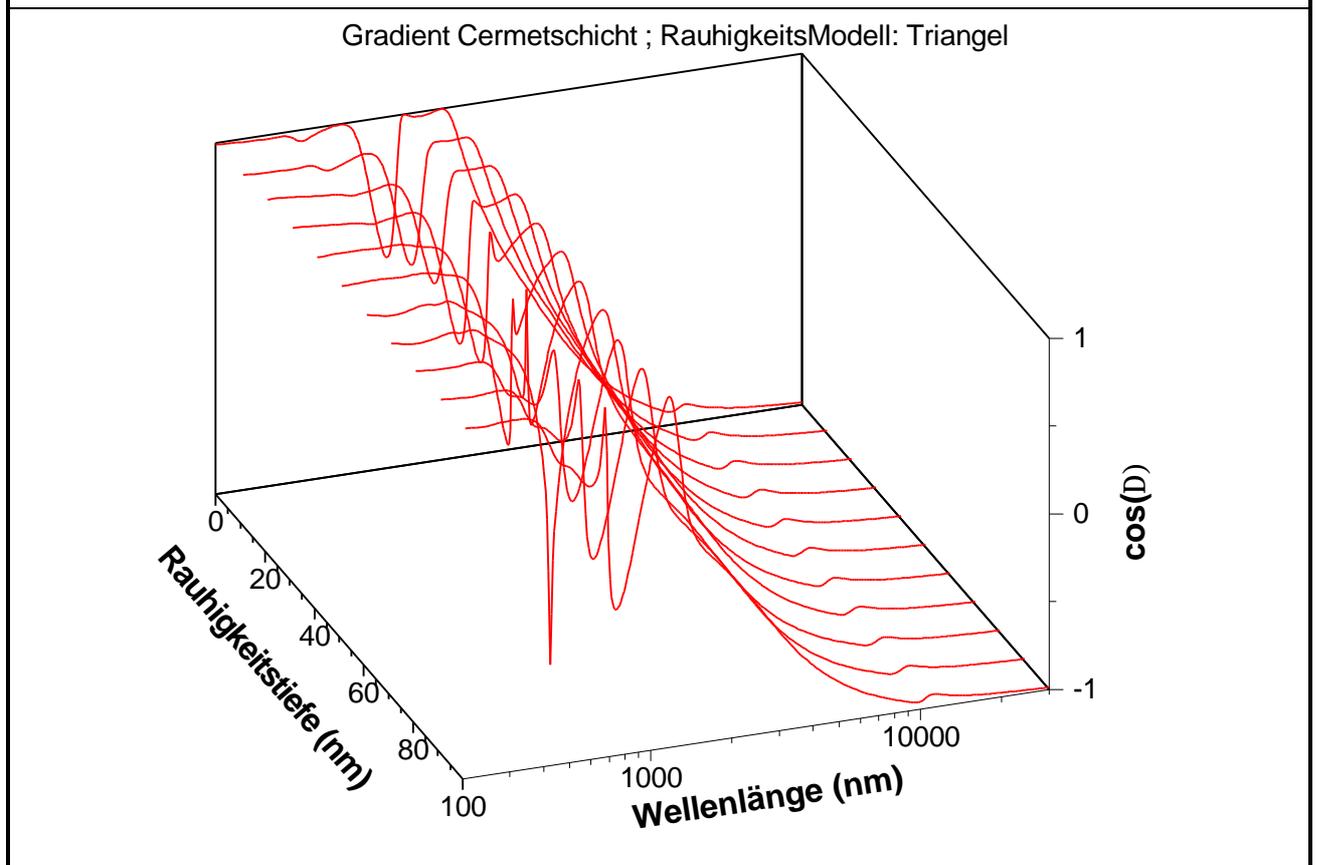
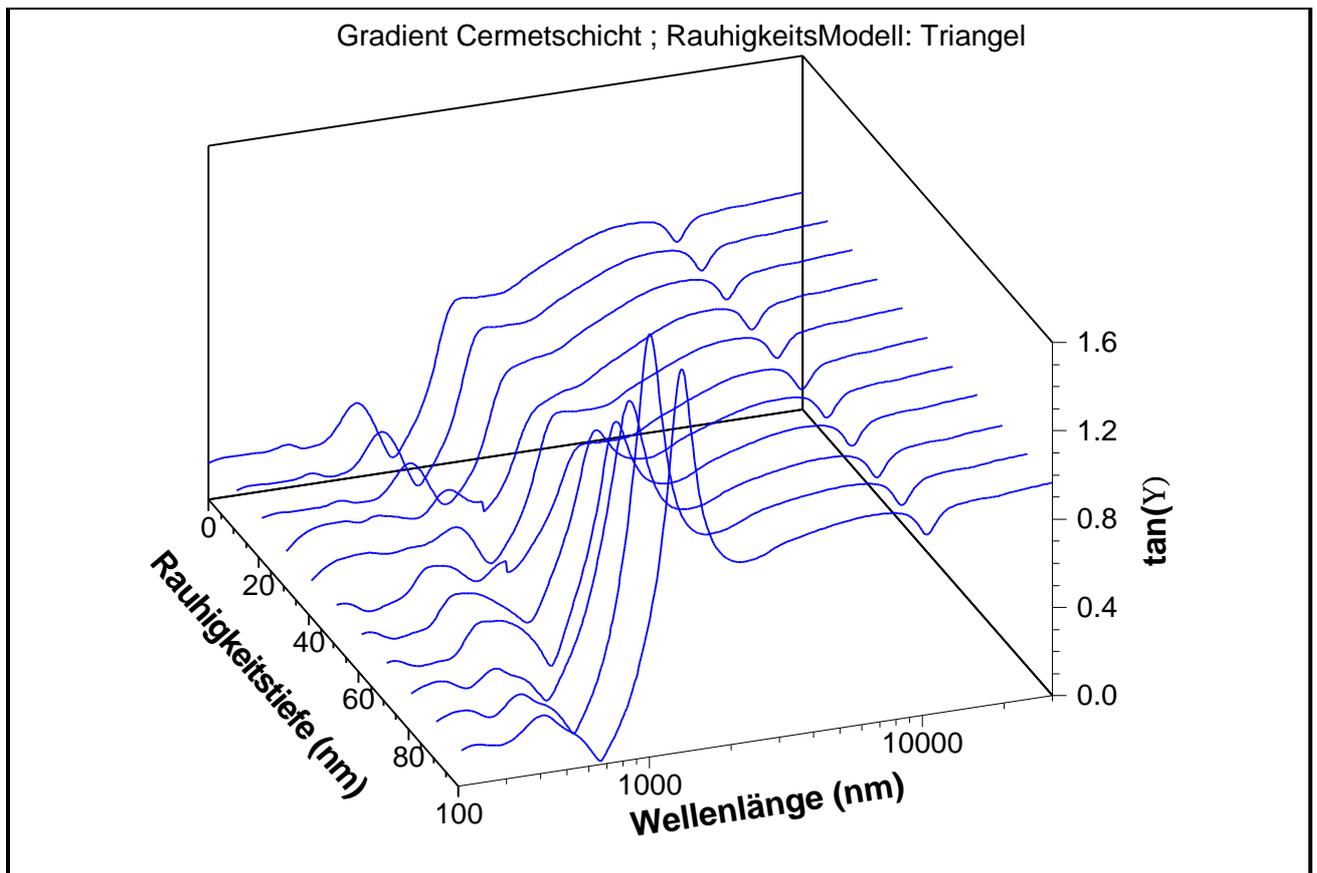


Bild 4.8 Simulation einer W/Al_2O_3 -Schicht auf Kupfersubstrat in Abhängigkeit von der Rauigkeitstiefe ; Schichtdicke 200 nm, linearer Gradient $f(\text{Luft/Schicht})=0$, $f(\text{Schicht/Substrat})=0.3$ (Simulationsrechnung).

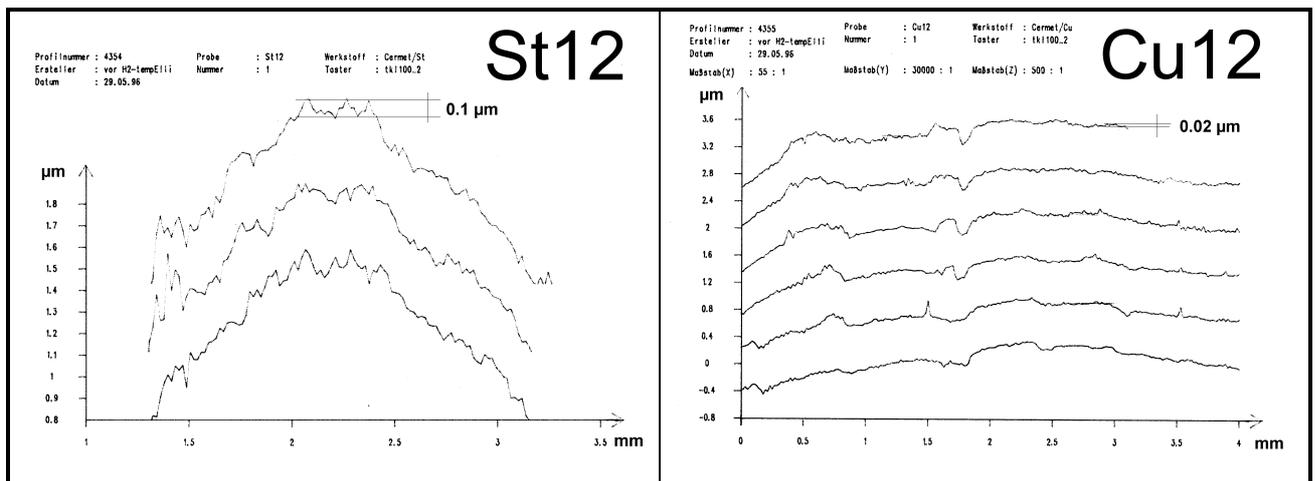


Bild 4.9 Gemessene Rauigkeit der Substrate mit Tastschnittverfahren (links Edelstahl, rechts OFHC-Kupfer)

4.1.5. Der thermische Ausdehnungskoeffizient eines inhomogenen Materials

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der W/Al_2O_3 -Cermetschichten wurden in dieser Arbeit nicht gemessen. Hier sollen die durch die Simulation berechneten Ausdehnungskoeffizienten dieses Cermets diskutiert werden. Die physikalischen Daten oben im Bild 4.10 sind die gemessenen Daten aus der Literatur (87)(88)(89). Wegen unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten der Materialien ist die Haftfestigkeit durch die thermischen Belastungen von Interesse.

Hier soll mit Hilfe der Theorien von Blackburn (87) und Turner (88) der thermische Ausdehnungskoeffizient des Systems W/Al_2O_3 für verschiedene Zusammensetzungen berechnet werden.

P. S. Turner (88) gibt folgende Gleichung zur Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines Zweistoffsystems an:

$$a_T = \frac{a_1 K_1 f_1 + a_2 K_2 f_2}{K_1 f_1 + K_2 f_2} \quad (4.2)$$

W. S. Blackburn gibt folgende Gleichung zur Berechnung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines Zweistoffsystems an:

$$a_T = \frac{[a_1 + f_2(a_2 - a_1)] \frac{3}{2}(1 - m_1)}{\frac{1}{2}(1 + m_1) + f_2(1 - 2m_1) + (1 - f_2)(1 - 2m_2) \frac{E_1}{E_2}} \quad (4.3)$$

wobei α_i den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, f_i Volumenprozent, K_i den Kompressionsmodul ($E_i/3(1-2\mu_i)$), E_i den Elastizitätsmodul und μ_i die Poissonsche Zahl der

1. und 2. Komponente darstellt. Das Bild 4.10 zeigt den linearen Ausdehnungskoeffizienten von W/Al₂O₃-Cermet unterschiedlicher Zusammensetzungen. In dem Diagramm ist oben rechts der lineare Ausdehnungskoeffizient von Kupfer $\alpha(0-600^{\circ}\text{C})=1.88\text{E-}5$ [1/Grad] und Edelstahl $\alpha(24-760^{\circ}\text{C})=1.245\text{E-}5$ [1/Grad] dargestellt (89). Der lineare Ausdehnungskoeffizient von Wolfram ist mit $\alpha(0-1000^{\circ}\text{C})=4.52\text{E-}6$ [1/Grad] geringer als von Aluminiumoxid mit $\alpha(0-1500^{\circ}\text{C})=7.2\text{E-}6$ [1/Grad] (89). Der Verlauf des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von metallischem Wolfram zu Aluminiumoxid lässt sich nach der Turner-Theorie mit einer quadratischen Funktion anpassen. Während es bei der Theorie von Turner keinen Unterschied zwischen Matrix und Einlagerungsmaterial gibt und beim Durchwandern von einer Komponente zur anderen Komponente die Grenzbedingungen erfüllt sind, unterscheidet die Theorie von Blackburn, welche Komponente als Einlagerungsmaterial und welche als Matrix betrachtet wird.

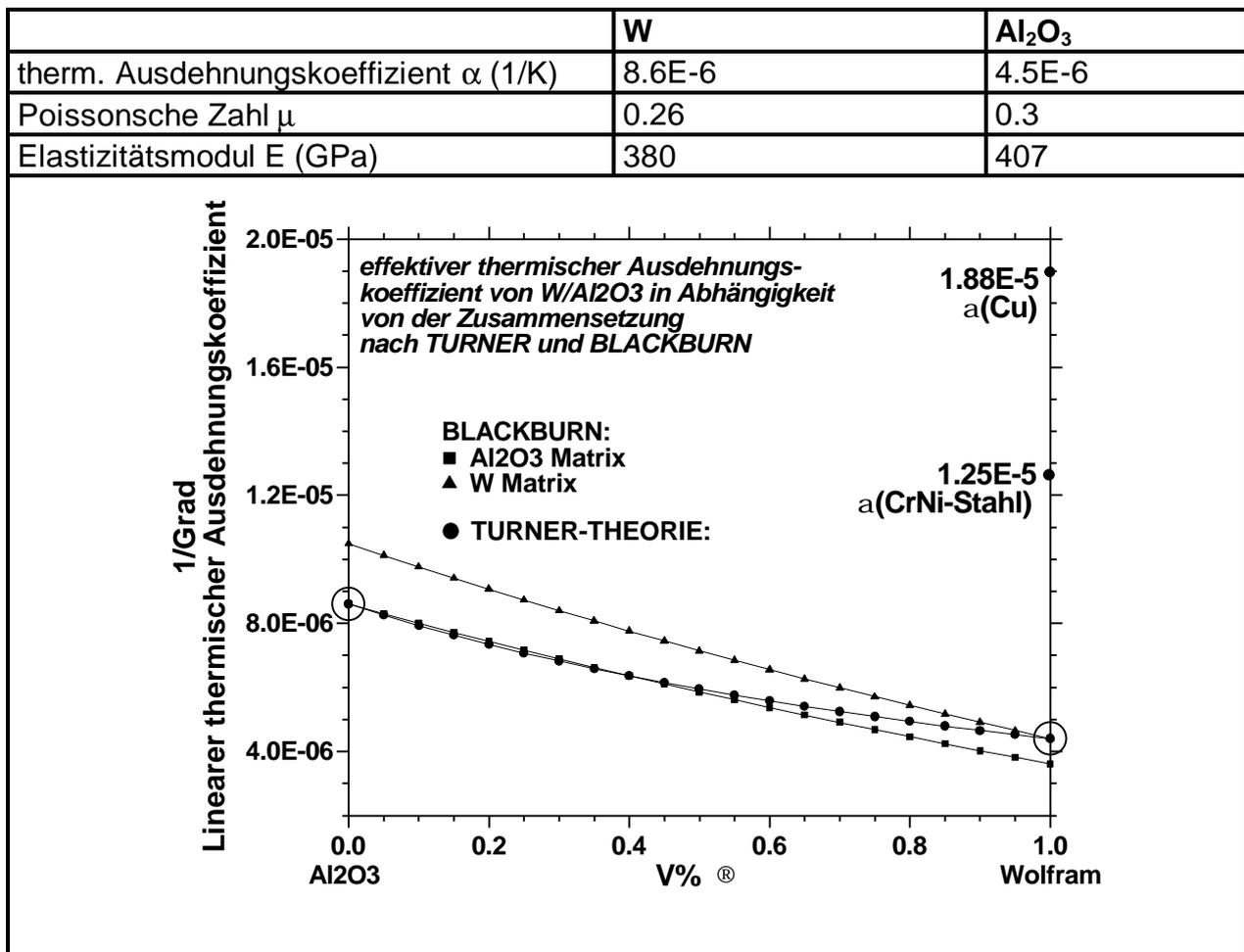


Bild 4.10 Linearer Ausdehnungskoeffizient des System W/Al₂O₃ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nach Turner (88) und Blackburn (87). Im Diagramm stellen die großen Kreise bei 0 und 1 V% die thermische Ausdehnungskoeffizienten von Al₂O₃ und W dar.

4.1.5. Haftung von W/Al₂O₃-Schichten auf Edelstahl- und Kupfersubstrat

Nach einer Stunde Wasserstofftemperung bei 750°C zeigen die CVD- und Sputterschichten aus W/Al₂O₃ nicht die gleiche Haftfestigkeit. Während die Haftfestigkeit der W/Al₂O₃-CVD-Schichten sowohl auf Edelstahl- als auch auf Kupfersubstraten sehr gut sind, ist die Haftfestigkeit der W/Al₂O₃-Schichten von Sputterverfahren nicht für alle Substrate gleich.

Die Haftfestigkeit der Sputterschichten auf poliertem OFHC-Kupfer ist nicht ausreichend, insbesondere wenn der Anteil der metallischen Komponente höher als 10 V% ist. Die Haftfestigkeit dieser Proben ist so gering, daß die Haftfestigkeit nach zwei Stunden Wasserstofftemperung bei 750°C versagte.

Die Sputterproben auf dem Edelstahlsubstrat haben eine sehr gute Haftfestigkeit. Der Grund dafür kann sowohl an der Bindung zwischen W/Al₂O₃-Schicht und Edelstahl als auch an der hohen Rauigkeit des Edelstahlsubstrats liegen, die eine mechanische Verzahnung zwischen Schicht und Substrat bewirkt. Bei Wärmedämmschichten für Gasturbinen werden gezielt Defekte in der Schicht eingebaut. Diese Defekte erhöhen die Elastizität und die Lebensdauer der Schichten (116). Die Rauigkeit der Edelstahlsubstrate veranlaßt bei der Schichtherstellung Abschattungseffekte, die zum Aufbau einer Schicht mit höheren Defekten führen können. Diese Defekte können ähnliche Wirkung wie bei den Wärmedämmschichten der Gasturbinen haben.

4.2. Analyse der Proben

4.2.4. Schichtdicke

Die Tabelle 4.1 zeigt die Dicke der W/Al₂O₃-Cermetschichten als Sollwert und gemessen mit dem Tastschnittverfahren.

Die erwünschten Schichtdicken konnten bei den Sputterschichten nur mit dem Target V%=0.2 und 0.3 erreicht werden. Der Grund für die Dicke der Schichten, die 600 nm haben sollten (Probe CU11 und ST11) und nach der Herstellung eine zweimal so große Dicke besitzen als die erwünschte, liegt daran, daß die Eichung der Schichtdicke für alle Targetzusammensetzungen f=0.1, 0.2 und 0.3 nur bis 200 nm durchgeführt wurde. Es ist festzustellen, daß sich bei der längeren Sputterzeit die Sputterrate erhöht und es keinen linearen

Zusammenhang zwischen der Zeit und der Schichtdicke bei dieser Targetzusammensetzung $f=0.1$ gibt.

Bei den CVD-Schichten sind die Abweichungen von den gewünschten Schichtdicken zum Vergleich mit den Sputterschichten viel größer. Der Grund dafür ist die Instabilität des Gasflusses in der CVD-Anlage.

Tabelle 4.1 Sollwert und gemessene Schichtdicke der CVD- und Sputter-Proben.

Sputterproben, Dicke in nm					
OFHC-CU	Sollwert	gemessen	Edelstahl	Sollwert	gemessen
CU11	600	1400	ST11	600	1000
CU12	200	228	ST12	200	200
CU21	600	750	ST21	600	662
CU22	200	236	ST22	200	264
CU31	600	880	ST31	600	662
CU32	200	246	ST32	200	225
CVD-Proben, Dicke in nm					
OFHC-CU	Sollwert	gemessen	Edelstahl	Sollwert	gemessen
CUB1	200	446	ESB1	200	460
CUB2	600	230	ESB2	600	230
CUB3	200	208	ESB3	200	208
CUB4	600	400	ESB4	600	240
CUB5	200	305	ESB5	200	440
CUB6	600	110	ESB6	600	160

4.2.5. Mikrostruktur

Die Untersuchung der Mikrostruktur an CVD- und Sputterschichten wurde

- rasterelektronenmikroskopisch,
- transmissionselektronenmikroskopisch und
- atomkraftmikroskopisch durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskop. Von Proben beider Herstellungsverfahren wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen hergestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an CVD- und Sputterschichten sind im Bild 4.11 dargestellt (a und b CVD-Schichten und c und d Sputterschichten).

Erst bei stärkerer Vergrößerung ist die blumenkohlartige Struktur der Schichtoberfläche zu sehen. Diese Struktur ist auch bei atomkraftmikroskopischen Bildern zu beobachten (Bild

4.11). Im Bild 4.11 zeigen Bilder a und c die Oberflächenstruktur von CVD- und Sputter-schichten direkt nach der Herstellung und Bilder b und d nach der Wasserstofftemperung.

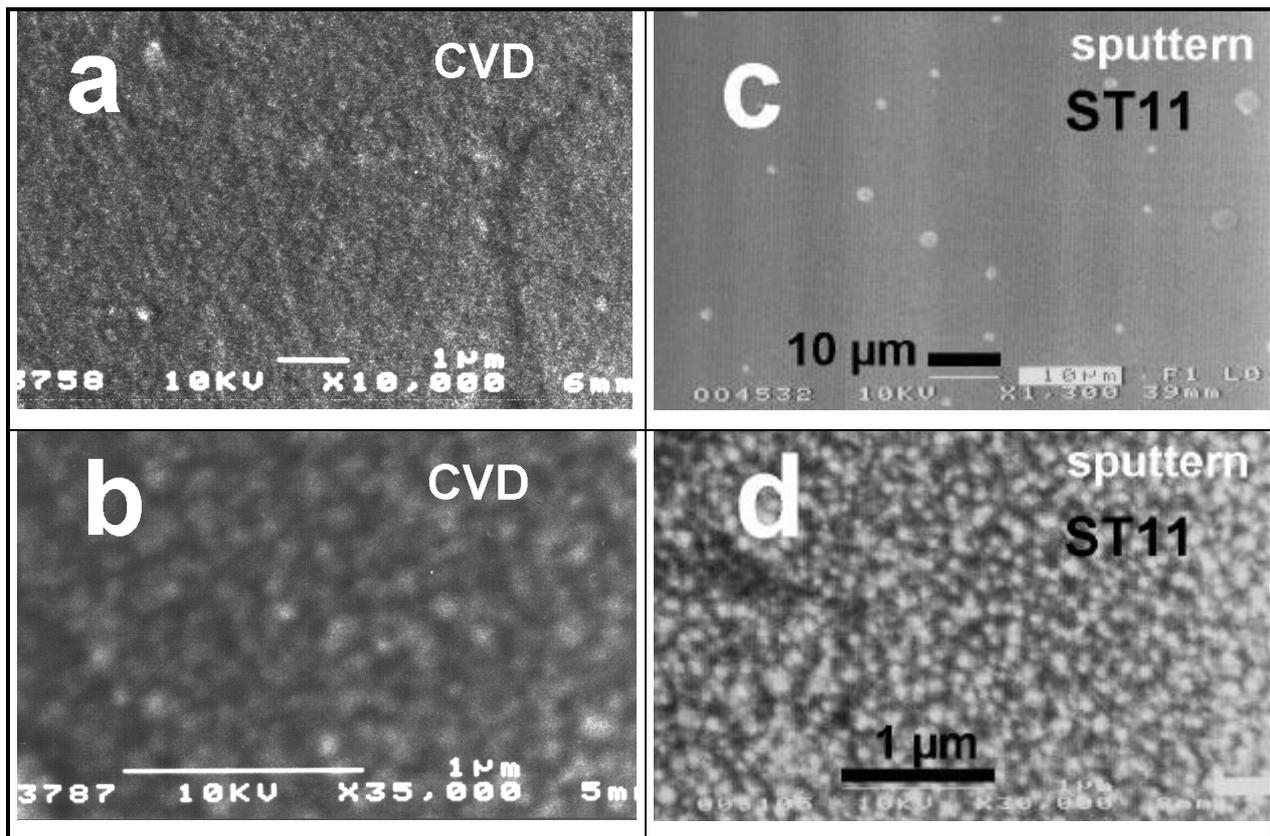


Bild 4.11 REM-Aufnahme an CVD-Schichten CU82 (a,b) und Sputter-Schichten ST11 (c,d). a und c direkt nach der Herstellung und b und d nach der Wasserstofftemperung.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen an Sputterschichten zeigen, daß die W/Al₂O₃-Cermetschichten direkt nach der Herstellung im Rahmen der Auflösung von a= 1/10000 und c=1/1000 keine Strukturen besitzen. Der Vergleich der REM-Bilder von CVD- und Sputterschichten zeigt, daß nur die CVD-Schichten direkt nach der Herstellung eine blumenkohllartige Struktur mit einer Höhenverteilung von ca. 5 nm besitzen. Der Grund dafür liegt hier unter anderem an der höheren Temperatur des Substrats beim CVD-Verfahren als beim Sputterverfahren. Dieser Effekt kann auch bei Sputterschichten beobachtet werden, wenn die Substrattemperatur höher als 400°C ist.

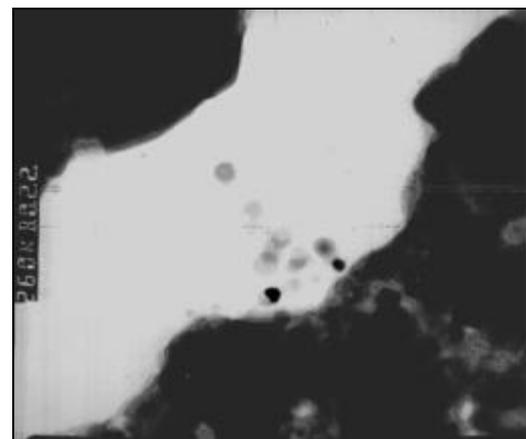


Bild 4.12 TEM Hellfeldaufnahme einer CVD-Schicht nach Wasserstofftemperung bei 800°C, V=260000 (81)

Das Bild 4.13 zeigt atomkraftmikroskopische Aufnahmen und die Höhenverteilung einer CVD-Schicht direkt nach der Herstellung und nach Wasserstofftemperung. Auf der linken Seite des Bildes 4.13 oben sind Ausschnitte von 2x2 und unten von 0.8x0.8 μm . Die Ergebnisse zeigen, daß bei einer Rasterung von 2x2 μm die Rauigkeit der blumenkohlartigen Struktur dieser Schicht vor und nach der Wasserstofftemperung 5 und 3 nm beträgt (Bild 4.13).

Die Wasserstofftemperung wurde bei einer Temperatur von 750°C und 1h lang durchgeführt. Die Wasserstofftemperung hat zwei Effekte auf die W/Al₂O₃-Schichten. Einerseits reduziert Wasserstoff das Wolframoxid zu Wolfram, andererseits bewirkt die hohe Temperatur von 750°C und 1 Stunde Temperung ein Kornwachstum der Schichten bzw. Säulen, die bei der Schichtwachstum während der Herstellung entstehen.

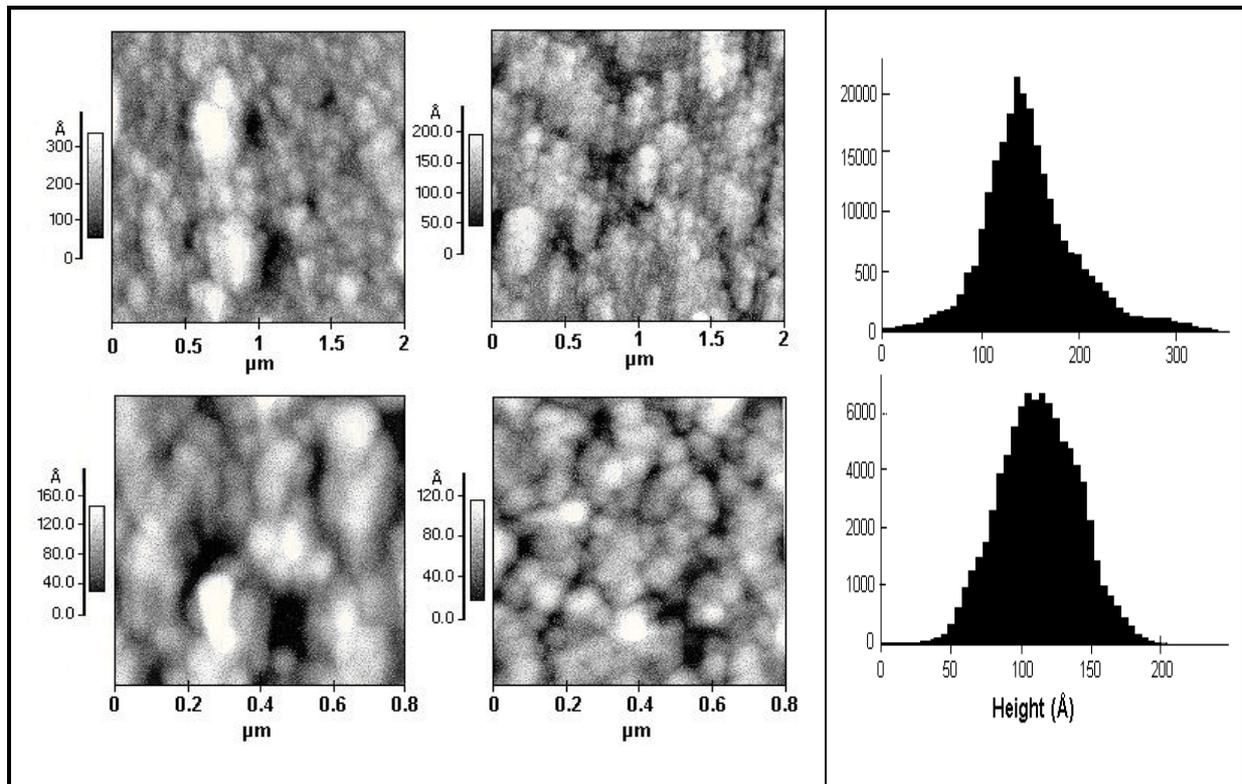


Bild 4.13 Kraftmikroskopische Aufnahme einer CVD-Schicht ES16. Links vor der Temperung (750°C, 1h) und rechts nach der Temperung und das Histogramm der Höhenverteilung, oben vor der Temperung und unten nach der Temperung (81)

Die Form der metallischen Partikel in einer oxidischen Matrix wirkt auf die optischen Eigenschaften der Cermetschicht. Um die Form der metallischen Partikel von Wolfram in Aluminiumoxid festzustellen, wurden eine TEM-Durchstrahl-Aufnahme in einem Riß der W/Al₂O₃-Schicht gemacht. Die EDX-Punktanalyse an sphärischen dunklen Partikeln zeigt reines

Wolfram (Bild 4.12). Für alle Anpassungen der ellipsometrischen Messungen wurde die Form der metallischen Wolfram-Partikel als im Aluminiumoxid sphärisch angenommen.

4.2.3. Zusammensetzung der Proben

Das Bild 4.14 zeigt die EDX-Analyse an Sputter- und CVD-Schichten. Als Beispiel wurden zwei CVD-Schichten (CUB3 und ESB4) und zwei Sputterschichten (CU32 und ST31) auf Kupfer- und Edelstahlsubstraten gewählt. Zur besseren Veranschaulichung der EDX-Analysen wurden hier die Ergebnisse in einem 3D-Säulendiagramm dargestellt. Die Säulen zeigen die Zusammensetzung der Proben in Atomprozent nach der Herstellung, nach der Wasserstofftemperung und nach 10, 100 und 1000 h Auslagerung im Vakuum bei 500°C.

Die Bilder zeigen, daß nach der Wasserstofftemperung (2h x 750°C) der Sauerstoffanteil der Schichten deutlich abnimmt. Dadurch nimmt der Anteil an Wolfram zu. Die weiteren Auslagerungen im Vakuum bei 500°C zeigen, daß sich nach 10, 100 und 1000 h die Zusammensetzung der Schichten kaum ändert.

Die vollständigen EDX-Analysen sind in Tabellen A1-1 und A1-2 im Anhang 1 dargestellt. Bei den EDX-Messungen wurden die Substratmaterialien auch gemessen. Dann wurden die Elemente Wolfram, Sauerstoff und Aluminium herausgenommen und auf 100% normiert. Diese normierten Werte für Wolfram sind in der Tabelle 4.2 in den Spalten EDX dargestellt. Die Volumenprozent aus den Anpassungen der optischen Messungen wurden nach der Gleichung 3.2 in Atomprozent umgerechnet und in der Spalte Anpassung dargestellt, wobei für Wolfram und Aluminiumoxid Atomgewicht und spezifisches Gewicht aus der Literatur entnommen wurden.

Vergleicht man die umgerechneten Atomprozent von Anpassungen mit gemessenen Atomprozent von EDX-Messungen in Tabelle 4.2, stellt man fest, daß die EDX-Messungen weniger Wolfram in der Schicht als Anpassungen zeigen. Die erste Messung an Probe CU32 zeigt eine Ausnahme. Ein Vergleich zwischen Proben mit Kupfer- und Edelstahlsubstraten zeigt, daß die Differenz zwischen den Anpassungen und EDX-Messungen bei Kupfersubstraten viel geringer als bei Edelstahlsubstraten ist. Es ist sehr problematisch den Füllfaktor einer Cermetschicht zu bestimmen.

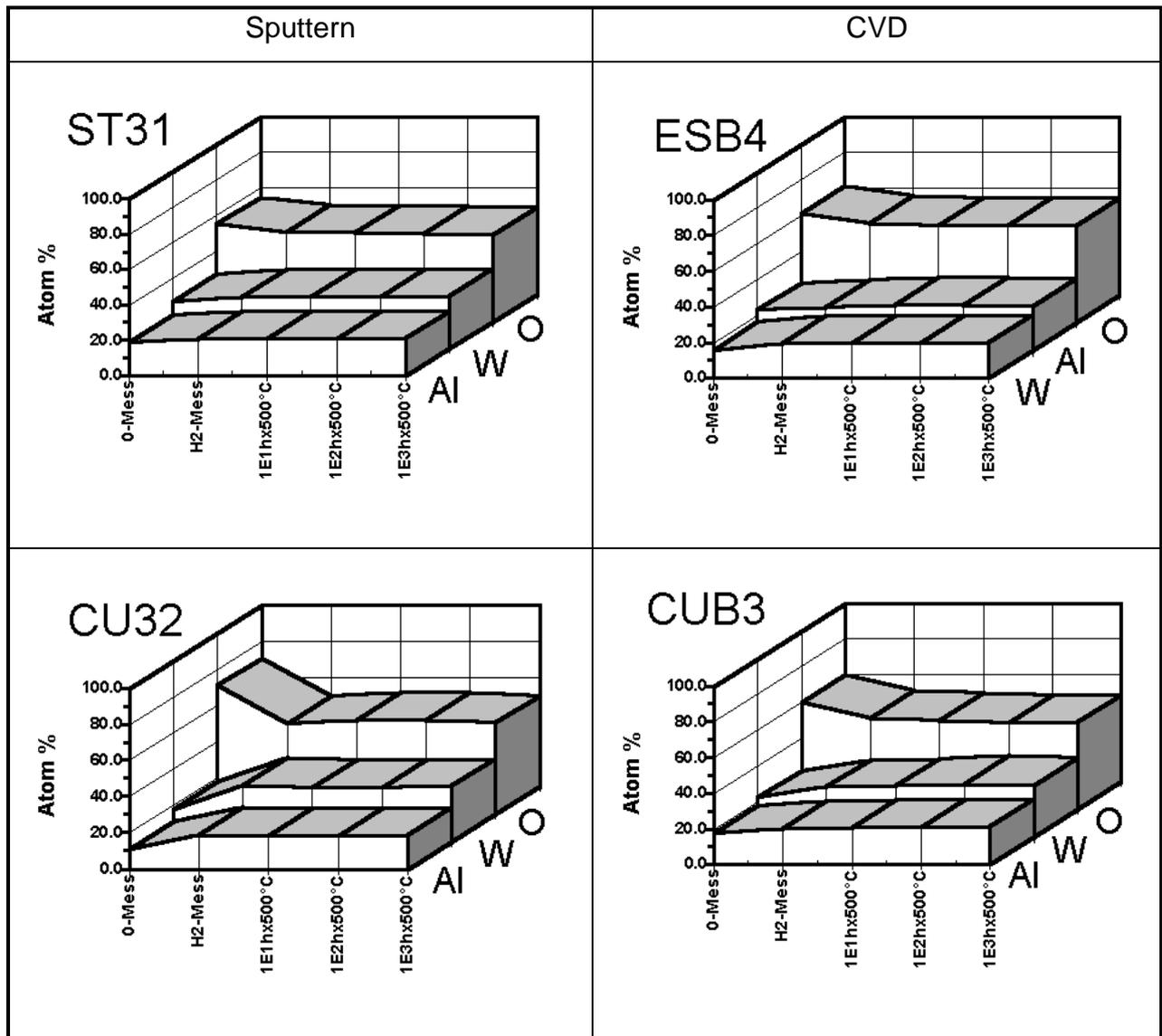


Bild 4.14 EDX-Analyse von zwei Sputter- und CVD-Schichten nach der Herstellung, nach Wasserstofftemperung (2h x 750°C) und nach 10, 100 und 1000h Auslagerung im Vakuum bei 500°C

Die EDX-Analyse liefert nur die Atomprozentage jeweiliger Atome in der Schicht (und des Substrats). Mit der EDX-Analyse kann keine Bindungsart gemessen werden. Eine Cermetschicht besteht immer aus mindestens einem Metall und einem Oxid. Ein Teil der metallischen Komponente liegt stets in oxidischer Form vor. Bei den W/Al₂O₃-Schichten treten neben Wolfram auch Suboxide von Wolfram auf (81). Der Anteil des gemessenen Sauerstoffs ist immer größer als der des gebundenen Sauerstoffs im Oxid. Ein Teil des zusätzlichen Sauerstoffs kann als adsorbierter Sauerstoff auf der Cermetschicht und als eingeschlossene Hohlräume in der Schicht berücksichtigt werden.

Der Rest des Sauerstoffs verteilt sich gebunden auf Metalloxide. Schon vor der Herstellung liegt auf dem Substrat, je nachdem wie die Sauerstoffaffinität des metallischen Substrats ist, eine Oxidhaut. Die Oxidation der metallischen Komponente der Cermetschicht hat verschiedene Herkunft. Bei einem Sintertarget liegt ein Teil des Targets in oxidischer Form vor, so daß bei der Herstellung dieses Metalloxid direkt als Schichtmaterial gesputtert wird. Der Restgas in der Vakuumkammer (sowohl beim CVD- als auch beim Sputterverfahren) reicht aus, um einen Teil der metallischen Komponente schon bei der Schichtherstellung zu oxidieren.

Tabelle 4.2 Atomprozent A% (Wolfram) der CVD-Proben CUB3 und ESB4 und Sputter-Proben CU32 und ST31 von Anpassungen der ellipsometrischen Messungen und gemessene Atomprozent bei EDX-Analysen

Verfahren	Probe	Messung	Wolframgehalt in A%		
			Sollwert	EDX-Messung	Anpassung
CVD	CUB3	1-Mess	40.14	22	23
		H ₂ -Mess	40.14	28	37
		1000hx500°C	40.14	30	37
	ESB4	1-Mess	40.14	16	39
		H ₂ -Mess	40.14	20	40
		1000hx500°C	40.14	20	39
Sputtern	CU32	1-Mess	53.48	18	5
		H ₂ -Mess	53.48	30	32
		1000hx500°C	53.48	31	32
	ST31	1-Mess	53.48	27	40
		H ₂ -Mess	53.48	29	40
		1000hx500°C	53.48	30	44

Aus den oben genannten Gründen ist es nicht möglich quantitativ den Füllfaktor einer Cermetschicht allein aus EDX-Messungen zu bestimmen. Es ist eher ein effektiver Füllfaktor, der sich aus allen Komponenten der Cermetschicht zusammensetzt. Dieser effektive Füllfaktor ist der mit den Anpassungsrechnung aus den optischen Meßwerten sich ergebende Wert. Daher sind die Werte in Tabelle 4.2 so unterschiedlich. Die Untersuchungen an CVD-Cermetschichten haben gezeigt (81), daß die CVD-Wolframpartikel in der Al₂O₃-Matrix wie bei dem System Mo/Al₂O₃ (36-39) eine viel geringere Oxidation haben als massives Wolfram. Die Wasserstofftemperatur hat einen entscheidenden Einfluß auf die Temperaturstabilität der W/Al₂O₃-Schichten. Die optischen Eigenschaften und EDX-Analysen zeigen, daß bei den Auslagerungen bei 500°C die Zusammensetzung der Schichten sehr konstant bleiben. Das ist ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit.

4.3. Ellipsometrische Meßdaten

4.3.1. CVD-Schichten

Aus den Ergebnissen der ellipsometrischen Messungen wurden repräsentativ von jedem Herstellungsverfahren jeweils zwei Proben auf Kupfer- und Edelstahlsubstrat ausgewählt und hier dargestellt. Die vollständigen Ergebnisse der ellipsometrischen Messungen sind im Anhang 2 mitgeteilt.

Das Bild 4.15 zeigt die Ergebnisse der ellipsometrischen Messungen an CVD-Schichten auf OFHC-Kupfer- und Edelstahl-Substraten. Da die Ergebnisse der ellipsometrischen Messungen nach der Wasserstofftemperatur sich kaum voneinander unterscheiden, wurden nur die Ergebnisse direkt nach der Herstellung, nach der Wasserstofftemperatur (750°C, 1h) und nach 1000h Auslagerung bei 500°C im Vakuum dargestellt. In den Diagrammen stellen die Punkte die ellipsometrischen Messungen dar und die durchgezogenen Linien die Anpassungen.

Die Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 zeigen die Probeninformation und Anpassungsparameter. Die Punkte stellen nur eine Auswahl der gemessenen Punkte dar. Mit Hilfe der Gleichung 2.6 und der Anpassungsparameter wurden die durchgezogenen Kurven berechnet. Die ellipsometrischen Messungen wurden im VIS- und NIR-Bereich unter einem Einfallswinkel von 65° gemessen, im IR-Bereich jedoch unter einem Einfallswinkel von 70°. Dieser Unterschied zeigt sich im spektralen Verlauf der ellipsometrischen Größen durch die Unstetigkeit bei 2000 nm.

Die Anpassung der Kurven bei den CVD-Proben nach der Wasserstofftemperatur ist wesentlich genauer als direkt nach der Herstellung. Obwohl die Schicht aus Wolfram und Suboxiden von Wolfram und Aluminiumoxid bestehen, wurden für die Anpassung der Schichten vor der Wasserstofftemperatur die optischen Konstanten von Wolfram benutzt. Die Wasserstofftemperatur bewirkt einerseits eine Reduktion von Wolframoxid zu Wolfram, andererseits führen die Temperaturen von 750°C zu einer Rekristallisation der Schicht bzw. einer Zunahme der Stengeldurchmesser der Kolumnarstruktur der Schicht.

Die Abkürzungen in der Tabellen haben folgende Bedeutung: **MAXFF**: maximaler Füllfaktor an der Grenzfläche Schicht/Substrat bei einer Gradientschicht, **TDG**: Teildicke der Cermetschicht bei einer Gradientschicht (nm), **RD**: Rauigkeitsdicke (nm), **TDR**: Teildicke der Rauigkeit (nm) und **Füllfaktor**: in einer homogenen Schicht der Füllfaktor in der gesamten Dicke und in einer Gradientschicht der mittlere Füllfaktor in der gesamten Dicke. Der vollständige Verlauf der Berechnung wird im Kapitel 4.3.3 dargestellt.

Tabelle 4.3 Parameter zur Anpassung der ellipsometrischen Messungen der CVD-Proben ESB3 und CUB3 nach der Herstellung, nach Wasserstofftemperatur und 1000h Auslagerung bei 500°C im Vakuum

CVD		Anpassung						Messung
		MAXFF	Füllfaktor	TDG [nm]	RD [nm]	TDR [nm]	A%	A%
ESB3 d=208 [nm]	1-Mess	0.00	0.10	0.00	55	18.33	22.96	20.76
	H2-Mess	0.00	0.18	0.00	50	16.67	37.06	26.57
	1000hx500°C	0.00	0.18	0.00	50	16.67	37.06	22.99
CUB3 d=200 [nm]	1-Mess	0.00	0.10	0.00	55	18.33	22.96	21.89
	H2-Mess	0.00	0.18	0.00	50	16.67	37.06	28.04
	1000hx500°C	0.00	0.18	0.00	50	16.67	37.06	29.15

Tabelle 4.4 Parameter zur Anpassung der ellipsometrischen Messungen der Sputter-Proben ST12 und CU12 nach der Herstellung, nach Wasserstofftemperatur und 1000h Auslagerung bei 500°C im Vakuum

Sputtern		Anpassung						Messung
		MAXFF	Füllfaktor	TDG [nm]	RD [nm]	TDR [nm]	A%	A%
ST12 d=200 [nm]	1-Mess	0.03	0.018	20.00	50.0	5.00	4.69	3.86
	H2-Mess	0.09	0.054	20.00	50.0	5.00	13.28	4.65
	1000hx500°C	0.09	0.054	20.00	50.0	5.00	13.28	4.45
CU12 d=228 [nm]	1-Mess	0.07	0.042	22.80	20.0	2.50	10.52	3.76
	H2-Mess	0.07	0.042	21.00	20.0	2.50	10.52	4.26
	1000hx500°C	0.07	0.042	21.00	20.0	2.50	10.52	4.43

Das Interferenzmaximum von $\tan \Psi$ bei ca. 1000 nm ist vor der Wasserstofftemperatur besonderes wegen der oxidischen Eigenschaften der Schichten durch hohe Beträge zu beobachten. Die Auslagerung bis 10³hx500°C nach der Wasserstofftemperatur hat kaum Einfluß auf die optischen Eigenschaften der Proben.

CVD-Proben

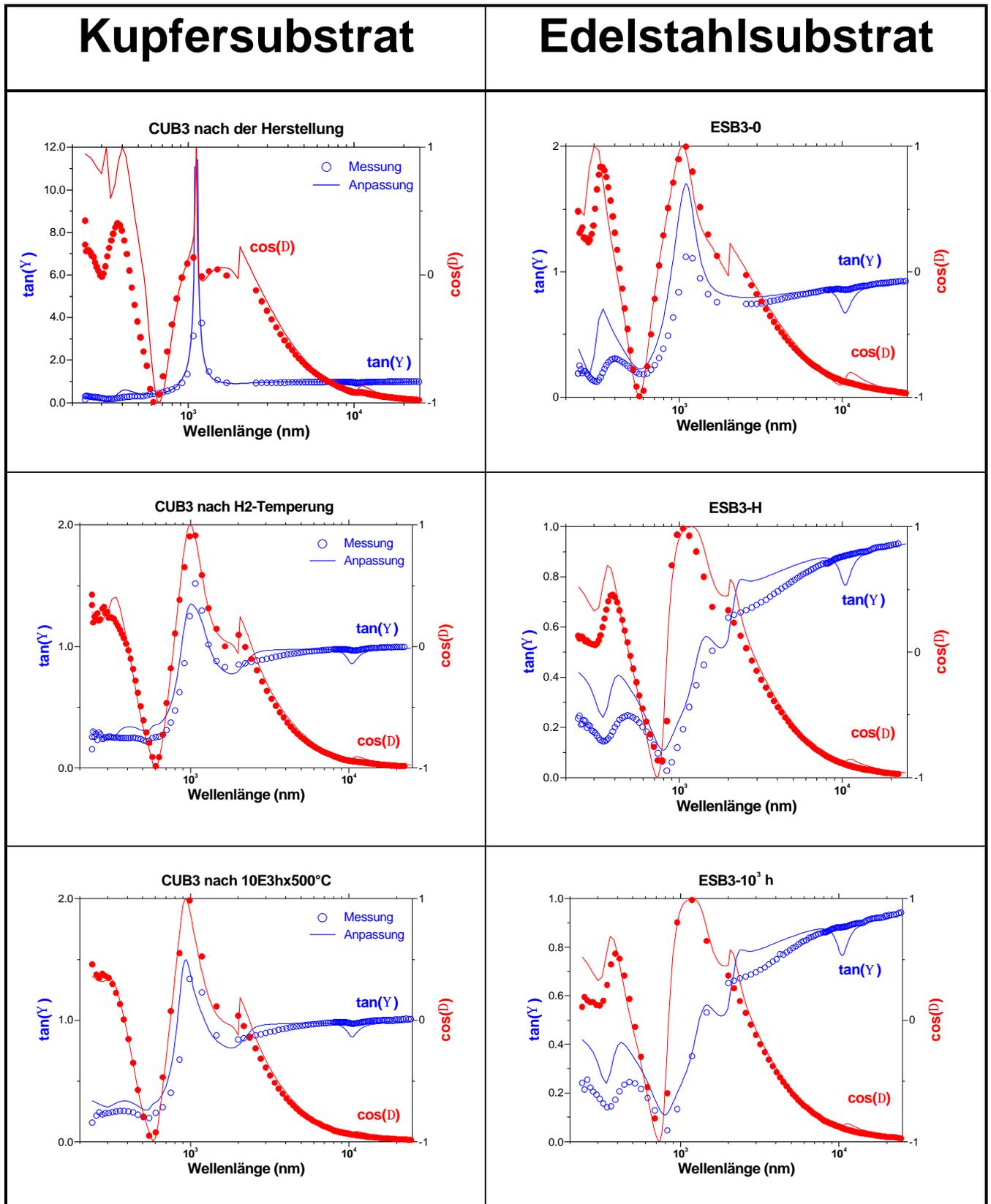


Bild 4.15 gemessene spektrale ellipsometrische Größen $\tan(\Psi)$ und $\cos(\Delta)$ und Anpassungen der Proben CUB3 und ESB3 nach der Herstellung, nach Wasserstofftemperung und nach 1000h Auslagerung bei 500°C im Vakuum.

Der Berreman-Effekt und die Gitterabsorption der gemessenen Kurven sind nicht so ausgeprägt wie bei der Simulation (Kapitel 4.1). Die optischen Eigenschaften beider Proben lassen sich nach der Wasserstofftemperatur besser miteinander vergleichen.

Die Schichten auf Edelstahlsubstraten haben geringere Interferenzen im Bereich des Sonnenspektrums und eine geringere Reflexion im IR-Bereich und dadurch einen größeren hemisphärischen Emissionsgrad.

Die Rauigkeit verleiht diesen Schichten eine höhere solare Absorption, während die geringe Reflexion im IR-Bereich eine hohe thermische Abstrahlung bewirkt. Die Tabelle 4.3 zeigt in den letzten zwei Spalten die Atomprozentage der Anpassungsrechnung und der EDX-Analyse. Wie bei den anderen Proben, die im Kapitel 4.2.2 diskutiert wurden, zeigen hier die EDX-Analysen und Anpassungsparameter zwar große Unterschiede, aber ähnliche Tendenzen (Vergleich Kapitel 4.2.2).

In Folgenden werden einige Gesichtspunkte diskutiert, die sich aus den Abbildungen des Anhangs 2 ergeben. Die Probe CUB1 zeigt den typischen Verlauf einer Gradientenschicht im Sonnenspektrumbereich für $\cos\Delta$. Die spektrale Phasenverschiebung $\cos\Delta$ dieser Probe zeigen im Wellenlängenbereich 250 und 500 nm nach der Herstellung und weiterer Behandlungen Werte nahe 1.

Die ellipsometrische Messung enthält in dem Bereich zwischen 800 und 1700 nm viele Fehler, da die Schichten mit geringem Metallgehalt in diesem Intervall transparent sind und extreme Interferenzen aufweisen. Im MIR-Bereich ist sowohl der Berremaneffekt als auch die Gitterabsorption von Al_2O_3 zu beobachten. Die gemessenen $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ zeigen eine deutlich bessere Infrarotreflexion als die Ergebnisse der Anpassungsrechnung. Das heißt, daß diese Schichten tatsächlich einen geringeren hemisphärischen Emissionsgrad besitzen. Bei diesen Proben kann der Einfluß des Wasserstoffs auf das Interferenzmaximum erster Ordnung im $\tan\Psi$ -Verlauf zwischen 4 und 5 μm gut beobachtet werden.

Die Anpassung der CVD-Proben ESB1 mit einer Schichtdicke von 460 nm ist im Vergleich mit CUB1 viel besser und genauer. Die spektral gemessenen ellipsometrischen

Größen weisen darauf hin, daß es sich hier um eine Gradientschicht handelt. Der Berremaneffekt und die Gitterabsorption sind hier viel stärker vertreten als bei der Probe CUB1.

Die Proben CUB2 und ESB2 haben ein metallisches Verhalten. Die Probe CUB2 zeigt direkt nach der Herstellung durch einen großen Anteil von WO_x in der Schicht noch ein günstigeres Verhalten für die Solarenergie als nach der Wasserstofftemperung. Nach der Wasserstofftemperung zeigt die Probe ESB2 zwei Peaks im MIR. Diese Peaks konnten mit den optischen Konstanten von Al_2O_3 und Wolfram nicht angepaßt werden. Die Proben CUB4 und ESB4 zeigen trotz unterschiedlicher Substrate ein sehr ähnliches optisches Verhalten. Die Anpassung des $\tan\Psi$ -Verlaufs ist viel besser als beim $\cos\Delta$ -Verlauf.

Die Proben CUB5 und ESB5 zeigen bessere selektive Eigenschaften als die vorher beschriebenen Proben. Die thermische Abstrahlung der Kupferprobe ist gering und durch die geringere Dicke hat sie eine bessere solare Absorption als ESB5.

Die Proben CUB6 und ESB6 auf den Seiten A2-16 und A2-17 zeigen das Verhalten einer dünnen Cermetschicht. Bei der Probe CUB6 liegt der Übergang zwischen dem absorbierenden und dem reflektierenden Bereich bei ca. $1\ \mu\text{m}$, und durch die Rauigkeit zeigt die Probe ESB6 einen Übergang, der sich zwischen 10^3 und 10^4 nm hinreckt. Die Probe ESB6 hat eine 10-fache höhere thermische Abstrahlung als die Probe CUB6. Die Ergebnisse zeigen, daß bei den CVD-Schichten eine Schichtdicke von ca. 200 nm und ein Füllfaktor zwischen 10 und 20% zu einer guten Selektivität führt.

4.3.2. Sputterschichten

Das Bild 4.16 zeigt die Ergebnisse der ellipsometrischen Messungen an Sputterschichten direkt nach der Herstellung, nach der Wasserstofftemperung und nach der $10^3\text{h}\times 500^\circ\text{C}$ Auslagerung. Beide Proben CU12 und St12 wurden nacheinander und mit gleichen Sputterparametern hergestellt. Die linke Spalte zeigt eine Schicht auf Kupfersubstrat CU12 mit einer Dicke von 228 nm.

Die rechte Spalte zeigt eine Schicht auf Edelstahlsubstrat St12 mit einer Dicke von 200 nm. Die Probe auf Kupfersubstrat zeigt eine schlechte solare Absorption. Die Wirkung

der Wasserstofftemperatur ist im spektralen Verlauf von $\tan\Psi$ viel deutlicher zu beobachten als bei $\cos\Delta$. Ein Vergleich mit den theoretischen Berechnungen zeigt (Bild 4.2, Seite 4-3), daß sich durch die Zunahme des metallischen Wolframs die Interferenzextrema zu größeren Wellenlängen verschieben.

Besonders fällt der Übergang zum extrem großen Interferenzmaximum erster Ordnung zwischen 1 und 2 μm bei der Probe ST12 auf. Die Auslagerung hat bis $10^3 \times 500^\circ\text{C}$ im Vakuum auch keinen Einfluß auf die Proben. Die Anpassung der Sputterproben sind wesentlich besser als bei den CVD-Proben. Der Berreman-Effekt ist bei den Sputterschichten sehr eindeutig zu beobachten.

Da die Haftfestigkeit der Sputterschichten auf Kupfersubstraten nicht ausreicht, können hier nur die Spektren der Proben direkt nach der Herstellung zum Vergleich herangezogen werden. Die Reproduzierbarkeit der Herstellung von Sputterschichten ist wesentlich besser als bei den CVD-Schichten. Der Verlauf der Spektren von zwei Proben mit gleichen Herstellungsparametern (Target und Dicke), aber unterschiedlichen Substraten zeigt hier immer gut vergleichbare Verläufe (vergleiche Bilder A2-18 bis A2-29). Die Kupfer- und Edelstahlproben wurden im Sputterverfahren in zwei verschiedenen Arbeitsgängen hergestellt.

Die Selektivität der Proben CU31 und ST31 ist durch die hohe Schichtdicke sehr ungünstig. Wasserstofftemperatur und Auslagerungen zeigen keinen großen Einfluß auf die optischen Eigenschaften der ST31. Dünne Schichten aus dem selben Target zeigen gute selektive Eigenschaften. Der Übergang von Absorption zu Reflexion ist hier bei den Kupferproben wie bei den CVD-Schichten viel schärfer als bei den Edelstahlproben. Der Berremaneffekt ist direkt nach der Herstellung der Proben zu beobachten, besonders auf dem guten Infrarotreflektor Kupfer. Die Gitterabsorption von Al_2O_3 wird direkt nach der Wasserstofftemperatur durch die Kristallisation des Al_2O_3 deutlich sichtbar.

Sputterproben	
Kupfersubstrat	Edelstahlsubstrat

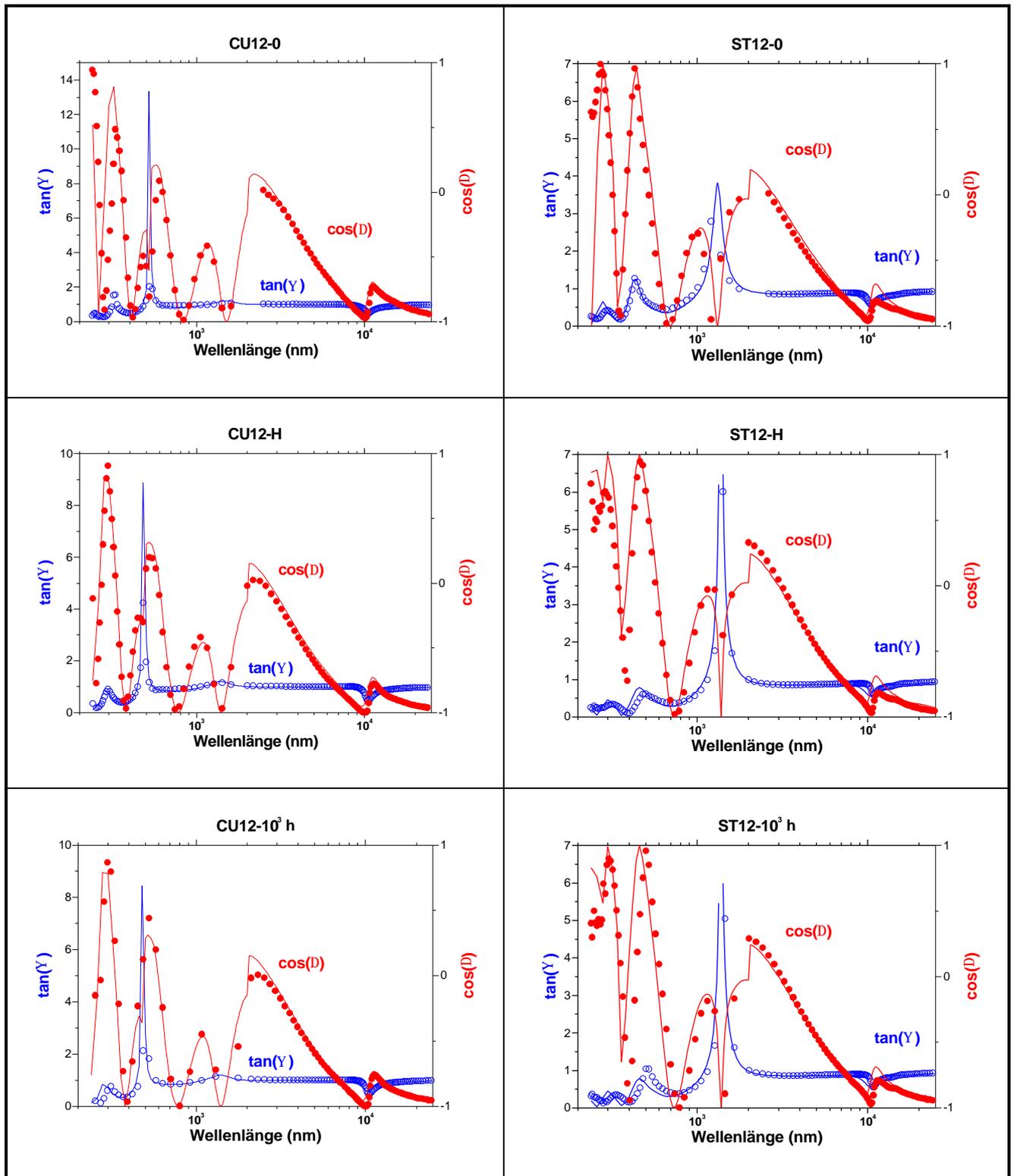


Bild 4.16 gemessene spektrale ellipsometrische Größen $\tan(\Psi)$ und $\cos(\Delta)$ und Anpassungen der Proben CU12 und ST12 nach der Herstellung, nach Wasserstofftemperung und nach 1000h Auslagerung bei 500°C im Vakuum.

Die Verschiebung der Abbruchkante zwischen Absorption und Reflexion durch Zunahme der metallischen Komponente ist bei der Probe CU32 im Verlauf der Reflexion deutlich zu beobachten. Die Verschiebung dieser Abbruchkante von der Probe ST32 ist viel geringer.

Die Proben CU21 und ST21 haben gegenüber CU31 und ST31 weniger metallische Eigenschaften. Diese Schichten zeigen mit Dicken größer als 600 nm keine guten solarselektiven Eigenschaften. Die Proben CU22 und ST22 zeigen, daß aus dieser Schichtzusammensetzung gute selektive Eigenschaften gewonnen werden, wenn das Substrat rauh ist und eine gute Infrarotreflexion vorhanden ist.

Die Proben CU11 und ST11 zeigen nur oxidische Eigenschaften. Durch die hohe Dicke >1000 nm zeigen beide Proben zahlreiche Interferenzen.

Der Berremaneffekt ist bei diesen Proben am deutlichsten zu beobachten. Die Gitterabsorption von Al_2O_3 zeigt sich gegenüber dem Berremaneffekt mit nur einer leichten Schulter. Die Interferenzen sind durch die guten Reflektionseigenschaften und geringere Rauigkeit viel deutlicher zu beobachten. Die Eigenschaften der Proben CU12 und ST12 wurden bereits am Anfang dieses Kapitels diskutiert.

4.3.3. Reflexion und gerichteter Emissionsgrad

Das Bild 4.17 zeigt die Reflexion der gleichen Proben (Bild 4.15 und Bild 4.16) bei senkrechtem Einfallswinkel. Während die Reflexion bei Kupfersubstraten schon bei 10 μm einen Wert von fast 0,99 erreicht, ist die Reflexion bei den Edelstahlsubstraten maximal bei 30 μm noch 0.94. Der gerichtete Emissionsgrad wurde bei Einfallswinkeln von 0° bis 85° mit einem Abstand von 5° für eine Temperatur von 400°C berechnet (Anhang 7). Die spektralen Reflexionsdaten wurden zur Berechnung des gerichteten Emissionsgrads nach Gleichung 2 bis 100 μm logarithmisch so extrapoliert, daß die Reflexion bei 100 μm gleich 0.99 beträgt.

Es wurde die Newtonsche Interpolationmethode verwendet, um eine Funktion zu finden, die durch alle berechneten Punkte (n=19) geht. Newtonsche Interpolationmethode liefert ein Polynom von Grad n-1.

Probe	Reflexion [^]	gerichteter Emissionsgrad
-------	------------------------	---------------------------

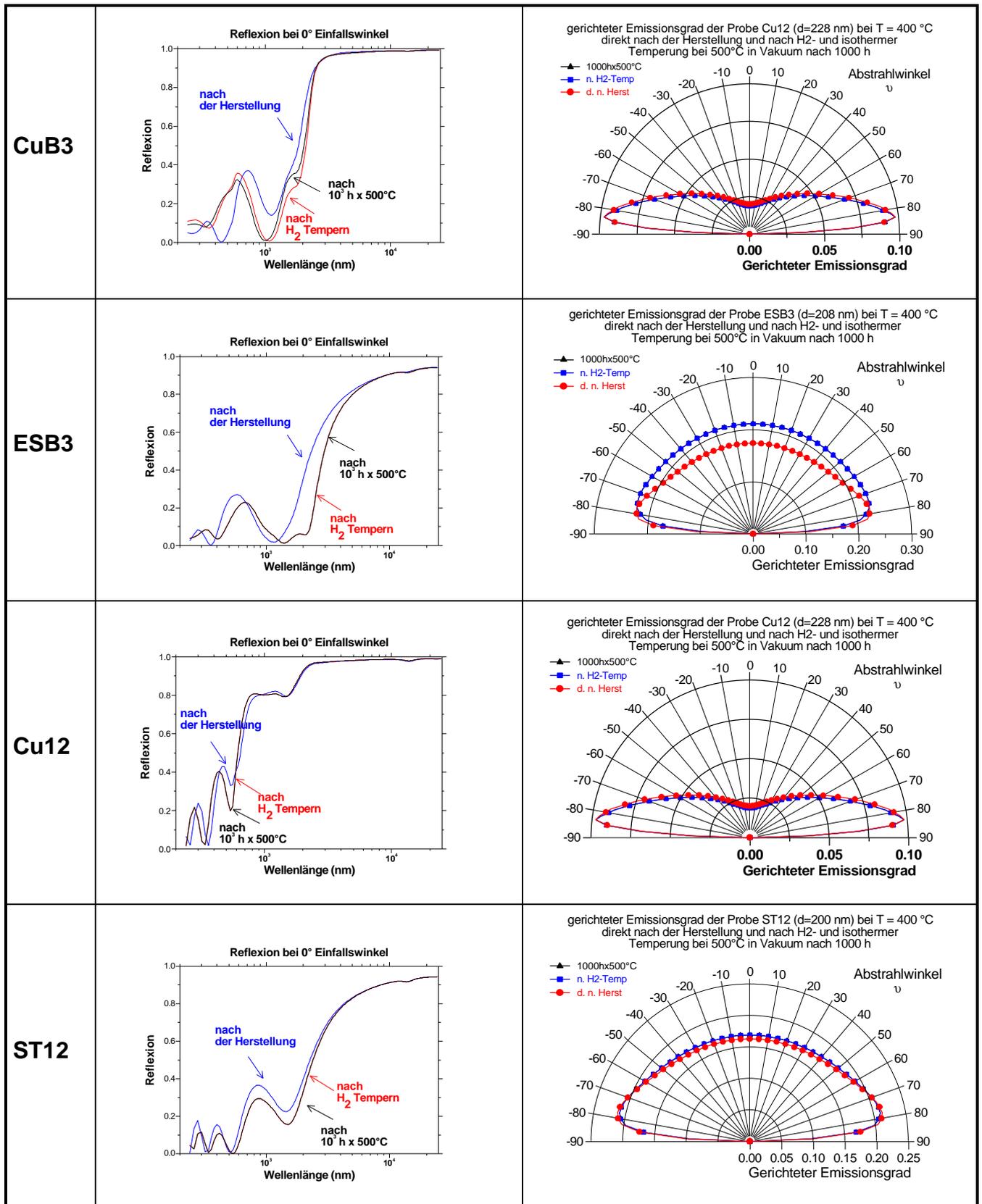


Bild 4.17 Reflexion und gerichteter Emissionsgrad der CVD-Proben CUB3 und ESB3 und Sputterproben CU12 und ST12 bei 400°C

Die Formel von Newton vereinfacht sich, wenn x-Werte (in diesem Fall 5° Abstand der Winkel voneinander) in gleichmäßigen Abständen aufeinander folgen (107).

Tabelle 4.5 hemisphärischer Emissionsgrad, solare Absorption und $\alpha_{\perp}/\epsilon_{\gamma}$ der Sputterschichten nach der Herstellung, nach Wasserstofftemperung und nach 10, 100 und 1000h Auslagerung bei 500°C im Vakuum

hemisphärischer Emissionsgrad der Sputter-Proben												
$\epsilon(\text{PVD})$	CU11	ST11	CU12	ST12	CU21	ST21	CU22	ST22	CU31	ST31	CU32	ST32
1-MESS	0.20	0.34	0.04	0.18	0.14	0.31	0.05	0.17	0.25	0.41	0.05	0.19
H2-MESS	0.22	0.36	0.04	0.18		0.35		0.18		0.41	0.05	0.22
10hx500°C	0.22	0.36	0.04	0.18		0.35		0.18		0.43	0.05	0.22
100hx500°C	0.22	0.35	0.04	0.18		0.35		0.18		0.43	0.05	0.22
1000hx500°C	0.22	0.35	0.04	0.18		0.34		0.18		0.43	0.05	0.22
Solarer Absorptionsgrad der Sputter-Proben bei senkrechtem Einfallswinkel												
$a(\text{PVD})$	CU11	ST11	CU12	ST12	CU21	ST21	CU22	ST22	CU31	ST31	CU32	ST32
1-MESS	0.33	0.78	0.34	0.76	0.73	0.86	0.59	0.77	0.87	0.86	0.37	0.82
H2-MESS	0.69	0.87	0.39	0.83		0.87		0.80		0.85	0.76	0.86
10hx500°C	0.69	0.87	0.39	0.83		0.87		0.80		0.84	0.76	0.86
100hx500°C	0.69	0.85	0.39	0.83		0.87		0.80		0.84	0.76	0.87
1000hx500°C	0.69	0.85	0.39	0.83		0.88		0.80		0.84	0.76	0.86
a/e der Sputter-Proben												
$a/\epsilon(\text{PVD})$	CU11	ST11	CU12	ST12	CU21	ST21	CU22	ST22	CU31	ST31	CU32	ST32
0-MESS	1.62	2.30	7.96	4.26	5.28	2.78	11.90	4.46	3.55	2.09	8.17	4.24
H2-MESS	3.20	2.43	9.63	4.57		2.49		4.42		2.09	15.77	3.91
10hx500°C	3.20	2.43	9.63	4.57		2.49		4.33		1.93	15.77	3.91
100hx500°C	3.20	2.41	9.63	4.57		2.49		4.42		1.93	16.20	3.99
1000hx500°C	3.20	2.41	9.63	4.57		2.57		4.40		1.93	16.20	3.93

Tabelle 4.6 hemisphärischer Emissionsgrad, solare Absorption und $\alpha_{\perp}/\epsilon_{\gamma}$ der CVD-Schichten nach der Herstellung, nach Wasserstofftemperung und nach 10, 100 und 1000h Auslagerung bei 500°C im Vakuum

hemisphärischer Emissionsgrad der CVD-Proben												
$\epsilon(\text{CVD})$	CUB1	ESB1	CUB2	ESB2	CUB3	ESB3	CUB4	ESB4	CUB5	ESB5	CUB6	ESB6
1-MESS	0.48	0.51	0.11	0.13	0.04	0.19	0.26	0.36	0.10	0.25	0.03	0.18
H2-MESS	0.52	0.49	0.37	0.24	0.04	0.22	0.34	0.40	0.12	0.26	0.03	0.20
10hx500°C	0.52	0.53	0.11	0.24	0.04	0.22	0.34	0.40	0.12	0.27	0.03	0.20
100hx500°C	0.54	0.56	0.11	0.24	0.04	0.22	0.37	0.40	0.10	0.27	0.03	0.20
1000hx500°C	0.54	0.56	0.17	0.23	0.04	0.22	0.37	0.38	0.10	0.27	0.03	0.20
Solarer Absorptionsgrad der CVD-Proben bei senkrechtem Einfallswinkel												
$a(\text{CVD})$	CUB1	ESB1	CUB2	ESB2	CUB3	ESB3	CUB4	ESB4	CUB5	ESB5	CUB6	ESB6
1-MESS	0.94	0.96	0.82	0.81	0.76	0.83	0.93	0.95	0.88	0.77	0.62	0.86
H2-MESS	0.95	0.96	0.81	0.86	0.77	0.86	0.94	0.95	0.89	0.81	0.64	0.88
10hx500°C	0.95	0.96	0.74	0.86	0.77	0.86	0.94	0.95	0.89	0.89	0.64	0.88
100hx500°C	0.94	0.96	0.74	0.89	0.78	0.86	0.94	0.95	0.88	0.88	0.74	0.88
1000hx500°C	0.94	0.96	0.76	0.90	0.78	0.86	0.95	0.95	0.88	0.88	0.69	0.88
a/e der CVD-Proben												
$a/\epsilon(\text{CVD})$	CUB1	ESB1	CUB2	ESB2	CUB3	ESB3	CUB4	ESB4	CUB5	ESB5	CUB6	ESB6
0-MESS	1.95	1.89	7.78	6.09	20.16	4.42	3.52	2.64	9.14	3.04	22.46	4.84
H2-MESS	1.82	1.95	2.22	3.64	19.54	4.00	2.74	2.40	7.56	3.10	23.10	4.49
10hx500°C	1.82	1.80	6.95	3.64	19.54	4.00	2.74	2.40	7.56	3.25	23.10	4.49
100hx500°C	1.74	1.72	6.95	3.76	20.21	4.00	2.56	2.40	8.95	3.24	24.75	4.49
1000hx500°C	1.74	1.72	4.42	3.94	20.21	4.00	2.60	2.50	8.95	3.24	24.56	4.49

Wenn das Polynom bekannt ist, dann kann nach der Gleichung 2.3 der gerichtete Emissionsgrad berechnet werden. Das Programm *Mathmatica_a* (108) wurde zum Aufstellen der Polynome und Integration der Gleichung 2.3 zum Berechnen des hemisphä-

rischen Emissionsgrads verwendet. Die berechneten gerichteten Emissionsgrade sind in der rechten Spalte des Bildes 4.17 dargestellt.

Es ist festzustellen, daß die thermische Abstrahlung der Proben auf Kupfersubstraten wesentlich geringer ist als bei den Proben auf Edelstahlsubstraten.

Im Rahmen zweier Diplomarbeiten wurde am Institut für Metallforschung der TU-Berlin der hemisphärische Emissionsgrad der W/Al_2O_3 -Cermetschichten spektrometrisch und radiometrisch untersucht (46)(47). Mit dem radiometrischen Emissionmeter kann der gerichtete Emissionsgrad von Proben bis zu einer Temperatur von 400°C im Vakuum oder unter Schutzgas zwischen 0° und 80° Grad gemessen werden.

Ein Vergleich zwischen den berechneten spektrometrischen und gemessenen radiometrischen gerichteten Emissionsgraden zeigt, daß die Schichten mit niedrigerem Metallgehalt und geringerer Dicke wesentlich geringere thermische Abstrahlung haben.

Die Tabellen 4.5 und 4.6 zeigen den hemisphärischen Emissionsgrad, solaren Absorptionsgrad und α/ε der Sputter- und CVD-Schichten auf Edelstahl- und Kupfersubstraten unmittelbar nach der Herstellung, nach Wasserstofftemperung und nach 10, 100 und 1000 h Auslagerung bei 500°C im Vakuum. Die Tabellen zeigen, daß die Schichten auf Kupfersubstraten bei den beiden Herstellungsverfahren aufgrund höherer Reflexion des Kupfers im IR viel geringere Emission besitzen als bei den Edelstahlsubstraten. Andererseits zeigen die Proben auf Edelstahlsubstraten aufgrund der Rauigkeit im solaren Bereich höhere Absorption.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Schichten auf Kupfersubstraten mit geringerer Dicke ein viel besseres Verhältnis von $\alpha_{\perp}/\varepsilon_{\infty}$ aufweisen, z. B. hat die Probe CUB3 mit einer Dicke von 200 nm auf Kupfersubstrat einen Emissionsgrad von 0.04, einen solaren Absorptionsgrad von 0.76 und ein Verhältnis $\alpha_{\perp}/\varepsilon_{\infty}$ von 20.21.

4.3.4. Selektivität und Ellipsometrie

Mit der Ellipsometrie können die (effektiven) optischen Konstanten eines Materials oder einer Schicht gemessen werden. Durch die Auswertung der ellipsometrischen Messun-

gen mit Anpassungsrechnungen wurde in dieser Arbeit festgestellt, daß die Reflexion bzw. Emission der solarselektiven W/Al₂O₃-Cermetschichten ein Resultat vieler Parameter des Schichtsystems ist. Die Anpassungsrechnungen ermöglichen ein viel detailliertes Bild über den Einfluß von den verschiedenen Parametern auf den Emissionsgrad als dessen direkte Messung. Die Schwierigkeit liegt allerdings darin, daß die den Rechnungen zugrunde liegenden Modelle meßtechnisch schwer nachgeprüft werden können. Die Anpassungsparameter haben oft sehr verschiedene Werte im Vergleich zu den gemessenen Werten. Hier wären weitere Untersuchungen nötig.

Die Rauigkeit bis 20 nm ist nicht allein im sichtbaren Bereich zu beobachten, sondern auch im MIR-Bereich, so daß die Anpassungen ohne Rauigkeit zu schlechteren Ergebnissen geführt haben als mit Rauigkeit. Der Berremaneffekt kann nur mit p-polarisiertem Licht beobachtet werden.

Die Änderung dieses Effekts ist für die Schichten mit höherem metallischen Gehalt ein Indikator für die Untersuchung der Alterung. Die Proben CU32 und ST32 und CUB1 und ESB1 zeigen deutlich diesen Effekt. Im Bild 4.3 oben kann dieser Effekt auch durch Simulation beobachtet werden.

Die Selektivität kann durch Ellipsometrie beobachtet werden. Die W/Al₂O₃-Schichten mit geringem metallischem Wolframgehalt weisen die Interferenz im Verlauf des $\tan\Psi$ und $\cos\Delta$ deutlich auf. Die Proben CU11 und ST11 zeigen diesen Effekt auch sehr deutlich.

Neben dem Berremaneffekt kann das Interferenzmaximum erster Ordnung bei solarselektiven Schichten auch als ein Indikator für die Untersuchung der Alterung betrachtet werden. Dieser Effekt reagiert auf den Füllfaktor viel sensitiver als der Berremaneffekt. Dies ist bei allen CVD- und Sputterproben zu beobachten, wenn der gemessene Wert von $\tan\Psi$ vor und nach der Wasserstofftemperung miteinander verglichen wird. Die Abnahme dieses Interferenzmaximums im $\tan\Psi$ -Verlauf korreliert mit der Zunahme des gemessenen Wolframgehalts bei EDX-Analysen.

Die Infrarotselektivität der W/Al₂O₃-Schichten ist durch ellipsometrische Messungen dadurch zu beobachten, daß $\tan\Psi$ im Infrarotbereich den Wert 1 und durch eine Phasenverschiebung von 180° $\cos\Delta$ den Wert -1 erreicht. Das metallische Verhalten und

Transparenz der W/Al_2O_3 -Schichten zeigen in ihrem spektralen Verlauf diese Eigenschaft. Da die beiden Komponenten des polarisierten Lichts im Infrarotbereich an der Grenzfläche eines Metalls sofort reflektiert werden, ist das Verhältnis der Amplituden beider Komponenten gleich Eins.

Ohne aus den ellipsometrischen Messungen die Reflexion zu berechnen, kann aus dem $\tan\Psi$ -Verlauf eine Aussage über die Qualität eines Absorbers gewonnen werden. Wie bei einem idealen Absorber, mit geringer Reflexion im Sonnenspektrum und hoher Reflexion im Infrarotbereich, besitzt $\tan\Psi$ wie im spektralen Verlauf der Reflexion einen geringen Wert im Sonnenspektrumbereich und einen Wert von Eins im Infrarotbereich. Die CVD-Probe CUB6 zeigt sehr deutlich diese Eigenschaften, zusätzlich ist das sensitive Verhalten des Interferenzmaximums erster Ordnung sehr gut zu beobachten.

Durch mehrere Versuche bei der Anpassung der ellipsometrischen Messungen, wurde festgestellt, daß die guten Anpassungen besonders bei Proben mit dickeren Schichten entweder im sichtbaren Bereich oder im Infrarotbereich erzielt wurden. Andererseits führt eine ungünstige Anpassung im Sonnenspektrumbereich zu einer schlechten Absorption. Das Verhältnis von $\alpha_{\perp}/\epsilon_{\parallel}$ ist wichtig und die solare Absorption, α_{\perp} wird im allgemeinen bis auf die 30-fache Intensität der normalen Sonnenstrahlung verstärkt, deshalb wurde die Hauptgewichtung der Anpassungen auf den Infrarotbereich gelegt.

5. Zusammenfassung

Optisch selektive W/Al_2O_3 -Cermetschichten wurden im CVD- und Sputterverfahren hergestellt. Als Ausgangsmaterial für das CVD-Verfahren wurden Wolframhexacarbonyl und Aluminiumtrioisopropylat (ATI) verwendet. Die Targets beim Sputterverfahren bestanden aus Wolfram-Aluminiumoxid-Sinterlingen unterschiedlicher Zusammensetzung.

Zur Untersuchung der optischen Selektivität des Systems der W/Al_2O_3 -Cermetschichten wurden Zusammensetzung, Dicke und Substrat der Cermetschichten variiert. Als Substrat wurde 1.4301 Cr-Ni-Stahl und OFHC-Kupfer verwendet.

Die W/Al_2O_3 -Cermetschichten aus beiden Herstellungsverfahren bestehen direkt nach der Herstellung aus Wolfram, Wolframoxiden und Aluminiumoxid. Um Wolframoxide der Schichten zu Wolfram zu reduzieren, wurden die Proben direkt nach der Herstellung zwei Stunden in Reinstwasserstoff bei $750^\circ C$ getempert.

Die Proben wurden bei $500^\circ C$ bei einem logarithmischen Zeitskalar 10, 100 und 1000 Stunden im Vakuum bei laufenden Pumpen ausgelagert, wobei sie nach jeder zeitlichen Temperaturbehandlung für die optischen Messungen auf Raumtemperatur gebracht wurden.

Die Änderung der Zusammensetzung der Proben wurde mit der EDX-Analyse untersucht. Die Untersuchung der optischen Eigenschaft der W/Al_2O_3 -Cermetschichten wurde mit zwei Ellipsometern spektral von 250 bis 1700 nm und von 2000 bis 25000 nm gemessen.

Die optischen Eigenschaften der solarselektiven W/Al_2O_3 -Schichten auf metallischen Unterlagen wurde durch Variation der Zusammensetzung, Dicke und Rauigkeit mit Hilfe der Theorie effektiver Medien und der Fresnelschen Gleichungen berechnet.

Zur Anpassung der gemessenen spektralen ellipsometrischen Messungen an W/Al_2O_3 -Cermetschichten wurde das Down-Hill-Simplex-Verfahren verwendet.

Mit den Schichtparametern, die durch die Anpassungen gewonnen wurden, wurde die spektrale Reflexion bei senkrechtem Einfallswinkel und daraus die solare Absorption berechnet.

Mit der Variation der Einfallswinkel zwischen 0° und 85° wurde die Reflexion und winkelabhängige Emissionsgrad berechnet. Die Berechnung des hemisphärischen Emissionsgrads erfolgt über die Integration des gerichteten Gesamtemissionsgrads über den Halbraum.

Nur die Schichten mit geringen Schichtdicken bis 200 nm besitzen eine gute solare Absorption und geringe thermische Abstrahlung.

Die Ergebnisse der EDX-Analyse und der ellipsometrischen Messungen zeigen, daß die Wasserstofftemperung großen Einfluß auf die optischen Eigenschaften der W/Al₂O₃-Cermetschichten hat. Danach bewirkt eine Auslagerung im Vakuum bei 500°C nur wenig Veränderung bezüglich der Zusammensetzung und der optischen Eigenschaften der W/Al₂O₃-Cermetschichten.

Besonders die Schichten auf OFHC-Kupfer zeigen einen sehr geringen hemisphärischen Gesamtemissionsgrad, wobei durch weitere Optimierung im Sonnenspektrumbereich eine bessere solare Absorption erreicht werden kann.

Das System W/Al₂O₃ auf Edelstahl- und OFHC-Kupfer-Substrat kann möglicherweise als Ersatz dafür zum System Molybdän/Aluminiumoxid betrachtet werden.

Anhang 1

EDX-Analyse der CVD- und Sputterschichten

Die folgenden Tabellen zeigen die EDX-Analyse in Atomprozent an CVD- und Sputterschichten auf Edelstahl- und OFHC-Kupfer-Substraten. In der Spalte Element steht W für Wolfram, O für Sauerstoff und Al für Aluminium, wobei die Summe der Elemente bei einer EDX-Messung 100% ist. Die grauschattierten Zellen in der Tabelle zeigen zum Beispiel die EDX-Messung direkt nach der Herstellung an der Probe CUB1.

Tabelle A1.1 Ergebnisse der EDX-Analyse in **Atomprozent** an CVD-Schichten nach der Herstellung, nach Wasserstoffbehandlung und nach 10, 100 und 1000 h Auslagerung bei 500°C im Vakuum.

CVD	Element	CUB1	CUB2	CUB3	CUB4	CUB5	CUB6	ESB1	ESB2	ESB3	ESB4	ESB5	ESB6
1-Mess	Al	20.21	11.35	17.70	19.97	19.39	21.60	21.11	3.29	14.44	22.78	24.56	17.00
H2-Mess	Al	23.09	13.81	20.48	23.41	22.42	24.18	23.84	3.06	17.67	24.53	28.18	16.50
10 ¹ hx500°C	Al	23.45	14.52	21.06	23.30	22.65	24.59	24.64	2.71	17.75	25.68	28.73	17.74
10 ² hx500°C	Al	23.31	14.19	21.17	23.76	23.10	24.86	24.28	2.92	16.78	25.60	28.69	17.14
10 ³ hx500°C	Al	23.91	13.84	21.75	24.20	23.13	24.63	25.27	2.99	15.99	24.96	28.57	18.13
1-Mess	W	20.87	34.93	21.89	21.31	19.74	19.61	15.93	40.96	20.76	15.85	11.32	13.29
H2-Mess	W	24.41	42.79	28.04	24.30	23.72	22.03	19.00	30.74	26.57	19.50	12.71	13.66
10 ¹ hx500°C	W	24.47	44.54	28.84	24.81	24.58	21.80	19.17	30.83	25.50	19.63	13.31	14.27
10 ² hx500°C	W	25.23	45.01	30.11	24.99	24.21	21.99	19.19	28.57	23.62	19.37	13.04	13.95
10 ³ hx500°C	W	25.33	43.99	29.15	25.21	25.28	22.53	20.10	30.51	22.99	20.10	14.04	14.12
1-Mess	O	58.92	53.72	60.41	58.72	60.87	58.78	62.96	55.75	64.79	61.37	64.12	69.71
H2-Mess	O	52.50	43.40	51.48	52.29	53.86	53.78	57.17	66.20	55.77	55.97	59.11	69.84
10 ¹ hx500°C	O	52.08	40.94	50.09	51.89	52.77	53.61	56.19	66.46	56.75	54.68	57.96	67.99
10 ² hx500°C	O	51.46	40.80	48.72	51.25	52.69	53.15	56.54	68.51	59.60	55.03	58.27	68.90
10 ³ hx500°C	O	50.77	42.17	49.10	50.58	51.58	52.84	54.63	66.50	61.02	54.93	57.39	67.75

Tabelle A1.2 Ergebnisse der EDX-Analyse in **Atomprozent** an Sputter-Schichten nach der Herstellung, nach Wasserstoffbehandlung und nach 10, 100 und 1000 h Auslagerung bei 500°C im Vakuum.

PVD	Element	CU11	CU12	CU21	CU22	CU31	CU32	ST11	ST12	ST21	ST22	ST31	ST32
1-Mess	Al	31.31	32.19	21.95	20.75	20.43	11.04	34.02	27.25	24.09	20.56	18.92	15.65
H2-Mess	Al	35.70	38.56	Schicht abgeplatzt			19.05	36.87	30.24	26.89	24.38	20.84	17.68
10 ¹ hx500°C	Al	36.29	38.70	Schicht abgeplatzt			18.39	36.49	29.69	26.90	23.35	20.87	17.26
10 ² hx500°C	Al	36.68	39.40	Schicht abgeplatzt			18.40	37.39	29.55	27.12	23.29	21.06	17.53
10 ³ hx500°C	Al	36.99	39.64	Schicht abgeplatzt			18.90	37.29	30.31	26.58	22.39	21.39	17.00
1-Mess	W	4.10	3.76	16.02	13.78	27.02	18.07	4.15	3.86	17.23	12.52	26.52	20.12
H2-Mess	W	4.65	4.26	Schicht abgeplatzt			30.97	4.72	4.65	19.03	14.66	29.00	24.07
10 ¹ hx500°C	W	4.70	4.31	Schicht abgeplatzt			29.69	4.67	4.62	18.86	14.21	29.11	22.92
10 ² hx500°C	W	4.78	4.41	Schicht abgeplatzt			29.56	4.79	4.64	19.63	14.56	29.13	23.42
10 ³ hx500°C	W	4.84	4.43	Schicht abgeplatzt			30.73	4.66	4.45	19.50	14.06	29.80	23.00
1-Mess	O	64.59	64.06	62.03	65.47	52.55	70.89	61.83	68.89	58.67	66.91	54.56	64.23
H2-Mess	O	59.65	57.18	Schicht abgeplatzt			49.97	58.41	65.11	54.08	60.96	50.16	58.24
10 ¹ hx500°C	O	59.01	57.00	Schicht abgeplatzt			51.93	58.83	65.69	54.24	62.43	50.03	59.82
10 ² hx500°C	O	58.54	56.19	Schicht abgeplatzt			52.04	57.83	65.81	53.25	62.15	49.81	59.05
10 ³ hx500°C	O	58.17	55.93	Schicht abgeplatzt			50.37	58.05	65.25	53.92	63.54	48.81	60.00

Anhang 2

Anpassungsparameter der ellipsometrischen Messungen

In diesem Anhang werden zuerst tabellarisch die Anpassungsparameter der ellipsometrischen Messungen dargestellt, die Abkürzungen in dieser Tabellen sind identisch mit der Abkürzungen in Tabelle 4.3 und 4.4.

Anschließend werden, wie die untere Darstellung zeigt, die ellipsometrischen Messungen nach jeder Etappe der Probenbehandlung und die Anpassungskurven, sowie Reflexion, gerichteter Gesamtemissionsgrad, hemisphärischer Emissionsgrad und Ergebnisse der EDX-Analysen dargestellt.

Die Abkürzungen in der Tabellen haben folgende Bedeutung: **MAXFF**: maximaler Füllfaktor an der Grenzfläche Schicht/Substrat bei einer Gradientschicht, **TDG**: Teildicke der Cermetschicht bei einer Gradientschicht (nm), **RD**: Rauigkeitsdicke (nm), **TDR**: Teildicke der Rauigkeit (nm) und **FF** der Füllfaktor in einer homogenen Schicht in der gesamten Dicke und in einer Gradientschicht der mittlere Füllfaktor aus der Summen aller Füllfaktoren in jeder Teildicken.

Proben-Name	Ellip. nach Herstellung
Reflexion	Ellip. nach H2-Temperung
gerichteter Gesamt-Emissionsgrad	Ellip. nach $10^1 \times 500^\circ\text{C}$
hemisphär. Emisssionsgrad	Ellip. nach $10^2 \times 500^\circ\text{C}$
EDX-Analysen	Ellip. nach $10^3 \times 500^\circ\text{C}$

Tabelle A2.1 Berechnete Parameter zur Anpassung der ellipsometrischen Messungen der CVD-Proben, direkt nach der Herstellung, nach Wasserstofftemperung und 1000h Auslagerung im Vakuum bei 500°C.

Probe: ESB1

ESB1	Dicke MAXFF	460 [nm] Füllfaktor	Einfallswinkel TDG	65°,70° RD TDR	
1-Mess	0.32	0.18	20	60	20
H₂-Mess	0.45	0.25	20	60	20
10³hx500°C	0.40	0.22	20	60	20

Probe: CUB1

CUB1	Dicke MAXFF	446 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
0-Mess	0.34	0.19	22.3	44.6	22.3
H₂-Mess	0.43	0.24	22.3	44.6	22.3
10³hx500°C	0.40	0.22	22.3	44.6	22.3

Probe: ESB2

ESB2	Dicke MAXFF	230 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
ESB20	0.40	0.40	0	69	23
ESB2H	0.23	0.23	0	92	18.4
ESB2103	0.23	0.23	0	100	33.3

Probe: CUB2

CUB2	Dicke MAXFF	230 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
CUB20	0.0	0.21	0.0	30	10.0
CUB2H	0.0	0.30	0.0	30	10.0
CUB2103	0.0	0.38	0.0	30	10.0

Probe: ESB3

ESB3	Dicke MAXFF	208 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
ESB30	0.00	0.10	0.00	55	18.33
ESB3H	0.00	0.18	0.00	50	16.67
ESB3103	0.00	0.18	0.00	50	16.67

Probe: CUB3

CUB3	Dicke MAXFF	208 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
CUB30	0.00	0.10	0.00	55	18.33
CUB3H	0.00	0.18	0.00	50	16.67
CUB3103	0.00	0.18	0.00	50	16.67

Probe: ESB4

ESB4	Dicke MAXFF	240 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
ESB40	0.31	0.19	24.00	72.0	24.00
ESB4H	0.33	0.20	24.20	72.6	24.20
ESB4103	0.32	0.19	24.20	72.6	24.20

Probe: CUB4

CUB4	Dicke MAXFF	400 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
CUB40	0.33	0.18	20.00	0.0	0.00
CUB4H	0.37	0.20	20.00	0.0	0.00
CUB4103	0.36	0.20	20.00	30.0	7.50

Probe: ESB5

ESB5	Dicke MAXFF	440 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
ESB50	0.31	0.05	0.00	100.0	25.00
ESB5H	0.33	0.13	0.00	130.0	32.50
ESB5103	0.32	0.13	0.00	130.0	21.67

Probe: CUB5

CUB5	Dicke MAXFF	250 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
CUB50	0.30	0.18	25.00	0.0	25.00
CUB5H	0.32	0.23	50.00	0.0	50.00
CUB5103	0.30	0.22	50.00	0.0	50.00

Probe: ESB6

ESB6	Dicke MAXFF	160 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
ESB60	0.00	0.10	0.00	53.3	13.33
ESB6H	0.00	0.20	0.00	53.3	13.33
ESB6103	0.00	0.20	0.00	53.3	13.33

Probe: CUB6

CUB6	Dicke MAXFF	110 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
CUB60	0.00	0.12	0.00	15.0	5.00
CUB6H	0.00	0.13	0.00	15.0	5.00
CUB6103	0.00	0.14	0.00	25.0	8.33

Tabelle A2.2 Parameter zur Anpassung der ellipsometrischen Messungen der Sputterproben, direkt nach der Herstellung, nach Wasserstofftemperung und 1000h Auslagerung im Vakuum bei 500°C

Probe: ST11

ST11	Dicke MAXFF	1000 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD	TDR
ST110	0.00	0.020	0.00	50.0	12.50
ST11H	0.00	0.060	0.00	50.0	12.50
ST11103	0.00	0.050	0.00	50.0	12.50

Probe: CU11

CU11	Dicke MAXFF	1400 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD	TDR
CU110	0.00	0.001	0.00	200.0	50.00
CU11H	0.00	0.030	0.00	200.0	50.00
CU11103	0.00	0.030	0.00	200.0	50.00

Probe: ST12

ST12	Dicke MAXFF	200 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD	TDR
ST120	0.03	0.018	20.00	50.0	5.00
ST12H	0.09	0.054	20.00	50.0	5.00
ST12103	0.09	0.054	20.00	50.0	5.00

Probe: CU12

CU12	Dicke MAXFF	228 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD	TDR
CU120	0.07	0.042	22.80	20.0	2.50
CU12H	0.07	0.042	21.00	20.0	2.50
CU12103	0.07	0.042	21.00	20.0	2.50

Probe: ST21

ST21	Dicke MAXFF	662 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD	TDR
ST210	0.00	0.110	0.00	10.0	2.00
ST21H	0.00	0.150	0.00	30.0	6.00
ST21103	0.00	0.130	0.00	40.0	8.00

Probe: CU21

CU21	Dicke MAXFF	750 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD	TDR
CU210	0.10	0.061	75.00	40.0	8.00

Probe: ST22

ST22	Dicke MAXFF	662 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
ST220	0.09	0.054	20.00	30.0	6.00
ST22H	0.11	0.110	0.00	20.0	4.00
ST22103	0.10	0.100	0.00	20.0	4.00

Probe: CU22

CU22	Dicke MAXFF	236 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
CU220	0.09	0.054	23.60	30.0	6.00
CU22H					
CU22103					

Probe: ST31

ST31	Dicke MAXFF	662 [nm] Füllfaktor	Einfallswinkel TDG	65°,70° RD TDR	
ST310	0.00	0.200	0.00	40.0	10.00
ST31H	0.00	0.200	0.00	30.0	7.50
ST31103	0.00	0.230	0.00	40.0	10.00

Probe: CU31

CU31	Dicke MAXFF	880 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
CU310	0.00	0.160	0.00	50.0	25.00
CU31H					
CU31103					

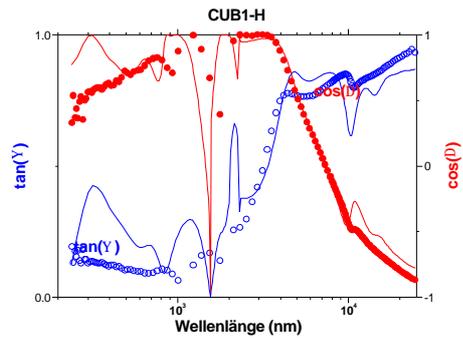
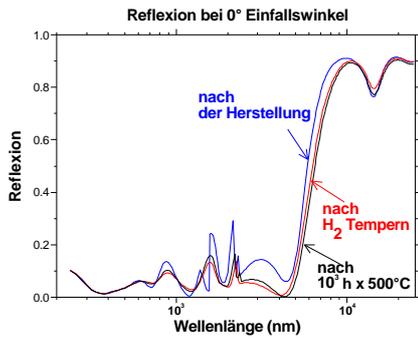
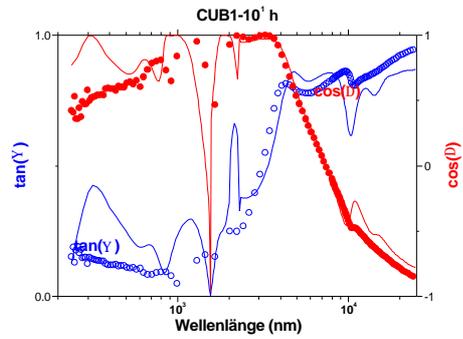
Probe: ST32

ST32	Dicke MAXFF	225 [nm] Füllfaktor	Einfallswinkel TDG	65°,70° RD TDR	
ST320	0.00	0.120	0.00	30.0	7.50
ST32H	0.00	0.170	0.00	50.0	12.50
ST32103	0.00	0.170	0.00	56.3	14.06

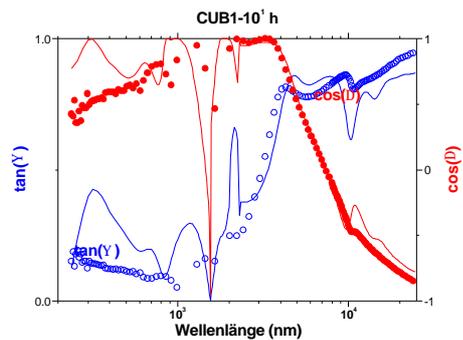
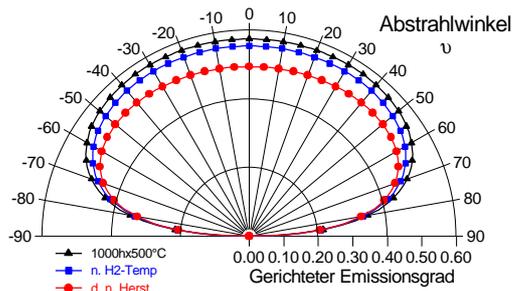
Probe: CU32

CU32	Dicke MAXFF	246 [nm] Füllfaktor	Einfallsw.= TDG	65°,70° RD TDR	
CU320	0.00	0.020	0.00	13.0	6.50
CU32H	0.00	0.150	0.00	30.0	7.50
CU32103	0.00	0.150	0.00	38.0	9.50

CUB1

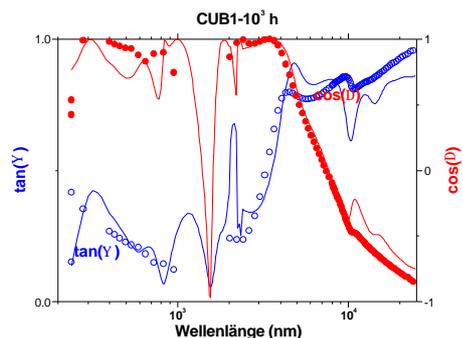
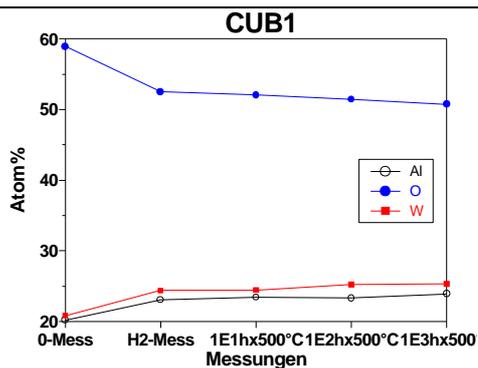
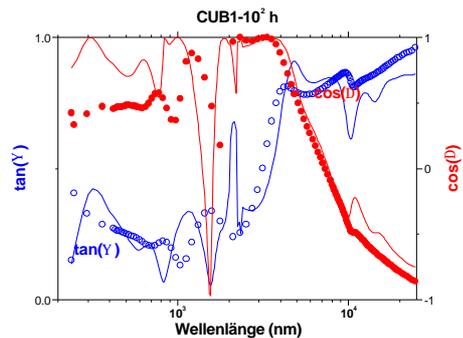


CUB1 gerichteter Emissionsgrad der Probe CUB1 (d=446 nm) bei T = 400 °C nach verschiedener Behandlungen

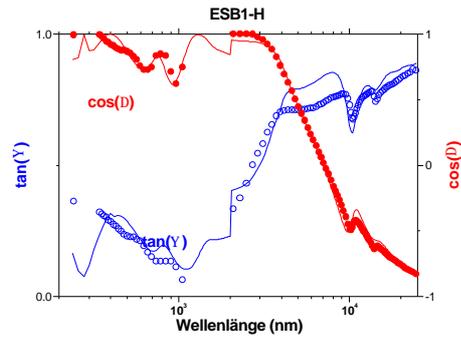
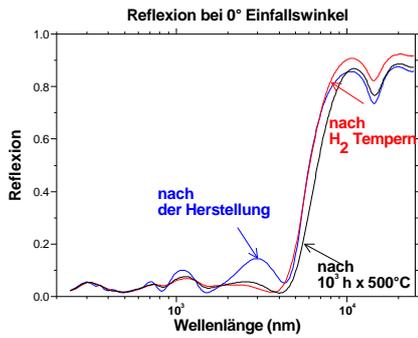
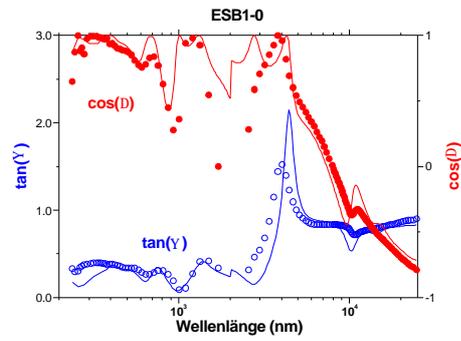


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

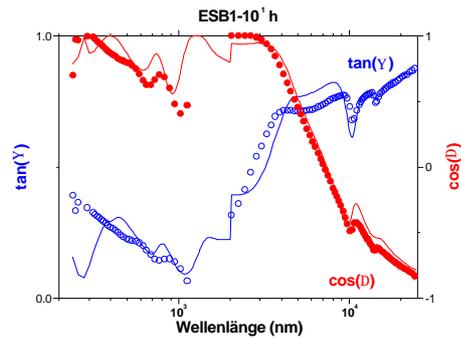
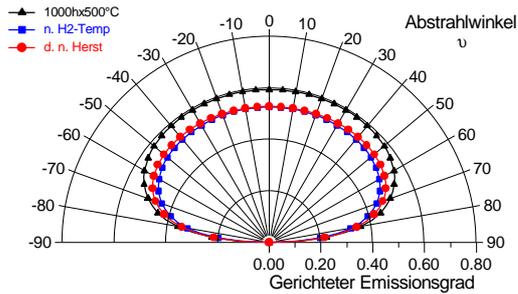
nach Herstellung	0.48
nach H2-Temperung	0.52
nach 10 ¹ hx500°C	0.52
nach 10 ² hx500°C	0.54
nach 10 ³ hx500°C	0.54



ESB1

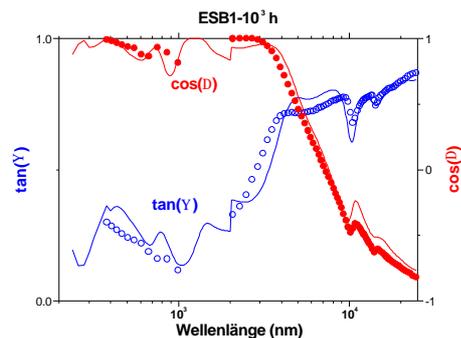
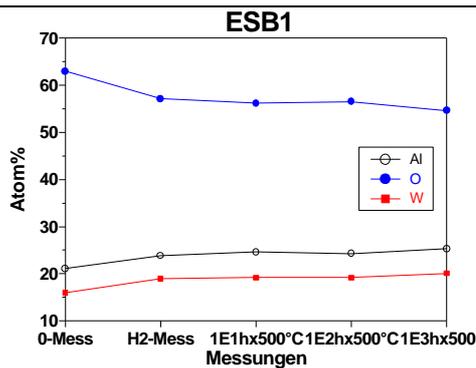
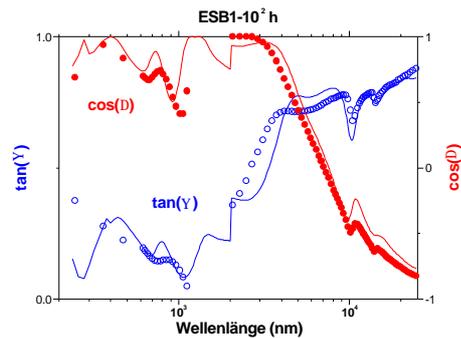


gerichteter Emissionsgrad der Probe ESB1 (d=460 nm) bei T = 400 °C
direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer
Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

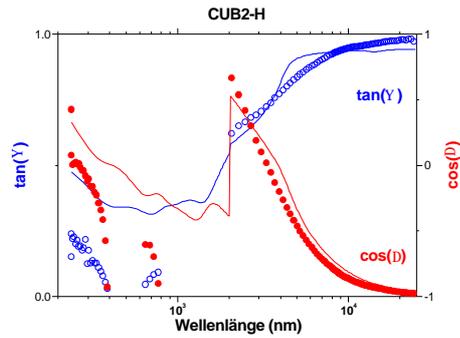
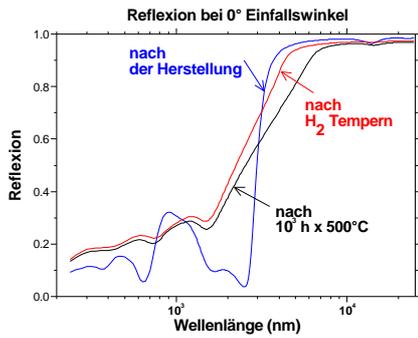
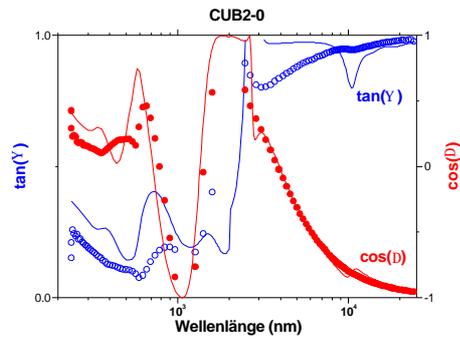


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

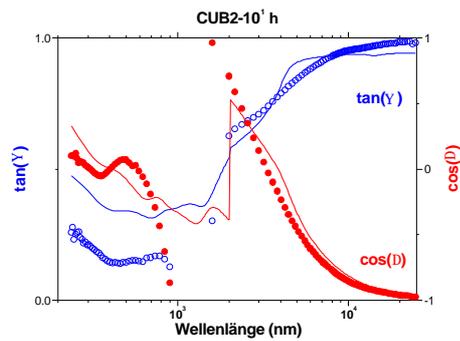
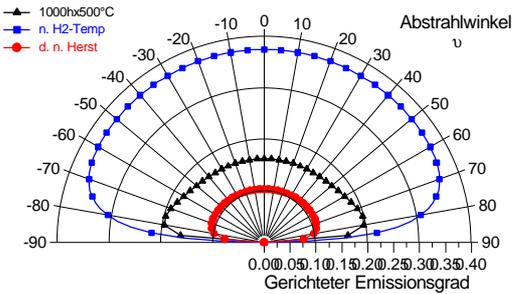
nach Herstellung	0.51
nach H ₂ -Temperung	0.49
nach 10 ¹ hx500°C	0.53
nach 10 ² hx500°C	0.56
nach 10 ³ hx500°C	0.56



CUB2

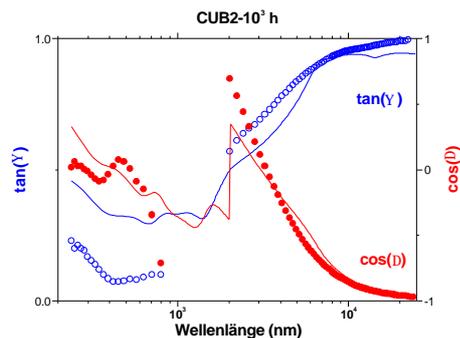
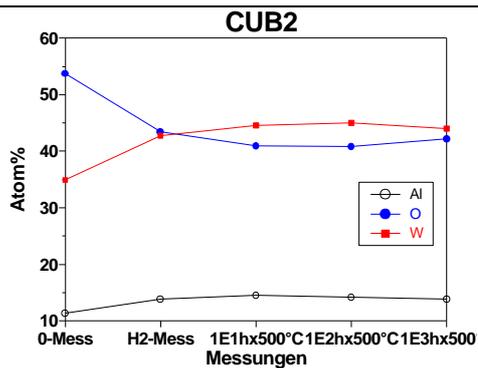
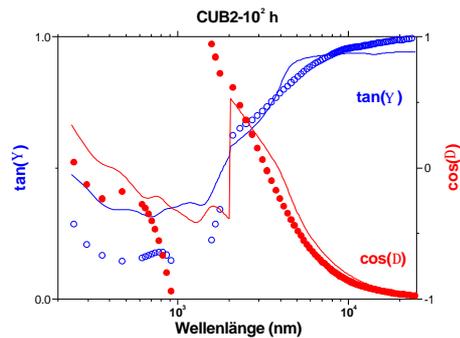


gerichteter Emissionsgrad der Probe CUB2 (d=230 nm) bei T = 400 °C
direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer
Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

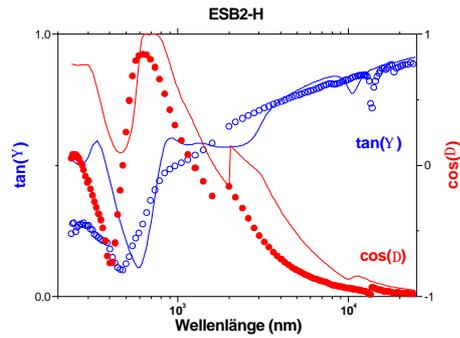
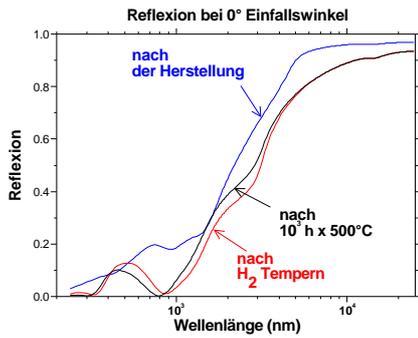
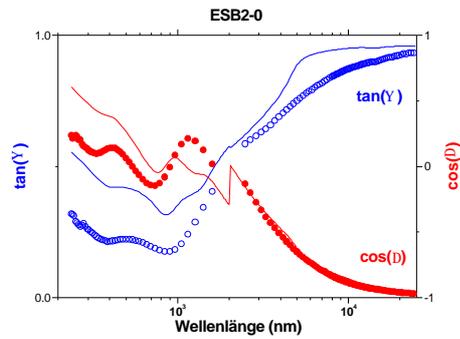


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

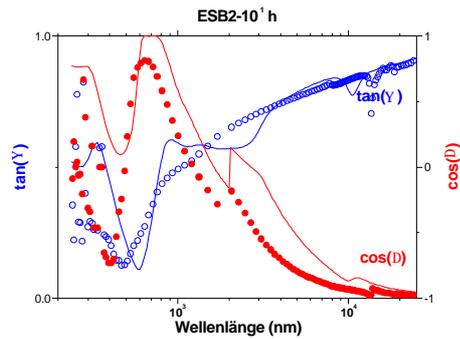
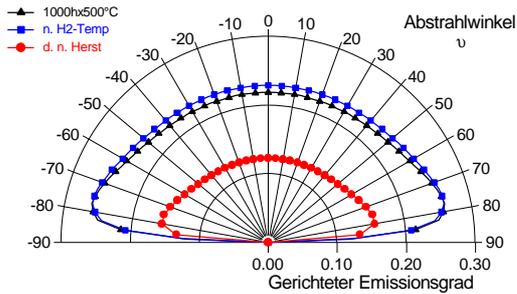
nach Herstellung	0.11
nach H ₂ -Temperung	0.36
nach 10 ¹ hx500°C	0.11
nach 10 ² hx500°C	0.11
nach 10 ³ hx500°C	0.17



ESB2

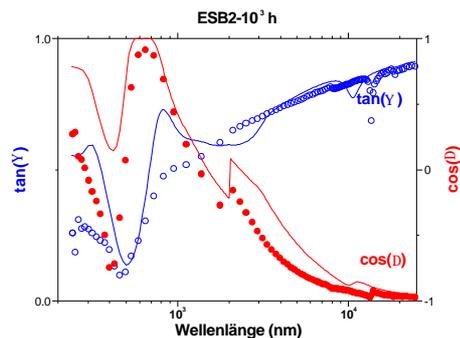
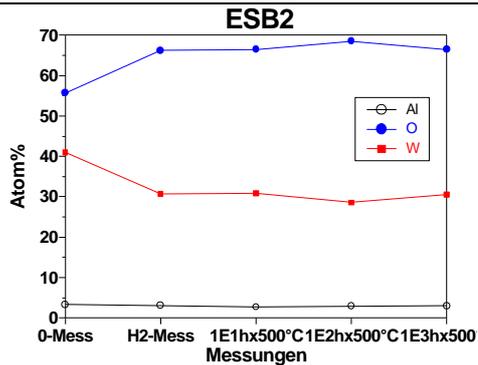
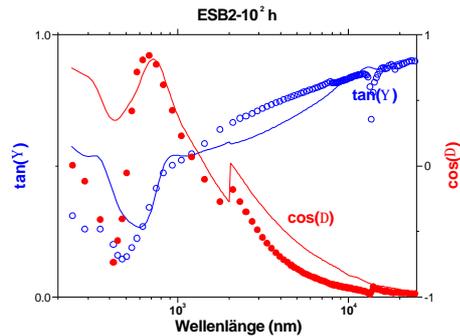


gerichteter Emissionsgrad der Probe ESB2 (d=230 nm) bei T = 400 °C
direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer
Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

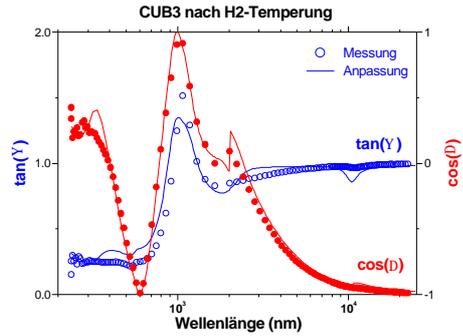
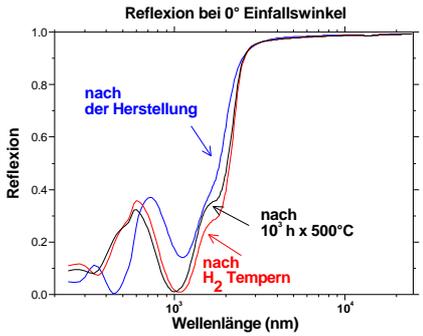
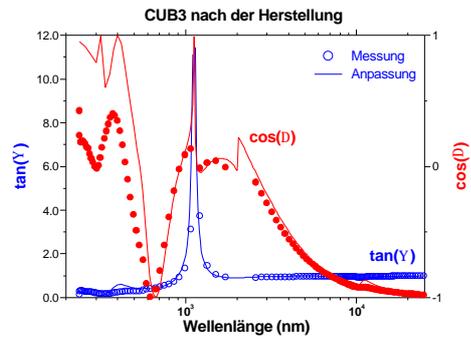


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

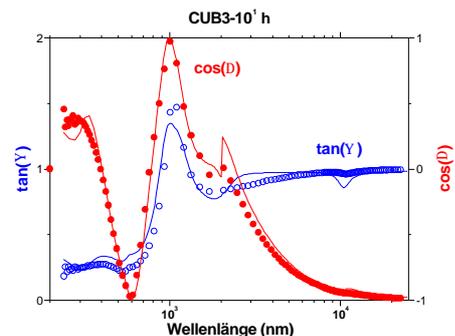
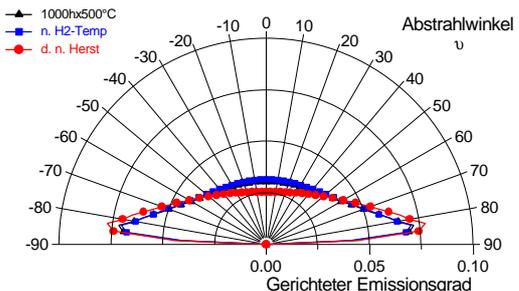
nach Herstellung	0.13
nach H ₂ -Temperung	0.24
nach 10 ¹ hx500°C	0.24
nach 10 ² hx500°C	0.24
nach 10 ³ hx500°C	0.23



CUB3

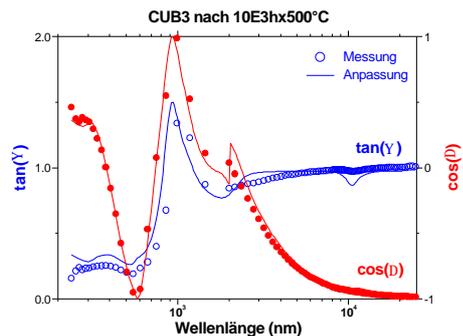
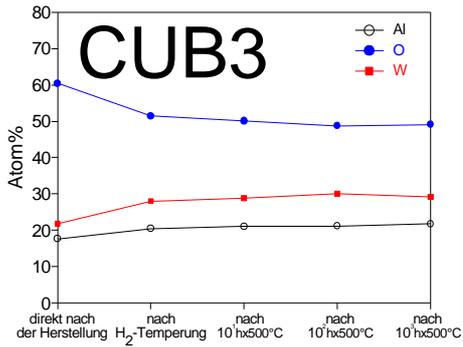
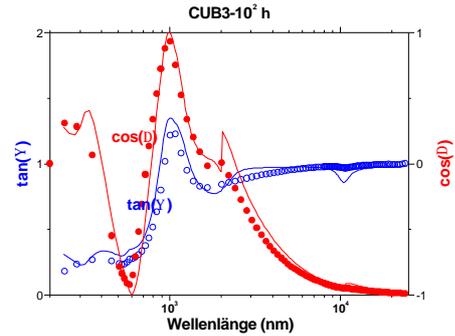


gerichteter Emissionsgrad der Probe CUB3 (d=208 nm) bei T = 400 °C direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

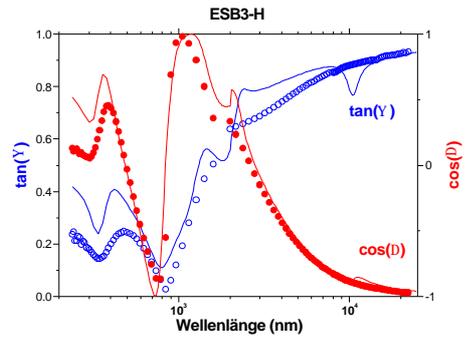
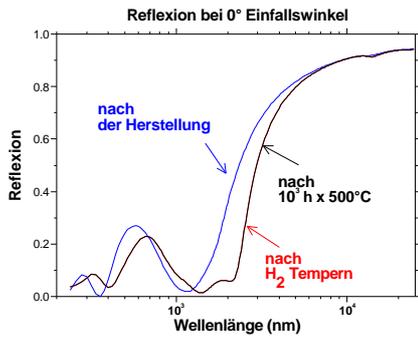
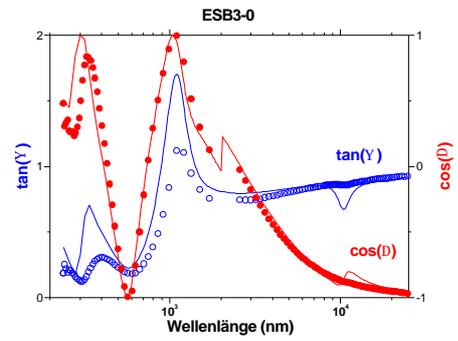


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

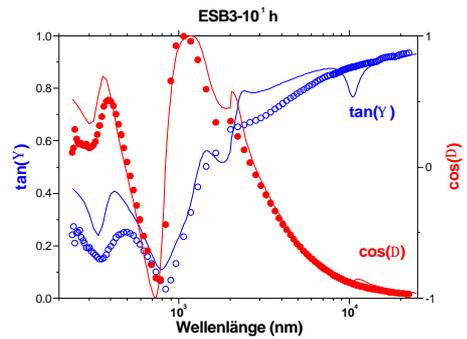
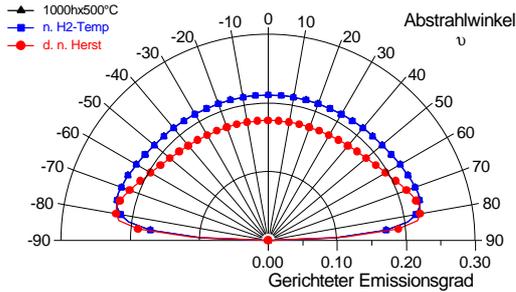
nach Herstellung	0.04
nach H ₂ -Temperung	0.04
nach 10 ¹ hx500°C	0.04
nach 10 ² hx500°C	0.04
nach 10 ³ hx500°C	0.04



ESB3

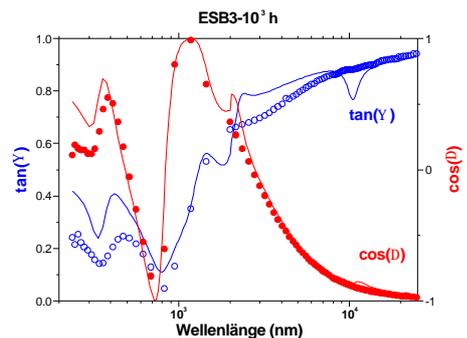
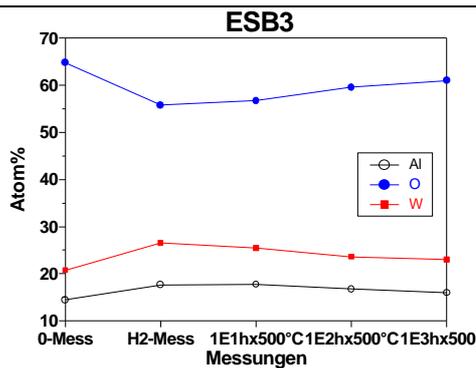
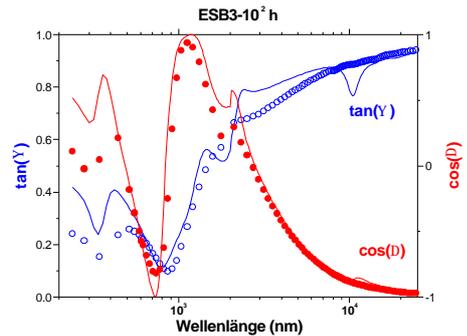


gerichteter Emissionsgrad der Probe ESB3 (d=208 nm) bei T = 400 °C direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

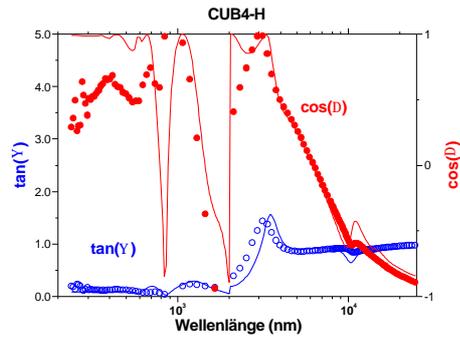
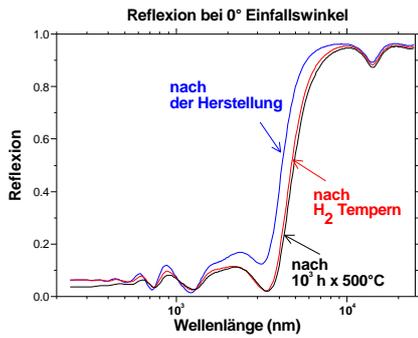
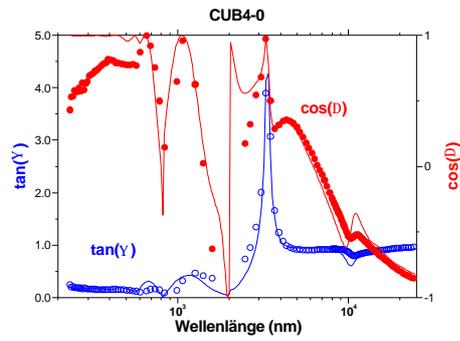


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

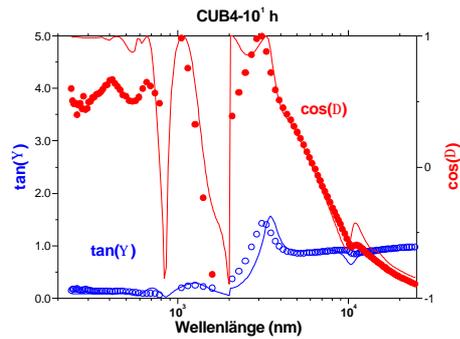
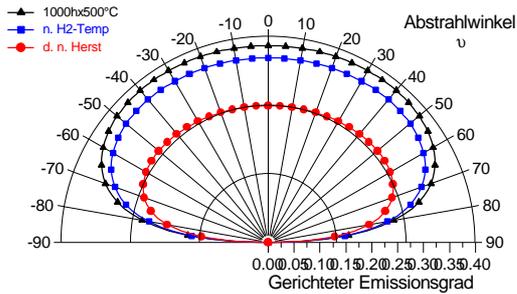
nach Herstellung	0.19
nach H ₂ -Temperung	0.22
nach 10 ¹ hx500°C	0.22
nach 10 ² hx500°C	0.22
nach 10 ³ hx500°C	0.22



CUB4

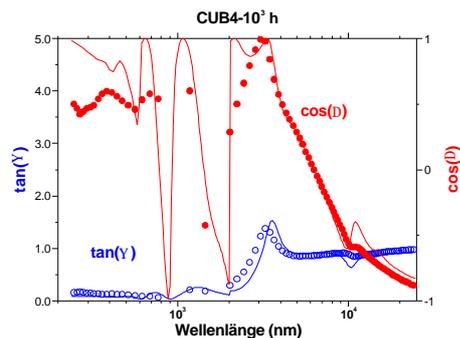
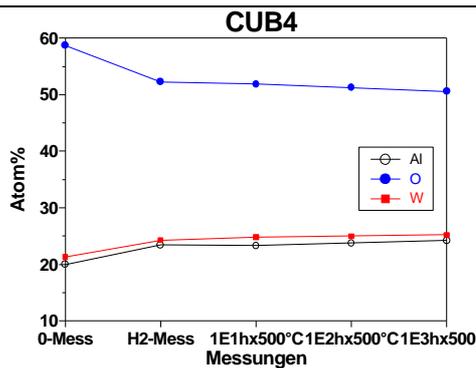
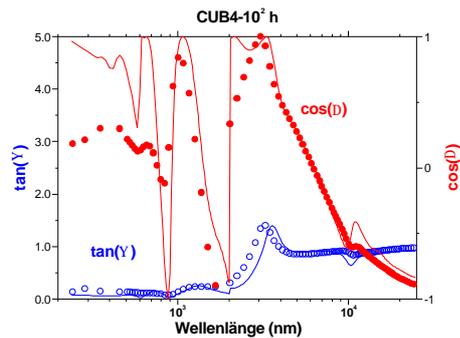


gerichteter Emissionsgrad der Probe CUB4 (d=400 nm) bei T = 400 °C
direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer
Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

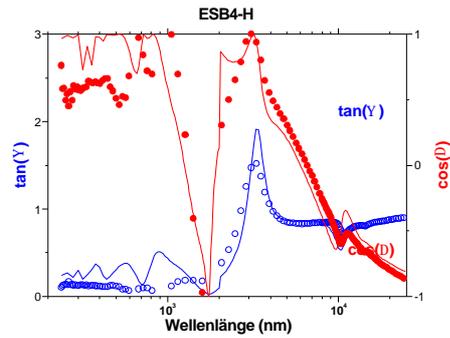
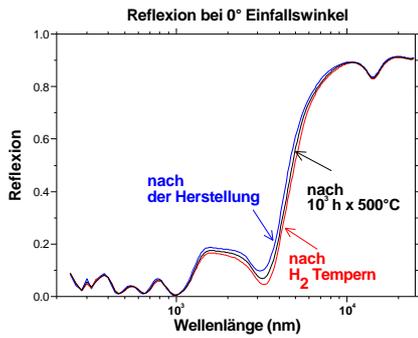
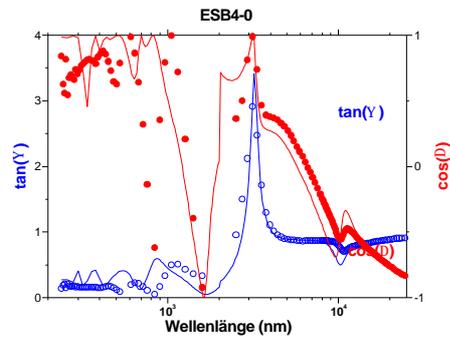


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

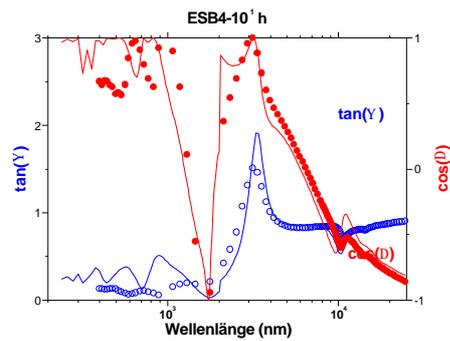
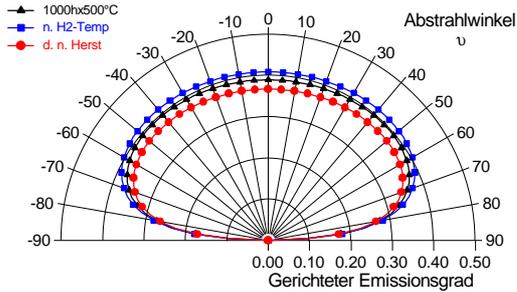
nach Herstellung	0.26
nach H ₂ -Temperung	0.34
nach 10 ¹ hx500°C	0.34
nach 10 ² hx500°C	0.37
nach 10 ³ hx500°C	0.37



ESB4

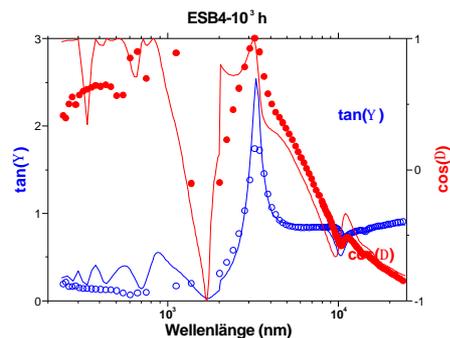
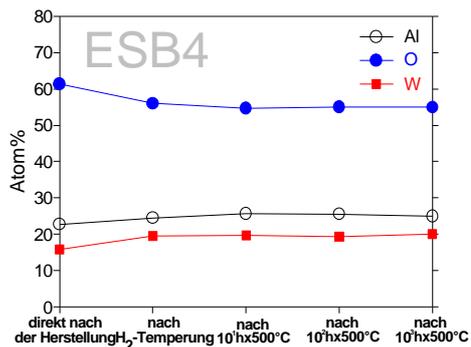
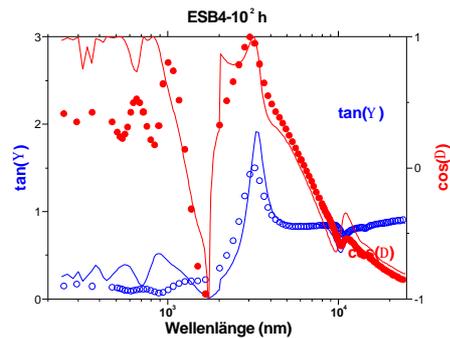


gerichteter Emissionsgrad der Probe ESB4 ($d=240$ nm) bei $T = 400$ °C
direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer
Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

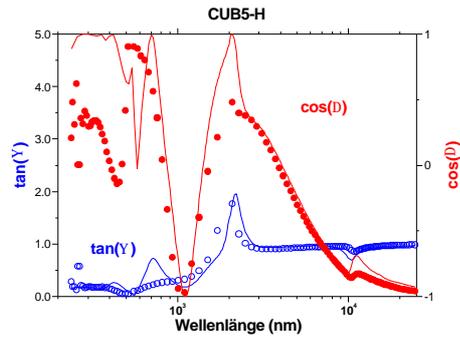
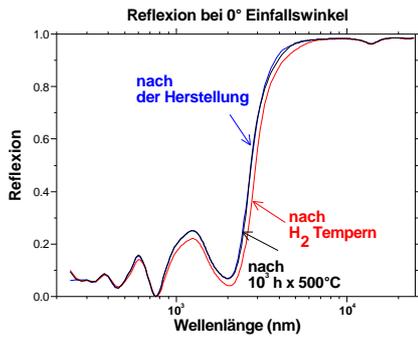
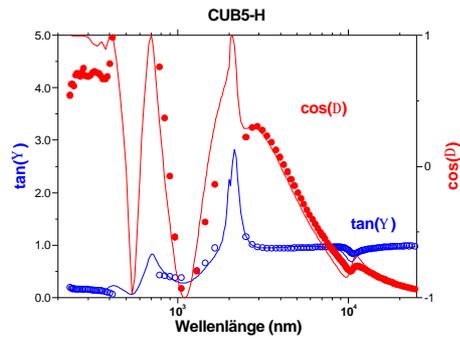


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

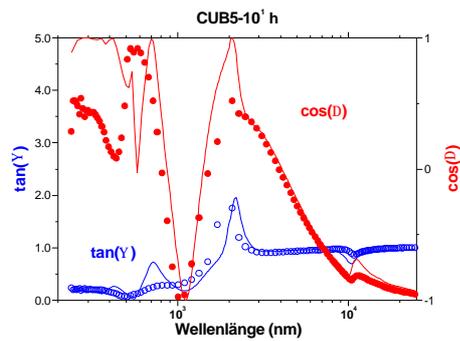
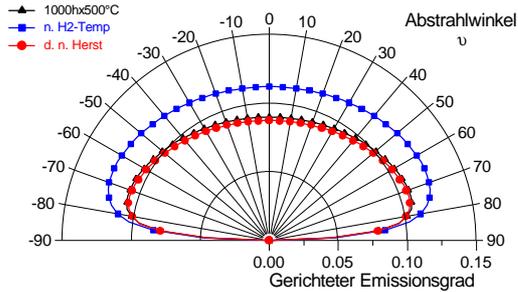
nach Herstellung	0.36
nach H ₂ -Temperung	0.40
nach 10 ¹ hx500°C	0.40
nach 10 ² hx500°C	0.40
nach 10 ³ hx500°C	0.38



CUB5

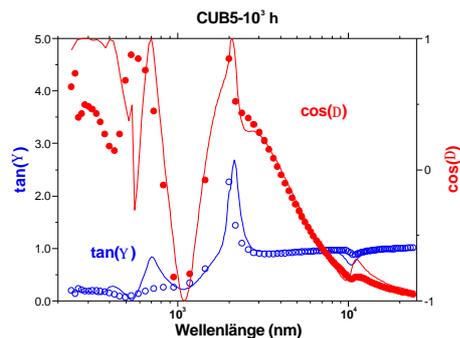
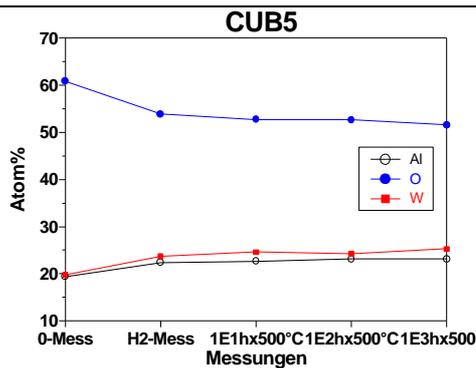
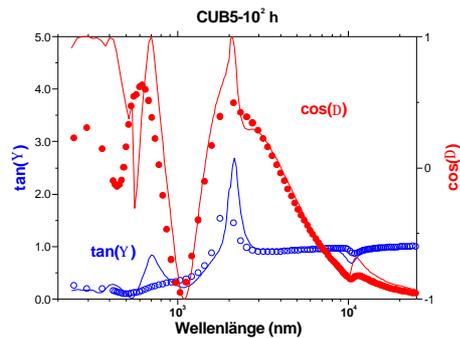


gerichteter Emissionsgrad der Probe CUB5 (d=250 nm) bei T = 400 °C
direkt nach der Herstellung und nach H2- und isothermer
Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

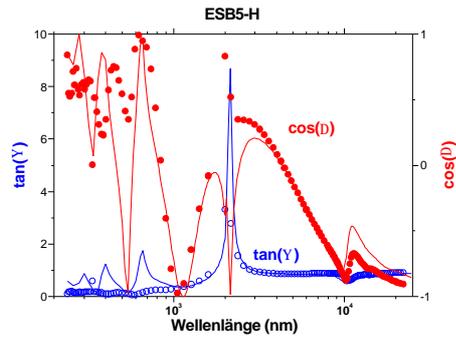
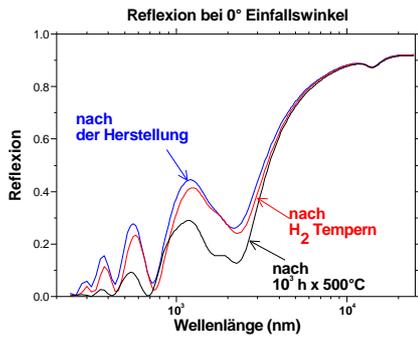
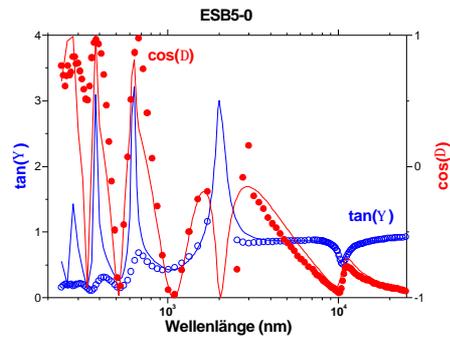


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

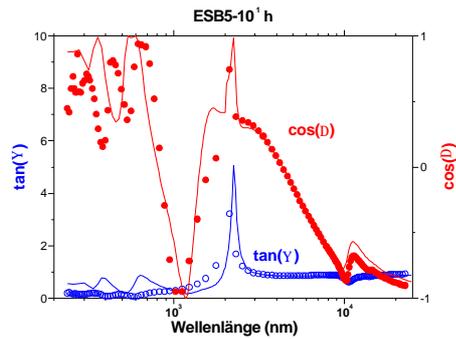
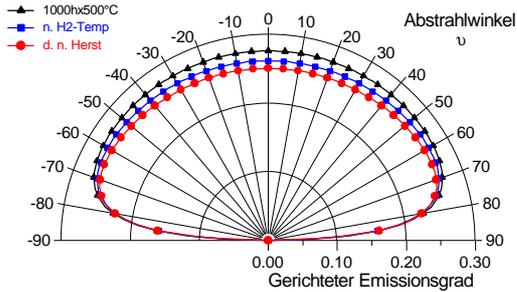
nach Herstellung	0.10
nach H2-Temperung	0.12
nach 10 ¹ hx500°C	0.12
nach 10 ² hx500°C	0.10
nach 10 ³ hx500°C	0.10



ESB5

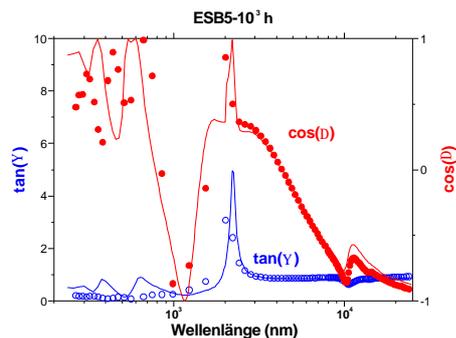
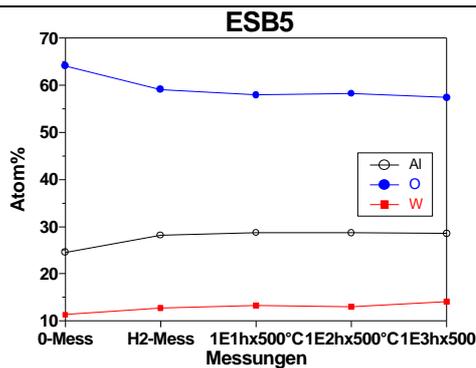
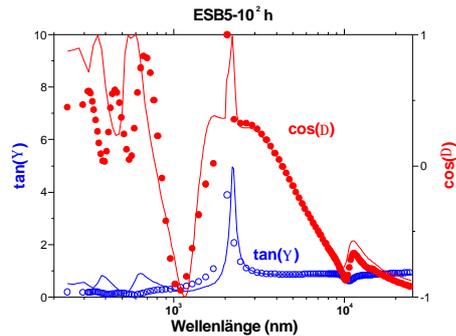


gerichteter Emissionsgrad der Probe ESB5 ($d=440$ nm) bei $T = 400$ °C
direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer
Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

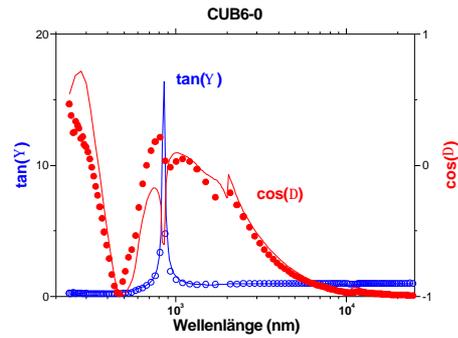
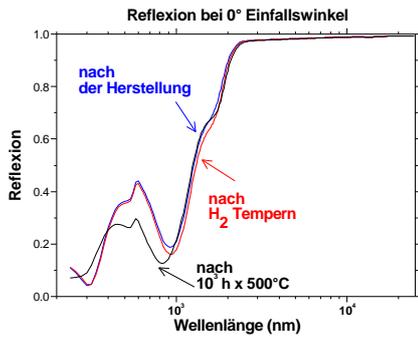
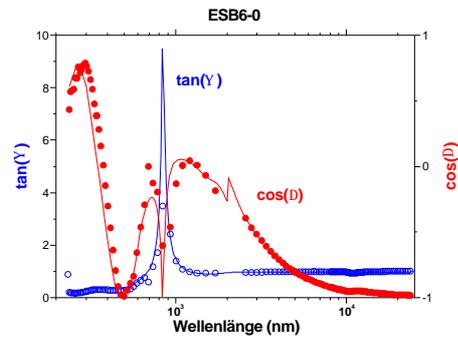


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

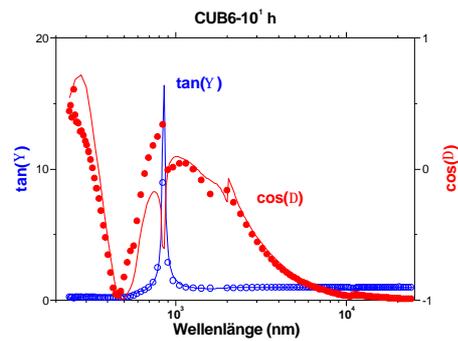
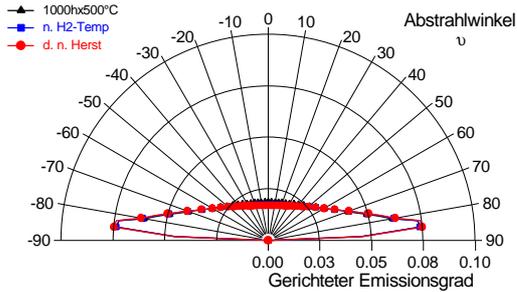
nach Herstellung	0.25
nach H ₂ -Temperung	0.26
nach 10 ¹ hx500°C	0.27
nach 10 ² hx500°C	0.27
nach 10 ³ hx500°C	0.27



CUB6

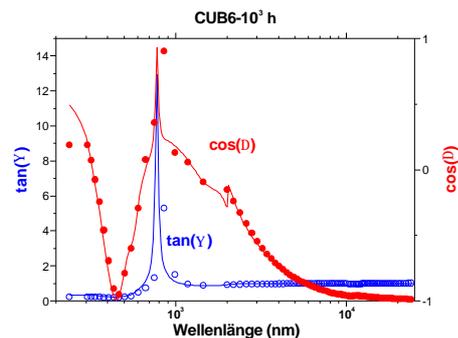
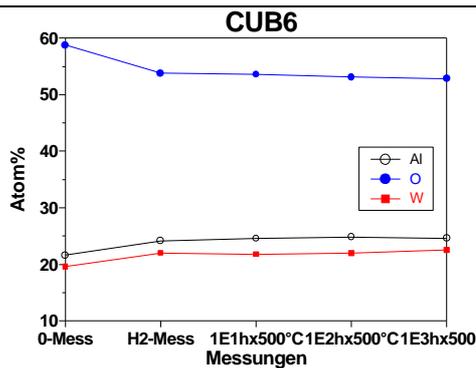
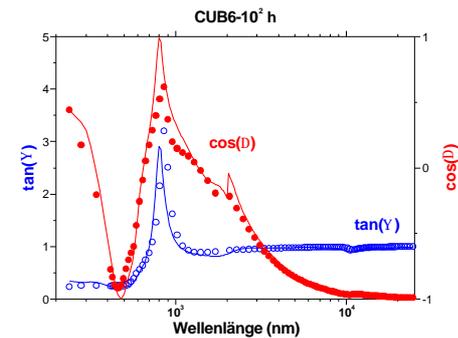


gerichteter Emissionsgrad der Probe CUB6 (d=110 nm) bei T = 400 °C direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

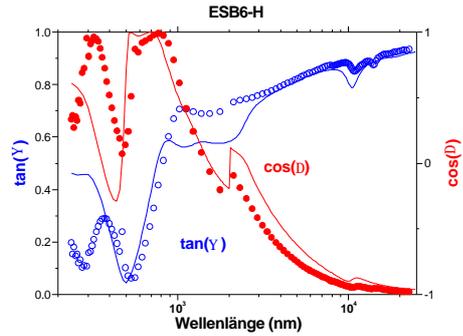
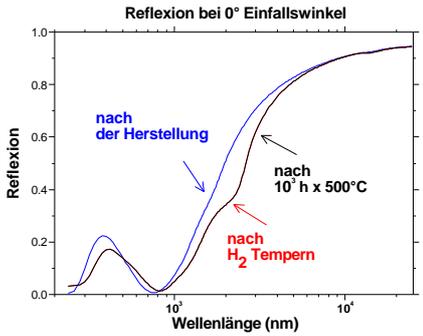
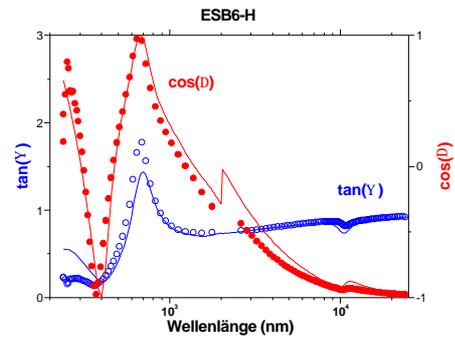


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

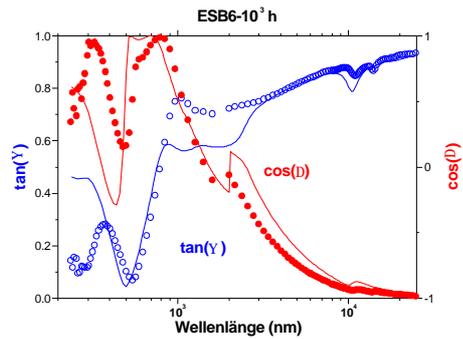
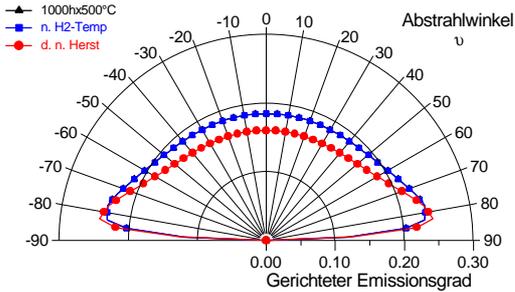
nach Herstellung	0.03
nach H ₂ -Temperung	0.03
nach 10 ¹ hx500°C	0.03
nach 10 ² hx500°C	0.03
nach 10 ³ hx500°C	0.03



ESB6

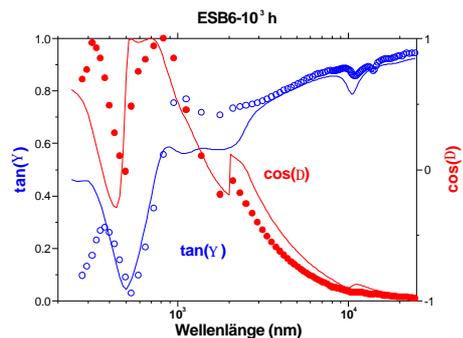
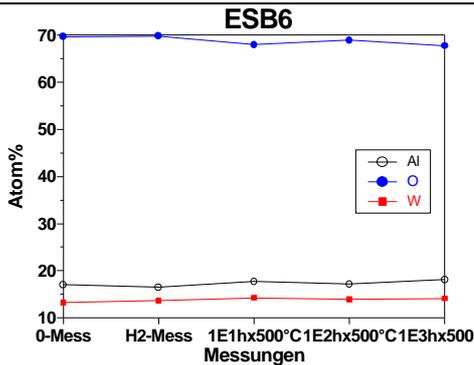
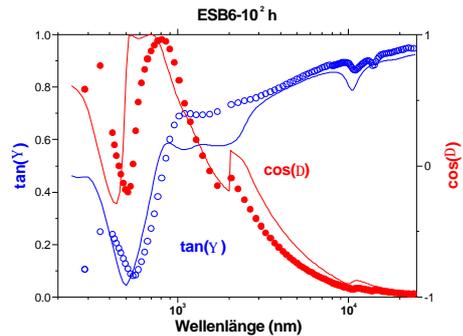


gerichteter Emissionsgrad der Probe ESB6 ($d=160$ nm) bei $T = 400$ °C direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

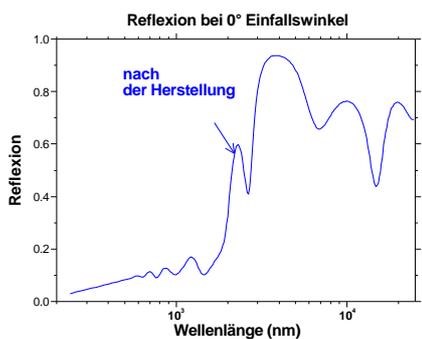
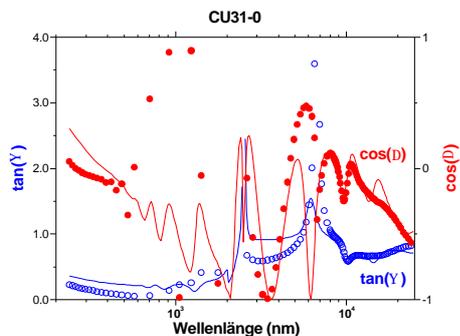


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

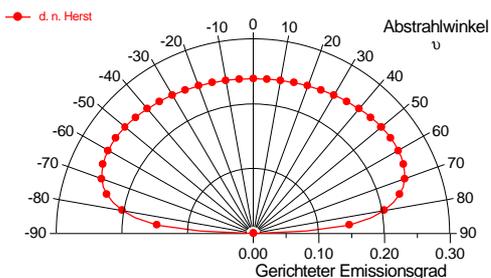
nach Herstellung	0.18
nach H ₂ -Temperung	0.20
nach 10 ¹ hx500°C	0.20
nach 10 ² hx500°C	0.20
nach 10 ³ hx500°C	0.20



CU31

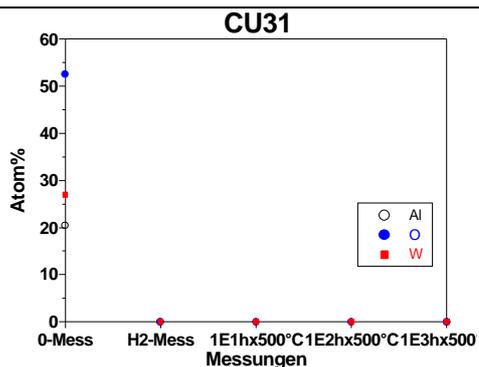


gerichteter Emissionsgrad der Probe Cu31 (d=880 nm) bei T = 400 °C direkt nach der Herstellung

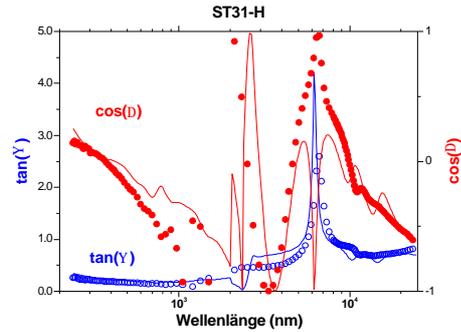
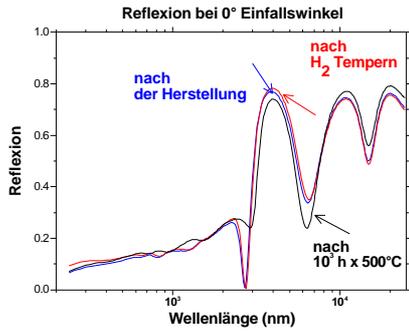
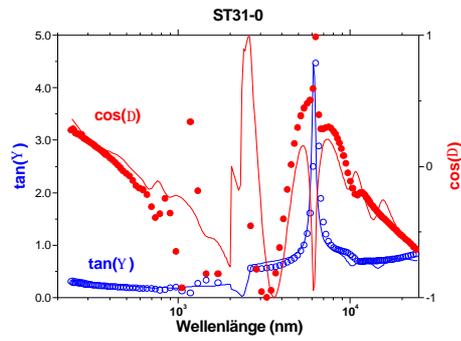


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

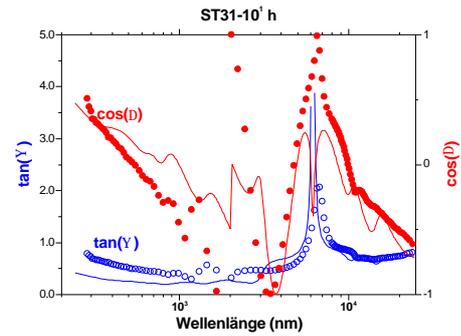
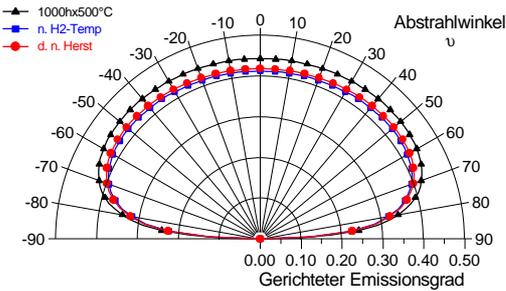
nach Herstellung	0.25
nach H ₂ -Temperung
nach 10 ¹ hx500°C
nach 10 ² hx500°C
nach 10 ³ hx500°C



ST31

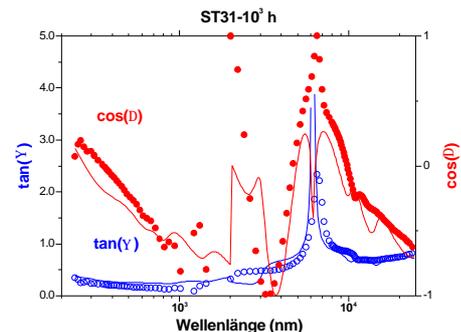
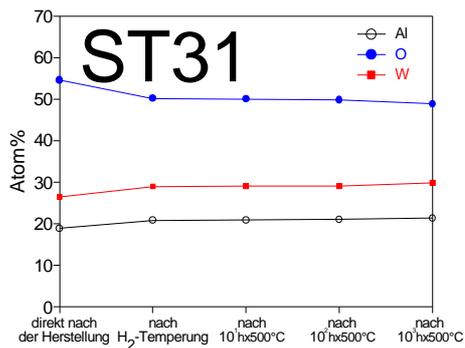
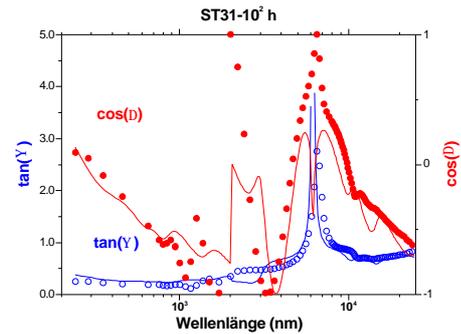


gerichteter Emissionsgrad der Probe ST31 (d=662 nm) bei T = 400 °C
direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer
Temperatur bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

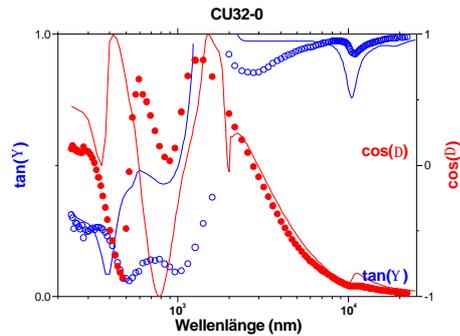
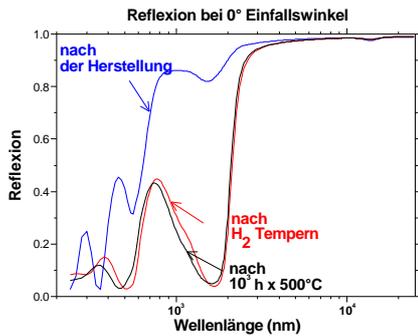
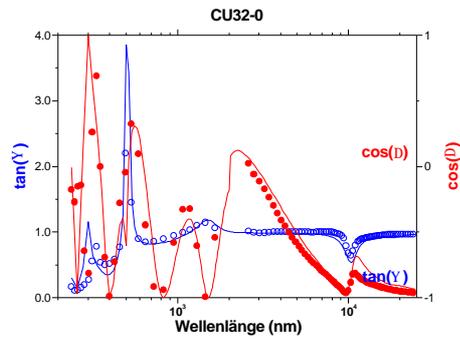


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

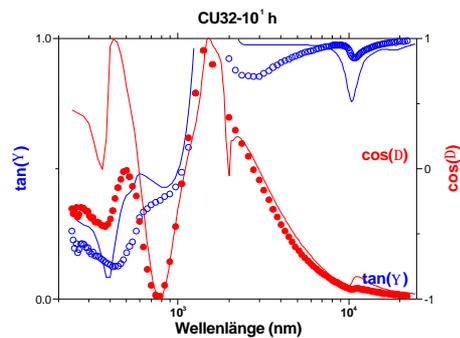
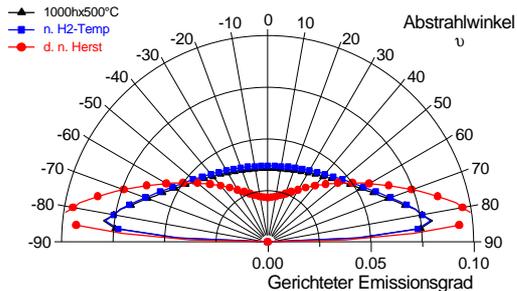
nach Herstellung	0.41
nach H ₂ -Temperatur	0.41
nach 10 ¹ hx500°C	0.43
nach 10 ² hx500°C	0.43
nach 10 ³ hx500°C	0.43



CU32

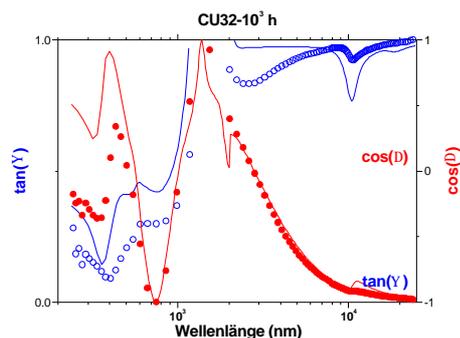
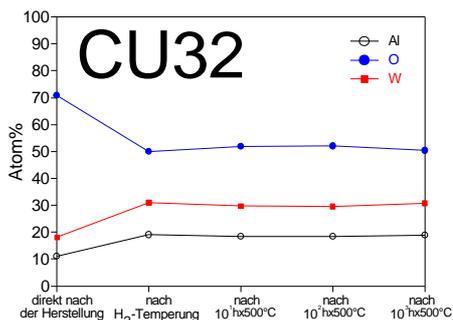
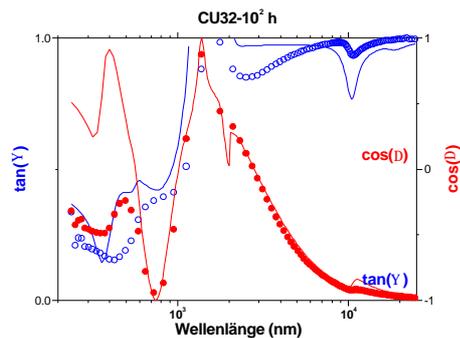


gerichteter Emissionsgrad der Probe Cu31 (d=880 nm) bei T = 400 °C
direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer
Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

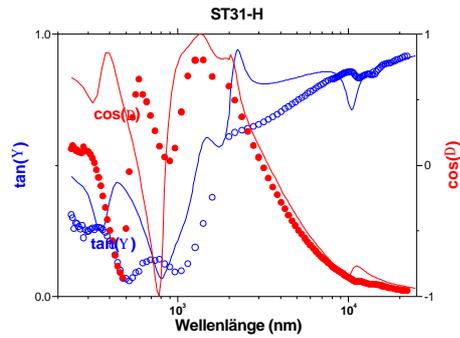
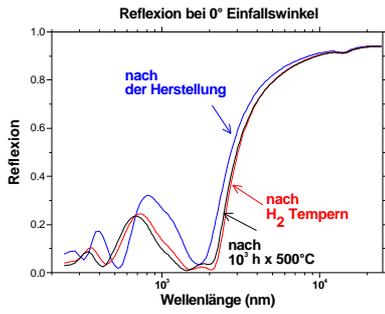
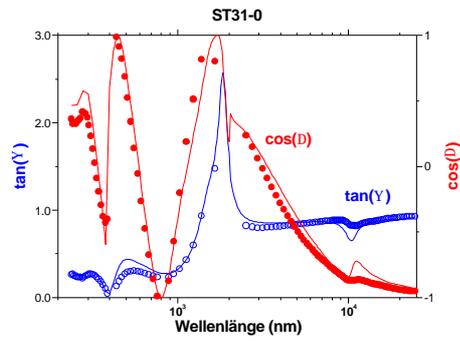


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

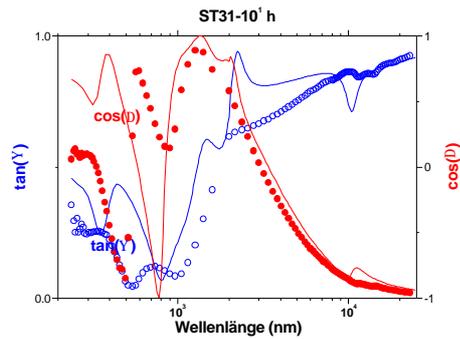
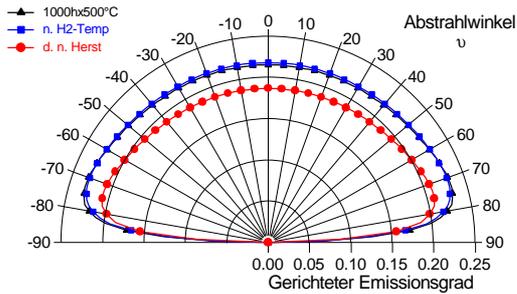
nach Herstellung	0.05
nach H ₂ -Temperung	0.05
nach 10 ¹ hx500°C	0.05
nach 10 ² hx500°C	0.05
nach 10 ³ hx500°C	0.05



ST32

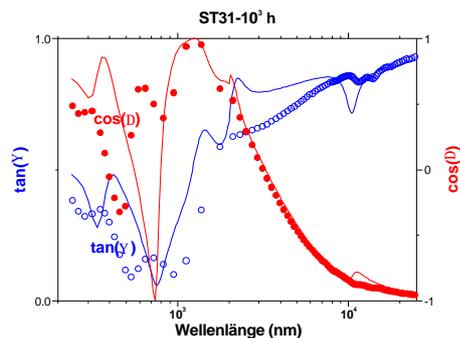
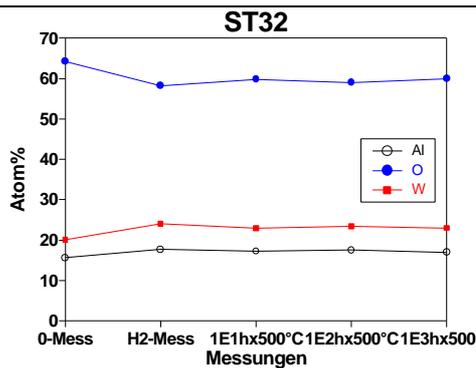
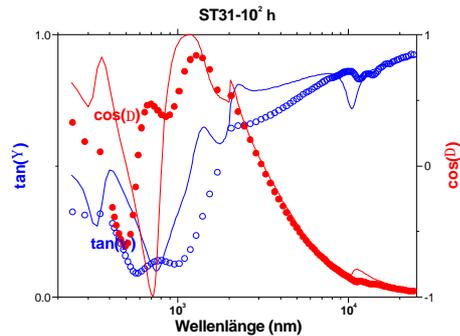


gerichteter Emissionsgrad der Probe ST32 (d=225 nm) bei T = 400 °C
direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer
Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

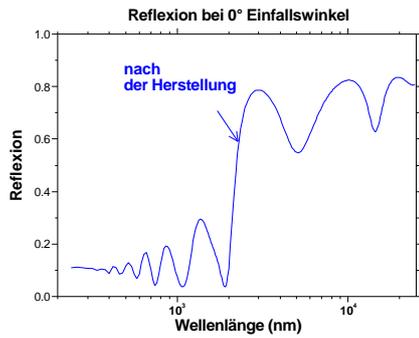
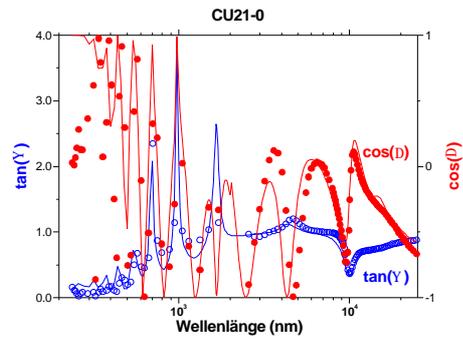


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

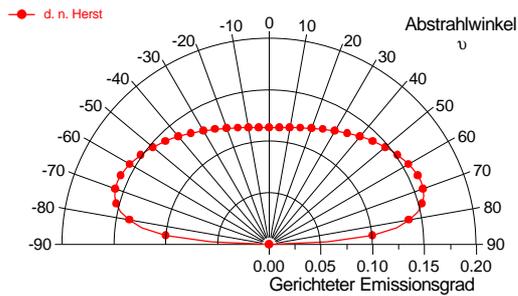
nach Herstellung	0.19
nach H ₂ -Temperung	0.22
nach 10 ¹ hx500°C	0.22
nach 10 ² hx500°C	0.22
nach 10 ³ hx500°C	0.22



CU21

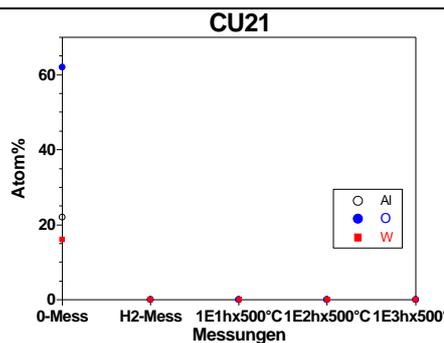


gerichteter Emissionsgrad der Probe Cu21 (d=750 nm) bei T = 400 °C direkt nach der Herstellung

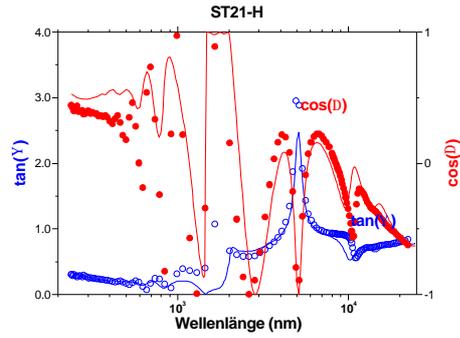
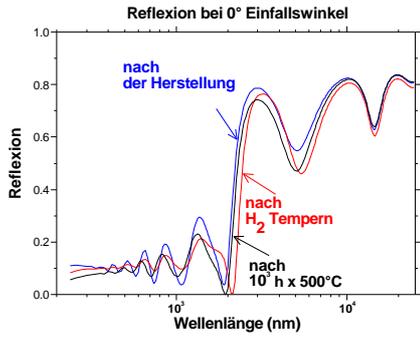
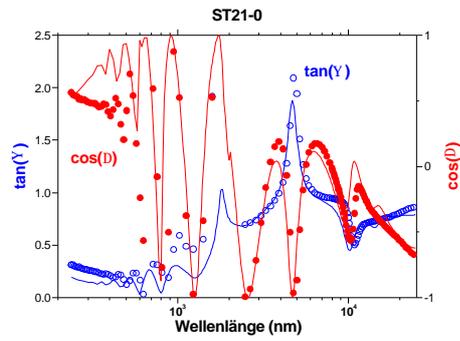


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

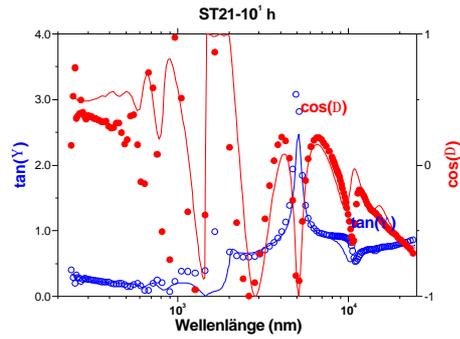
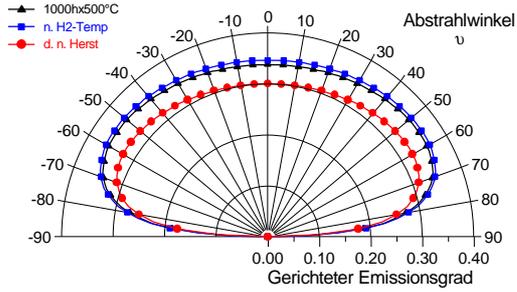
nach Herstellung	0.14
nach H ₂ -Temperung
nach 10 ¹ hx500°C
nach 10 ² hx500°C
nach 10 ³ hx500°C



ST21

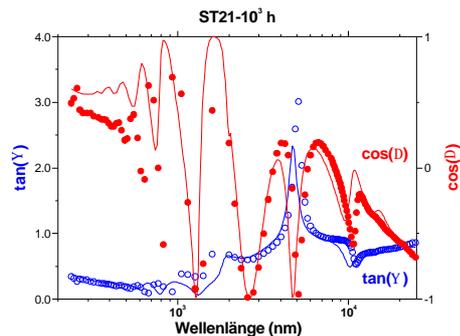
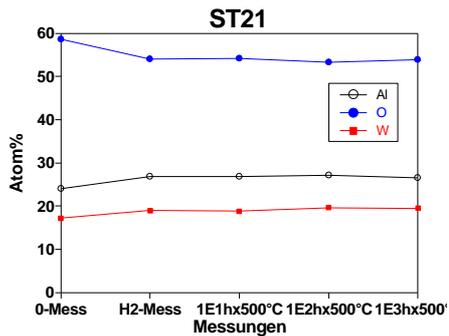
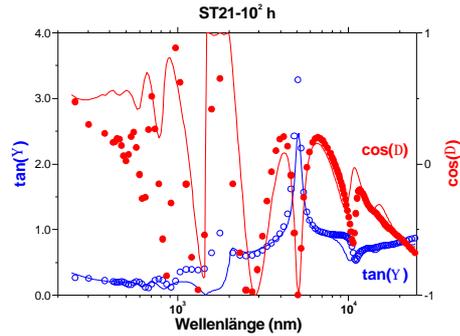


gerichteter Emissionsgrad der Probe ST21 (d=662 nm) bei T = 400 °C
direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer
Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

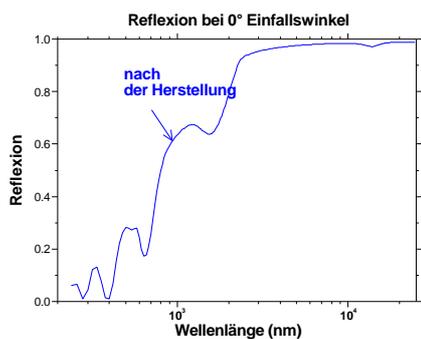
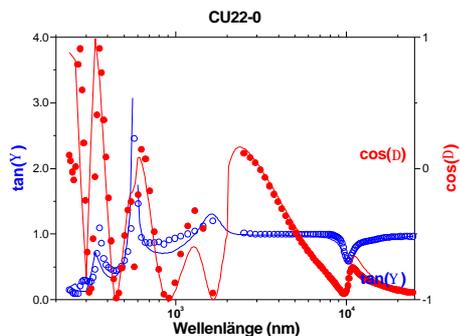


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

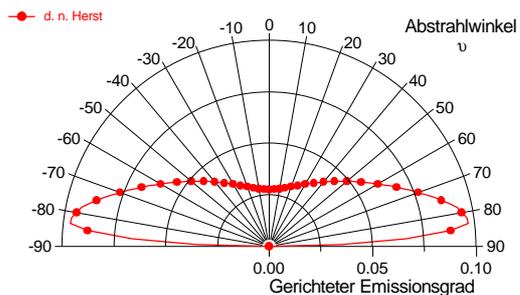
nach Herstellung	0.31
nach H ₂ -Temperung	0.35
nach 10 ¹ hx500°C	0.35
nach 10 ² hx500°C	0.35
nach 10 ³ hx500°C	0.34



CU22

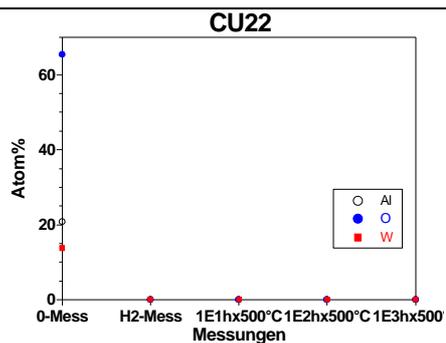


gerichteter Emissionsgrad der Probe Cu22 (d=236 nm) bei T = 400 °C direkt nach der Herstellung

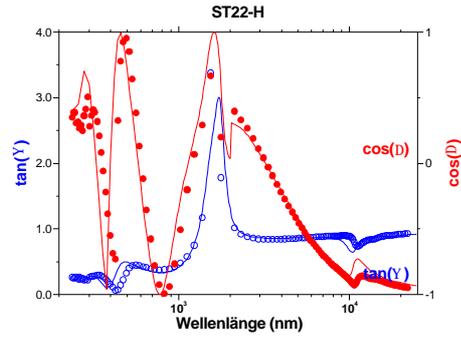
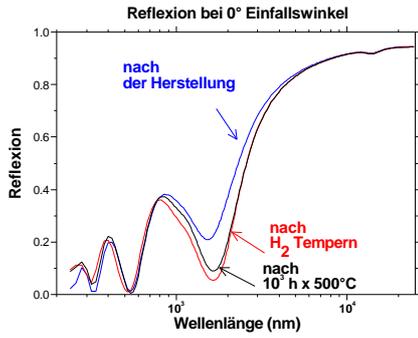
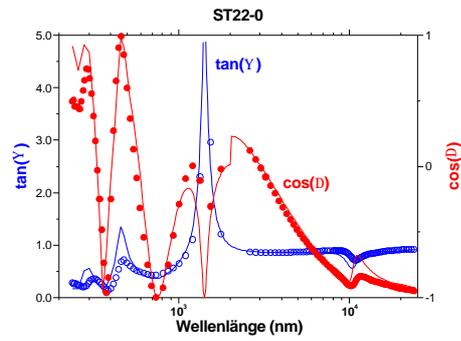


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

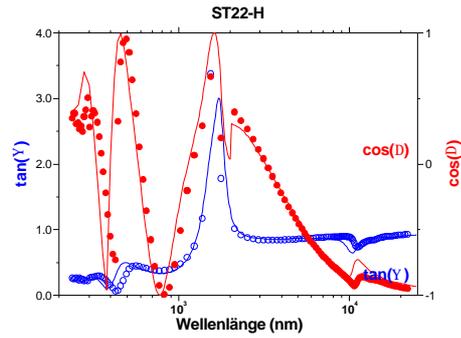
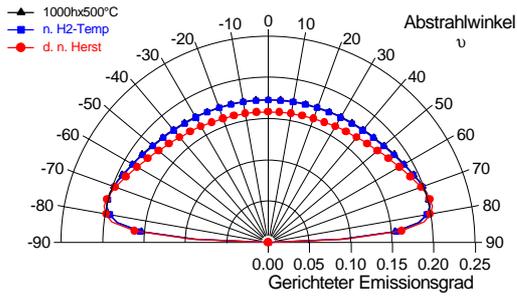
nach Herstellung	0.05
nach H ₂ -Temperung
nach 10 ¹ hx500°C
nach 10 ² hx500°C
nach 10 ³ hx500°C



ST22

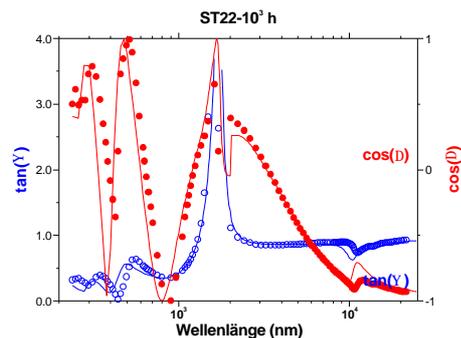
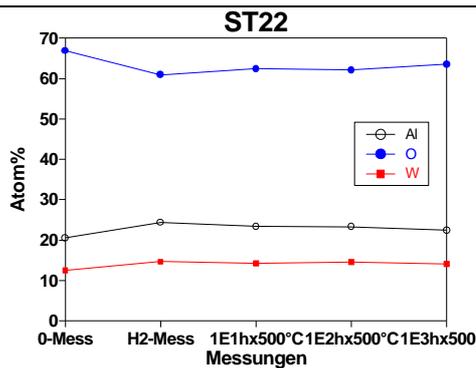
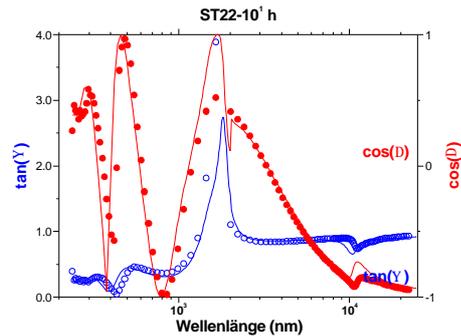


gerichteter Emissionsgrad der Probe ST22 (d=662 nm) bei T = 400 °C
direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer
Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

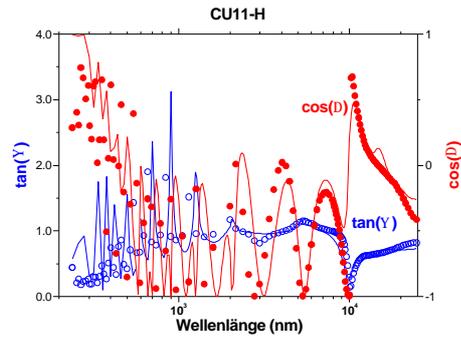
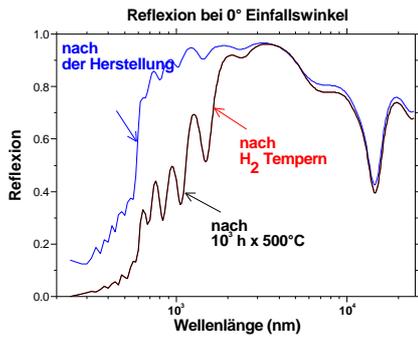
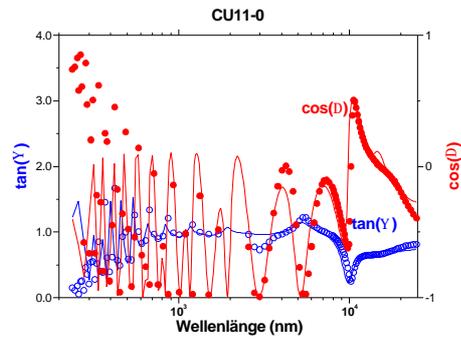


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

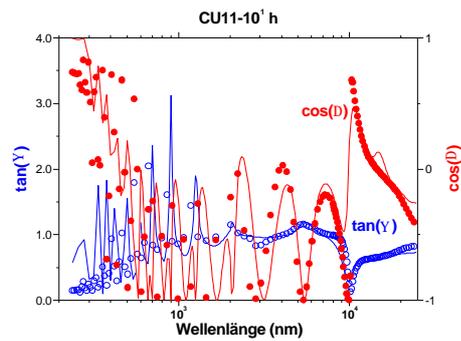
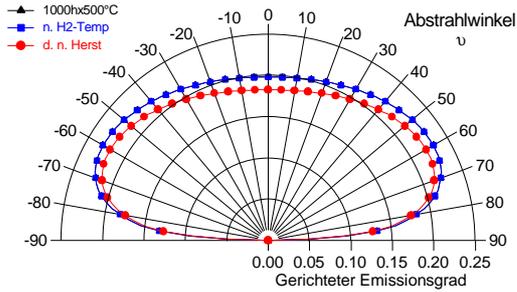
nach Herstellung	0.17
nach H ₂ -Temperung	0.18
nach 10 ¹ hx500°C	0.18
nach 10 ² hx500°C	0.18
nach 10 ³ hx500°C	0.18



CU11

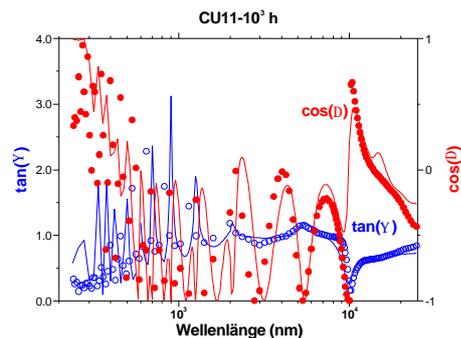
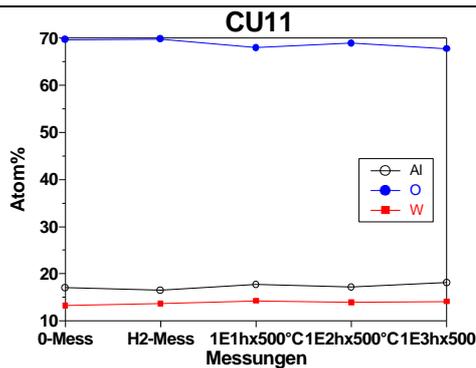
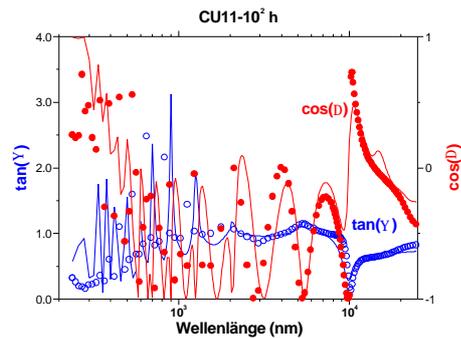


gerichteter Emissionsgrad der Probe Cu11 (d=1400 nm) bei T = 400 °C
direkt nach der Herstellung und nach H2- und isothermer
Temperatur bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

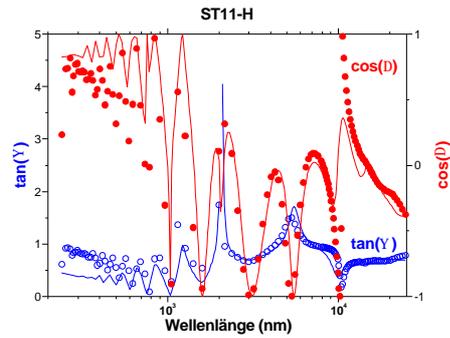
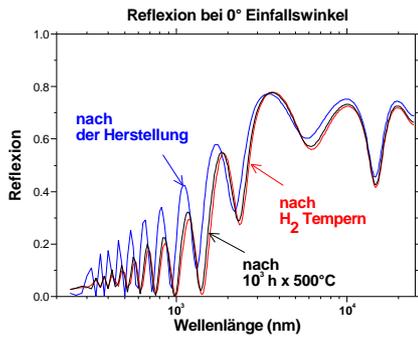
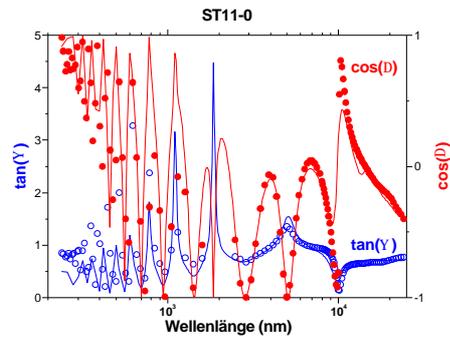


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

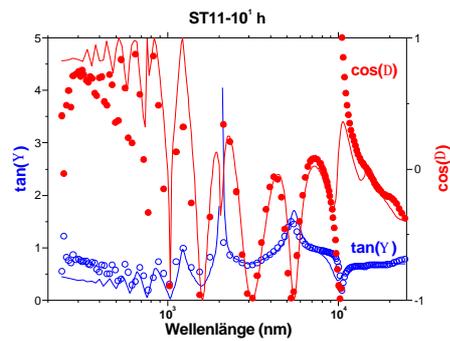
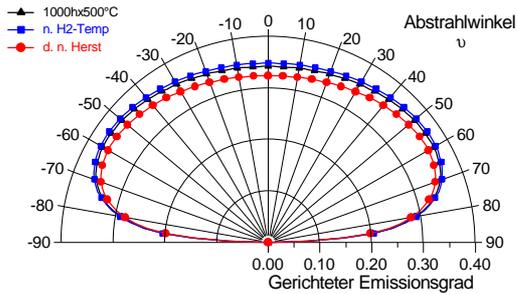
nach Herstellung	0.20
nach H2-Temperatur	0.22
nach 10 ¹ hx500°C	0.22
nach 10 ² hx500°C	0.22
nach 10 ³ hx500°C	0.22



ST11

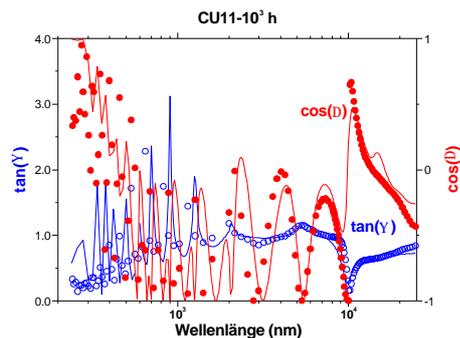
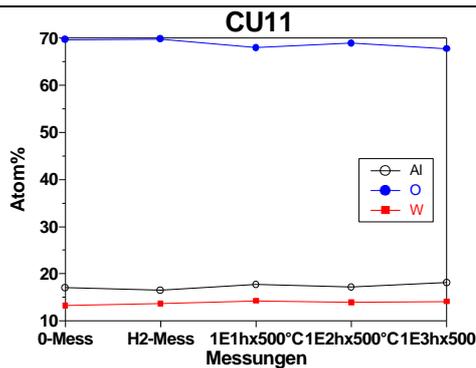
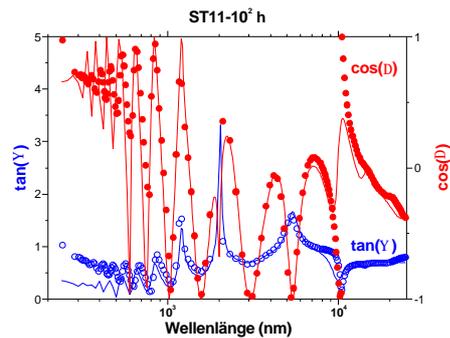


gerichteter Emissionsgrad der Probe ST11 (d=1000 nm) bei T = 400 °C direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

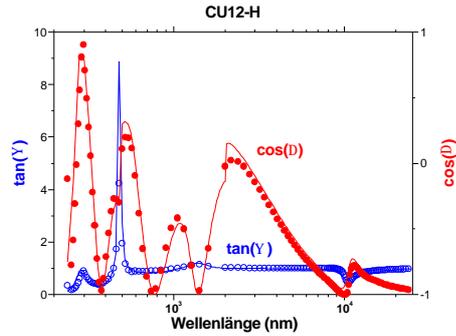
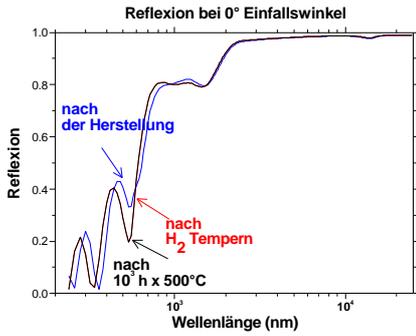
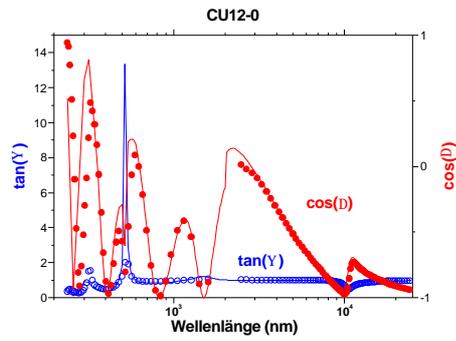


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

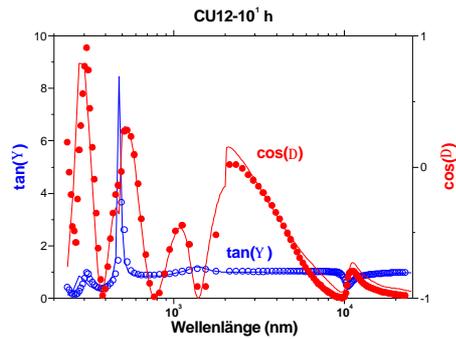
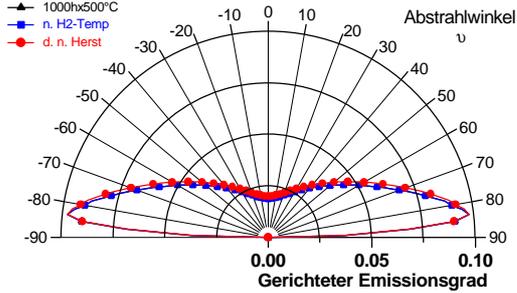
nach Herstellung	0.34
nach H ₂ -Temperung	0.36
nach 10 ¹ hx500°C	0.36
nach 10 ² hx500°C	0.35
nach 10 ³ hx500°C	0.35



CU12

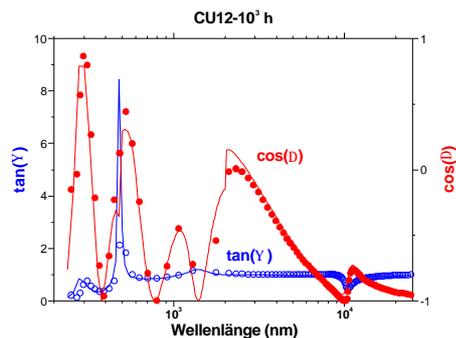
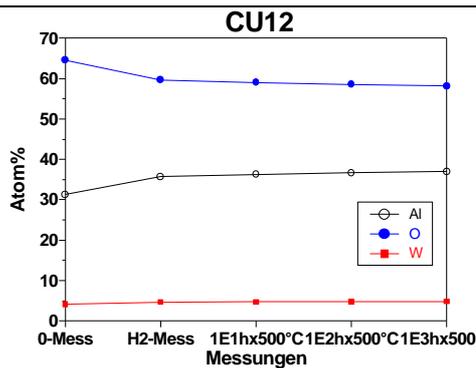
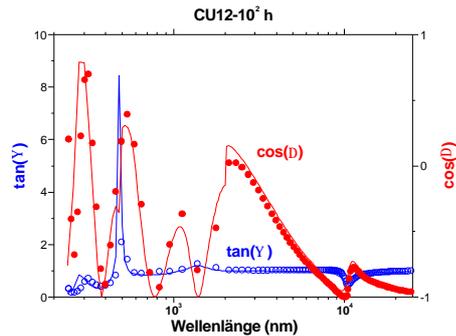


gerichteter Emissionsgrad der Probe Cu12 (d=228 nm) bei T = 400 °C
direkt nach der Herstellung und nach H2- und isothermer
Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h

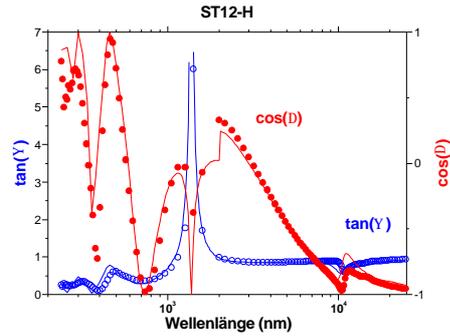
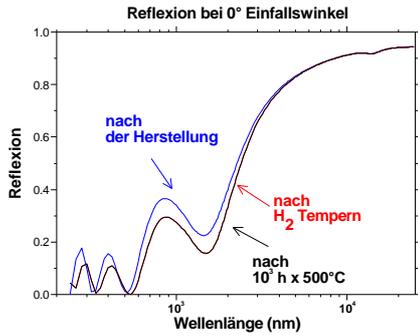
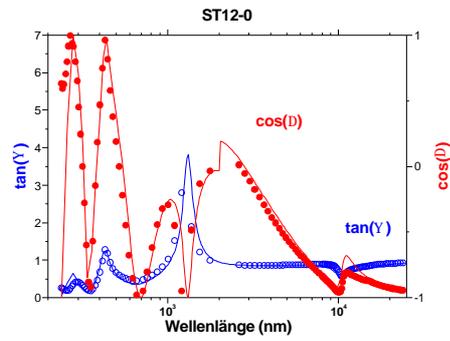


HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

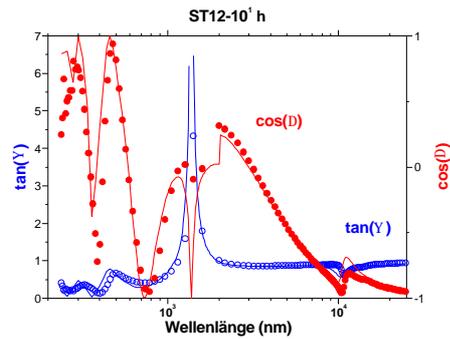
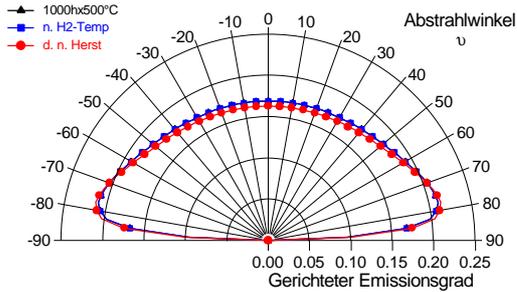
nach Herstellung	0.04
nach H2-Temperung	0.04
nach 10 ¹ hx500°C	0.04
nach 10 ² hx500°C	0.04
nach 10 ³ hx500°C	0.04



ST12

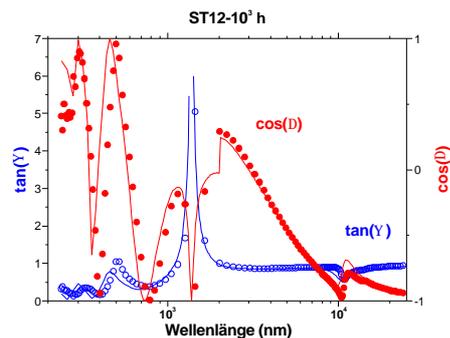
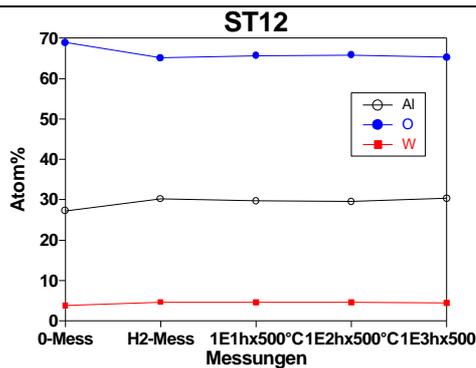
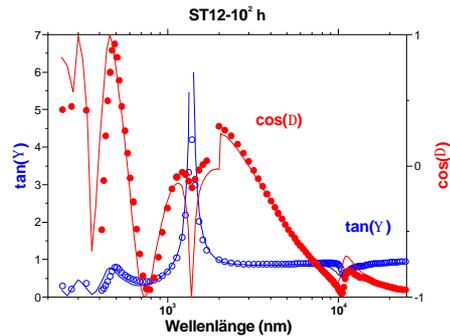


gerichteter Emissionsgrad der Probe ST12 (d=200 nm) bei T = 400 °C direkt nach der Herstellung und nach H₂- und isothermer Temperung bei 500°C in Vakuum nach 1000 h



HEMISPHERISCHER EMISSIONSGRAD

nach Herstellung	0.18
nach H ₂ -Temperung	0.18
nach 10 ¹ hx500°C	0.18
nach 10 ² hx500°C	0.18
nach 10 ³ hx500°C	0.18



Anhang 3

Optische Eigenschaften der Materie

Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit der Materie wird durch einen elektrischen Feldvektor E dargestellt, der eine dielektrische Verschiebung D zur Folge hat. E und D hängen durch den dielektrischen Tensor ϵ_{ik}

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{A3.1})$$

miteinander zusammen (94). Für ein isotropes Medium ist ϵ ein Skalar $D = \epsilon_0 \epsilon E$. Die dielektrische Verschiebung D ist mit dem elektrischen Feld und der erzeugten Dipoldichte oder dielektrischen Polarisation über die Gleichung $D = \epsilon_0 E + P$ verknüpft.

Die Komponenten des Tensors, die dielektrischen Funktionen, sind im allgemeinen komplex $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ und hängen von der Frequenz, vom Ausbreitungsvektor und von der Polarisation der Strahlung ab. Der Realteil ϵ_1 beschreibt die Polarisierbarkeit des Materials, während der Imaginärteil ϵ_2 von Null verschieden ist, wenn das Material absorbiert. Physikalisch bedeutet dies, daß die Welle z. B. im Metall „inhomogen“ ist, d.h. innerhalb einer Phasenebene die Amplituden nicht konstant sind (94).

Die dielektrische Funktion faßt den Festkörper als ein Ensemble von Oszillatoren auf, die durch das elektrische Feld einer elektromagnetischen Welle in erzwungene Schwingungen versetzt werden und Übergänge im Energiespektrum hervorrufen. Sie lassen sich in folgende Anteile zerlegen (95):

$$\epsilon = \epsilon^{(b)} + \epsilon^{(f)} + \epsilon^{(s)} + \epsilon^{(g)} \quad (\text{A3.2})$$

Dabei bezeichnet $\epsilon^{(b)}$ den Beitrag der gebundenen Elektronen (*Interbandübergänge*), $\epsilon^{(f)}$ den der freien Ladungsträger (*Intrabandübergänge*), $\epsilon^{(s)}$ den der Elektronen der Störstellen und $\epsilon^{(g)}$ den der Gitterionen (96).

Die physikalischen Eigenschaften von Festkörpern stehen in direktem Zusammenhang mit deren elektronischer Struktur. Diese elektronische Struktur kann mit optischen Messungen untersucht werden. Zur theoretischen Behandlung werden entweder die klassische Elektromagnettheorie oder die Quantentheorie angewendet.

Die klassische Elektronentheorie geht hauptsächlich auf Lorentz und Drude zurück (94). Das Lorentz Modell wird für Isolatoren angewendet und ist den quantenmechanischen *Interbandübergängen* analog. Das Drude Modell wird für Metalle mit freien Elektronen angewendet und ist den quantenmechanischen *Intrabandübergängen* analog (96).

Das Lorentz Modell

Das Lorentzmodell betrachtet die Elektronen in einem Festkörper als elastisch gebunden, unter dem Einfluß der elektromagnetischen Strahlung können sie in erzwungene Schwingungen versetzt werden (94).

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + m \Gamma \frac{dr}{dt} + m \omega_0^2 r = -e E_{loc}, \quad (A3-3)$$

wobei m und e die Masse und die Ladung des Elektrons, E_{loc} die lokale elektrische Feldstärke, ω_0 Resonanzfrequenz des Oszillators, $m \Gamma (dr/dt)$ Dämpfung des Oszillators und $m \omega_0^2 r$ Rückstellkraft (Hookesches Gesetz) ist. Mit Gleichung (A3-3) und über den Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten ϵ , der Polarisation und der elektrischen Feldstärke sowie der Annahme von schwingenden Oszillatoren erhalten wir die Gleichung (94):

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i \Gamma_j \omega} \quad (A3-4)$$

Wobei N_j die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen mit der Resonanzfrequenz ω_j und f_j die Oszillatorstärke und ω die Frequenz der Strahlung ist.

Das Bild A3.1 zeigt die optischen Konstanten von amorphem Al_2O_3 nach Chu et al.. Für die Anpassung und Simulationen im Kapitel 4 wurden diese optischen Konstanten verwendet.

Das Drude Modell

Das Drudemodell erhalten wir direkt aus dem Lorentzmodell wenn in der Gleichung (A3-4) die Eigenfrequenz ω_j gleich Null gesetzt wird:

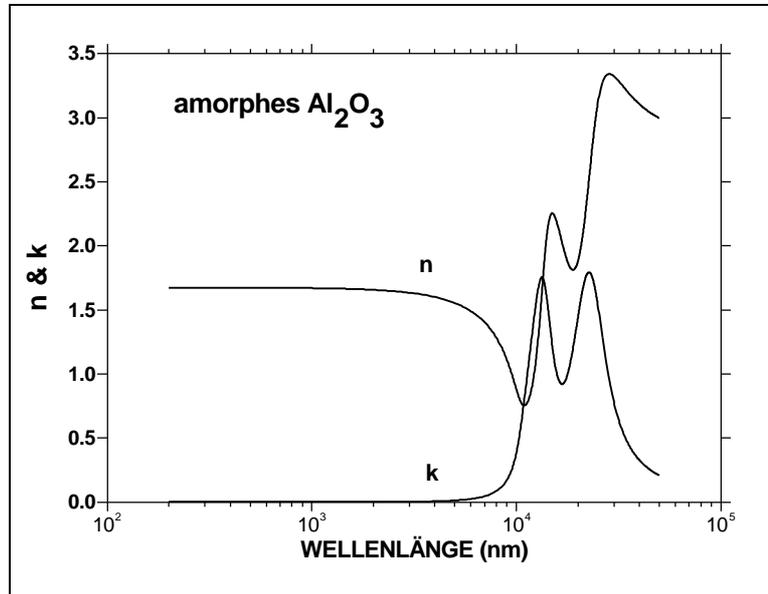


Bild A3.1 spektrale optische Konstanten von amorphem Aluminiumoxid nach Chu (97)

$$\epsilon = 1 - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N f_j}{\omega(\omega + i\Gamma_j)} \quad (\text{A3-5})$$

Durch elektromagnetische Strahlung sind bei Metallen sowohl Übergänge zwischen dem jeweiligen Energieniveau verschiedener Bänder (Interbandübergänge) als auch Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Energiezuständen des Leitungsbandes (Intrabandübergänge) möglich.

Schon bei kleinen Frequenzen findet die Anregung der Elektronen in einem Metall unter Beteiligung eines Phonons innerhalb eines Bandes statt. Diese Art der Anregung wird daher **Intra**-Bandübergang genannt. Bei höheren Frequenzen treten bei Metallen Absorptionsbanden auf, d.h. das Licht wird vom Material in einem eng begrenzten Frequenzbereich besonders stark absorbiert. Den Frequenzbereich, in dem Lichtabsorption auftritt, nennt man eine Absorptionsbande. Eine Absorptionsbande ist die Ursache für die selektive Lichtundurchlässigkeit eines Materials in dem entsprechenden Frequenzbereich.

Bei dieser Frequenz setzen dann **Inter**-Bandübergänge ein, d.h. die Elektronen können nun in ein höheres Band angehoben werden. Interbandübergänge können sowohl bei Metallen als auch bei Isolatoren und Halbleitern auftreten. Sie sind den optischen Anregungen in einem Metall oder Isolator mit *gebundenen* Elektronen analog (96).

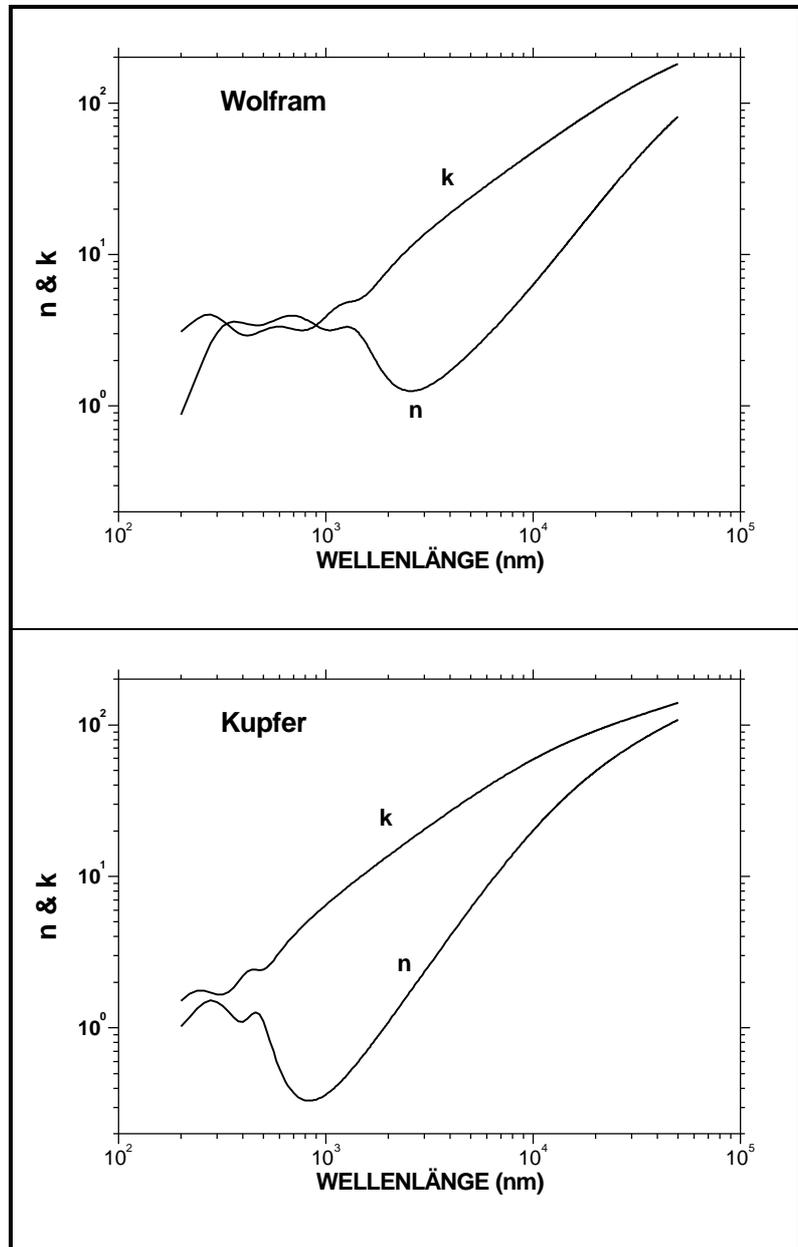


Bild A3.2 spektrale optische Konstanten von Wolfram und Kupfer nach Roberts (69)(70) und Hegemann (98)

Das Bild A3.2 zeigt die optischen Konstanten von Wolfram nach Roberts (69)(70) und Kupfer nach Hegemann (98). In den Simulationen (Kapitel 4) wurden diese optische Konstanten eingesetzt. Für die Anpassungen wurden nur die optischen Konstanten von Wolfram verwendet und für das Substrat OFHC-Kupfer und Edelstahl wurden selbst gemessene optische Daten verwendet.

Das Bild A3.3 stellt die gemessenen optischen Konstanten von 1,4301 CrNi-Stahl und von poliertem OFHC-Kupfer dar.

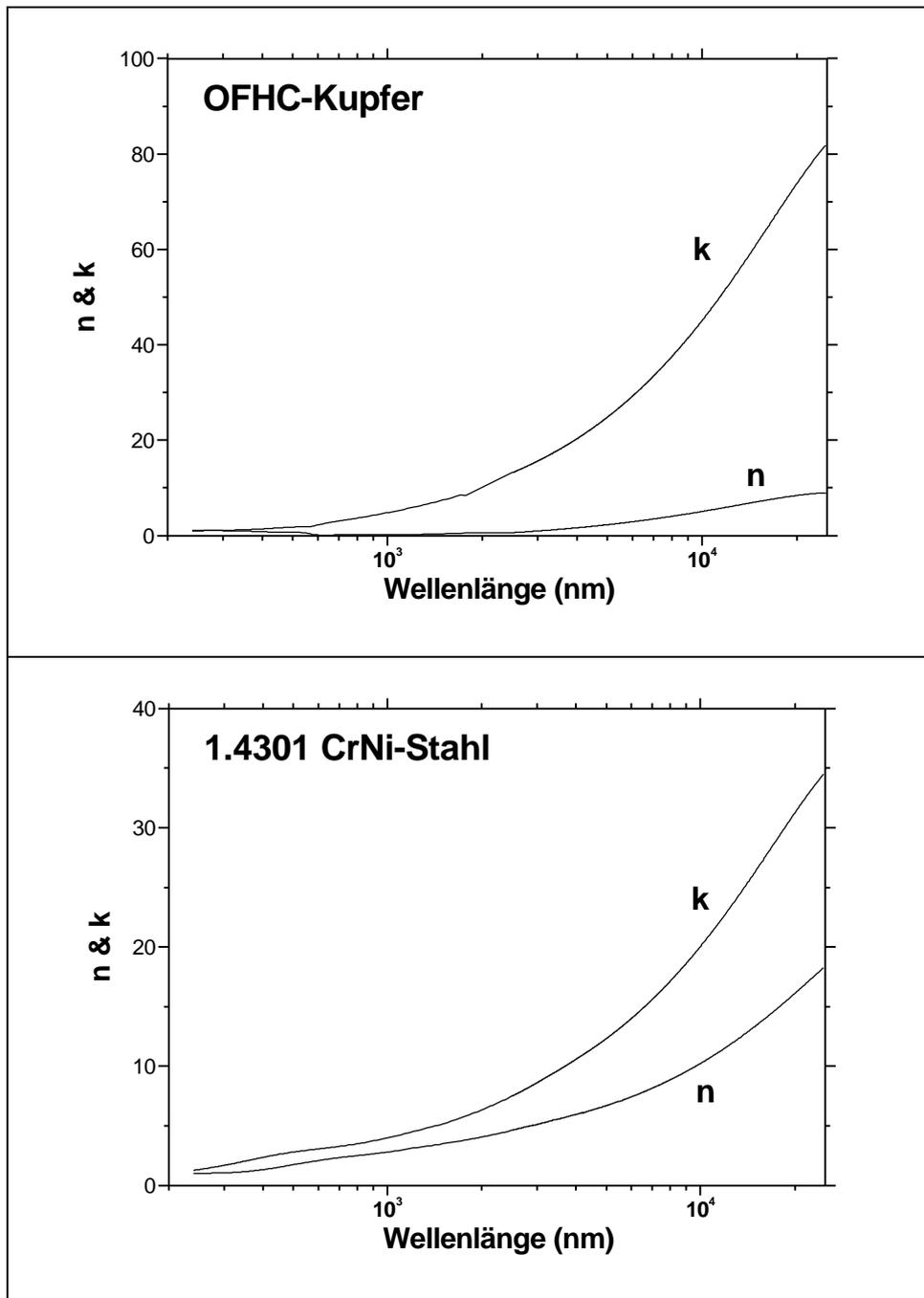


Bild A3.3 Ellipsometrisch gemessene optische Konstanten von OFHC-Kupfer und 1.4301 CrNi-Edelstahl, die in dieser Arbeit als Substratmaterial verwendet wurden.

Anhang 4

Reflexion dünner Schichten

Nach den Maxwell'schen Gleichungen besteht zwischen den elektrischen und magnetischen Feldkomponenten der elektromagnetischen Strahlung in einem Medium mit der Admittanz Y_0 der folgende Zusammenhang (65):

$$h_0 = Y_0 (e_x \times e_0) \quad (\text{A4-1})$$

Wobei e_x der Einheitsvektor der x -Achse (Fortpflanzungsrichtung) ist, h_0 und e_0 elektrische und magnetische Feldvektoren und Y_0 die Admittanz (Brechungsindex) darstellen. In der skalaren Form wird daraus:

$$H_0 = Y_0 E_0 \quad (\text{A4-2})$$

In der Leitungstheorie der theoretischen Elektrodynamik wird in der Vierpoltheorie der Feldstärkequotient E/H als Scheinwiderstand oder Impedanz bezeichnet, da die skalare Größe dieses Verhältnisses zur Einheit [Ohm]⁷ führt (64). Äquivalent dazu wird in der Optik allgemein dieses Verhältnis als optischer Wellenwiderstand bezeichnet (64)(99). Der Kehrwert dieses Verhältnisses stellt die Admittanz dar. In der angelsächsischen Literatur wird in der Optik der Brechungsindex allgemein als Admittanz Y bezeichnet. Der Vorteil dieser Bezeichnung liegt darin, daß man damit durch das Superpositionsprinzip des Feldvektors bei der Reflexion für schräge Inzidenz sowohl die senkrechte (TE) als auch die parallele Komponente (TM) der elektrischen Feldvektoren⁸ zusammenfaßt (65). Wobei

$$\begin{aligned} \text{TE:} \quad Y &= N \cos \theta \\ \text{TM:} \quad Y &= \frac{N}{\cos \theta} \end{aligned} \quad (\text{A4-3})$$

$$N = n + i k \quad (\text{A4-4})$$

sind, θ ist der Einfallswinkel, N der komplexe Brechungsindex mit n als reellem Brechungsindex und k als Absorptionskoeffizient.

Trifft eine linear polarisierte ebene Lichtwelle aus einem Medium mit der Admittanz (Brechungsindex) Y_0 auf ein planparalleles, homogenes Medium mit der Admittanz Y_1 , so spaltet sie sich in durchgehendes und reflektiertes Licht auf. Die Stetigkeit der Grenzbedingung der elektrischen und magnetischen Feldstärken an der Grenzflächen bedeutet, daß die Summe der elektrischen und magnetischen Feldvektoren vor der Grenze gleich der Amplitudensumme hinter der Grenze ist:

⁷ in MKS-System: \mathbf{E} in Volt/m und \mathbf{H} in Ampere/m $\rightarrow \mathbf{E}/\mathbf{H}$ in Volt/Ampere=W

⁸ TE: Transverse Electric; TM: Transverse Magnetic

$$E_0^+ + E_0^- = E_1^+ \quad (A4-5)$$

$$H_0^+ + H_0^- = H_1^+ \quad (A4-6)$$

Mit Gleichung A4-2 wird Gleichung A4-6 zu

$$Y_0 E_0^- - Y_0 E_0^+ = Y_1 E_0^+ + Y_1 E_0^- \quad (A4-7)$$

Nach Umformen und Division durch E_0^+ erhalten wir

$$r = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{(Y_0 - Y_1)}{(Y_0 + Y_1)} \quad (A4-8)$$

Das Verhältnis E_0^-/E_0^+ wird definitionsgemäß als Fresnel'sche Reflexionsamplitude bezeichnet.

Reflexion an einer dünnen Schicht

Die Gleichung A4-5 wird für eine dünne Schicht so zusammengefaßt, daß die reflektierte Lichtwelle von der zweiten Grenzfläche die erste Grenzfläche erreichen kann.

	erste Grenzfläche	zweite Grenzfläche
TE:	$E_0^+ + E_0^- = E_1^+ + E_1^-$	$E_1^+ e^{i\delta} + E_1^- e^{-i\delta} = E_3^+$
TM:	$H_0^+ + H_0^- = H_1^+ + H_1^-$	$H_1^+ e^{i\delta} + H_1^- e^{-i\delta} = H_3^+$
oder	$Y_1 E_0^- - Y_0 E_0^+ = Y_1 E_2^+ e^{i\delta} - Y_1 E_2^- e^{-i\delta}$	$Y_1 E_1^+ e^{i\delta} - Y_1 E_1^- e^{-i\delta} = Y_2 E_3^+$

δ ist die Phasenverschiebung zwischen den Teilwellen der ersten und zweiten Grenzfläche. Es ist:

$$\delta = \frac{2\pi N_1 d \cos \theta_1}{\lambda} \quad (A4-9)$$

mit d als Schichtdicke und λ als Wellenlänge der Strahlung.

Dividieren wir beide Seiten der elektrischen und magnetischen Feldkomponenten durch E_0^+ so erhalten wir

$$1 + \frac{E_0^-}{E_0^+} = (\cos \delta + \frac{Y_2}{Y_1} i \sin \delta) \frac{E_3^-}{E_0^+} \quad (A4-10)$$

$$N_0 - N_0 \frac{E_0^-}{E_0^+} = (Y_1 i \sin \delta + Y_2 \cos \delta) \frac{E_3^-}{E_0^+} \quad (A4-11)$$

Diese beiden Gleichungen können zu der nächsten Matrixgleichung zusammengefaßt werden

$$\begin{pmatrix} 1 \\ Y_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ -Y_0 \end{pmatrix} r = \begin{pmatrix} \cos \delta & \frac{i \sin \delta}{Y_1} \\ Y_1 i \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ Y_2 \end{pmatrix} t \quad (\text{A4-12})$$

Wobei r der Reflexionskoeffizient und t der Transmissionskoeffizient ist. Die 2x2-Matrix wird als Transfermatrix bezeichnet.

$$M = \begin{pmatrix} \cos \delta & \frac{i \sin \delta}{Y_1} \\ Y_1 i \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \quad (\text{A4-13})$$

Für ein Mehrschichtensystem wird jede Teildicke einer 2x2-Matrix zugeordnet, dann bildet das Produkt der Matrizen zum Schluß selber eine 2x2-Matrix, die identisch ist mit der 2x2-Matrix in Gleichung (33).

$$M_1 M_2 M_3 M_4 \Lambda \Lambda \Lambda M_n = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \quad (\text{A4-14})$$

Wir können die Gleichung A4-12 nach r und t auflösen und erhalten wir für die jeweiligen Koeffizienten:

$$r = \frac{A Y_0 + B Y_2 Y_0 - C - D Y_2}{A Y_0 + B Y_2 Y_0 + C + D Y_2} \quad (\text{A4-15})$$

$$t = \frac{2 Y_0}{A Y_0 + B Y_2 Y_0 + C + D Y_2} \quad (\text{A4-16})$$

Anhang 5

Der Berreman-Effekt

Fällt ein linear polarisiertes Licht unter einem schrägem Einfallswinkel auf eine dielektrische Schicht auf einer metallischen Unterlage, so beobachtet man in der Nähe der Gitterschwingung (TO-Mode) im Spektrum des p-polarisierten Lichts ein Minimum.

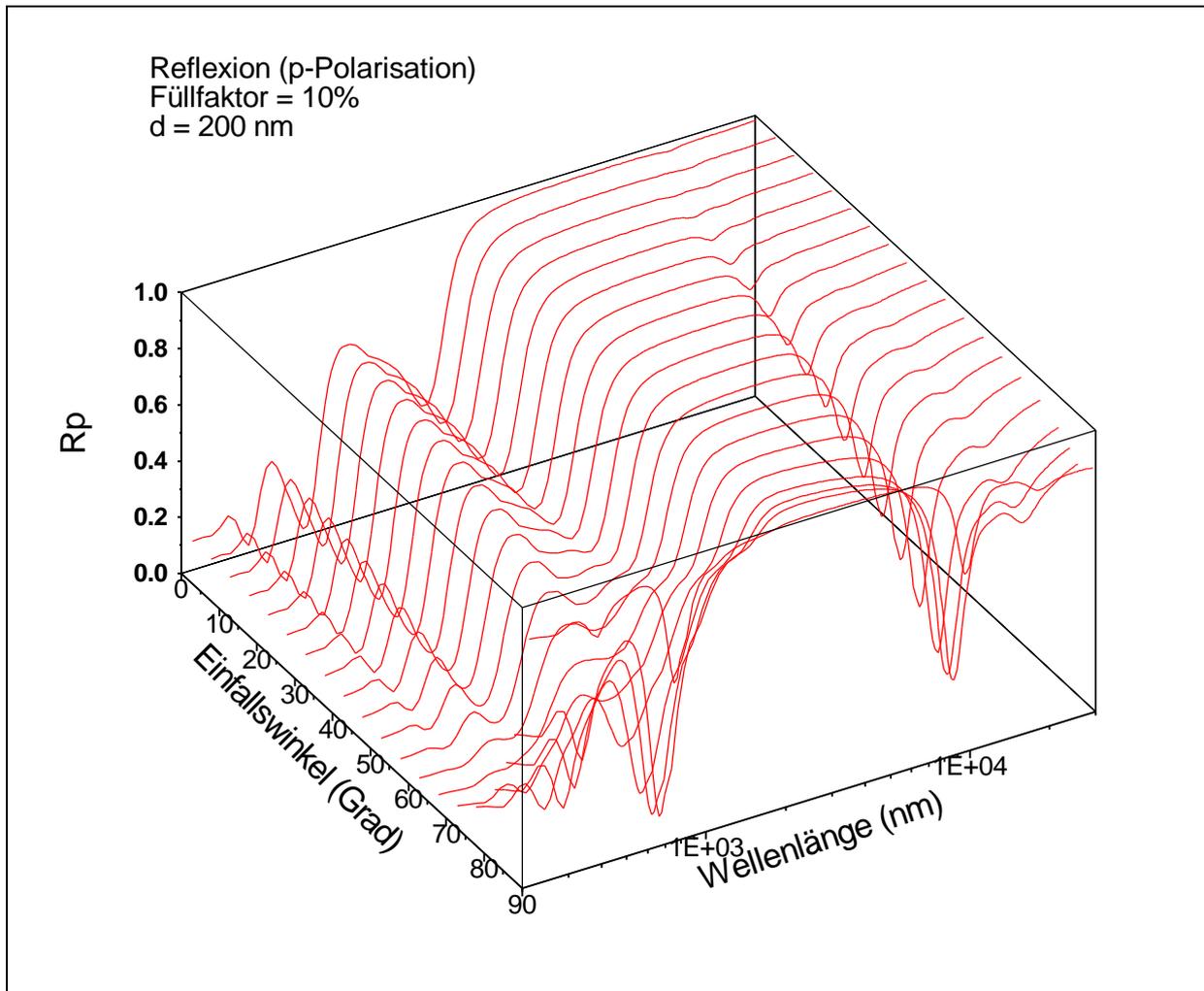


Bild A5.1 Spektrale Reflexion einer Cermetschicht aus W/Al_2O_3 mit dem Füllfaktor 10% und einer Schichtdicke von $d = 200$ nm auf Kupfersubstrat in Abhängigkeit vom Einfallswinkel, Simulation s-rechnung (Abschnitt 4.1)

Dieser Effekt wird in der Literatur unterschiedlich interpretiert. Das die Lage dieses Minimums in der Nähe von $\epsilon_1 = 0$ ($n = k$) ist, interpretiert Berreman dieses als Anregung der longitudinalen optischen Mode (LO) (**Berreman-Effekt**) (86).

Nach Röseler ist dies ein rein interferenzoptischer Effekt, da sich mit transversaler elektromagnetischer Strahlung keine longitudinale Mode anregen lässt. Die Ursache

für den Berreman-Effekt besteht in der Einkopplung einer gedämpften Wellenleitung, so daß die Wechselwirkungslänge in der Schicht im Vergleich zum senkrechten Durchgang wesentlich vergrößert wird (50).

Das Bild A5.1 zeigt das Ergebnis einer Simulationsrechnung (siehe Abschnitt 4.1) der spektralen Reflexion (p-Polarisation R_p) einer Cermetschicht aus W/Al_2O_3 mit dem Füllfaktor 10% und einer Schichtdicke von $d = 200$ nm auf Kupfersubstrat in Abhängigkeit vom Einfallswinkel (0° bis 89°).

Das Minimum ($R_p = 0,197\%$) des Berreman-Effekts wurde mit dem Newton'schen Verfahren bei diesem System mit der Variation von Wellenlänge und Einfallswinkel bei $\theta = 83,4^\circ$ und $\lambda = 10115,27$ nm gefunden.

Zu beobachten ist, daß mit der Zunahme des Einfallswinkels der Betrag der Interferenzminima abnimmt und die TO-Mode des Aluminiumoxids in Erscheinung tritt. Alle Berechnungen haben hier gezeigt, daß die maximale Absorption des Berreman-Effekts bei einer reinen Oxidschicht erreicht wird.

Harbecke et al. (110) geben über die Gleichung A4-12 eine analytisch mathematische Lösung für das Berreman Minimum, das sie als Berreman-Dicke bezeichnen.

$$d_B = \frac{\lambda \cos \theta}{2\pi \sin^2 \theta} \left(\operatorname{Im} \left\{ \frac{-1}{\varepsilon} \right\} \right)_{\max}^{-1} \quad (\text{A5-1})$$

Die Lage des Minimums aus dieser Gleichung entspricht der Lage des Maximums im Spektrum der Energieverlustfunktion $\operatorname{Im}\{-1/\varepsilon(\lambda)\}^{-1}$.

Die Berreman-Dicke ist die Schichtdicke, bei der die maximale Absorption auftritt.

Anhang 6

Modell effektiver Medien

Da die effektiven Eigenschaften eines mehrphasigen Werkstoffes von denjenigen seiner Phasen abhängig sind, wird der Einfluß der Geometrie und geometrischen Anordnung dieser Phasen (d. h. der Gefügestruktur) experimentell besonders dann sichtbar, wenn die Eigenschaften der Phasen sich sehr unterscheiden. Daher sind die metallkeramischen Verbundwerkstoffe für Vergleiche zwischen berechneten und gemessenen Werten besonders geeignet.

Zwei implizite Gefügeparameter und drei explizite Gefügefaktoren bestimmen den Einfluß der Gefügestruktur auf die Feldeigenschaften von mehrphasigen Werkstoffen.

Die impliziten Gefügeparameter sind (55):

- Anzahl der Phasen (zwei, drei- mehrphasig)
- der Gefügetyp (Einlagerungsgefüge, Durchdringungsgefüge).

Die expliziten Gefügefaktoren sind:

- die Konzentration der Phasen (Phasenkonzentrationsfaktor: Füllfaktor)
- die Form der Phasenteilchen (Formfaktor)
- die Orientierung der Phasenteilchen (Orientierungsfaktor).

Bei der Ableitung der mathematischen Zusammenhänge bestimmen implizite Faktoren den Typ der Gleichung, treten aber explizit in dieser nicht in Erscheinung. Dagegen sind die expliziten Gefügefaktoren explizit definiert und durch qualitative Gefügeanalyse bestimmbar. Bei allen Modellen wird Folgendes angenommen (55):

- das effektive Medium kann als makroskopisch homogene Mischung aller Komponenten aufgefaßt werden,
- die Partikel der Phasen müssen groß genug sein, daß sie noch die makroskopischen Eigenschaften der Ausgangssubstanzen zeigen,
- der Übergang zwischen den Phasen an den Phasengrenzen soll kontinuierlich ("stetig") sein,
- außerdem wird vorausgesetzt, daß sich der Werkstoff im stabilen thermochemischen Gleichgewicht befindet, d.h. daß sich seine Gefügestruktur nicht ändert (55).

Werden in einen Werkstoff, der sich in einem homogenen Feld befindet, Teilchen einer zweiten Phase eingelagert, so wird durch Influenz ein Störfeld erzeugt, das sich dem ursprünglichen

chen Feld überlagert (55). Das resultierende Feld ergibt sich durch Superposition des homogenen, primären Feldes und des induzierten Störfeldes.

Die Theorien zur Beschreibung von Eigenschaften mehrphasiger Werkstoffe können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

Einlagerungsgefüge: Das Modell geht von einem realen zweiphasigen Werkstoff aus, dessen Gefüge aus einer kontinuierlichen Matrixphase besteht, in die die Teilchen der anderen Einlagerungsphase diskontinuierlich, aber makroskopisch quasi homogen, eingebettet sind. Es bestehen keine Wechselwirkungen zwischen den Partikeln der Einlagerung. Diese Bedingungen werden nur bei kleinen Konzentrationen der Einlagerung erfüllt (Bild A6.1 a und c).

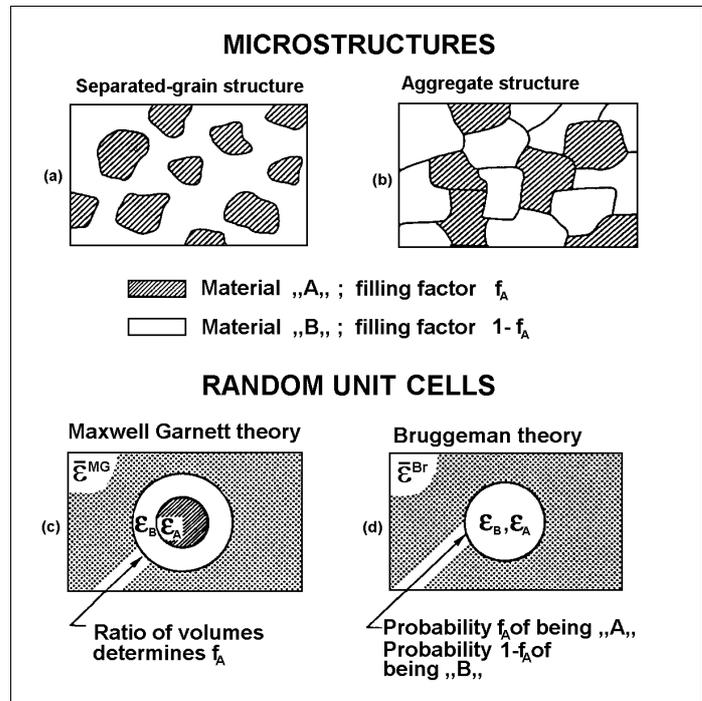


Bild A6.1 Schematische Darstellung der Maxwell-Garnett-Theorie und der Bruggeman-Theorie (6)

Durchdringungsgefüge ist dagegen dann gegeben, wenn alle im Werkstoff vertretenen Phasen kontinuierlich auftreten. Dies ist ganz allgemein der Fall, wenn sich die Phasen in Form von schwammähnlichen Netzstrukturen dreidimensional durchdringen (Bild A6.1 b und d).

Aus den beiden oben beschriebenen Gruppen wurde jeweils eine Theorie als Beispiel ausgewählt. Die Maxwell-Garnett-Theorie beschreibt die dielektrischen Eigenschaften von Einlagerungsgefüge in einer Matrix, während die Bruggeman-Theorie auch im Fall der Durchdringungsgefüge anzuwenden ist.

Maxwell-Garnett-Theorie

Die Maxwell-Garnett-Theorie beschreibt die effektive Dielektrizitätskonstante ϵ_{MG} eines zweiphasigen Einlagerungsgefüges aus den optischen Eigenschaften der Matrix ϵ_B und der Einlagerung ϵ_A . Die dielektrischen Eigenschaften beruhen molekular auf zwei Hauptmechanismen:

Verschiebungspolarisation und Orientierungspolarisation. Die Polarisation wird durch die Clausius-Mossotti-Beziehung beschrieben (55):

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N \cdot p}{3 \epsilon_0} \quad (\text{A6-1})$$

Die elektrische Polarisierbarkeit P ist charakteristisch für ein isotropes Medium mit der Konzentration N und der Dielektrizitätskonstanten ϵ im Vakuum mit ϵ_0 . Wobei die Polarisierbarkeit einer Kugel mit dem Radius a im Parallelfeld ist (55):

$$p = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} 4\pi \epsilon_0 a^3 \quad (\text{A6-2})$$

Zur Herleitung der Maxwell-Garnett-Gleichung wird die Dielektrizitätskonstante des leeren Raumes durch eine dielektrische Matrix ϵ_B ersetzt. Für P wird die Polarisierbarkeit der Einlagerung mit Rotationsellipsoiden-Form angesetzt (55).

$$p = \frac{q \epsilon_0 (\epsilon_A - \epsilon_B)}{\epsilon_0 + L(\epsilon_A - \epsilon_B)} \quad (\text{A6-3})$$

Dabei ist L das Verhältnis von Rotations- (z) zu Nebenebene des Ellipsoids oder der Depolarisierbarkeit (55). Es ist $q = \cos^2 a$, wobei a der Orientierungswinkel der Achse $i=x,y,z$ des ellipsoiden Teilchens der eingelagerten Phase zur Richtung des elektromagnetischen Feldes ist. Die Konzentration N geht für das zwei-phasige System in den Volumenanteil f_A des eingelagerten Materials ϵ_A über. Zur

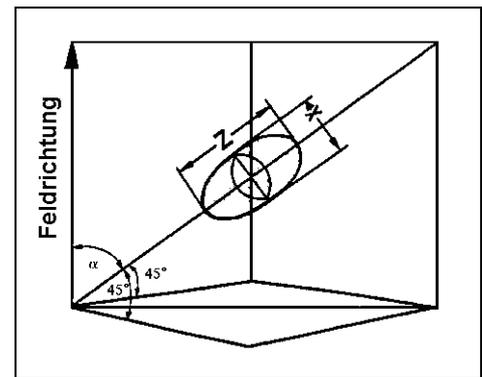


Bild A6.2 Orientierungswinkel (a) und Orientierungsvektor zum Orientierungsfaktor ($\cos^2 a$) bei isotroper ("statistischer") Orientierung (55)

Beschreibung von W/Al_2O_3 -Schichten reicht die kugelförmige Einlagerung aus. Für diesen Spezialfall ($L=1/3$, $q=1$) geht die Gleichung A6-2 in die Maxwell-Garnett-Gleichung über

$$\frac{\epsilon_{MG} - \epsilon_B}{\epsilon_{MG} + 2 \epsilon_B} = f_A \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{\epsilon_A + 2 \epsilon_B} \quad (\text{A6-4})$$

Die Maxwell-Garnett-Gleichung A6-1 beschränkt sich auf geringe Konzentrationen der eingelagerten Phase. Das kann physikalisch anschaulich so erklärt werden, daß in der Ableitung nur die Überlagerung des homogenen Primärfeldes und des induzierten Störfeldes im Inneren der eingelagerten rotationsellipsoiden Teilchen berücksichtigt wurde, nicht aber die Überlagerung des homogenen Primärfeldes und des induzierten Störfeldes außerhalb um die eingelagerten rotationsellipsoiden Teilchen und die zusätzlich gegenseitige Überlagerung von

induzierten Störfeldern der verschiedenen Teilchen der Einlagerungsphase. Diese erfolgt mit Sicherheit dann, wenn der mittlere Abstand l zwischen den Teilchen der Einlagerungsphase kleiner wird als die Reichweite der Störfelder (55). Nach Fullman hängt dieser mittlere Abstand $\lambda = L_3(1-f)/f$ sowohl von der Volumenkonzentration der Einlagerung f als auch von der Größe ihrer Teilchen L_3 (mittlere räumliche Sehnenlänge) ab (55).

Da für jedes Volumenverhältnis der beiden Phasen eines Materials zwei verschiedene Werte für die Dielektrizitätskonstante ermittelt werden können, hat die Anwendung dieser Theorie dann ihre Gültigkeit, wenn es möglich ist zu unterscheiden, welches Material Matrix und welches Einlagerung ist.

Bruggeman-Theorie

Die Bruggeman-Theorie ist eine Feldtheorie. Es wird ein typisches Element eines zweiphasigen Materials eingeschlossen im effektiven Medium betrachtet und der Mittelwert des lokalen Feldes um das Element wird gleich Null gesetzt (56). Bei dieser Theorie wird die Matrix nicht von der Einlagerung unterschieden. Alle Phasen werden gleichwertig behandelt. Deshalb kann die Bruggeman-Theorie auch bei einem Durchdringungsgefüge angewendet werden. Nach der Bruggeman-Theorie lautet dann der Zusammenhang, welcher der Clausius-Mossotti-Beziehung entspricht für ein zwei-phasiges System:

$$f_A \frac{\epsilon_A - \epsilon_{BR}}{\epsilon_A + 2\epsilon_{BR}} + f_B \frac{\epsilon_B - \epsilon_{BR}}{\epsilon_B + 2\epsilon_{BR}} = 0 \quad (A6-5)$$

Wobei ϵ_A und ϵ_B die komplexen Dielektrizitätskonstanten der ersten und zweiten Phase f_A und f_B die Füllfaktoren der ersten und zweiten Phase sind.

Diese Beziehung gilt nur für statistisch verteilte kugelförmige Partikel, wobei sie leicht für mehrphasige Systeme entwickelt werden kann. Diese Theorie beschreibt, wie durch die Zugabe von differentiellen Mengen einer Phase in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ sich ein neues ϵ ergibt. Dieses kann wieder um einen infinitesimalen Betrag geändert werden, bis für alle i Phasen die vorgegebene Konzentration f_i erreicht ist. Die Summe der Konzentration aller Phasen ist zu jeder Zeit gleich Eins (56).

Eine Erweiterung der Bruggeman-Gleichung für ein mehrphasiges System kann durch die folgende Gleichung mit $\sum f_i = 1$ beschrieben werden (111).

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{Br}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{Br}} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{Br}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{Br}} + f_3 \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_{Br}}{\varepsilon_3 + 2\varepsilon_{Br}} + \dots = 0 \quad (\text{A6-6})$$

Anhang 7

Ellipsometrie

Polarisation ist eine direkte Konsequenz der transversalen Natur der Strahlung. Der elektrische Feldvektor \mathbf{E} der Strahlung kann durch das Superpositionsprinzip in einen senkrechten E_s und einen parallelen E_p Feldvektoren (112) dargestellt werden, die orthogonal sind:

$$\mathbf{E} = E_p + E_s. \quad (\text{A7-1})$$

Fällt linear polarisierte Strahlung auf die Grenzfläche einer Materie, so werden die s- und p-Komponenten unterschiedlich reflektiert und dies führt im allgemeinen zur elliptischen Polarisation der reflektierten Strahlung.

$$\begin{aligned} E_p &= a_1 \cos(\omega t + \varepsilon_p) \\ E_s &= a_2 \cos(\omega t + \varepsilon_s) \end{aligned} \quad (\text{A7-2})$$

wobei ω Frequenz der Strahlung, t die Zeit, und a_1, a_2 die Reflexionsamplituden und $\varepsilon_p, \varepsilon_s$ die Phasenverschiebung von E_p und E_s sind. Durch Elimination von ωt und Einführung der Phasendifferenz

$$\Delta = \varepsilon_p - \varepsilon_s \quad (\text{A7-3})$$

erhalten wir folgende (113) Gleichung:

$$\frac{E_p^2}{a_1^2} + \frac{E_s^2}{a_2^2} - \frac{2E_p E_s}{a_1 a_2} \cos \Delta = \sin^2 \Delta \quad (\text{A7-4})$$

die die Gleichung einer Ellipse ist, d.h. die Spitze des elektrischen Vektors beschreibt eine Ellipse.

Die Intensität der Strahlung ist proportional zum Quadrat der Amplitude des elektrischen Feldes:

$$I = \frac{1}{T} \int_0^T E^2 dt \quad (\text{A7-5})$$

wobei $T=1/\omega$ die Periode ist (114).

Die Intensität der Strahlung nach dem Passieren durch einen weiteren Polarisator (Analysator) können mit den Gleichungen (46),(47),(48) und (49) in die nächste Gl. umformuliert werden (114):

$$I = \frac{1}{2}(a_1^2 \cos^2 a + a_2^2 \cos^2 a + a_1 a_2 \sin 2a \cos 2D) \quad (\text{A7-6})$$

Die Fourierreihe der Gleichung A7-6 kann so dargestellt werden (107):

$$I = s_0 + s_1 \cos 2a + s_2 \sin 2a \quad (\text{A7-7})$$

Die Fourierkonstanten oder die s. g. Stockes-Parameter (107) erhalten wir direkt durch:

$$\begin{aligned} s_0 &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i, \\ s_1 &= \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n I_i \cos \alpha_i, \\ s_2 &= \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n I_i \sin \alpha_i, \end{aligned} \quad (\text{A7-8})$$

Wobei n die Zahl der Stützstellen des Analysators bzw. der Meßpunkte und I_n die gemessenen Intensitäten sind. Zwischen dem Stockeschen Parameter und den ellipsometrischen Größen stehen folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} s_0 &= a_1^2 + a_2^2 \\ s_1 &= a_1^2 - a_2^2 = s_0 \cos 2\gamma \cos 2\chi = -s_0 \cos 2\Psi \\ s_2 &= 2a_1 a_2 \cos \Delta = s_0 \cos 2\gamma \sin 2\chi = s_0 \sin 2\Psi \cos \Delta \\ s_3 &= a_1 a_2 \sin \Delta = s_0 \sin 2\gamma = s_0 \sin 2\Psi \sin \Delta \\ s_0^2 &= s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 \end{aligned} \quad (\text{A7-9})$$

Hat man die ellipsometrischen Größen, dann ermöglicht die Drude-Gleichung die direkte Berechnung der optischen Konstanten \mathbf{n} und \mathbf{k} (11).

$$N_1 = N_0 \tan \theta_0 \left[1 - \frac{4\rho}{(1+\rho)^2} \sin^2 \theta_0 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A7-10})$$

Wobei $N_1 = n + ik$, θ_0 der Einfallswinkel und N_0 der Brechungsindex des Einfallsmediums (Luft), und ρ das Verhältnis der komplexen Fresnelschen Reflexionskoeffizienten für p- und s-Polarisation sind:

$$\rho = \tan \Psi (\cos \Delta + i \sin \Delta) \quad (\text{A7-11})$$

Ist die Probe dick genug gegenüber der Lichtwellenlänge und absorbierend, dann stellt N_1 direkt den Brechungsindex des Materials dar. Ellipsometrie ist also eine Reflexionsmessung mit polarisiertem Licht.

Literaturverzeichnis

- 1) Was Sonnenkollektoren Leisten, Natur 5(1993)80-81
- 2) Rainer Aringhoff, Solarthermische Kraftwerke II, Anforderung der Märkte an die solarthermische Technikenentwicklung und Einführungsstrategien, VDI-Tagung Stuttgart, Okt.(1995)
- 3) Geyer und H. Klaist, 194 MW Solarstrom mit Rinnenkollektoren, BWK Brennstoff Wärme Kraft VDI Nr. 6(1989) 288/95
- 4) Rainer Aringhoff, Pilkington Solar International , persönliche Mitteilung
- 5) Gorlin, R. Gatt, S. Yoffe, M. Lanxner and Z. Elgat; LUZ Industries Israel, Thin Films Division, Optical modeling of mixed dielectric/metal media mulilayers, SPIE Vol. 1324 Modeling of Optical Thin Films II(1990)214-225
- 6) G. A. Niklason, C. G. Granqvist; J. Mater. Sci, 18(1983)3475-3535
- 7) O. P. Agnihotri und B. K. Gupta, Solar Selective Surfaces, Wiley-Interscience, New York, (1981)Overview
- 8) Rainer Aringhoff, Solarthermische Kraftwerke II, Anforderung der Märkte an die solarthermische Technikenentwicklung und Einführungsstrategien, VDI-Tagung Stuttgart, Okt.(1995)
- 9) Martin Müller und K. Hennecke, Forschungsverbund Sonnenenergie Themen, Solarthermie (1993/1994)57-64
- 10) J. A. Thornton et al., Thin solid Films, 96(1982)175-183
- 11) R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, Ellipsometry and polarized Light, North-Holland Pub., Amsterdam, N. Y., Oxford (1979)269-274
- 12) R. Siegel, J. R. Howell und J. Lohregel, Wärmeübertragung durch Strahlung, Teil 1, Springer Verlag, (1988)58-61
- 13) M. Iqbal, An Interduction to Solar Radiation, Academic Press (1983)
- 14) J. I. Gittman, E. K. Sichel und Y. Arie, Solar Energy Mat. 1(1979)93
- 15) B. O. Seraphin, App. Optics, 12(1973)349-354
- 16) T. H. DiStefono, G. D. Pettit und A. A. Levi, J. Appl. Phys. 50(1979)4431-4435
- 17) G. D. Pettit, J. J. Cuomo, T. H. DiStefono und J. M. Woodall, J. Res. Dev. 22(1970)372-377
- 18) J. J. Cuomo, J. F. Ziegler und J. M. Woodall, Appl. Phys. Lett., 26(1975)557-559
- 19) T. H. DiStefono et al., Appl. Phys. Lett., 32(1978)676-678

- 20) G. W. Mbise et al., J. Phys. D, Appl. Phys. 30(1997)2103-2122
- 21) S. Craig und G. Harding, Solar Energy Mat. 4(1981)245
- 22) Landolt-Börnstein, NS, Vol 15 (1985)
- 23) E. D. Palik, Handbook of Optical Constant of Solid, Academic Press Inc. (1985)
- 24) E. M. Savitskii und G. S. Burkhanow, Physical Metalurgy of Refractory Metals and Alloys, Consultants Bureau N. Y.-London (1970)
- 25) M. Lanxner and Z. Elgat, SPIE Vol 1272(1990)240-249
- 26) D. Mills et al., Energy Policy (1993), Zitiert in. VDI, Nr. 1200(1995)157-175
- 27) R. Gatt, G. A. Niklasson and C. G. Granqvist,
- 28) G. Niklsson, SPIE Vol. 1272(1990)250-264
- 29) DIN 50035 Teil 1, Begriffe auf den Gebiet der Alterung von Materialien, Beuth-Verlag -Berlin 1989
- 30) H. Meyer, Physik dünner Schichten, Teil II, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M.B.H. Stuttgart 1955
- 31) H. Frey und G. Kienel, Dünnschichttechnologie, VDI-Verlag 1987
- 32) J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Tech. 12(1975)830-835
- 33) R. J. Hecht und J. R. Mullaly, J. Vac. Sci. Tech. 12(1975)836-84
- 34) B. Abels et al., Phys. Rev. Let. 35>(1975)247-250
- 35) B. Abels, Appl. Solid State Science 6(1976)1-109
- 36) R. E. Peterson und J. W. Ramsey, J. Vac Sci. Tech. 12(1975)174-181
- 37) J. A. Thorton et al., thin Solid Films, 72(1980)101-109
- 38) J. A. Thornton und J. L. Lamb, Thin Solid Films, 83(1981)377-385
- 39) J. A. Thorton et al., thin Solid Films, 96(1982)175-183
- 40) J. Lafait et al., Vacuum 36(1986)125-127
- 41) A. Glan et al., thin Solid Films, 96(1982)185-190
- 42) G. A. Niklasson, SPIE Vol. 1272(1990)250-264
- 43) K. Schlemper, Dissertation, TU-Berlin, Institut für Metallphysik, 1993
- 44) J. M. Poate, K. N. Tu und J. W. Meyer, Thin Films Interdiffusion and Reactions, John Wiley & Son Inc. (1978)120-149
- 45) D. Gupta, Diffusion phenomena in thin Films and microelectronic materials, Noyes Publications USA (1988)432-498
- 46) Corc Tanriver, Diplomarbeit, TU-Berlin, Institut für Metallforschung (1995)
- 47) Kristian Eichgrün, Diplomarbeit, TU-Berlin, Institut für Metallforschung (1996)

- 48) Miladin Lazarov, Dissertation, TU-München, Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität München (1992)
- 49) L. K. Thomas et al., SPIE Vol. 2255, Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII, (1994)127-136
- 50) Arnulf Röseler, Infrared Spectroscopic Ellipsometry, Akademie Verlag, Berlin (1990)
- 51) R. Landauer, Electrical Conductivity in inhomogeneous media, AIP conference Proceeding, American Institute of Physics (1978)2-45
- 52) D. J. Bergman, Ann. Phys. (N.Y.) 138,(1982)78
- 53) D. J. Bergman und Stroud, Solid State Physics 48(1992)148-269
- 54) W. Theiß, Adv. in Solid State Physics, 33(1994)149-176
- 55) G. Ondracek, Metall (1982)523, Metall 9(1986)603
- 56) D. A. G. Bruggeman, Ann d. Phys., Leipzig 5-24(1935)635
- 57) E. K. Sichel, J. I. Gittleman, Solid State Com., 42(1982)75-77
- 58) M. H. Cohen, Phys. Rev. B , 17(1978)4555-4557
- 59) R. Landauer, J. Appl. Phys., 23(1952)779-784
- 60) P. Sheng, Phys. Lett., 45(1980)60-63
- 61) D. S. McLachlan, J. Appl. Phys., 68(1990)195-199
- 62) P. Sheng, Optics and Laser Tech. (1981)253-260
- 63) B. Abeles, Appl. Solid State Science, 6(1976)1-176
- 64) K. Schuster, Ann. der Physik, 6 Folge, B4 (1949)352-356
- 65) H. A. Macleod, Thin film optical filters, Adam Hilger Ltd, Bristol (1986)36
- 66) Numerical Recipes in C,
- 67) J. A. Nedler, R. Mead, Com. J., 7(1965)308-313
- 68) R. V. Kasowski, Phys. Rev., 187(1969)885
- 69) S. Roberts, Phys.Rev., 114(1959)104-115
- 70) S. Roberts, Physy. Rev., 6(1960)1509-1518
- 71) J. Sack, Phys. Stat. Sol., 25(1968)155
- 72) N. E. Christensen und B. Feuerbacher, University of Denmark, Lyngby, Physics Laboratory, Report No. 136(1974)
- 73) L. K. Thomas, S. Thurm, J. Phys. F: Metal Phy. 2(1976)279-291
- 74) G. P. Pells und M. Shinga, J. Phys. C, (Solid St. Phys.) 2(1969)1835-1846
- 75) F. Gervais und B. Piriou, Phys. Rev. B, 10(1974)1642-1654

- 76) G. R. St. Pierre et al., Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962)259
- 77) J. W. Hickman, E. A. Gulbransen, Trans. Amer. Inst. min (Metal) Engrs. 171(1974)371
- 78) Gmelin, Handbuch der Anorganische Chemie, Springer Verlag Berlin (1979)74
- 79) K. Hauffe, Oxidation von Metallen und Metallegerungen, Springer Verlag (1956)142
- 80) C. J. Smithells, Tungsten, 49, Chapman and Hall (1952)
- 81) A. Berghaus, Dissertation, TU-Berlin, Institut für Metallphysik (1996)
- 82) W. Pekruhn, Herstellung und Eigenschaften von selektiv schwarzen Cr/SiO₂-Sbsorber zur thermischen Nutzung der Sonnenenergie, Verlag W. Girardet (1986)
- 83) Oliver Gutfleisch, Diplomarbeit, TU-Berlin Institut für Metallphysik (1991)
- 84) T. Yamaguchi et al., Appl. Sur. Scie. 33/34(1988)952-958
- 85) A. Gombert et al., Physica A 207(1994)115-122
- 86) D. W. Berreman, Phys. Rev. 130(1963)2193-2198
- 87) G. Arthur und J. A. Coulson, J. Nuc. Mat., 13(1964)242-253
- 88) P. S. Turner, Natl. Bur. Standards 37(1956)
- 89) Landolt-Börnstein, Springer Verlag, IIB, 1 Teil (1971)419-586
- 90) K. W. Böer, Solar Energy, 19(1977)525-538
- 91) Handbook of Geophysics, The American company, N. Y., (1960)16-15
- 92) DIN 17006, DIN 17007, Beuth-Verlag -Berlin 1989
- 93) DKI Informationsdruck, Kupfervorkommen, Gewinnung, Eigenschaften Verarbeitung Verwendung, Herausgeber: Deutsches Kupfer-Institut, Bestell-Nr. i. 004, 02/97
- 94) F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic Press, N. Y. (1972)15-55
- 95) Fachlexikon ABC Physik, Verlag Harri Deutsch, Zürich und Frankfurt am Main, Bd. 1: A-L (1974)231
- 96) R. E. Hummel, Optische Eigenschaften von Metallen und Legierungen, Spriner Verlag (1971)5-91
- 97) Y. T. Chu et al., J. Appl. Phys. 64(1988)3727-3730
- 98) H. J. Hegemann et al., J. Opt. Soc. Am. 65(1975)742
- 99) H. Pohlack, Ann. d. Physik, 6 Folge, Band 5 (1950)311-328

- 100) G. R. Fowles, Interduction to modern Optics, 2. Edition, Holt, Rinehart & Winston Inc., N. Y. Chicago (1975)98-103
- 101) G. A. Niklasson und C. G. Granqvist, J. Appl. Physics, 55(1984)3382-3410
- 102) Gerthsen-Kneser-Vogel, Physik 15. Auflage, Springer Verlag (1986)292
- 103) J. C. Maxwell Garnett, Phil. Trans. Royal Soc. London, 205(1906)237-288
- 104) D. E. Aspnes, SPIE Vol. 276 Optical Characterization Thechniques for Semiconductor Technology (1981)188-195
- 105) H. Schumann, Metallographie, Fachbuchverlag Leipzig (1958)127,128
- 106) Mathematische Formeln, VEB Fachbuchverlag, Leibzig (1974)107
- 107) Stephan Wolfram, *Mathmatica*_a , Zweite Auflage, Addison-Wesley Publishing Company (1992)91,619
- 108) A. J. Avgustinik, I. L. Gandelsman, L. F. Gorfunkel, Zhurnal Prikladnoi Khimii 40(1967)2566
- 109) Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.-90. Auflage, W de G,Berlin, N. Y. (1976)886
- 110) B. Harbecke, B. Heinz, P. Grosse, App. Phys. A 38(1985),263-267
- 111) D. E. Aspnes, SPIE, Vol 256 (1981)188-195
- 112) R. H. Muller, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 9(1973)167-226
- 113) W. Budde, App. Optics 3(1962)201-205
- 114) G. Szivessy, in Handbuch der Physik B XIX, Berlin Verlag von Julius Springer (1928)919,920
- 115) H. Volkmann, Handbuch der Infrarot-Spektroskopie, Verlag Chemie, (1972)181
- 116) Frigyes Szüce, Thermomechanische Analyse und Modellierung plasmagespritzter und EB-PVD aufgedampfter Wärmedämschicht-Systeme für Gasturbinen, Dissertation, TU-Berlin, Institut für Metallphysik (1997)
- 117) Prospekt der Firma Pildington, Solar International, Solar Thermal Power - Now, A Proposal for the repid maket introduction of solar thermal thenology
- 118) A. Röseler, Analytiker Taschenbuch 14, Springer Verlag 90-129 (1997)