

# Elektrochrome Beschichtungen: Herstellung und Analyse von elektrochromen Metalloxiden

Inauguraldissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

von

Jennifer Stiebich

Oktober 2009

1. Physikalisches Institut

Justus-Liebig-Universität Gießen

Betreut durch Prof. Dr. Bruno K. Meyer



Für meine Eltern



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Thema und Motivation dieser Arbeit</b>	<b>3</b>
2.1. Elektrochrome Materialien . . . . .	3
2.2. Aufbau elektrochromer Fenster . . . . .	4
2.3. Thema dieser Arbeit . . . . .	5
<b>3. Herstellung</b>	<b>9</b>
3.1. Grundlagen der Sputtertechnik . . . . .	9
3.2. Probenherstellung . . . . .	13
<b>I. Die Elektrode</b>	<b>15</b>
<b>4. Wolframoxid</b>	<b>17</b>
4.1. Grundlagen - Theorien - Modelle . . . . .	18
4.2. Experimentelle Ergebnisse . . . . .	20
4.2.1. Einfluss des Substrates auf elektrochrome Eigenschaften . . . . .	20
4.2.2. Messungen an optimierten Proben auf verschiedenen Substraten . .	33
<b>II. Materialien für die Gegenelektrode</b>	<b>41</b>
<b>5. Grundmaterialien</b>	<b>45</b>
5.1. Nioboxid . . . . .	45
5.1.1. Experimentelle Ergebnisse: Nioboxid . . . . .	47
5.2. Tantaloxid . . . . .	52
5.2.1. Experimentelle Ergebnisse: Tantaloxid . . . . .	53
5.3. Vanadiumoxid . . . . .	58
5.3.1. Experimentelle Ergebnisse: Vanadiumoxid . . . . .	61

<b>6. Mischsysteme</b>	<b>71</b>
6.1. Titanvanadiumoxid . . . . .	73
6.1.1. Messungen an optimierten $\text{TiVO}_x$ -Schichten . . . . .	80
6.2. Niobvanadiumoxid . . . . .	83
6.2.1. Messungen an optimierten $\text{NbVO}_x$ -Schichten . . . . .	89
6.3. Tantalvanadiumoxid . . . . .	91
6.3.1. Messungen an optimierten $\text{TaVO}_x$ -Schichten . . . . .	96
6.4. Vergleich der Materialsysteme . . . . .	99
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>105</b>
<b>A. Sputterparameter und Kenngrößen der Vanadiummischoxide</b>	<b>107</b>
A.1. Titanvanadiumoxid . . . . .	107
A.2. Niobvanadiumoxid . . . . .	108
A.3. Tantalvanadiumoxid . . . . .	109
<b>B. Analysemethoden</b>	<b>111</b>
B.1. Elektrochemische Messmethoden . . . . .	111
B.1.1. Messaufbau . . . . .	111
B.1.2. Cyclovoltammetrie (CV) . . . . .	111
B.1.3. Elektrochemische Kenngrößen . . . . .	112
B.1.4. Standardmessprotokoll . . . . .	113
B.2. Optische Messungen . . . . .	114
B.2.1. Transmission . . . . .	114
B.2.2. Raman-Spektroskopie . . . . .	116
B.3. Morphologische Untersuchungsmethoden . . . . .	117
B.3.1. Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	117
B.3.2. Rasterkraftmikroskopie . . . . .	117
B.3.3. Röntgen-Reflektometrie-Messungen . . . . .	118
B.4. Hall-Messungen . . . . .	119
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>121</b>

# 1. Einleitung

Energiegewinnung ist ein Thema, das sich selbst in den Zeiten der traumatischen Ölkrise der 1970er Jahre nicht in einer solchen breitgefächerten öffentlichen Diskussion und Akzeptanz befand, wie dies heute der Fall ist.

Immer mehr neue Technologien zur Energiegewinnung treten nun aus dem zuvor als übermächtig erscheinenden Schatten der ölgewinnenden und verwertenden Industrie ins Licht der breiten Öffentlichkeit, um neue Wege abseits der fossilen Brennstoffe zu zeigen. Seien es nun Solaranlagen, die sich in zuvor nicht gekannten Stückzahlen auf den Dächern der Häuser finden und mittlerweile weder im industriellen noch im privaten Bereich eine Seltenheit darstellen, Kraftwerke, die ihre Energie über Geothermie gewinnen oder Anlagen, die aus Pflanzenfasern Alkohol zur Verbrennung in Motoren herstellen.

Doch noch sind wir nach wie vor auf fossile Brennstoffe angewiesen und werden es wahrscheinlich Jahre, wenn nicht eher Jahrzehnte, weiterhin sein. So ist es nicht weiter verwunderlich, dass aufgrund steigender Energiepreise und befürchteter Energieknappheit durch ansteigende Bevölkerungszahlen und fortschreitende Industrialisierung in den Schwellenländern gerade in den Industrieländern zunehmend Bemühungen gemacht werden, Rohstoffe zu schonen. Dies fängt an bei den immer häufiger verwendeten Energiesparlampen bis hin zu ganzen Lichtkonzepten für Städte und Kommunen [1] oder der Sanierung alter Baubestände im Hinblick auf bessere Gebäudedämmung und effizientere Heizanlagen, bis hin zum Bau von Niedrigenergiehäusern.

Im Rahmen dieser Arbeit ging es darum, eine Möglichkeit zur Energieeinsparung in Gebäuden weiterzuentwickeln, zu verbessern und marktfähiger zu machen, die Fensterverglasung. Die Gebäudeverglasung hat im Bezug auf Energiesparmaßnahmen bereits eine weite Entwicklung hinter sich, von der Einfachverglasung, Doppelverglasung und Dreifachverglasung bis hin zu diversen Energieein- bzw. austrag hemmenden Beschichtungen. "Smart-Windows", also intelligente Beschichtungen, sind eine Weiterführung dieses Konzeptes. Diese intelligente Verglasung bietet die Möglichkeit, durch gezielte Veränderung ihres Transmissionsgrades den Wärmeeintrag in Gebäuden zu regulieren und liefert zusätzlich noch eine für das menschliche Auge angenehme Lichtgestaltung. Geprägt haben

## 1. *Einleitung*

den Begriff der Smart-Windows vor allem die elektrochrom schaltbaren, d.h., über die Anlegung einer Spannung regelbaren Verglasungen (Weitere Ausführungen zum Aufbau und zur Funktionsweise der Smart-Windows finden sich im Kapitel 2.), wobei im weiteren Sinne auch thermochrome und photochrome Fensterscheiben zu den Smart-Windows gezählt werden können.

Im Zuge einer Kooperation mit der Firma EControl Glas GmbH & Co.KG [2] sollte der optische Eindruck einer der Komponenten, der von EControl Glas bereits vertriebenen schaltfähigen Fensterscheiben, verbessert werden. Doch auch nach Abschluss der Zusammenarbeit blieb die Fragestellung der Verbesserung des bereits bestehenden Konzeptes erhalten.



## 2. Thema und Motivation dieser Arbeit

### 2.1. Elektrochrome Materialien

Die Elektrochromie ist nur ein Aspekt chromogener Materialien. Als chromogen bezeichnet man Materialien, die auf Grund äußerer Einflüsse ihre optischen Eigenschaften ändern. Dieser Prozess muss jedoch auch wieder umkehrbar sein, d.h. er muss reversibel verlaufen.

Neben der Elektrochromie, also dem spannungsinduzierten Eintrag von Ionen bzw. Elektronen und einer damit verbundenen Änderung der Transmission und Reflektion des Materials, existieren noch die Gasochromie, Thermochromie und die Photochromie.

Im Falle gasochromer Materialien können die Schichteigenschaften durch eine entsprechende Umgebungsatmosphäre beeinflusst werden. Hier sind verschiedene Magnesium-3d-Metallverbindungen [3] sowie Yttrium- und Lanthan-Hydrid [4] unter anderem aufzuführen. In den genannten Fällen können sich jeweils aus den Metallen Metallhydride bilden, was zu einer optischen Aufhellung führt.

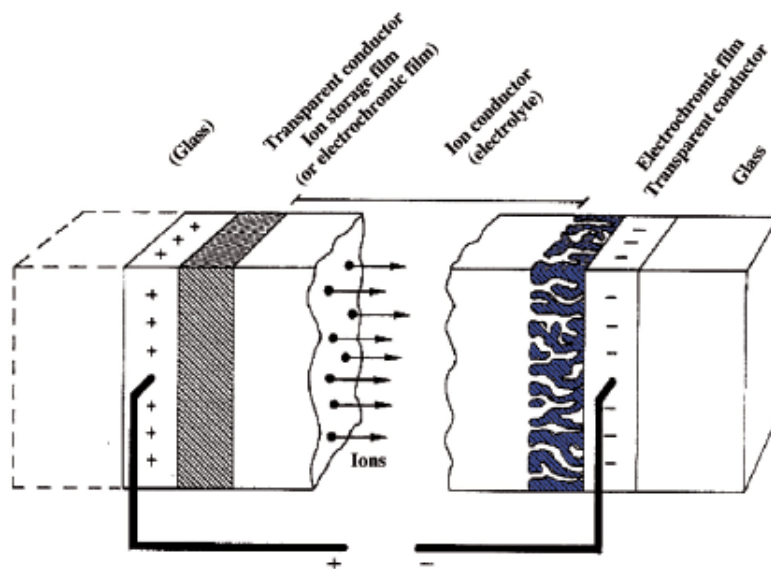
Bei thermochromen Materialien wird die Veränderung durch ein Anheben bzw. Senken der Temperatur bewirkt. Ein prominentes Beispiel für diese Eigenschaft ist  $\text{VO}_2$ .

Die Photochromie ist wohl die bekannteste unter den chromogenen Eigenschaften, findet sie doch Anwendung bei Brillengläsern. Hierbei wird die optische Veränderung des Materials durch die Einstrahlung des Lichtes einer bestimmten Wellenlänge verursacht.

Chromogene Materialien weisen oftmals mehrere dieser Eigenschaften auf. So sind die Magnesium-3d-Metalle nicht nur gasochrom sondern auch elektrochrom. In Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ) konnten drei chromogene Eigenschaften festgestellt werden; Elektrochromie, Photochromie und Gasochromie. Auf die speziellen Eigenschaften des Wolframoxides und weiterer 3d-Übergangsmetalloxide wird in den folgenden Kapiteln noch genauer eingegangen werden.

## 2.2. Aufbau elektrochromer Fenster

Der grundsätzliche Aufbau elektrochromer Beschichtungssysteme ist der einer Batterie, bzw. besser noch eines Akkumulators vergleichbar, wie bei elektrochromen Beschichtungen ist auch hier die Reversibilität des Prozesses erforderlich, wobei im Falle der Smart-Windows noch der Aspekt des optischen Eindrucks neben dem der reinen Speicherleistung eine Rolle spielt. Abbildung 2.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer elektrochromen Fensterscheibe, wobei es sich im Falle des Trägersubstrates, anders als hier angedeutet, nicht zwangsläufig um Gläser handeln muss. Denkbar sind auch Polycarbonatscheiben oder Folien.



**Abbildung 2.1.:** Grundsätzlicher Aufbau eines elektrochromen Mehrschichtsystems mit angedeutetem Transport positiver Ionen bei Anlegung eines elektrischen Feldes [5].

Das Substrat ist beschichtet mit einem transparenten leitfähigen Material, TCO (transparent conducting oxide) genannt, z. B. ITO (indium doped tin oxide), FTO (fluorine doped tin oxide) oder AZO (Aluminium-dotiertes Zinkoxid), das den ausgleichenden Elektronenfluss in die jeweils darauffolgende Schicht liefert. Hierauf folgt eine Schicht eines elektrochromen bzw. ionenspeichernden Materials. Werden zwei elektrochrome Materialien verwendet, so muss das eine ein kathodisches und das andere ein anodisches Material sein. Kathodische Materialien werden dunkler bei Interkalation von Ionen wie

z. B.  $H^+$ ,  $Li^+$  oder  $Na^+$ . Ihre Transmission sinkt also, wenn Ionen impliziert werden. Im Gegensatz dazu steigt in anodischen Materialien die Transmission beim Interkalieren und sinkt beim Deinterkalieren. Bei einem ionenspeichernden Film, also einem nicht elektrochromen Material, sollte die Änderung der Transmission bei Ein- oder Austrag von Ionen aus der Schicht möglichst gering sein. Zwischen der elektrochromen und ionenspeichernden Beschichtung befindet sich ein ionenleitender, elektrisch isolierender Elektrolyt, der sowohl anorganischer als auch organischer Natur sein kann.

In Tabelle 2.1 ist eine kurze Zusammenstellung elektrochromer Metalloxide und deren Eigenschaften gegeben. Aus der Spalte "Einfärbung" wird ersichtlich, ob es sich um ein kathodisch (kat.) oder anodisch (anod.) färbendes Oxid handelt. Der Spalte "Transparent" lässt sich entnehmen, ob beim jeweilige Material eine vollständige Transparenz im optisch sichtbaren Bereich erzielt werden kann.

Zusätzlich zu den Metalloxiden gibt es noch eine Vielzahl anderer organischer oder anorganischer elektrochromer Nicht-Metalloxide, wie das Preußisch Blau, ein Hexacyanoferrat, die im Hinblick auf das Thema dieser Arbeit jedoch nicht weiter behandelt werden.

Oxidtyp	Einfärbung	Transparent
$TiO_2$	kat.	ja
$V_2O_5$	kat./anod.	nein
$Cr_2O_3$	anod.	nein
$MnO_2$	anod.	nein
$FeO_2$	anod.	nein
$NiO$	anod.	ja
$Nb_2O_5$	kat.	ja
$MoO_3$	kat.	ja
$RhO_2$	anod.	?
$Ta_2O_5$	kat.	ja
$WO_3$	kat.	ja
$IrO_2$	anod.	ja

**Tabelle 2.1.:** Zusammenfassung der Schlüsseleigenschaften elektrochromer Metalloxide [5].

## 2.3. Thema dieser Arbeit

Im Rahmen einer Kooperation mit der Firma EControl Glas sollte eine Verbesserung des optischen Eindrucks der bereits von EControl Glas vertriebenen elektrochromen Fensterscheiben erzielt werden. Hierbei ging es um die Erhöhung der Helltransmission der ionenspeichernden Gegenelektrode, die unabdingbar im Aufbau elektrochromer Fenster-

## 2. Thema und Motivation dieser Arbeit

scheiben ist.

Das von EControl Glas vertriebene Mehrschichtsystem ist wie folgt aufgebaut:

Trägersubstrate sind zwei sogenannte K Glass-Scheiben, mit FTO beschichtete 4 mm Fensterglasscheiben. Als elektrochrome Elektrode dient eine amorphe Wolframoxidbeschichtung ( $\text{WO}_x$ ) und als ionenspeichernde Gegenelektrode eine Titan-Vanadium-Mischoxid-Schicht ( $\text{TiVO}_x$ ). Der Elektrolyt, der die beiden Elektroden trennt, ist ein ionenleitfähiges Polymer, das als Leitsalz Lithiumperchlorat ( $\text{LiClO}_4$ ) enthält. Es wird nach Beendigung des Beschichtungsprozesses zwischen die beiden Scheiben eingespritzt und dann dort ausgehärtet.

Ziel des Projektes war es nun, wie bereits erwähnt, die Helltransmission und deren Farbeindruck zu verbessern. Mit Helltransmission ist die Transmission der ionenspeichernden Schicht gemeint, während Lithiumionen interkaliert sind. Man spricht hier von Helltransmission, weil das Wolframoxid zu diesem Zeitpunkt zwangsläufig deinterkaliert ist und somit transparent. Wolframoxid ( $\text{WO}_x$ ) nimmt im interkalierten Zustand eine tiefblaue Färbung an.

Aufgrund zu hoher Kosten bei einer späteren industriellen Nutzung bzw. wegen mangelnder optischer Eigenschaften wurden elektrochrome Materialien wie Iridiumoxid, Manganoxid und Eisenoxid als potentielle Kandidaten für eine verbesserte Gegenelektrode ausgeschlossen. Auch Nickeloxid musste aufgrund einer Unverträglichkeit mit dem Elektrolyten entfallen. Mischverbindungen, in denen das elektrochrome Vanadiumoxid (amorphes  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) bzw. das Titan-Vanadium-Mischoxid mit nicht elektrochromen Oxiden wie Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und Zirkonoxid, die eine große Bandlücke haben und daher transparent sind, "verdünnt" wurde, führten zwar zur erwünschten Aufhellung, die ionenspeichernden Eigenschaften der jeweiligen Mischoxide waren jedoch nicht mehr ausreichend für eine spätere Anwendung. Als viel versprechend erwiesen sich in ersten Experimenten die Mischoxide aus Niob-Vanadium und Tantal-Vanadium (siehe Teil II). Ein weiterer wichtiger Bestandteil eines elektrochromen Fensters ist neben der Gegenelektrode auch die Elektrode, so dass sich das Hauptaugenmerk nach der Beendigung des Projektes mit der Firma EControl Glas, und der damit verbundenen Entwicklung einer Gegenelektrode, diesem Gebiet zuwendete. Als Material für die Elektrode wurde das bereits von EControl Glas verwendete Wolframoxid ausgewählt. Hierbei galt besonderes Interesse dem Unterschied in den elektrochromen, optischen und morphologischen Eigenschaften des Wolframoxides bei der Verwendung verschiedener transparenter leitfähiger Kontakte, wie ITO, FTO und AZO, sowie dem Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit dieser Kontakte auf oben genannten Eigenschaften.

Zukünftige Projekte werden sich mit dem Elektrolyten befassen. Hier wird eine Entwick-

### *2.3. Thema dieser Arbeit*

lung zu einem mittels Sputterdeposition herstellbaren Feststoffelektrolyten angestrebt. Dies würde eine inline-Herstellung des Mehrschichtsystems erlauben und könnte damit entscheidend zur kostengünstigeren Produktion beitragen und damit auch in Zukunft für einen größeren Teil der Gebäudeverglasung von Interesse werden.

## *2. Thema und Motivation dieser Arbeit*

## 3. Herstellung

Zur Synthese elektrochromer Dünnschichten existieren eine Vielzahl an Methoden. Gerade Wolframoxid und Molybdänoxid, deren elektchrome Eigenschaften schon sehr lange bekannt sind, sind mit den unterschiedlichsten Methoden synthetisiert worden, sei es durch Aufdampfen, CVD (**C**hemical **V**apor **D**eposition), Spray-Pyrolyse, Elektrodeposition oder im Sol-Gel-Verfahren. Diese Verfahren haben aber alle den Nachteil, dass eine industrielle Umsetzung auf Beschichtungen in großen Maßstäben sehr schwierig ist. Hierfür eignet sich jedoch eine Herstellung mit der Methode des Sputterns.

Die hier betrachteten Beschichtungen wurden alle mittels Kathodenzerstäubung, also im Sputterverfahren hergestellt.

### 3.1. Grundlagen der Sputtertechnik

Das Sputterverfahren, das heute eine der industriell gebräuchlichsten Herstellungsmethoden zur Deposition dünner Schichten ist, war ursprünglich eher eine Zufallsentdeckung bei Niederdruckgasentladungsexperimenten. Hier konnte eine in diesem Fall unerwünschte Erosion der Kathodenoberfläche festgestellt werden, die dem Aufschlagen von Ionen aus dem Plasma der Gasentladung zugeordnet werden konnte. Es konnte am Rand des Plasmas ein Niederschlag der von den Gasionen des Plasmas rausgelösten Kathodenmaterials beobachtet werden. Dies führte zur Idee des Beschichtens mittels Kathodenzerstäubung.

Bei der Sputterdeposition wird mittels eines Niederdruckplasmas (anormale Glimmentladung) die Oberfläche einer Kathode (Target) abgetragen. Der Prozess findet in einer Vakuumkammer statt, die bis zu einem möglichst niedrigen Druck, gewöhnlich im Bereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  mbar, evakuiert wurde, um eine Verunreinigung durch Restgasatome zu minimieren. Zur Erzeugung und Aufrechterhaltung eines Plasmas wird ein Arbeitsgas in die Kammer geleitet, bis sich ein Druck von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mbar eingestellt hat. Die Pumpleistung muss dabei durch ständige Zufuhr einer entsprechenden Menge des Arbeitsgases kompensiert werden. Als Arbeitsgase bezeichnet man Inertgase, die die Plasmaerzeugung ermöglichen, selbst aber keine Reaktion mit dem Targetmaterial eingehen.

### 3. Herstellung

Grundsätzlich lässt sich zwischen zwei Sputterprozessen unterscheiden, dem DC- und RF-Sputterverfahren. Beim DC- wie beim RF-Verfahren entspricht der Aufbau dem zweier planparalleler Elektroden, wie bei einer Gasentladungslampe, nur findet hier die Entladung im Bereich der anormalen Glimmentladung statt, um eine komplette Bedeckung der Kathode mit dem Plasma zu gewährleisten.

Im Falle des DC-Verfahrens liegt zwischen beiden Elektroden eine Gleichspannung an, so dass die positiv ionisierten Gasatome des Plasmas auf die Kathode treffen und diese zerstäuben (siehe Abbildung 3.1). Gleichzeitig lösen sich Elektronen aus der Kathode und werden durch die angelegte Gleichspannung Richtung Anode beschleunigt und ionisieren dabei wiederum ihrerseits neue Gasatome. Die aus der Kathode ausgelösten Sekundärionen halten durch die Ionisierung der Gasatome das Plasma aufrecht. Um den beabsichtigten Materialabtrag des Targets zu vollführen, müssen die Gasionen eine gewisse Mindestenergie besitzen. Auftreffende Ionen übertragen ihre Energie auf die Atome des Targetmaterials und lösen dabei eine Stoßkaskade aus. Hierbei erhalten ein Teil der Atome einen Impuls, der vom Targetinneren wegweist. Befindet sich eins der Atome nun in ausreichender Nähe zur Oberfläche und ist seine kinetische Energie größer als seine Bindungsenergie, verlässt es das Target. Die neutralen Targetatome bilden ein Gas, das sich normalerweise auf dem auf der Anodenoberfläche positionierten Substrat niederschlägt. Die Energie der Neutralatome bewegt sich in einem Bereich zwischen 10 und 40 eV.

Die Anzahl der aus dem Kathodenmaterial ausgelösten Atome pro eintreffendem Gasion, auch als Sputterausbeute bezeichnet, hängt von der kinetischen Energie der Ionen, der Bindungsenergie des Targetmaterials und dem Masseverhältnis zwischen Kathodenatomen und Gasionen ab. Es ist hier von Vorteil, wenn das Arbeitsgas eine möglichst große Masse besitzt, daher findet zumeist Argon Verwendung, da es eine relativ große Masse mit Kostengünstigkeit und hoher Verfügbarkeit verbindet. Als Arbeitsgase würden sich aufgrund ihrer größeren Masse und damit verbundenen höheren Sputterausbeute auch Xenon und Krypton eignen. Sie sind jedoch für industriebezogene Anwendungen zu teuer. Beim DC-Sputterverfahren können als Target, also als zu zerstäubendes Kathodenmaterial, nur leitfähige Materialien dienen, da es im Falle nichtleitender Materialien zu einer positiven Aufladung des Targets und damit letztlich zu einem Zusammenbruch des Plasmas kommt.

Beim RF-Sputterverfahren wird die zur Zündung und Aufrechterhaltung des Plasmas nötige Energie über die Einkopplung eines Hochfrequenzwechselfeldes (13,56 MHz) gewährleistet. Gleichzeitig ist das Target kapazitiv durch einen Kondensator (siehe Abbildung 3.2) von der Wechselspannung entkoppelt und die Anode geerdet. Dies in Verbindung



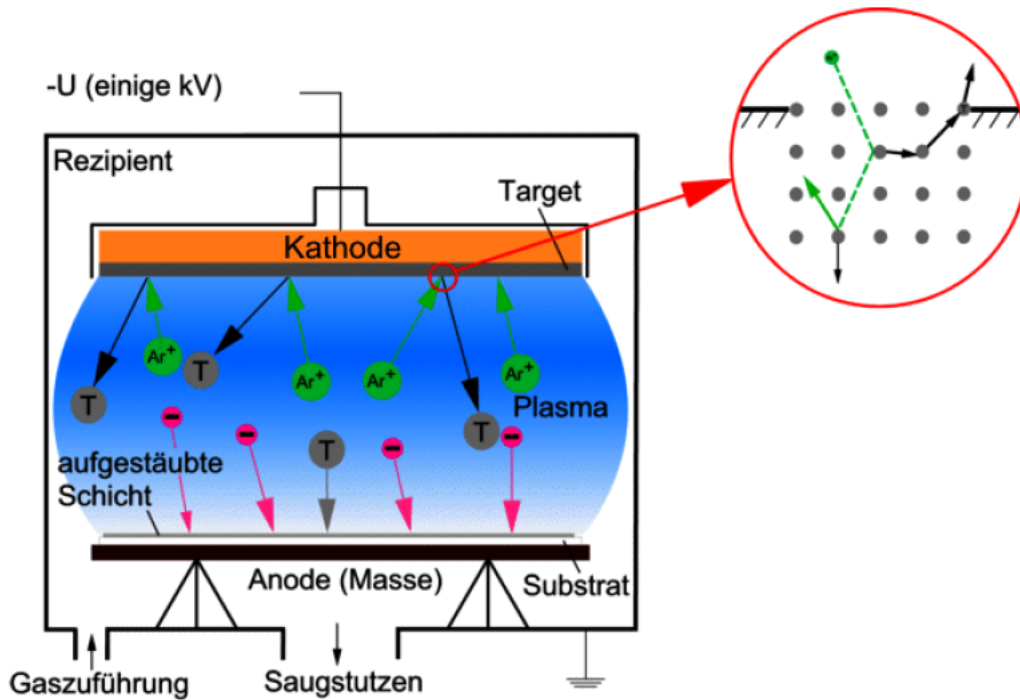


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau einer DC-Sputteranlage [6].

mit der Tatsache, dass die Elektronen im Plasma wegen ihrer geringeren Masse sehr viel schneller als die Ionen sind, führt dazu, dass mehr Elektronen als Ionen auf die Targetelektrode treffen. Sie lädt sich negativ auf und es bildet sich eine Eigenvorspannung (self-bias) aus, was bewirkt, dass die Targetelektrode zerstäubt wird, während das Substrat auf der Anode nicht mit positiv geladenen Ionen beschossen wird. Der Vorteil dieser Methode zum DC-Verfahren besteht darin, dass sich auch isolierende und halbleitende Materialien sputtern lassen, da es zu keiner weiteren Aufladung des Targets kommt. Eine Möglichkeit, die Sputterrate zu erhöhen bzw. den Druck in der Kammer zu reduzieren bei gleichbleibender Beschichtungsrate, bietet die Verwendung eines Magnetrons. Beim sogenannten Magnetron handelt es sich um eine Anordnung von Permanentmagneten, die über dem Target positioniert werden. Das durch das Magnetron erzeugte Magnetfeld zwingt die geladenen Teilchen des Plasmas auf Zykloiden parallel zur Targetoberfläche. Hieraus resultieren wesentlich längere Wege der Elektronen im Plasma, was zu mehr Stößen mit Gasatomen gerade in Targetnähe und somit einer höheren Ionisierungsrate und damit verbunden zu einer höheren Sputterausbeute führt. Wie bereits erwähnt, kann dieser Effekt auch zur Erniedrigung des Kammerdrucks bei gleichzeitigem Erhalt der Sputterausbeute genutzt werden. Dies hat den Vorteil, dass die abgestäubten Targe-

### 3. Herstellung

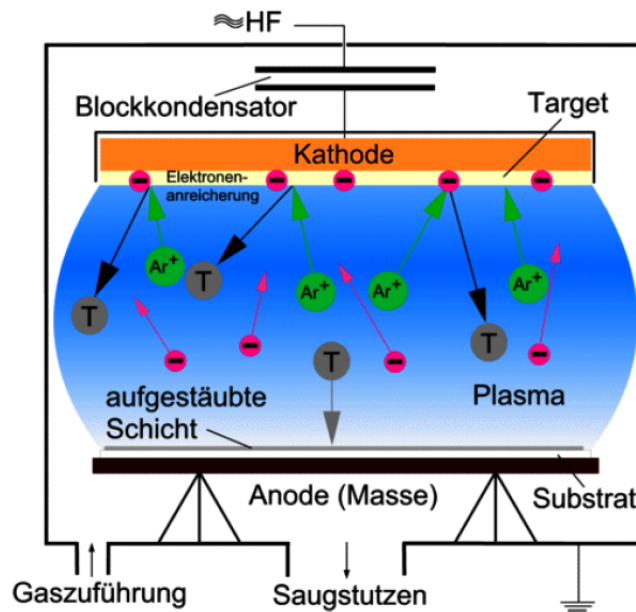


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung einer RF-Sputteranlage [6].

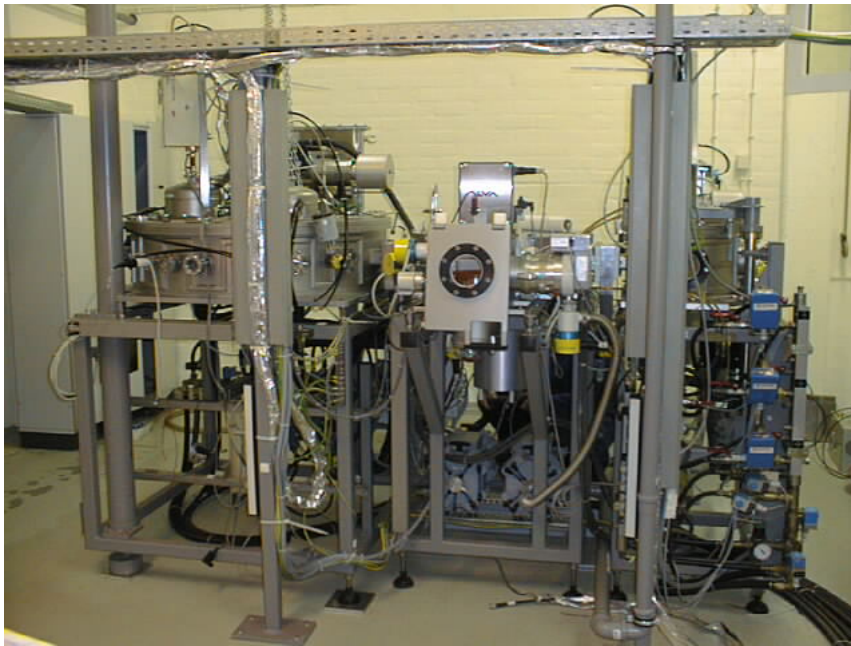
tatome durchschnittlich bei niedrigerem Druck eine höhere kinetische Energie aufweisen, da es zu weniger Stößen im Plasma kommt. Eine Verbesserung der kristallinen Qualität der Schichten ist auf diese Weise möglich. Nachteil dieser Methode ist jedoch nur eine teilweise Zerstäubung der Targetoberfläche, da der Abtrag vorwiegend in der Nähe der Zykloiden stattfindet und diese das Target nicht völlig abdecken.

Mittels Zugabe weiterer reaktiver Gasspezies zu dem bereits vorhandenen Inertgas können durch chemische Verbindungen Komposite aus dem im Target vorhandenen Elementen und dem zugeführten Reaktivgas entstehen. So lassen sich bei Verwendung eines metallischen Targets und einem Reaktivgas wie Sauerstoff ( $O_2$ ) oder Stickstoff ( $N_2$ ) Metalloxid- bzw. Metallnitritschichten herstellen um nur einige Beispiele zu nennen. Prinzipiell lässt sich je nach gewünschtem Reaktionspartner jeder gasförmige Stoff auf diese Weise beifügen.

Generell lassen sich mittels des Sputterverfahrens große Flächen homogen und günstig beschichten, wodurch es heute eine der meistgenutzten industriellen Beschichtungsmethoden darstellt.

## 3.2. Probenherstellung

Zur Herstellung der in dieser Arbeit behandelten Schichten wurde eine RF-Mehrkammer-sputteranlage vom Typ SLS-TWIN 400/1000 der Firma Pfeiffer Vakuum verwendet. Die Anlage besteht aus vier separaten, durch Schleusen getrennte Kammern: Die Beladekammer, über die die Proben eingeschleust werden, die Transferkammer, die über ein Transportsystem zur Verteilung verfügt, und zwei Magnetronsputterkammern mit zum einen einem Magnetronsputterplatz und zum anderen vier Plätzen. Aufgrund der abgetrennten Beladekammer und des vorhandenen Transportsystems können die Sputterkammern auf einem konstanten Basisdruck im  $10^{-6}$  mbar Bereich gehalten werden. Zur Vakuu-



**Abbildung 3.3.:** *RF-Mehrkammer-sputteranlage SLS-TWIN 400/1000.*

merzeugung des ganzen Systems dienen vier Turbopumpen, zwei trockene Vorpumpen (1- und 4-Magnetronsputterkammer) sowie zwei Membranpumpen und zwei Meißnerfallen (Belade- und Transferkammer). Zur Induktion des Plasmas besitzt jeder Targetplatz einen RF-Generator mit einer Maximalleistung von 1,2 kW. Als Arbeitsgas dient Argon und als Reaktivgas wird Sauerstoff zugespeist, da in allen Fällen von metallischen Targets gesputtert wurde, ist dies nötig, um die gewünschten Oxide zu erhalten. Die Regelung der Gasflüsse von Argon und Sauerstoff in die Kammer findet über zwei separat angeschlossene und gesteuerte Massenflusswächter (MFC, **Mass-Flow-Controller**) statt. Die

### 3. Herstellung

MFC wiederum werden über einen Gas-Controller der Firma MKS Instruments (Multi Gas Controller 647B) gesteuert. Über Ventile lässt sich jeder der vier Targetplätze der 4-Magnetronkammer einzeln mit Arbeits- und Reaktivgas versorgen.

Die Proben wurden sämtlich, also sowohl alle Wolframoxid- (Tantaloxid-, Nioboxid-, Vanadiumoxid-) als auch alle Vanadiummischoxidproben, in der 4-Magnetronsputterkammer hergestellt.

Die verwendeten Gase liegen in einer Reinheit von 99,999% für Argon und 99,998% für Sauerstoff vor. Alle verwendeten Targets haben eine Größe von vier Zoll und stammen von der Lesker Company. Der folgenden Tabelle (Tabelle 3.1) lässt sich ihre Zusammensetzung in Atomprozent, ihre Reinheit und das damit hergestellte Material entnehmen. Vor jedem Sputterprozess erfolgte eine halbstündige Reinigung des Targets mittels Vorsputtern bei 200 Watt im Argonplasma. Vor der eigentlichen Abscheidung auf das Substrat wurde das Plasma unter Argon-Zufuhr gezündet und dann mit dem entsprechenden Anteil an Sauerstoff im Sputtergas fünf Minuten vorgesputtert, bevor das Substrat mit Hilfe des schwenkbaren Substrathalters in das Plasma gefahren wurde und es zur Abscheidung kam.

Targetmaterial	Reinheit	Zusammensetzung (atom. %)	hergest. Material
W	99,95%	100%	WO <sub>x</sub>
V	99,5%	100%	VO <sub>x</sub>
Nb	99,95%	100%	NbO <sub>x</sub>
Ta	99,95%	100%	TaO <sub>x</sub>
TiV		40% Ti, 60% V	TiVO <sub>x</sub>
NbV	99,5%	50% Nb, 50% V	NbVO <sub>x</sub>
TaV	99,5%	50% Ta, 50% V	TaVO <sub>x</sub>

**Tabelle 3.1.:** *Verwendete Targets.*

Da alle hergestellten Beschichtungen amorph vorliegen, werden die Schichten wie in Tabelle 3.1 im Folgenden benannt. Wobei davon auszugehen ist, dass sie aufgrund der nachgewiesenen elektrochromen Eigenschaften eine Stöchiometrie nahe der oben genannten Metalloxide (WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) haben.

Als Standardsubstrat diente das von Pilkington vertriebene K Glass<sup>TM</sup>, das aus einer 4 mm Floatglasscheibe und einer FTO-Beschichtung besteht. Für Messungen der Schichtdicke mittels Röntgenreflektometrie wurden die elektrochromen Schichten auf einfachem Floatglas abgeschieden. In Einzelfällen kamen auch andere Substrate zum Einsatz, diese sind im Folgenden jedoch gekennzeichnet.

Teil I.

## Die Elektrode



## 4. Wolframoxid

Die Erforschung der Wolframoxide kann auf eine lange Geschichte zurückblicken, wurde sie doch bereits 1824 durch Wöhler begründet. Dieser prägte auch den Begriff der Wolfram-Bronzen, der auf die irrtümliche Annahme zurückgeht, dass der metallische Glanz, den er in  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  entdeckte, auf die Bildung von metallischen Legierungen zurückzuführen ist [7]. Je nach Interkalationsgrad  $x$  kann  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  dunkelblau, rot oder goldfarben sein.

Es folgten später grundlegende Untersuchungen der analogen Wasserstoff-Bronzen durch Glemser [8, 9] bzw. der Lithium-Bronzen durch Deb und Lee et al. [10, 11] sowie Zhong et al. [12]. In den 50er und 60er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde viel geleistet bei der Erforschung von einkristallinen Natrium-Wolfram-Bronzen, was bis zu diesem Zeitpunkt schon für seine ungewöhnlichen elektrischen Eigenschaften, wie den Metall-Isolator-Phasenübergang und Supraleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen, bekannt war. In den Mitt60er Jahren untersuchten Deb et al. [13] unter anderem  $\text{WO}_3$ -Dünnschichten auf der Suche nach einem anorganischen Material, das reversibles Färben und Entfärben zeigen sollte. Dies führte zunächst zur Entdeckung der photochromen und schließlich dann auch in hoch ungeordneten bzw. amorphen Dünnschichten zur Entdeckung der elektrochromen Eigenschaften des Wolframoxides. Auch gasochromes Verhalten konnte in Wolframoxid-Dünnschichten beobachtet werden. Diese verschiedenen Eigenschaften des Wolframoxides, die stark von der kristallinen Beschaffenheit abhängen, geben auch noch über 40 Jahre nach ihrer Entdeckung Rätsel auf. Doch ungeachtet der Tatsache, dass die Mechanismen, die für die chromogenen Eigenschaften des Wolframoxides verantwortlich sind, bis zum heutigen Tag nicht gänzlich verstanden sind, gibt es bereits eine Vielzahl an Anwendungen für die sie praktisch genutzt werden, wie elektrochrome Verglasungen und Wasserstoffgassensoren.

Im folgenden Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die Eigenschaften des Wolframoxides gegeben, wobei hier in Anbetracht der Thematik dieser Arbeit vorwiegend die elektrochromen Eigenschaften sowie die Modelle zur Erklärung dieser Eigenschaften betrachtet werden.

## 4. Wolframoxid

### 4.1. Grundlagen - Theorien - Modelle

Wie viele andere anorganische elektrochrome Materialien ( wie z.B.  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  und  $Ta_2O_5$ ,) ist  $WO_3$  ein 3d-Übergangsmetalloxid. Bei Raumtemperatur ist die thermodynamisch stabile kristalline Modifikation eine monoklin verzerrte  $ReO_3$ -Struktur, d.h., das Wolframoxid liegt in Form eines dreidimensionalen Netzwerkes aus von an den Ecken verknüpften  $MO_6$ -Oktaedern vor.

Sowohl im Falle der Wasserstoff-Bronzen als auch im Falle der Lithium-Bronzen ändert sich die Kristallstruktur mit Zugabe von Wasserstoff bzw. Lithium. Anfang der 1990er Jahre wurde das Phasendiagramm der Lithium-Bronzen  $Li_xWO_3$  von Zhong et al. [12] aufgestellt. Es konnte eine monokline, eine tetragonale und eine kubische Phase beobachtet werden. Bei welchem Grad an Lithiuminterkalation bzw. Deinterkalation die einzelnen Phasen auftreten, lässt sich der Tabelle 4.1 entnehmen, wobei es auch Bereiche gibt, in denen Mischphasen auftreten können.

$Li_xWO_3$	bei Reduktion	bei Oxidation	Kristallstruktur
$WO_3$	-	-	<i>monoklin</i>
$Li_{0,01}WO_3$	$x < 0,015$	$x < 0,01$	<i>monoklin</i>
$Li_{0,01}WO_3 + Li_{0,095}WO_3$	$0,015 < x < 0,078$	$0,01 < x < 0,082$	<i>monoklin + tetragonal</i>
$Li_{0,095}WO_3$	$0,078 < x < 0,12$	$0,082 < x < 0,13$	<i>tetragonal</i>
$Li_{0,095}WO_3 + Li_{0,48}WO_3$	$0,12 < x < 0,21$	$0,13 < x < 0,36$	<i>tetragonal + kubisch</i>
$Li_{0,48}WO_3$	$x > 0,21$	$x > 0,36$	<i>kubisch</i>

**Tabelle 4.1.:** *Phasen der Lithium-Bronze des Wolframoxides nach Zhong et al. [12].*

Neben ihrer Kristallstruktur weist die Lithium-Bronze eine Vielzahl interessanter phänomenologischer Aspekte auf, die bis heute nur teilweise in Modellen erfasst werden. So ist die Effektivität des Einfärbeprozesses bei Zugabe von Lithiumionen in das Wolframoxidwirtsgitter am größten bei stark ungeordneten amorphen Filmen, wobei völlig geordnete kristalline Filme überhaupt keine Einfärbung zeigen, d.h., sie sind nicht chromogen. Hiervon ausgenommen sind nur Beschichtungen, die bei hoher Temperatur und unter einer reduzierenden Atmosphäre (Vakuum, Argon, Wasserstoff) hergestellt wurden. Außerdem kommt es zur Einfärbung, wenn der Film mit Photonen bestrahlt wird, die eine Energie in der Größenordnung der Bandlücke von Wolframoxid haben. Wolframoxid ist also photochrom, wie bereits zuvor erwähnt, und weist daher neben einem elektrischen Einfärbeprozess auch einen lichtinduzierten auf. Dieser kann elektrisch wieder umgekehrt werden nicht aber optisch. Sowohl die lichtinduzierte als auch die elektrische Einfärbung sind von Umgebungsbedingungen abhängig und steigen z.B. mit erhöhtem Wassergehalt in der Schicht. Die Einfärbung eines Films kann durch eine thermische Behandlung unter

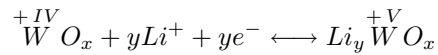


Sauerstoffatmosphäre behoben werden. Hierbei geht die Einfärbefizienz der Beschichtung jedoch verloren. Ebenso kann bei der Einfärbung ein proportionaler Anstieg in der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet werden. Desweiteren ist durch Interkalation und Deinterkalation von Ionen und ladungskompensierenden Elektronen eine reversible Ein- und Entfärbung möglich [14].

Dies sind nur einige Beispiele der Phänomene, die an Wolframoxid beobachtet werden konnten. Aber sie machen deutlich, wie umfangreich die Interkalation von Wasserstoff- bzw. Alkali-Ionen in das Wirtsgitter die Eigenschaften des Wolframoxides verändert. Erschwerend zur Vielzahl der Aspekte kommt noch die Tatsache hinzu, dass sie nur bei hoch ungeordnetem amorphem Material so ausgeprägt beobachtet werden können.

Zwei der heute am meisten favorisierten Mechanismen, die zur Einfärbung des Wolframoxides führen sollen, ist das **Intervallenz Charge Transfer (IVCT)** und die polaronische Absorption. In einigen Aspekten sind die Modelle sehr ähnlich.

Das IVCT-Modell wurde zuerst von Faughnan et al. [15] aufgestellt und basiert auf der Annahme, dass die eingebrachten Elektronen an  $W^{6+}$ -Ionen lokalisiert sind und diese dann zusammen  $W^{5+}$ -Ionen bilden. Die Farbänderung kommt laut diesem Modell aufgrund eines Übergangs der Elektronen von den  $W^{5+}$ - zu den benachbarten  $W^{6+}$ -Zustände zustande. Das Wolfram wird also von  $W^{5+}$  auf  $W^{6+}$  reduziert.



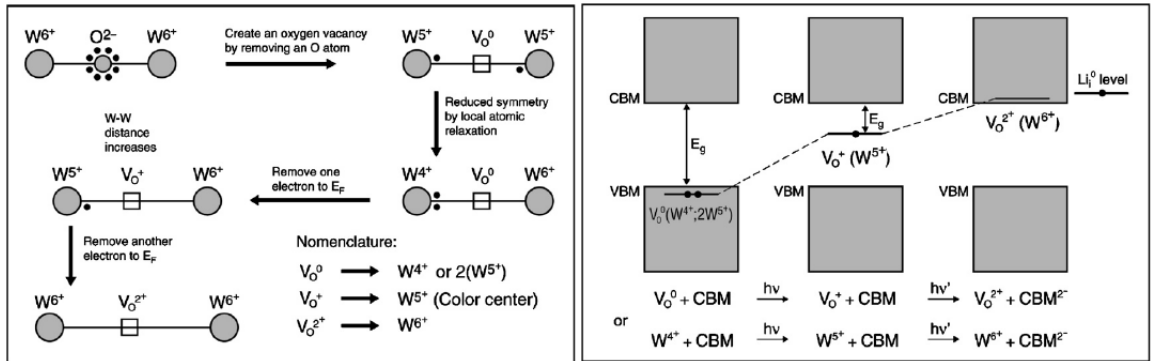
Das Modell scheitert aber bei der Erklärung, warum keine Einfärbung in  $WO_{3-z}$  stattfindet, solange  $z$  kleiner als 0,03 ist, d.h., keine Einfärbung in stöchiometrischen oder nahezu stöchiometrischen Filme auftritt [14].

Das alternative Modell geht von der Bildung von Polaronen mit einem kleinen Radius aus [16]. Die Polaronenbindungsenergie  $E_p$  wird hier gegeben durch:  $-E_p = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r_p} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right)$ , wobei  $\varepsilon_\infty$  die relative Permittivität,  $\varepsilon_0$  die Permittivität des Vakuums und  $r_p$  der Polaronradius ist, der gegeben ist durch  $r_p = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\pi / (6N_p)}$  und  $N_p$  die Polaronendichte pro Einheitsvolumen ist. Dies impliziert, dass mit einem Anstieg der Polaronendichte auch die Polaronenbindungsenergie steigen würde, was deckend mit der Beobachtung ist, dass die Absorptionsspitze sich bei steigender Injektion von Ionen zu höheren Energien verschiebt. Fragwürdig bleibt bei diesem Modell jedoch, ob sich wirklich kurzreichweitige Polaronen bilden, wo Wolframoxid ein stark ionisches Material ist, was grundsätzlich eher zur Bildung von langreichweitigen Polaronen über viele Gitterkonstanten neigen sollte. Zusätzlich beschreibt auch dieses Modell die tragende Rolle der Sauerstofffehlstellen, ohne die es zu keiner Einfärbung kommt, nicht.

Ein neueres Modell von Deb [14] versucht diese Sauerstoffleerstellen im elektrochemisch aktiven Wolframoxid zu berücksichtigen. Hier wird davon ausgegangen, dass eine Sauerstoffleerstelle einen Defektzustand  $V_O^0$  ( $W^{4+}$  oder  $2W^{5+}$ ) nahe der Valenzbandkante bildet,

## 4. Wolframoxid

der zwei Elektronen bindet.



**Abbildung 4.1.:** Schematische Darstellung der Formierung der  $V_O^+$ - und  $V_O^{2+}$ -Zustände sowie deren Position im Bändermodell des Wolframoxides [14].

Wird ein Elektron aus dem Zustand entfernt, wird  $V_O^0$  zu  $V_O^+$  ( $W^{5+}$ ). Die positiv geladene Leerstelle erfährt eine Coulombabstoßung zu den nächsten Wolframionen, was in einer Verschiebung dieser resultiert und zu einer Verschiebung des Niveaus zu höheren Energien und damit in die Bandlücke führt. Es entsteht also ein Farbzentrum. Dem Übergang zwischen  $V_O^+$  zu  $V_O^{2+}$ , auch beschrieben als  $W^{5+}$  zu  $W^{6+}$ , wird hierbei der Farbeindruck zugesprochen. Abbildung 4.1 zeigt die schematische Darstellung des Prozesses.

## 4.2. Experimentelle Ergebnisse

### 4.2.1. Einfluss des Substrates auf elektrochrome Eigenschaften

Eine der bis heute auch beim mittlerweile sehr lange untersuchten Wolframoxid wenig behandelten Fragestellungen ist die Rolle des Substrates. Das heißt, wie beeinflusst dessen Struktur oder auch seine elektrischen Eigenschaften die elektrochromen Charakteristika der aufgetragenen Wolframoxidschicht?

Zu diesem Zweck wurde Wolframoxid unter gleichen Sputterparametern auf bereits mit unterschiedlichen TCOs beschichtete Substrate aufgebracht. Es wurden zwei verschiedene AZO- (Aluminium-dotiertes Zinkoxid) Beschichtungen und das bereits durch die Firma EControl Glas bekannte FTO (Fluor dotiertes Zinnoxid) ausgewählt. Dass die Wahl auf AZO als TCO fiel, hat mehrere Gründe. Zum Einen bot sich damit die Möglichkeit eine bis dato unbekannte Materialkombination zu testen und zum Anderen reiht sich AZO in die Materialklasse der sustainable semiconductors ein. Es verbindet eine auch langfristig gewährleistete günstige Verfügbarkeit mit transparenter Leitfähigkeit.

Tabelle 4.2 zeigt die mittels Hallmessung (siehe Abschnitt B.4) bestimmten elektrischen Eigenschaften der verwendeten TCOs.

TCO	Schichtdicke (nm)	$\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
AZO(A)	830	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{21}$	2,14
AZO(B)	620	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{21}$	7,13
FTO	350	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{20}$	18,90

**Tabelle 4.2.:** Elektrische Kenngrößen der verwendeten TCOs, wobei  $\rho$  der spezifische Widerstand,  $n$  die Ladungsträgerkonzentration und  $\mu$  die Ladungsträgerbeweglichkeit ist.

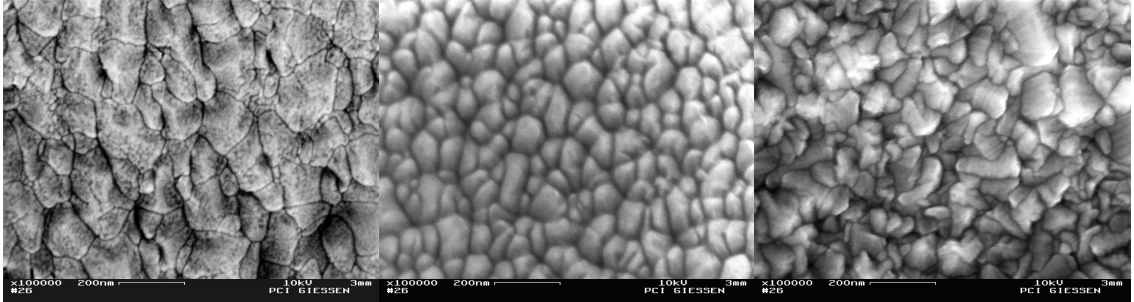
Die Schichtdicke der auf die TCOs aufgesputterten  $\text{WO}_x$ -Schicht betrug in allen Fällen 300 nm und wurde mittels einer Referenzmessung auf einem Floatglassubstrat durch Röntgendiffraktometrie (siehe Unterabschnitt B.3.3) bestimmt. Die zur Herstellug der Wolframdünnschicht verwendeten Sputterparameter lassen sich der Tabelle 4.3 entnehmen. Die unten angegebenen 200 Watt Sputterleistung beziehen sich auf ein 4Zoll-Target und die Einheit sccm sind Standardkubikzentimeter pro Minute. 50 sccm mit einem Anteil von 20 sccm Sauerstoff entsprechen einem Arbeitsdruck von  $2,1 \cdot 10^{-2}$  mbar in der Kammer. Da an der verwendeten Sputteranlage keine Möglichkeit besteht, den Sauerstoffpartialdruck in der Kammer zu bestimmen, und der gemessene Gesamtdruck nicht nur von der eingelassenen Gasmenge, sondern auch von ihrer Zusammensetzung abhängt, wird als Referenz grundsätzlich das durch die MFCs geregelt zugeführte Gasvolumen genutzt.

Sputterleistung	gesamt fließende Gasmenge	Sauerstoffanteil	Sputterzeit
200 Watt	50 sccm	40%	66 Minuten

**Tabelle 4.3.:** Sputterparameter

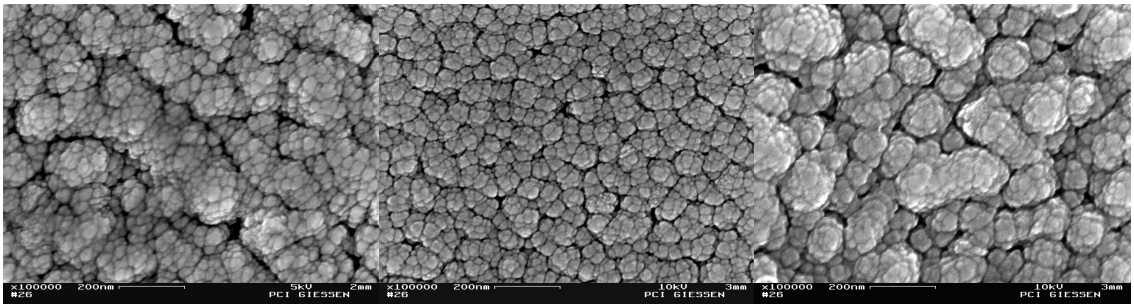
Abbildung 4.2 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der unbehandelten TCO-Oberflächen bei 100.000-facher Vergrößerung.

#### 4. Wolframoxid



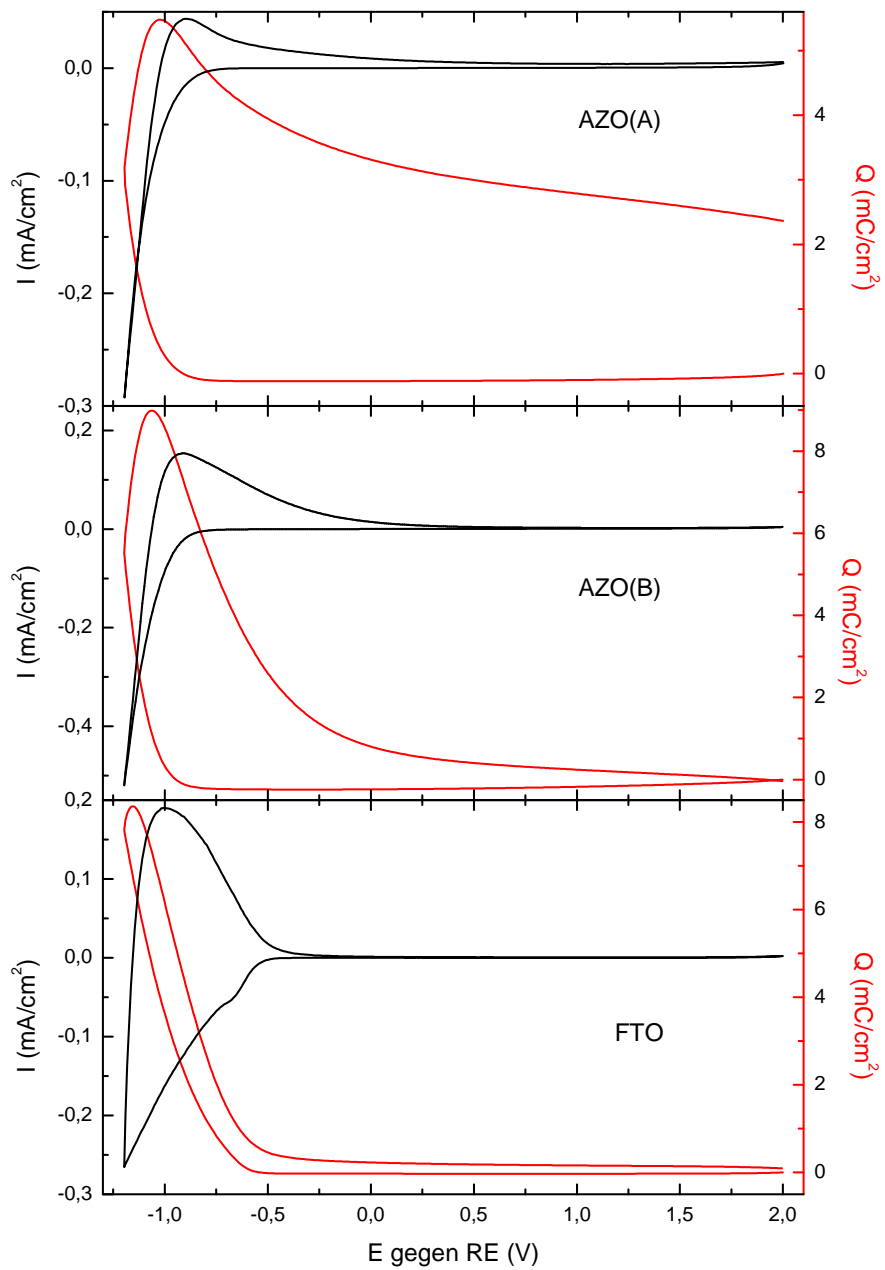
**Abbildung 4.2.:** REM-Bilder der verwendeten TCOs bei 100.000-facher Vergrößerung. Von links nach rechts: AZO(A), AZO(B) und FTO.

Abbildung 4.3 zeigt REM-Aufnahmen. Die zuvor gezeigten TCOs sind nun jedoch mit einer 300 nm dicken Wolframoxidschicht bedeckt (Sputterparameter siehe Tabelle 4.3).



**Abbildung 4.3.:** REM-Bilder der mit  $WO_x$  beschichteten TCOs. Von links nach rechts sind die verwendeten TCOs AZO(A), AZO(B) und FTO.

Die Bilder sind zum besseren Vergleich so angeordnet, dass sich jeweils über dem mit  $WO_x$  beschichteten Probe das entsprechend zugehörige unbeschichtete TCO befindet. In dem aufgewachsenen Wolframoxid lässt sich deutlich die durch das Substrat vorgegebene Struktur erkennen. Das auf AZO(A) aufgesputterte Wolframoxid gibt die schräg verlaufende, verhältnismäßig große Linienstruktur von AZO(A) wieder, das auf AZO(B) gewachsene die kleine regelmäßige Struktur von AZO(B) und das auf FTO aufgebrachte  $WO_x$  zeigt die unregelmäßige, aus unterschiedlich großen Kristalliten bestehende Form des FTO-Substrates. Unabhängig von dem verwendeten TCO zeigen die Wolframoxidschichten eine kleinkörnige, blumenkohlähnliche Oberflächenstruktur.



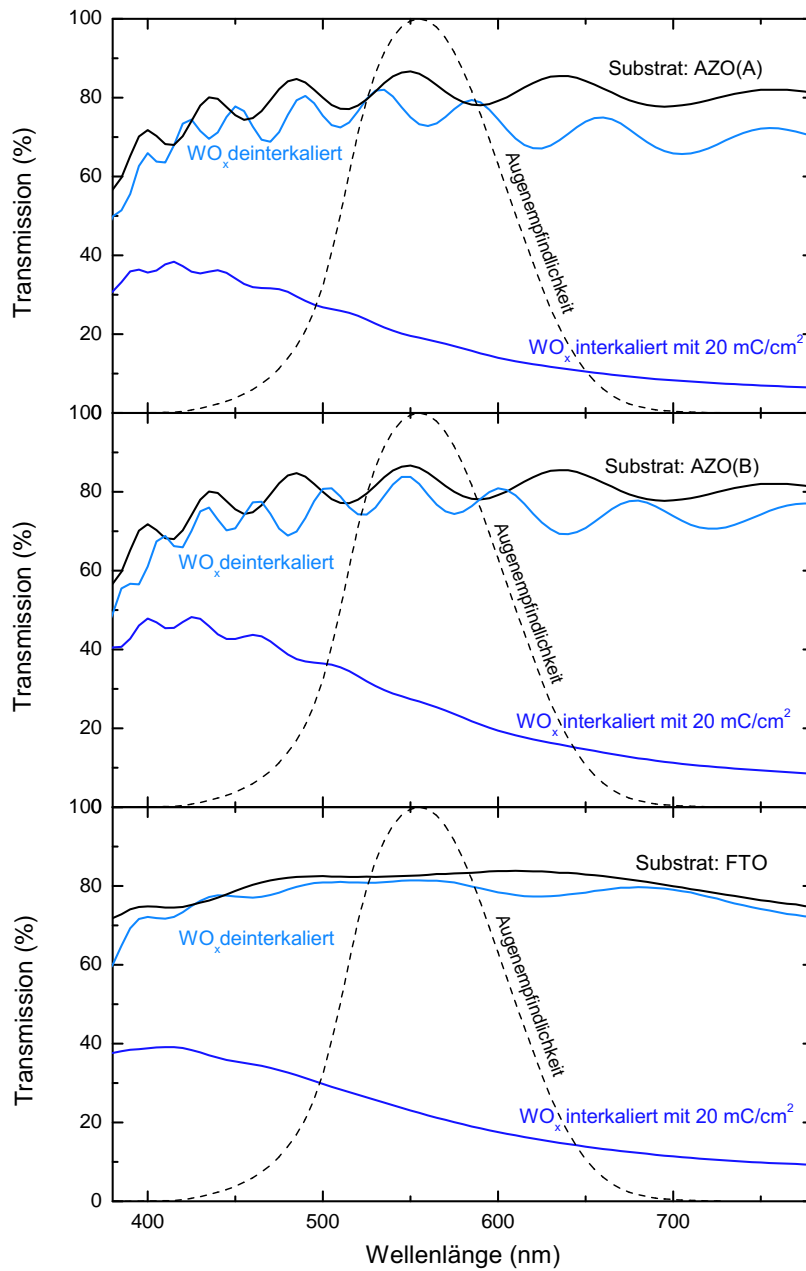
**Abbildung 4.4.:** *Cyclovoltammogramme (schwarze Linien) mit den zugehörigen integrierten Ladungen (rote Linien) von auf AZO(A), AZO(B) und FTO aufgesputtertem  $WO_x$ .*

Um elektrochemische Eigenschaften abschätzen zu können, wurden an allen Proben Cyclovoltammogramme (siehe Unterabschnitt B.1.2) in einer elektrochemischen Messzel-

#### 4. Wolframoxid

le mit drei Elektrodenkonfiguration (genauer Messaufbau siehe Unterabschnitt B.1.1) in einer einmolaren  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ -Lösung gemessen. Abbildung 4.4 zeigt den jeweils neunten Zyklus dieser Messungen sowie die zugehörige, über die angelegte Spannung integrierte Ladung. Dabei ist auf der x-Koordinate das Potential der Arbeitselektrode, in diesem Fall also des mit Wolframoxid beschichteten Substrats, gegen die Referenzelektrode (E gegen RE) aufgetragen. Die Messungen werden durchgeführt mit einer Geschwindigkeit von  $10 \text{ mV/s}$  und verlaufen in einem Potentialbereich von  $2$  bis  $-1,2 \text{ V}$ , wobei ein Zyklus bei  $2 \text{ V}$  beginnt und bis  $-1,2 \text{ V}$  die Beladung der Probe stattfindet, woraufhin die Entladung von  $-1,2$  bis  $2 \text{ V}$  erfolgt.

Die auf FTO aufgebrachte Wolframoxidbeschichtung weist hier das größte elektrochemische Fenster auf, d.h., sie lässt sich am schnellsten entladen, wohingegen bei der auf AZO(A) gesputterten Schicht kein elektrochemisches Fenster erkennbar ist. Ein möglichst großes elektrochemisches Fenster ist jedoch eine wünschenswerte Eigenschaft für die Anwendung des Systems als Smart Window, da dann leichter eine Aussage gemacht werden kann über den Spannungsbereich, in dem die Scheibe stabil entladen werden kann. Betrachtet man das Maximum der integrierten Ladung ( $Q_{max}$ ), weisen die auf FTO und AZO(B) gesputterten Schichten recht ähnliche Werte mit  $8,4 \text{ mC/cm}^2$  und  $9,0 \text{ mC/cm}^2$  auf, im Gegensatz dazu beträgt sie bei der Schicht auf AZO(A) nur  $5,5 \text{ mC/cm}^2$ . Die integrierte Ladung und das damit verbundene entsprechende elektrochrome Verhalten spiegelt sich auch in der im CV eingeschlossenen Fläche wider, die mitunter jedoch mit bloßem Auge aufgrund unterschiedlicher Form oder Maßstäbe schwer zu vergleichen ist. Je größer die Fläche, desto mehr Ladung konnte in den Film interkaliert werden, desto größer ist also seine Speicherfähigkeit für die Ionen. Hier bleibt zu beachten, dass die Flächen ober- und unterhalb der Nulllinie (x-Achse) identisch sein sollten. Eine kleinere Fläche oberhalb der Nulllinie würde bedeuten, dass ein Teil der Ladung irreversibel in der Schicht verbleibt und somit im geschlossenen System eines schaltfähigen Fensters als Reaktionspartner für spätere Schaltzyklen verloren gehen würde.



**Abbildung 4.5.:** Die durchgezogenen schwarzen Linien zeigen die Transmission der Substrate, die hellblauen die des deinterkalierten Schichtsystems und die dunkelblauen die des mit 20 mC interkalierten Systems. Die gestrichelte schwarze Linie stellt die Empfindlichkeit des menschlichen Auges dar.

#### 4. Wolframoxid

Zielsetzung bleibt jedoch sowohl für die Wolframoxidschichten als auch für das Gesamtsystem ( $\text{WO}_x + \text{TCO}$ ) neben der guten Inter- und Deinterkalierbarkeit vor allem eine möglichst hohe Einfärbefizienz bei gleichzeitig hoher Helltransmission, also hohe Transmission der Schicht im deinterkalierten Zustand.

Abbildung 4.5 zeigt Transmissionsspektren der Schichten (Substrat + Wolframoxidschicht) nach der Beendigung der CVs zum einen deinterkaliert und zum anderen interkaliert mit  $20 \text{ mC/cm}^2$ . Zusätzlich ist noch das Spektrum des jeweiligen Substrates (Glas + TCO) und die Empfindlichkeit des menschlichen Auges eingezeichnet. Für den Farbeindruck und Helligkeit der Beschichtung ist der Spektralbereich von 380 bis 780 nm entscheidend. Um die Einfärbefizienz abzuschätzen, wurde das Verhältnis aus  $T_{vis}(i)$  und  $T_{vis}(d)$ , d.h. die auf die Augenempfindlichkeit und das Normlicht D65 normierte Transmission (Normierung siehe Unterabschnitt B.2.1) im interkalierten und deinterkalierten Zustand, verwendet.

TCO	$T_{vis}(d)$ (%)	$T_{vis}(i)$ (%)	CE ( $\text{cm}^2/\text{C}$ )
AZO(A)	75,6	19,8	29,1
AZO(B)	77,5	27,1	22,8
FTO	76,6	22,9	27,2

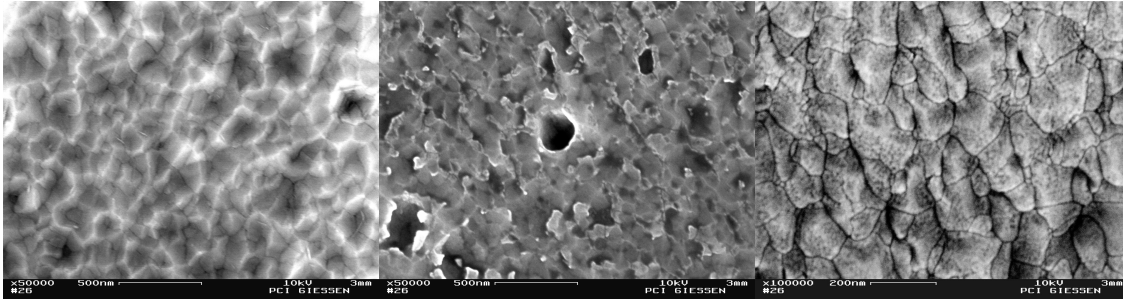
**Tabelle 4.4.:** Normierte Transmissionen der Wolframoxidschichten im mit  $20 \text{ mC/cm}^2$  interkalierten ( $T_{vis}(i)$ ) und deinterkalierten ( $T_{vis}(d)$ ) Zustand, sowie deren Einfärbefizienz (CE).

Die jeweiligen Werte der Normierung sowie der Einfärbefizienz (CE) lassen sich der aufgeführten Tabelle 4.4 entnehmen. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass trotz der aus dem CV ersichtlichen, mangelhaften elektrochemischen Eigenschaften sich auch die auf FTO(A) aufgebrachte Wolframoxidschicht beladen lässt und dabei wie gewünscht blau verfärbt. Um ein Transmissionsspektrum im interkalierten Zustand aufnehmen zu können, wird die Schicht solange bei konstantem Stromfluss ( $100 \mu\text{A/s}$ ) beladen, bis sie in diesem Fall mit  $20 \text{ mC}$  beladen ist oder  $200 \text{ s}$  verstrichen sind.

Es bleibt die Frage, was die Beladung mit Lithiumionen der Wolframbeschichtung auf AZO(A) im Vergleich zu der auf den anderen TCOs behindert. Da die elektrischen Charakteristika (siehe Tabell 4.2) vergleichbar sind, blieb nur noch ein Unterschied in der Struktur als augenscheinliche Erklärung für die in den CVs beobachteten Abweichungen. Betrachtet man die REM-Aufnahmen der TCO-Oberflächen erscheint die AZO(A)-Oberfläche deutlich glatter als die der beiden anderen TCOs. Dies konnte mittels rasterkraftmikroskopischer Untersuchungen bestätigt werden. Um Gewissheit zu erlangen, ob wirklich die glatte Struktur der AZO(A)-Oberfläche für die schlechten elektrochemischen

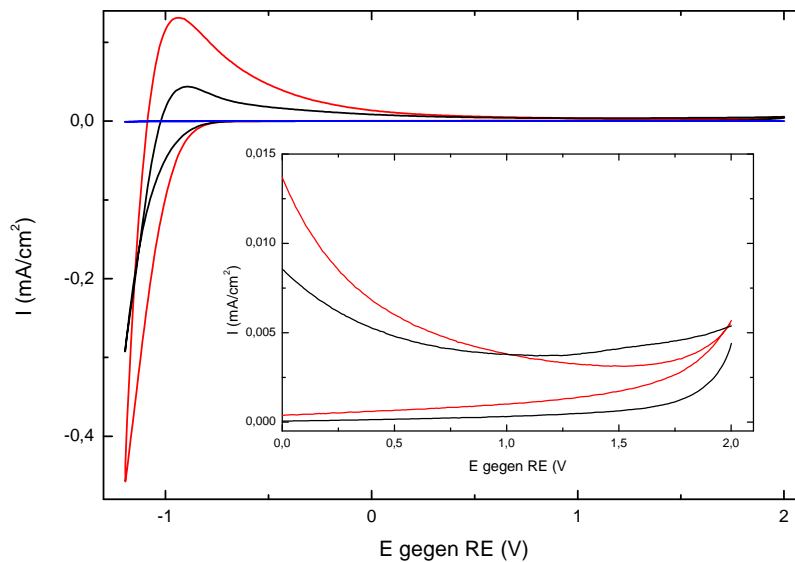


Eigenschaften der aufgebrachtene  $WO_x$ -Schicht verantwortlich sind, wurde die Substratoberfläche zum einen mit einer 0,1-molarer Salzsäurelösung angeätzt und zum anderen unter Argonatmosphäre mittels eines Absputterprozesses plasmapoliert. Abbildung 4.6 zeigt plasmapolierte, geätzte und unbehandelte AZO(A)-Oberflächen im Vergleich.



**Abbildung 4.6.:** REM-Bilder von AZO(A)-Oberflächen. Von links nach rechts: Plasmapoliertes, säuregeätztes und unbehandeltes AZO(A)

Es ist deutlich erkennbar, wie die Oberflächenstruktur durch das Plasmapolieren geglättet bzw. durch das Ätzen aufgeraut wird. Nach dieser Behandlung wurden die Substrate unter den gleichen Bedingungen wie zuvor (siehe Tabelle 4.3) mit einer 300 nm dicken Wolframoxidschicht beschichtet.



**Abbildung 4.7.:** CVs von  $WO_x$ -Schichten auf säuregeätztem (rot), unbehandeltem (schwarz) und plasmapoliertem AZO(A).

#### 4. Wolframoxid

Hierauf wurden wiederum CVs mit einer Messgeschwindigkeit von 10 mV/s gemessen, um die Schichten auf den vorbehandelten Substraten mit dem unbehandelten vergleichen zu können. Abbildung 4.7 zeigt das CV der unbehandelten Probe (schwarze Kurve), das der säuregeätzten (rote Kurve) und das der plasmapolierten (blaue Kurve). Bei der auf dem geätzten Substrat aufgewachsenen Schicht ist deutlich eine Zunahme der interkalierten und deinterkalierten Ladung im Vergleich zur unbehandelten zu erkennen. Messungen an der plasmapolierten Probe (blaue Kurve) ergaben, dass sie sich nicht be- oder entladen ließ. Anhand des eingefügten kleinen Bildes in dem nochmals genauer der Bereich von 0 bis 2,1 V dargestellt ist, lässt sich beobachten, dass sich die auf dem geätzten Substrat aufgewachsene Schicht trotz der größeren interkalierten Ladung vollständiger entlädt. Durch die Aufrauung kommt es zu einer größeren Kontaktfläche zwischen TCO und elektrochromer Beschichtung und dies könnte auch die Ursache für die verbesserten elektrochemischen Eigenschaften der Schicht sein.

Die Säurebehandlung führte jedoch zur Trübung des Substrates, wodurch eine weitere Betrachtung der optischen Eigenschaften verhindert wurde. Die Strukturierung der TCO-Oberfläche hat allerdings verdeutlicht, in welchem Maße die messbaren elektrochemischen Eigenschaften der Wolframoxid- bzw. aller elektrochromen Beschichtungen von der Oberflächenbeschaffenheit des verwendeten leitfähigen Materials abhängt. Das heißt, es wird bei einer Messung nicht nur die Eigenschaften der hergestellten elektrochromen Beschichtung bestimmt sondern vielmehr das Zusammenwirken des Schichtsystems. Es kann daher oft nicht klar bestimmt werden, welche Eigenschaften durch das Substrat beeinflusst werden und welche rein vom elektrochromen Material stammen.

Zur weiteren Untersuchung der Eigenschaften des auf AZO aufgewachsenen Wolframoxides wurde ein Versuchsplan mittels statistischer Methoden aufgestellt und durchgeführt. Hierzu wurde das Substrat AZO(B) ausgewählt, da es schon im unbehandelten Zustand zulässt, Wolframoxid mit messbaren elektrochromen Eigenschaften ähnlich denen auf FTO herzustellen.

#### **Statistischer Versuchsplan**

Die statistische Versuchspaltung ist eine Methode zur Planung und Auswertung von Experimenten mittels statistischer Verfahren, um einzelne oder mehrere festgelegte Kenngrößen zu optimieren. Sie findet Anwendungen in den unterschiedlichsten Bereichen der Forschung und Industrie, in Medizin, Landwirtschaft und Psychologie ebenso wie in Marketing und Produktion.

Im Gegensatz zur in der Forschung üblichen "one-factor-at-a-time-method", also der Variation nur eines einzelnen Parameters auf einmal, werden hier mehrere Parameter (Ein-

flussvariablen) systematisch variiert, um mögliche Wechselwirkungen zwischen diesen zu erkennen. Die Analyse erfolgt mittels statistischer Methoden wie der linearen Regression. Die Vorteile dieser Methode, neben der bereits erwähnten unabhängigen Untersuchung von Einzeleffekten und Wechselwirkungen, sind, dass die Anzahl der Versuche bereits vor Beginn des Versuchsplans feststeht und so der nötige Aufwand gut abgeschätzt werden kann, dass über die Signifikanz der beobachteten Effekte sich tatsächliche Effekte von zufälligen Schwankungen unterscheiden lassen und dass sich nach Auswertung des Versuchsplans in gewissem Rahmen Vorhersagen über die Zielvariablen machen lassen. Vor Beginn des Versuchsplans müssen die zu variierenden Parameter, sowie deren Variationsbereich und die Zielgrößen (Zielvariablen), die optimiert werden sollen, festgelegt werden. Außerdem sollten mögliche Störgrößen identifiziert werden, so dass sie während der Durchführung des Versuchsplans protokolliert werden können und so festgestellt werden kann, ob sie wirklich Einfluss auf den Prozess haben.

Um die Sputterparameter zur Herstellung der Wolframoxidschichten auf dem AZO(B)-Substrat zu optimieren, wurde ein Response Surface Model (RSM) angewendet. Dieses Model berücksichtigt Effekte und Wechselwirkungen zwischen Parametern nicht nur in linearer sondern auch in quadratischer Abhängigkeit. Jede Messgröße  $y$ , wie z.B. die optische Transmission, die Ladungskapazität oder die Einfärbeeffizienz, kann ausgedrückt werden über Kombination der Prozessparameter  $x$  und einer Wechselwirkung dieser.

$$y = a_0 + \sum_i a_i x_i + \sum_{i,j} a_{ij} x_i x_j + \sum_i a_{ii} x_i^2 + \dots$$

Die Prozessparameter (Sputterleistung, Gesamtgasfluss und Sauerstoffanteil im Sputtergas) wurden angeordnet anhand eines Central Composite Design (siehe Abbildung 4.8). Dieses setzt sich zusammen aus einem  $2^n$  faktoriellen Design, also einem Würfel im Falle von drei Prozessvariablen wie hier, und einem sogenannten Star Point Design, das zusätzliche Mittel- und Achsialpunkte liefert, wobei eine mehrfache Wiederholung des Mittelpunktes enthalten ist, um den Fehler der Einzelmessung abschätzen zu können. Um den Einfluss experimenteller Abweichungen zu minimieren, wurden die Proben in randomisierter Reihenfolge hergestellt. Wie bereits erwähnt, wurden die folgenden Pro-

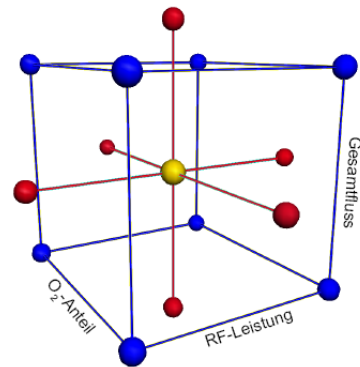
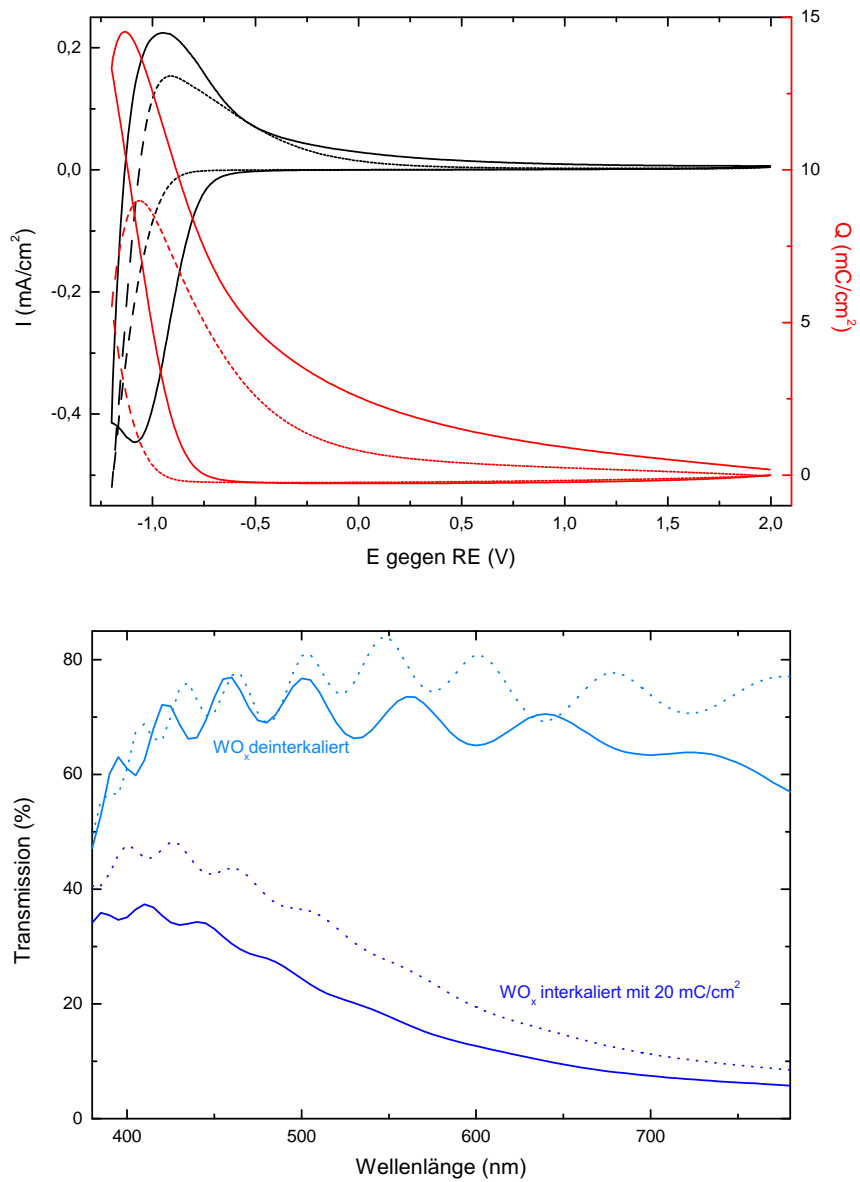


Abbildung 4.8.: Central Composite Design bei drei Einflussvariablen.

#### 4. Wolframoxid

zessparameter variiert: die Radiofrequenzleistung (von 120 bis 280 W), der Gesamtfluss des in die Sputterkammer eingelassenen Gases (von 22 bis 88 sccm), sowie das Verhältnis von Argon und Sauerstoff zur Gesamtgasmenge (von 13,6% bis 46,3%). Alle Wolframoxidschichten wurden mit einer Schichtdicke von 300 nm hergestellt. Die Schichtdicke wurde bestimmt, wie in Unterabschnitt B.3.3 beschrieben.

Bei der Optimierung der Schicht lag besonderes Augenmerk auf der Minimierung der Transmission im interkalierten Zustand ( $T_{vis}(i)$ ) bei gleichzeitig möglichst hoher Ladungskapazität, d.h. das Maximum der integrierten Ladung ( $Q_{max}$ ) muss möglichst hoch sein. Um die Proben optimal bewerten zu können, erfolgte die Auswertung der Ladungskapazität sowohl anhand der mit einer Messgeschwindigkeit von 10 mV/s ( $Q_{max10}$ ) als auch mittels der mit 1 mV/s ( $Q_{max1}$ ) gemessenen CVs, wobei das jeweils neunte bzw. erste Cyclovoltammogramm zur Bestimmung der maximalen integrierten Ladung verwendet wurde. Das vollständige Messprotokoll, um unter anderem die CE bestimmen zu können, lässt sich dem Unterabschnitt B.1.4 entnehmen. Tabelle 4.5 zeigt die variierten Sputterparameter sowie einige der wichtigen Messgrößen. Die Messpunkte sind hier zur besseren Übersicht in nicht randomisierter Reihenfolge, also nicht in der tatsächlichen Herstellungsreihenfolge dargestellt. Die gewählten Farben sind passend zur Abbildung 4.8. Die Tabelle zeigt die Einfärbeeffizienz bei 550 nm (**CE550nm**), da hier das menschliche Auge am empfindlichsten reagiert. Aufgrund dieser Messdaten war es möglich, die Wolframoxidschicht auf maximale Ladungskapazität ( $Q_{max1}$ ) und zur gleichen Zeit auf minimale Transmission in interkalierten Zustand ( $T_{vis}(i)$ ) zu optimieren. Die in der Tabelle unten angehängten Zeilen zeigen die experimentell bestimmten und vom Modell vorhergesagten Werte, die gut übereinstimmen. In Abbildung 4.9 sind noch einmal vergleichend die Cyclovoltammogramme und die Transmissionsspektren des Systems Wolframoxid auf AZO(B) vor (gepunktete Kurve) und nach (durchgezogene Kurve) der Optimierung des Schichtsystems dargestellt. Es lässt sich deutlich die Verringerung der Transmission im interkalierten Zustand (dunkelblaue Linien) und die Erhöhung der Ladungskapazität (rote Linien) erkennen. Insgesamt lässt sich sagen, dass durch die Nutzung statistischer Versuchsmethoden, mit denen eine eindeutige Wechselwirkung mehrerer Prozessparameter feststellbar war, eine zufriedenstellende Verbesserung des Schichtsystems erzielt werden konnte und dass anhand des entwickelten Modells eine hinreichend genaue Vorhersage einzelner Messgrößen möglich ist.



**Abbildung 4.9.:** CV und Transmissionsspektrum einer Wolframoxid-schicht auf AZO(B) vor (gepunktete Linie) und nach (durchgezogene Linie) der Optimierung der Sputterparameter.

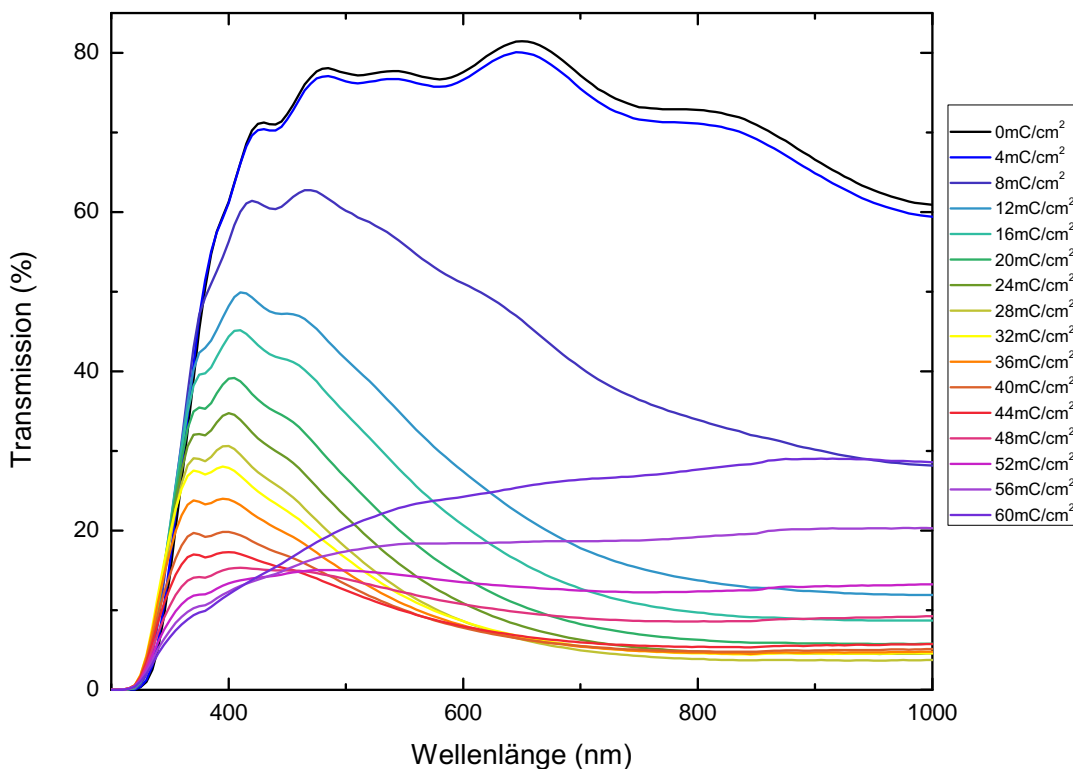
#### 4. Wolframoxid

	Leistung (W)	Gesamtfluss (sccm)	O <sub>2</sub> -Anteil (%)	Q <sub>max,10</sub> (mC/cm <sup>2</sup> )	Q <sub>max,1</sub> (mC/cm <sup>2</sup> )	CE550nm (cm <sup>2</sup> /C)	T <sub>vis</sub> (i) (%)
1	150	35	20	8,2	13,8	29,9	21,4
2	250	35	20	4,6	18,3	32,0	17,1
3	150	75	20	8,4	12,2	27,1	24,0
4	250	75	20	11,1	17,4	28,2	19,2
5	150	35	40	6,7	11,1	28,1	20,9
6	250	35	40	6,5	18,9	30,2	22,0
7	150	75	40	6,9	9,3	26,5	24,9
8	250	75	40	11,0	20,0	29,6	20,4
9	200	55	30	9,7	14,5	28,3	19,4
10	200	55	30	5,6	14,6	29,9	19,6
11	200	55	30	8,6	13,4	28,6	19,4
12	200	55	30	7,8	13,9	28,8	18,7
13	118	55	30	6,7	10,0	25,7	23,2
14	282	55	30	7,6	18,8	31,0	21,0
15	200	22	30	8,0	21,2	27,6	20,5
16	200	88	30	8,4	12,1	27,4	25,3
17	200	55	13,6	6,3	15,7	32,1	18,1
18	200	55	46,3	9,3	15,0	25,9	22,3
19	200	55	30	8,5	13,0	27,9	20,9
20	200	55	30	8,2	14,4	29,0	23,6
Modell	282	55	13,6		17		15,2
Exp.	282	55	13,6	14,5	18,2	30,1	17,3

Tabelle 4.5.: Sputterparameter sowie einige Messgrößen.

#### 4.2.2. Messungen an optimierten Proben auf verschiedenen Substraten

Um weitere Messungen wie die optische Absorption und die Ramanspektroskopie zu erleichtern, wurden erneut Wolframoxidschichten auf FTO abgeschieden, da hier durch die geringere Schichtdicke keine Interferenzen auftreten und dadurch optische Spektren übersichtlicher werden und da es im Gegensatz zu AZO, das eine hexagonale Struktur besitzt, eine kubische Gitterstruktur hat und somit bei Ramanmessungen deutlich weniger Moden liefert, was eine Auswertung der Veränderungen im Wolframoxid verbessert. Die Schichten wurden nach den zuvor über die statistische Versuchsplanung ermittelten optimalen Parametern abgeschieden.



**Abbildung 4.10.:** *Transmission von Wolframoxid auf K Glass beladen mit 0 bis 60 mC/cm<sup>2</sup>.*

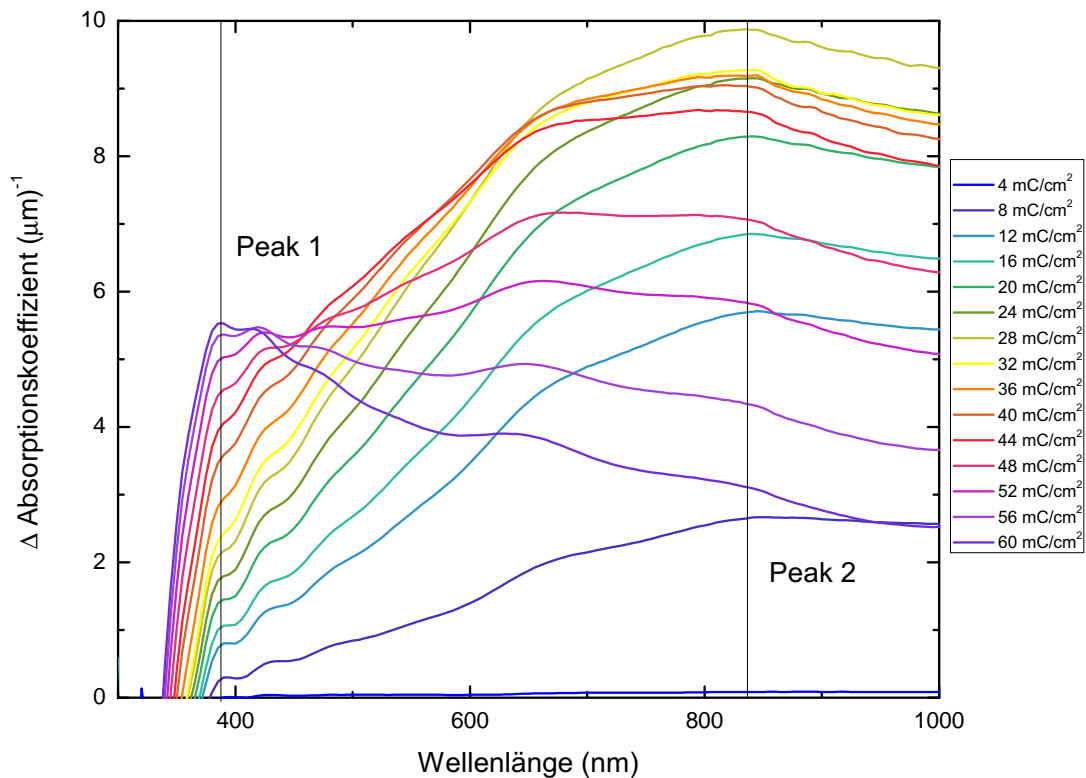
Abbildung 4.10 zeigt die Transmissionsspektren von Wolframoxid auf K Glass beladen von 0 bis 60 mC/cm<sup>2</sup> in 4 mC/cm<sup>2</sup> Schritten. Die Messung bei 0 mC/cm<sup>2</sup> erfolgte nach der Vorkonditionierung (siehe Unterabschnitt B.1.4). Alle weiteren Messungen erfolgten nach dem Beladen mit der jeweils angegebenen Ladungsmenge, wobei die Probe zunächst nach jeder Messung entladen und dann mit der nächst höheren Ladungsmenge für die

#### 4. Wolframoxid

darauffolgende Messung beladen wurde. Dies geschah, um eine Agglomeration eines möglichen Fehlers beim Beladen zu minimieren. Die Schichtdicke der Wolframoxidschicht ist wiederum 300 nm.

Es ist deutlich die Abnahme der Transmission bis zu einer Beladung von  $28 \text{ mC/cm}^2$  mit Lithium zu beobachten (siehe Abbildung 4.10). Hierauf beginnt zunächst im infraroten und später auch immer weiter in den sichtbaren Spektralbereich hineinschiebend eine Zunahme der Transmission von Beladungsschritt zu Beladungsschritt.

Ähnliches konnte bereits von Breggren und Niklasson [17] beobachtet werden, die ein Modell bestehend aus drei Übergängen aufstellten, was zusätzlich zur Existenz von  $\text{W}^{5+}$ - und  $\text{W}^{6+}$ -Zuständen von dem Vorhandensein von  $\text{W}^{4+}$ -Zuständen ausgeht. Dies wurde ebenso von Lee [11] und Deb [14], deren Modell zur Erklärung der elektrochromen Eigenschaften des Wolframoxides bereits zu Anfang vorgestellt wurde, postuliert. Betrachtet man Abbildung 4.11,



**Abbildung 4.11.:** Absorptionskoeffizient des Wolframoxides bei verschiedenen Beladungen mit Lithium von  $4$  bis  $60 \text{ mC/cm}^2$  abzüglich des  $\text{WO}_x$ -Spektrums ohne Beladung ( $0 \text{ mC/cm}^2$ ).



in der der Absorptionskoeffizient für unterschiedliche Beladung aufgetragen ist, wobei jeweils die Absorption der Wolframoxidschicht auf K Glass ohne Beladung ( $0 \text{ mC/cm}^2$ ) abgezogen wurde, um die Spektren zu erhalten, sind zwei Übergänge gut zu erkennen. Die Maxima bei  $837 \text{ nm}$  (Maximum 2) und  $386 \text{ nm}$  (Maximum 1), die auch von Berggren [17] unter nur leichter Abweichung ( $885 \text{ nm}$  ( $1,4 \text{ eV}$ ) und  $367 \text{ nm}$  ( $3,37 \text{ eV}$ )) beobachtet werden konnten, wurden dem Übergang von  $\text{W}^{5+} \leftrightarrow \text{W}^{6+}$  ( $837 \text{ nm}$ ) bzw.  $\text{W}^{4+} \leftrightarrow \text{W}^{5+}$  ( $386 \text{ nm}$ ) zugeschrieben. Zusätzlich würde dieses Modell noch einen Peak zwischen  $500 \text{ nm}$  und  $560 \text{ nm}$  erfordern (Übergang zwischen  $\text{W}^{4+} \leftrightarrow \text{W}^{6+}$ ), der hier jedoch nicht deutlich zu erkennen ist und der auch von Berggren nur aufgrund entsprechender Kurvenanpassungen ermittelt werden konnte. Das grundsätzliche Modell ist in Einklang mit den hier gezeigten Daten. Betrachtet man jedoch die vorhergesagten Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Übergänge abhängig von dem Lithium-Wolframoxid-Verhältnis ( $x$ ) in der Schicht (siehe Abbildung 4.12), so sind große Unterschiede zu erkennen. Der Einfachheit halber soll hier ausgegangen werden von  $\text{Li}_x\text{WO}_3$ , wobei  $x$  sich mit folgender Gleichung  $x = Q \cdot \frac{M}{e \cdot A \cdot d \cdot \rho \cdot N_a}$  aus der Menge der interkalierten Ladung  $Q$  ergibt ( $M$ : molare Masse,  $e$ : Elementarladung,  $A$ : Fläche,  $d$ : Schichtdicke,  $\rho$ : Dichte,  $N_a$ : Avogadro-Zahl). Die maximal interkalierte Ladung von  $60 \text{ mC/cm}^2$  ergibt lediglich ein  $x$  von in etwa  $0,7$ , was laut der vorgegebenen Übergangswahrscheinlichkeiten nur einen sehr geringen Anteil an  $\text{W}^{4+} \leftrightarrow \text{W}^{5+}$  ( $386 \text{ nm}$ ) Übergängen bedeuten würde (siehe rote Linie in Abbildung 4.12).

Dies widerspricht jedoch den hier vorgestellten Messungen, in denen bereits eine deutliche Dominanz des genannten Übergangs festzustellen ist. Anpassungen scheinen hier daher noch erforderlich zu sein. Um den strukturellen Veränderungen im Wolframoxid, die bei der Bildung der verschiedenen Lithiumbronzen entstehen, weiter auf den Grund zu gehen, wurden Messung an schrittweise beladenen Wolframoxidproben auf FTO und AZO(B) mittels der Ramanspektroskopie vorgenommen. Abgesehen von den durch das Substrat bedingten Unterschieden, AZO(B) (hexagonale Gitterstruktur) weist Ramanmoden auf, wohingegen bei der FTO-Beschichtung (kubische Gitterstruktur) keine Moden erkennbar sind, sind die Messungen

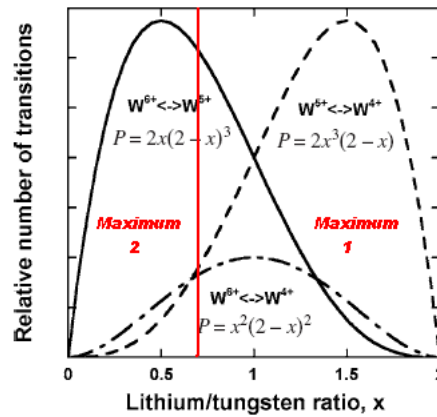
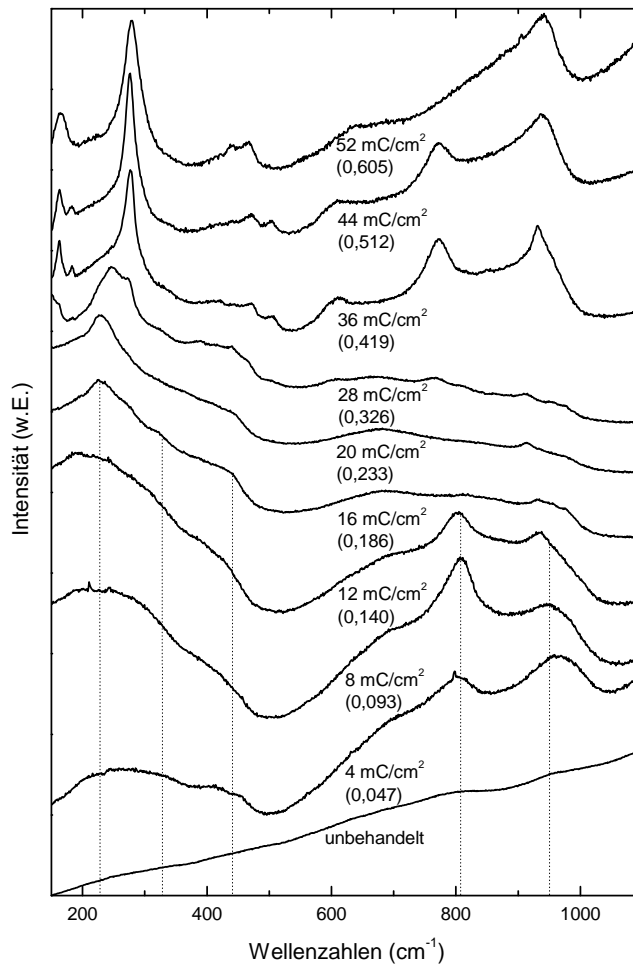


Abbildung 4.12.: Übergangswahrscheinlichkeiten  $P$  in Abhängigkeit von der Lithiumkonzentration  $x$  [17].

#### 4. Wolframoxid

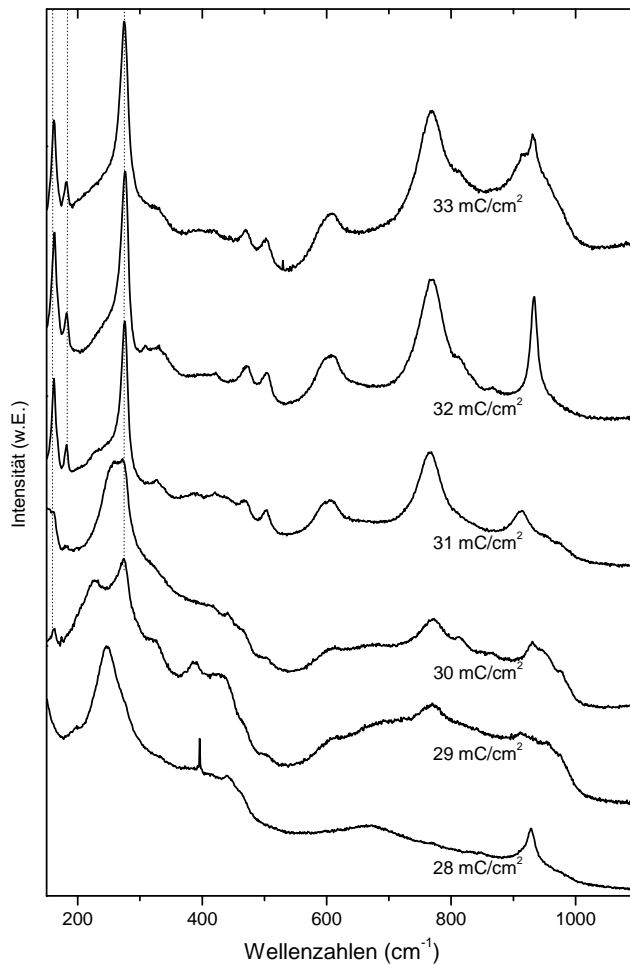
gleichwertig. Abbildung 4.13 zeigt daher wegen der besseren Übersichtlichkeit nur die Ramanmessungen des auf FTO abgeschiedenen  $\text{WO}_x$  bzw.  $\text{Li}_x\text{WO}_{3-y}$ . Die Lithiumbronzen des Wolframoxides werden der Einfachheit halber im folgenden immer als  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  bezeichnet, wobei es sich eigentlich immer um  $\text{Li}_x\text{WO}_{3-y}$  handelt, da stöchiometrisches Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ), wie bereits erwähnt, keine elektrochromen Eigenschaften aufweist. Betrachtet man Abbildung 4.13, so lässt sich ein Anstieg der Intensitäten im Bereich von 200 bis 500 Wellenzahlen bei gleichzeitigem Abfall im Bereich von 600 bis 1000  $\text{cm}^{-1}$  bis zu einer Beladung von 28  $\text{mC}/\text{cm}^2$  erkennen (siehe gepunktete Linien).



**Abbildung 4.13.:** Ramanprektren von  $\text{Li}_x\text{WO}_{3-y}$  als Funktion der Lithiumkonzentration angeben in interkalierter Ladung und ( $x$ ) im Bereich von 0 bis 52  $\text{mC}/\text{cm}^2$ .

Dieser erweist sich als konsistent mit den von Lee [18], Huang et al. [19] und Pyper [20]

gemachten Beobachtungen. Die Maxima bei  $808\text{ cm}^{-1}$  und  $951\text{ cm}^{-1}$  lassen sich der  $\text{W}^{6+}$ -O- und der stärkeren und daher bei höheren Wellenzahlen liegenden  $\text{W}^{6+}=\text{O}$ -Bindung zuschreiben. Die Höhepunkte bei  $441\text{ cm}^{-1}$  und  $328\text{ cm}^{-1}$  können (laut [18]) Vibrationen der  $\text{W}^{5+}=\text{O}$  und der  $\text{W}^{5+}-\text{O}$  Bindung zugewiesen werden. Die Mode im Bereich von  $230\text{ cm}^{-1}$  konnte bis jetzt noch nicht zugeordnet werden. Deutlich zu erkennen sind die Phasenübergänge (siehe Tabelle 4.1) vom kubischen Wolframoxid zum tetragonalen  $\text{Li}_{0,095}\text{WO}_3$  (unbehandelte Probe  $\rightarrow$  beladen mit  $4\text{ mC/cm}^2$ ) und vom tetragonalen zum kubischen  $\text{Li}_{0,48}\text{WO}_3$  ( $12\text{ mC/cm}^2 \rightarrow 16\text{ mC/cm}^2$ ).

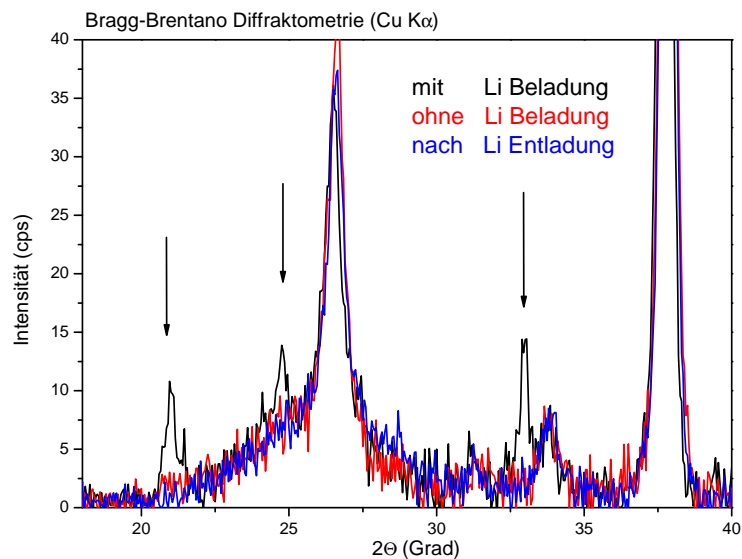


**Abbildung 4.14.:** *Ramanspektren von  $\text{Li}_x\text{WO}_{3-y}$  als Funktion der Lithiumkonzentration angeben in interkalierter Ladung.*

Beim Beladen mit mehr als  $28\text{ mC/cm}^2$  ( $x > 0,326$ ) kommt es zu einem erneuten Phasenwechsel, bei dem sich deutliche, zuvor nicht gesehene Höhepunkte bei  $162\text{ cm}^{-1}$ ,  $181$

#### 4. Wolframoxid

$\text{cm}^{-1}$  und  $275 \text{ cm}^{-1}$  ausbilden (siehe Abbildung 4.14). Wann der Phasenwechsel abgeschlossen ist, hängt teilweise auch von der Vorgeschichte der Probe ab. Er ist schneller abgeschlossen, wenn die Probe länger vorkonditioniert wurde, d.h. mehr Be- und Entladezyklen erfahren hat. Dies mag daran liegen, dass bei jedem Entladen ein minimaler Anteil des Lithiums in der Probe verbleibt und somit sich die Phasengrenze zu kleineren Konzentrationen ( $x$ ) verschiebt oder aber dass eine Vororientierung im Wolframoxid während der Be- und Entladezyklen stattfindet, die ausgeprägter ist, je mehr Zyklen die Beschichtung bereits erfahren hat. Die definierten Höhepunkte (siehe Abbildung 4.14) dieser letzten beobachteten Phase, weisen auf eine zumindest teilweise kristalline Struktur des Materials hin. Untersuchungen mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie in der Abteilung Halbleiterepitaxie der Otto-von-Guericke-Universität in Magdeburg konnten diese Struktur nachweisen (siehe Abbildung 4.15).



**Abbildung 4.15.:** Röntgendiffraktometriemessung in Bragg-Brentano-Geometrie an einer 300 nm dicken Wolframoxidschicht auf FTO-Substrat im unbeladenen (rote Linie), im interkalierten (schwarze Linie) und im deinterkalierten Zustand (blaue Linie).

Es wurden Messungen an der unbeladenen Wolframoxidprobe (rote Kurve) und der mit  $56 \text{ mC/cm}^2$  beladenen (schwarze Kurve), was einem  $x$  von 0,605 entspricht, gemacht. Die Wolframoxidbeschichtung ist vor dem Interkalieren des Lithiums röntgenamorph. Alle Peaks, die man im Falle der unbeladenen Probe sieht, stammen von der darunterliegenden FTO-Schicht. Die mit der Interkalation zusätzlich auftretenden Röntgenbeugungsma-

xima sind ein Hinweis auf das Vorhandensein kristallinen  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  [21]. Aufgrund der geringen Intensitäten lassen sich die Peaks nur grob bei  $21^\circ$ ,  $24,7^\circ$  und  $33^\circ$  zuordnen. Die kristalline Struktur ist jedoch nicht stabil und verschwindet mit dem Deinterkalieren zumindest insoweit, dass sie weder mittels Röntgendiffraktometriemessung (siehe blaue Kurve Abbildung 4.15) noch durch Ramanmessung erkennbar ist.

Es lässt sich also zusammenfassen, dass sich eine kristalline Phase oberhalb einer Lithiumkonzentration  $x$  von etwa 0,32 ausbildet, die wahrscheinlich dem  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  zugeordnet werden kann. Diese Phase ist jedoch nicht stabil und verschwindet wieder mit Lithiumdeinterkalation.

Es hat sich außerdem herausgestellt, dass die statistische Versuchsplanung eine geeignete Methode zur Optimierung der elektrochromen und elektrochemischen Eigenschaften des Wolframoxides darstellt. Werte von  $30,1 \text{ cm}^2/\text{C}$  und  $18,2 \text{ mC}/\text{cm}^2$  konnten nach dem Versuchsplan für die Einfärbefizienz bzw. für die maximal interkalierte Ladung ( $Q_{max1}$ ) erzielt werden.

Herausragend ist der große Einfluss des Substrates bzw. die Beschaffenheit des verwendeten TCOs. Es beeinflusst nicht nur die Morphologie des aufwachsenden Wolframoxides, sondern bestimmt auch maßgeblich, zumindest die makroskopisch messbaren elektrochemischen Eigenschaften des  $\text{WO}_x$ , wobei zu bedenken ist, dass die besseren oder schlechteren elektrochemischen Ergebnisse, die man für das Wolframoxid erhält, weniger auf die höhere oder niedrigere elektrische Leitfähigkeit des TCOs zurückzuführen sind, als vielmehr auf dessen Oberflächenbeschaffenheit.

Bei der Auswahl eines geeigneten TCOs muss daher, neben seiner möglichst hohen Transmission und einer geeigneten elektrischen Leitfähigkeit, auch auf dessen Oberflächenbeschaffenheit geachtet werden, damit das Gesamtsystem der schaltbaren Scheibe möglichst gute, sowohl elektrochrome als auch elektrochemische Charakteristika, zeigen kann.

#### 4. Wolframoxid

Teil II.

# Materialien für die Gegenelektrode





# Vorwort

Grundlegende Eigenschaften für eine Gegenelektrode, die Anwendung finden soll in einem Mehrschichtsystem für eine schaltfähige Fensterverglasung, sind die Fähigkeit Ladung zu speichern und ein komplementäres optisches Verhalten zu dem der Elektrode. Dies bedeutet am konkreten Beispiel, in dem das kathodische färbende Wolframoxid als Elektrode agiert, dass die Gegenelektrode im besten Fall anodisch sein sollte oder zumindest, wenn sie doch kathodisches Einfärben aufweist, einen möglichst geringen Transmissionsverlust dabei zeigen sollte.

Da wie zuvor in der Einleitung erwähnt, die Untersuchungen an einer Gegenelektrode im Auftrag und in Zusammenarbeit mit einem Industriepartner, der Firma EControl Glas, erfolgten, mussten bereits bestehende Komponenten, wie das Wolframoxid als Elektrode und das Polymer als Ionenleiter, bei der Wahl der Gegenelektrode berücksichtigt werden. Ziel war und ist eine Aufhellung des Gesamtsystems der elektrochromen Fensterscheibe im sichtbaren Spektralbereich bei dinterkaliertem Zustand des Wolframoxids durch Erhöhung der Transmission der Gegenelektrode im interkalierten Zustand.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden verschiedene Konzepte getestet, wobei einige Materialien aufgrund wirtschaftlicher Gesichtspunkte bzw. wegen Anforderungen des Gesamtsystems ausgeschlossen wurden. So musste Nickeloxid, das einzige bekannte anodisch färbende Material, das im interkalierten Zustand farbneutral wird, abgesehen vom Iridiumoxid ( $\text{IrO}_2$ ), wegen seiner befürchteten zerstörerischen Wirkung auf den von EControl verwendeten organischen Ionenleiter verworfen werden. Iridiumoxid musste seinerseits aufgrund seiner zu hohen Herstellungskosten aus wirtschaftlichen Gründen ausgeschlossen werden. Die Versuche zur Verdünnung der von EControl verwendeten Gegenelektrode aus einem Titan-Vanadium-Mischsystem bzw. des Vanadiumoxides selbst durch Materialien mit großer Bandlücke, wie Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder Zirkonoxid, führten zwar zur gewünschten Aufhellung, dabei verlor das System jedoch einen erheblichen Teil seiner elektrochemischen Eigenschaften.

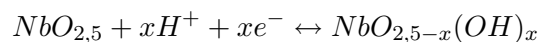
Letztlich zeigten Mischungen aus Vanadiumoxid mit den Oxiden von Tantal und Niob erste Erfolge, so dass hier weitere Untersuchungen mit festen Targetkompositionen sinn-

voll wurden. Ein Vergleich zwischen den verschiedenen Mischoxidsystemen lässt sich dem Kapitel 6 entnehmen. Um ein fundierteres Verständnis für die Mischoxide zu bekommen, erfolgten zusätzlich Experimente hinsichtlich des elektrochromen Verhalten der einzelnen Metalloxide (Nioboxid, Tantaloxid, Vanadiumoxid), die hier jedoch nur exemplarisch vorgestellt werden. Genauere Daten finden sich im Falle des Vanadiumoxides und des Tantaloxides in den Bachelorarbeiten von Martin Becker [22] und Leon Becker [23].

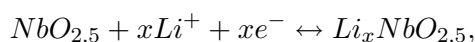
## 5. Grundmaterialien

### 5.1. Nioboxid

Nioboxid oder genauer  $Nb_2O_5$  ist eins der Übergangsmetalloxide, das elektrochromes Verhalten zeigt, d.h., es lässt sich kathodisch durch Interkalation von Lithium- oder Wasserstoffionen einfärben und anodisch entfärben. Der Prozess kann mit folgenden Gleichungen beschreiben werden:



bzw.



wobei der genau Mechanismus dieser Reaktion ungeklärt ist. Es wird aber eine Reduktion des Niobs von  $Nb^{5+}$  auf  $Nb^{4+}$  bei der Lithiuminterkalation und dem Einbringen der damit verbundenen Elektronen vorausgesetzt [24].

$Nb_2O_5$  besitzt eine komplexe Variation aus verschiedenen kristallinen Strukturen und mindestens 12 bis jetzt entdeckten polymorphen Formen. Die am meisten untersuchten Phasen werden T, TT, B, M, H genannt, wobei zum Beispiel die H-Phase [25], die bei Temperaturen über  $1000^\circ C$  entsteht, die thermodynamisch stabilste ist. Andere Phasen wie die T- [26] und die TT-Phase [27, 28] sind stabil bei Temperaturen von  $650-800^\circ C$  bzw.  $300-550^\circ C$ . Die letzten beiden genannten Phasen zeigen auch das bis jetzt beste elektrochemische Verhalten.

Reichman und Bard [29] erwähnten 1980 in einer Veröffentlichung erstmals eine reversible und dauerhafte elektrochemisch induzierte optische Veränderung in  $Nb_2O_5$ . Seitdem konnte gezeigt werden, dass  $Nb_2O_5$  ein durchaus vielversprechendes Material ist in der Anwendung als elektrochrome Beschichtung [30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37], wobei verschiedenste Herstellungstechniken wie CVD, RF- und DC Magnetron-Sputtern und vor allem Sol-Gel-Verfahren, wie Pray-Pyrolyse, Dip-Coating und Spin-Coating zum Einsatz kamen. Avellanda et al. [38] und Schmitt et al. [39] konnten nachweisen, dass TT- $Nb_2O_5$  elektrochrome Kenngrößen wie die Einfärbeeffizienz in Bereichen ähnlich denen für Wolf-

## 5. Grundmaterialien

ramoxid festgestellten, besitzen kann. Auch Orel et al. [33] verglich im Dip-Coating-Verfahren hergestellte  $\text{WO}_3$ - und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Beschichtungen, die teils direkt in ganzen Bauelementen getestet wurden, und kam zu gleichwertigen Ergebnissen für Wolframoxid und Nioboxid als Elektrode (CE für  $\text{WO}_3$ : 16,1 - 39,8  $\text{cm}^2/\text{C}$  bzw. für  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : 14,2 - 42,4  $\text{cm}^2/\text{C}$ ).

Abhängig von seiner Struktur kann Nioboxid im interkalierten (wie im nicht interkalierten) Zustand eine Farbvariation von braun, im Falle amorpher Form, über grau bis hin zu blau in kristalliner Form aufweisen [40, 41]. Auch über Dotierungen mit Molybdän, Lithium, Wolframoxid und vor allem Titan bzw. Mischung mit Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ) konnten verschiedene Farben der interkalierten Schichten erzeugt werden [41, 42, 35, 43, 44, 45], wobei es unklar ist, ob tatsächlich das dotierte Material für die Farbänderung verantwortlich ist oder ob es vielmehr nur eine Veränderung in der Struktur des Nioboxides bewirkt und dies der Grund für die unterschiedlichen optischen Eigenschaften ist. Die Morphologie des TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  scheint außerdem entscheidenden Einfluss auf die elektrochromen Eigenschaften zu haben, so können schon geringe Unterschiede im Kammerdruck beim DC-Sputterprozess große Unterschiede in diesen Eigenschaften hervorrufen [37].

Ein entscheidender Nachteil für eine mögliche kostengünstige Herstellung und Anwendung des Nioboxides als Elektrode in einem Smart Window ist die Tatsache, dass dem Wolframoxid vergleichbare Einfärbefizienzen beim Nioboxid bis jetzt nur erreicht werden konnten, wenn die Beschichtung während oder nach der Abscheidung einem Sinterprozess ausgesetzt wurde. Dies würde bei der Herstellung in großen Maßstäben ungewollte Kosten hervorrufen. Anders als beim Wolframoxid zeigen amorphe Filme deutlich geringere Einfärbefizienzen als die durch eine Temperaturbehandlung über 300 °C erreichten kristallinen TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Schichten. Dies könnte bedeutend, dass der dem elektrochromen Verhalten des Nioboxides zugrundeliegende Mechanismus sich von dem des Wolframoxides unterscheidet, um dies jedoch eindeutig sagen zu können, stehen noch umfangreichere Studien zum Einfluss der Morphologie innerhalb der verschiedenen Nioboxidphasen aus. Bis jetzt erfolgten vor allem Untersuchungen der Morphologie und des elektrochromen Verhaltens im Vergleich der amorphen Form zu der kristallinen TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Phase [40, 46]. Die schlechten Einfärbefizienzen amorpher Nioboxidschichten stehen jedoch einer Betrachtung dieses Materials als Gegenelektrode, die ja möglichst geringe CE bei möglichst hoher Speicherkapazität für einen Einsatz als Gegenelektrode aufweisen sollte, nicht im Weg.

### 5.1.1. Experimentelle Ergebnisse: Nioboxid

Bei der Optimierung der Nioboxidschichten kam erneut ein statistischer Versuchsplan zum Einsatz. Anders als beim Wolframoxid wurden hier jedoch neben der Sputterleistung die Prozessgrößen Argon- und Sauerstofffluss und nicht Gesamtfluss und Sauerstoffanteil variiert. Analog zur Optimierung des  $WO_x$  erfolgte die Festlegung der Einflussvariablen (Sputterleistung, Argon- und Sauerstofffluss) anhand eines Central Composit Design (siehe Unterabschnitt 4.2.1). Es ergab sich somit wiederum ein Versuchsplan, der 20 Proben umfasste. Der Tabelle 5.1 lassen sich die Variationsbereiche für die einzelnen Prozessvariablen entnehmen sowie die damit verbundene Änderung der in die Sputterkammer einströmenden Gesamtgasmenge und des Sauerstoffanteils im Sputtergas.

Leistung	Ar	O <sub>2</sub>	Gasgesamtmenge	Sauerstoffanteil
100 - 180 W	20 - 120 sccm	10 - 40 sccm	45 - 145 sccm	12,5 - 55,6%

**Tabelle 5.1.:** *Variation der Prozessparameter.*

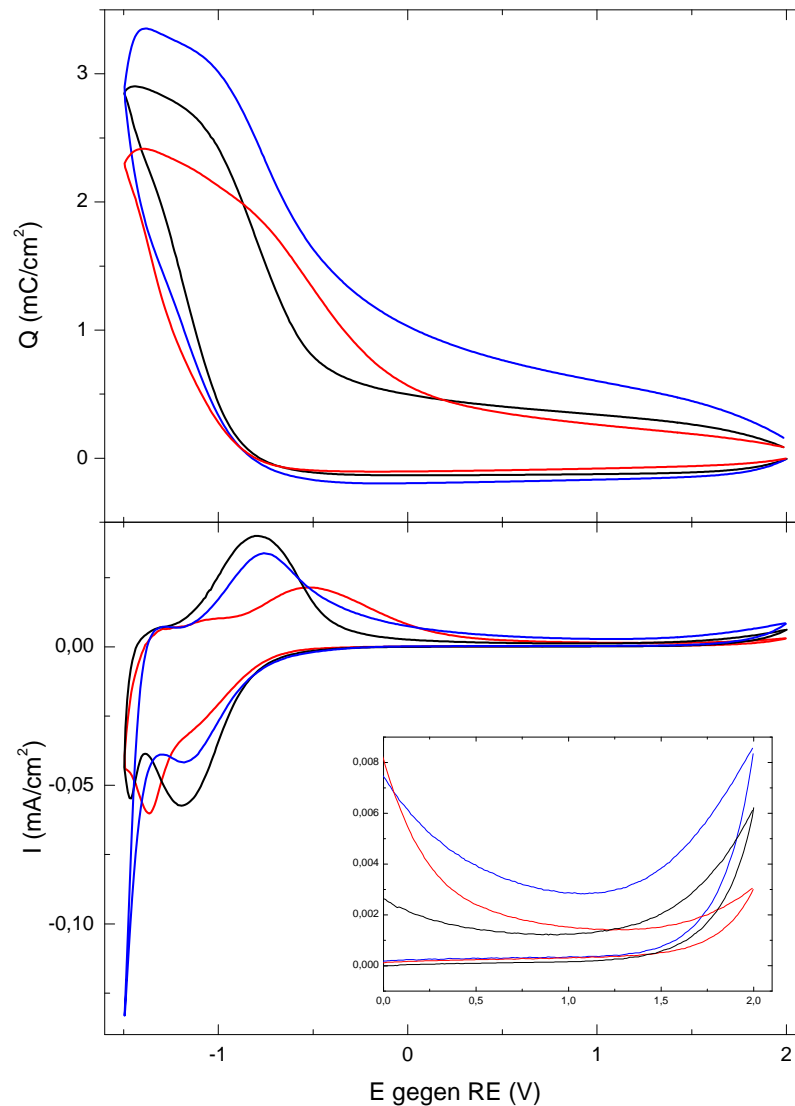
Alle Proben wurden mit einer Schichtdicke von 170 nm auf einem K-Glass-Substrat (4mm Fensterglas mit FTO-Beschichtung) aufgesputtert. Die Schichtdicke wurde bestimmt über XRR-Messungen der jeweiligen auf Glassubstraten abgeschiedenen Schicht (siehe Unterabschnitt B.3.3).

Die Abbildung 5.1 zeigt beispielhaft Cyclovoltammogramme von Nioboxidschichten, die bei unterschiedlichem Argonfluss hergestellt wurden, d.h., es ist einer der Zentralpunkte mit zwei passenden Sternpunkten im Central Composite Design (CCD). Bei den Punkten auf den Würfecken des CCD ist mehr als eine Prozessvariable verändert worden, so dass sie sich ohne statistische Hilfsmittel, wie sie zur Auswertung des Versuchsplans genutzt wurden, nur schlecht vergleichen lassen.

Es ist jeweils der 14. Zyklus selbst (untere Abbildung), sowie dessen interkalierte Ladung (obere Abbildung), dargestellt. Die unveränderten Prozessparameter waren der Sauerstofffluss mit 25 sccm und die Sputterleistung von 140 W. Der Argonfluss wurde auf den Stufen 20 sccm (rote Kurve), 70 sccm (schwarze Kurve) und 120 sccm (blaue Kurve) variiert. Dies bringt eine Variation der in die Sputterkammer eingelassenen Gesamtgasmenge (45 sccm, 95 sccm und 145 sccm) und des Sauerstoffanteils (55,6%, 26,3% und 17,2%) mit sich. Die CVs wurden in einem Spannungsbereich von -1,5 bis 2 V gemessen. Die Formen der CVs sind sehr unterschiedlich. Es lassen sich verschiedene Maxima erkennen, die auf das Auftreten unterschiedlicher Reaktionen hindeuten. Solch abweichende Kurvenverläufe ließen sich beim Wolframoxid nicht beobachten. Im Gegensatz zum  $WO_x$  scheinen hier je nach Schichtbeschaffenheit abweichende Reaktionsprozesse einzutreten, da die Nio-

## 5. Grundmaterialien

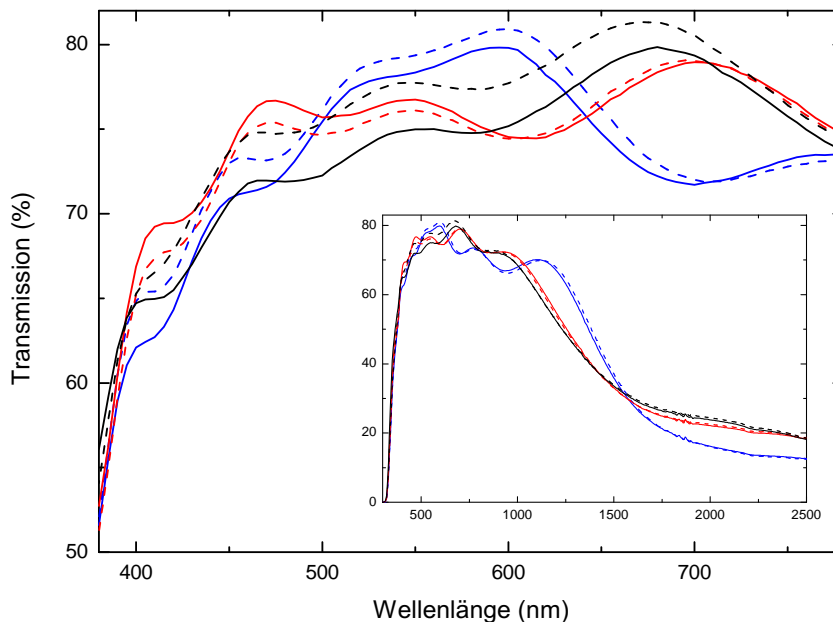
boxidschichten jedoch röntgenamorph sind, lassen sich unterschiedliche Strukturen nicht nachweisen.



**Abbildung 5.1.:** *Interkalierte Ladung (obere Abbildung) und Cyclovoltammogramme (untere Abbildung) von Nioboxidschichten hergestellt bei unterschiedlichem Argonfluss von 20 sccm (rote Kurve), 70 sccm (schwarze Kurve) und 120 sccm (blaue Kurve).*

Wie von amorphen Schichten zu erwarten war, ist ihre Ladungskapazität, die hier über die maximal interkalierte Ladung bestimmt wurde, mit Werten von  $2,42 \text{ mC}/\text{cm}^2$  (rote Kurve),  $2,90 \text{ mC}/\text{cm}^2$  (schwarze Kurve) bzw.  $3,35 \text{ mC}/\text{cm}^2$  (blaue Kurve) im Vergleich

zum Wolframoxid, dessen Spannungsbereich kleiner war, recht gering. Der Prozess ist allerdings reversibel. Betrachtet man die optischen Transmissionsspektren derselben Schichten (siehe Abbildung 5.2) im mit  $5 \text{ mC/cm}^2$  interkalierten Zustand (durchgezogene Linien) und im deinterkalierten Zustand (gestrichelte Linien), zeigt sich jedoch das gewünschte mangelnde Einfärbeverhalten. Es war jedoch aufgrund der mangelnden Interkalierbarkeit der Schichten, die aus den CVs ersichtlich wird, sinnvoll, die Nioboxidschichten anders als die Wolframoxidschichten nur mit  $5 \text{ mC/cm}^2$  zu beladen, um ihre optischen Eigenschaften charakterisieren zu können. Alle dargestellten Transmissionsspektren beinhalten die Transmission der Nioboxidschicht auf K-Glass. Die aus den Spektren über folgende Formel  $CE = \frac{\log_{10}\left(\frac{T_{vis}(d)}{T_{vis}(i)}\right)}{Q}$  (Formel siehe Unterabschnitt B.1.3) ermittelten Werte für die Einfärbeeffizienz sind  $-0,5 \text{ cm}^2/\text{C}$  (blaue Kurven),  $1 \text{ cm}^2/\text{C}$  (rote Kurve) und  $2,8 \text{ cm}^2/\text{C}$  (schwarze Kurve), wobei sich eine negative Einfärbeeffizienz ergibt, wenn die Schicht im deinterkalierten Zustand transparenter ist als im interkalierten.



**Abbildung 5.2.:** *Transmissionsspektren im interkalierten (durchgezogene Linie) und deinterkalierten Zustand (gestrichelte Linie) der bei unterschiedlichem Argonfluss 20 sccm (rote Kurve), 70 sccm (schwarze Kurve) und 120 sccm (blaue Kurve) hergestellten Nioboxidschichten.*

Die Optimierung der Prozessparameter mittels statistischer Methoden erfolgte unter der Vorgabe einer möglichst hohen Ladungskapazität bei gleichzeitig möglichst geringer bzw. negativer Einfärbeeffizienz. Aus der Optimierung ergaben sich die Sputterparameter

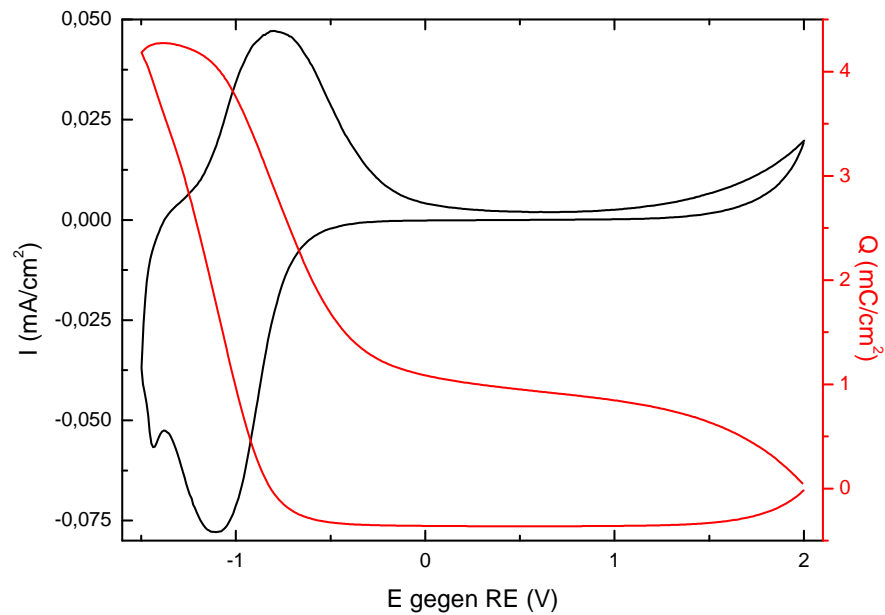
## 5. Grundmaterialien

wie folgt:

Leistung	Ar	O <sub>2</sub>	Gesamtgasmenge	Sauerstoffanteil
116	43,8 sccm	11,4 sccm	55,2 sccm	20,7%

**Tabelle 5.2.:** *Optimierte Sputterparameter.*

Eine mit diesen Parametern hergestellte Nioboxidschicht zeigt nachweislich eine höhere Ladungskapazität als alle im Rahmen des Versuchsplans produzierten Schichten. Abbildung 5.3 zeigt den 14. Zyklus des Cyclovoltammogramms der mittels des statistischen Versuchsplans optimierten Nioboxidschicht. Das Maximum der interkalierten Ladung lässt sich aus der roten Kurve erkennen und beträgt  $4,27 \text{ mC/cm}^2$ . Mit dem Anstieg der in die Schicht interkalierten Ladung erfolgt jedoch wie auch schon aus Abbildung 5.1 (siehe untere Abbildung kleines Bild) ersichtlich werden konnte, eine Verschlechterung der Deinterkalierbarkeit der Proben, die sich dadurch bemerkbar macht, dass der Strom beim Deinterkalieren (Fahren der Spannung von  $-1,5$  zu  $2 \text{ V}$ ) nicht auf Null absinkt.

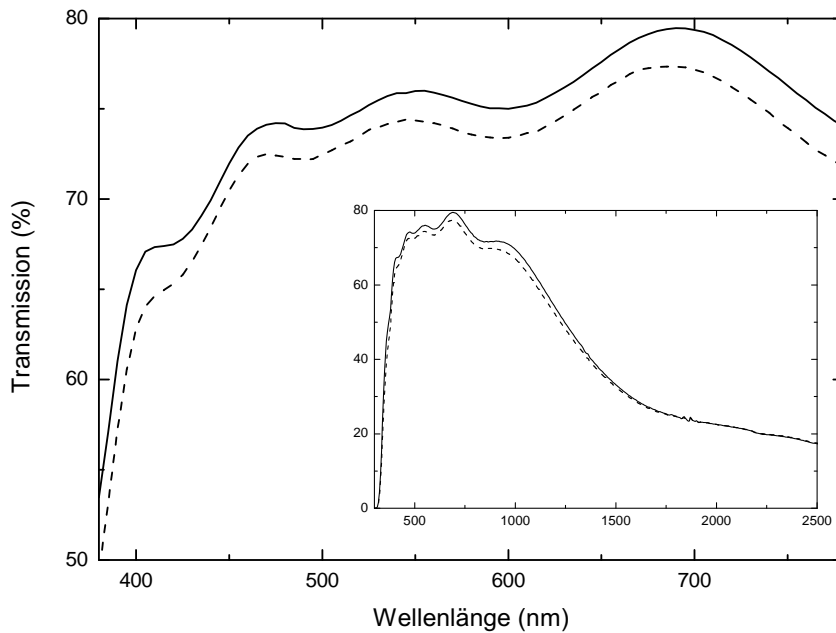


**Abbildung 5.3.:** *Cyclovoltammogramm (schwarze Kurve) und interkalierte Ladung der optimierten Nioboxidschicht.*

Betrachtet man die optische Transmission der optimierten Schicht (+ K-Glass) erhält man auch hier die gewünschte Verbesserung der Einfärbefizienz (siehe Abbildung 5.4), die bei  $-1 \text{ cm}^2/\text{C}$  liegt. In Abbildung 5.4 ist, wie zuvor auch, die Transmission der mit  $5 \text{ mC/cm}^2$  interkalierten (durchgezogene Linie) und der deinterkalierten Probe (gestrichelte



Linie) dargestellt. Die Nioboxidschicht hinterlässt im interkalierten wie im deinterkalierten Zustand einen farbneutralen, transparenten optischen Eindruck. Die mangelnden elektrochemischen Eigenschaften der Schicht lassen es aber nicht zu, festzustellen, ob sich dieses optische Verhalten, d.h., sowohl der farbneutrale Eindruck der Schicht bei Interkalation als auch die negative Einfärbefizienz, mit größeren Ladungsmengen fortsetzt.



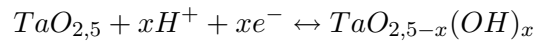
**Abbildung 5.4.:** *Transmission der optimierten Nioboxidschicht auf K-Glass im interkalierten (durchgezogene Linie) und im deinterkalierten Zustand (gestrichelte Linie).*

Insgesamt lässt sich sagen, dass Nioboxidschichten hergestellt werden konnten, die zwar Ansätze der erwünschten und benötigten elektrochromen Eigenschaften für eine Gegenelektrode zum Wolframoxid aufweisen, diese sind jedoch gerade in Bezug auf die Ladungskapazität und die Entladeeigenschaften nicht ausreichend genug. Dies war allerdings bei amorphen Schichten nicht anders zu erwarten und es ging in diesem Teil der Arbeit, wie bereits zuvor angedeutet, auch weniger um eine Entwicklung einer Gegenelektrode bestehend aus reinem Nioboxid sondern vielmehr um ein Verständnis der Komponenten dieser. Unter diesem Gesichtspunkt sollen auch die beiden im Folgenden behandelten Materialien Tantaloxid ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) und Vanadiumoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) betrachtet werden.

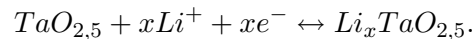
## 5.2. Tantaloxid

Tantaloxid,  $Ta_2O_5$ , tritt zumeist in einer von zwei Modifikationen auf: In der Hochtemperatur-Struktur, die bekannt ist als H- $Ta_2O_5$  oder  $\alpha$ -Phase, oder in der Tieftemperatur-Struktur, bekannt als L- $Ta_2O_5$  oder  $\beta$ -Phase. Das orthorombische L- $Ta_2O_5$  ist interessant für elektrochrome Anwendungen. Seine Struktur beinhaltet in Ebenen angeordnete Metallatome und Sauerstoffatome entweder in verzerrt oktaedrischer ( $TaO_6$ ) oder fünfeckiger bipyramidaler ( $TaO_7$ ) Koordination [47].

Zu den elektrochromen Eigenschaften des Tantaloxides ist bis heute wenig bekannt, obwohl bereits 1981 das erste Bauteil auf der Basis einer Iridiumelektrode in Verbindung mit einer Tantaloxidgegenelektrode von Beni und Schiavone [48] untersucht wurde. Auf diese Ergebnisse gründet sich auch die Vermutung, dass die injizierten Ionen im Falle des Wasserstoffs in Form von Hydroxylgruppen im Tantaloxid aufgenommen werden. Der Färb- bzw. Entfärbeprozess lässt sich somit ähnlich wie beim Nioboxid über folgende Gleichungen beschreiben:



bzw.



Abgesehen von der Arbeit von Beni und Schiavone sowie einigen Untersuchungen zur Tauglichkeit des Tantaloxides als Anodenmaterial in Akkumulatoren, auf die hier später noch weiter eingegangen werden soll, findet  $Ta_2O_5$  jedoch zumeist nicht wegen seiner elektrochromen Eigenschaften Anwendung in schaltfähigen Scheiben, sondern vielmehr aufgrund seiner Ionenleitfähigkeit bzw. wegen seiner Unempfindlichkeit gegen saure Umgebungsbedingungen.

Corbella [49] untersuchte die Abhängigkeit der durch die Tantaloxidschicht transferierten Ladung (Protonen) rf-gesputterter Schichten in Abhängigkeit ihrer Porosität. Grundsätzliche Untersuchungen zur Ionenleitfähigkeit des Tantaloxides und dem Zusammenhang zwischen Korngröße bzw. Wassergehalt erfolgten durch Kishimoto [50]. Von Nah [51] konnte eine steigende Stabilität des Schaltverhaltens des Wolframoxides in saurem, also protonischem, Elektrolyten durch eine Schutzschicht aus Tantaloxid festgestellt werden. Außerdem verhindert die  $Ta_2O_5$ -Beschichtung eine ungewollte selbständige Deinterkalation bzw. Degeneration des Wolframoxids.

Aufgrund seiner Protonenleitfähigkeit kam Tantaloxid auch bei Untersuchungen kompletter Schichtsysteme für schaltfähige Scheiben bzw. Spiegel als Feststoffelektrolyt zum

Einsatz, so bei Tajima [52, 53, 54] im Schichtaufbau eines schaltfähigen Spiegels basierend auf einer Schichtfolge von  $\text{Mg}_4\text{Ni}/\text{Pd}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{ITO}$ , wobei  $\text{Mg}_4\text{Ni}$  von einer spiegelnden Metalllegierung bei Wasserstoffaufnahme zu einem transparenteren, isolieren-deren Zustand übergeht. Ebenso erfolgten Untersuchungen an schaltfähigen Scheiben mit dem Schichtaufbau  $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{NiO}/\text{Al}$  durch Person [55] bzw. mit dem Schichtsystem  $\text{Al}$  oder  $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2/\text{ITO}$  von Duggan und Saito [56, 57], bei dem Ionenleitfähigkeiten für Protonen von  $10^{-5}$  bis  $10^{-10}$  S/cm bestimmt werden konnten.

Die Ionenleitfähigkeit für Lithium in  $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$  wurde erstmals von Fu [58] im Jahr 2000 und kurze Zeit darauf von Frenning [59] 2001 untersucht, wobei Diffusionskonstanten von  $5,2 \cdot 10^{-14}$  bis  $3,8 \cdot 10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  gemessen werden konnten. Frenning [60, 59] beobachtete zusätzlich zur Lithiumleitfähigkeit in amorphem  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  auch noch eine elektronische Leitfähigkeit, die stark abhängig von den gewählten Herstellungsparametern ist.

Die Lithiumionenspeicherfähigkeit und die elektrochromen Eigenschaften von Tantaloxid wurden wiederum von Fu getestet [61, 62], wobei die Ergebnisse eine Einfärbeeffizienz von  $10 \text{ cm}^2/\text{C}$  bei 700 nm nahelegen.

Insgesamt lässt sich jedoch sagen, dass noch sehr wenig über die elektrochromen Eigenschaften von Tantaloxid bekannt ist.

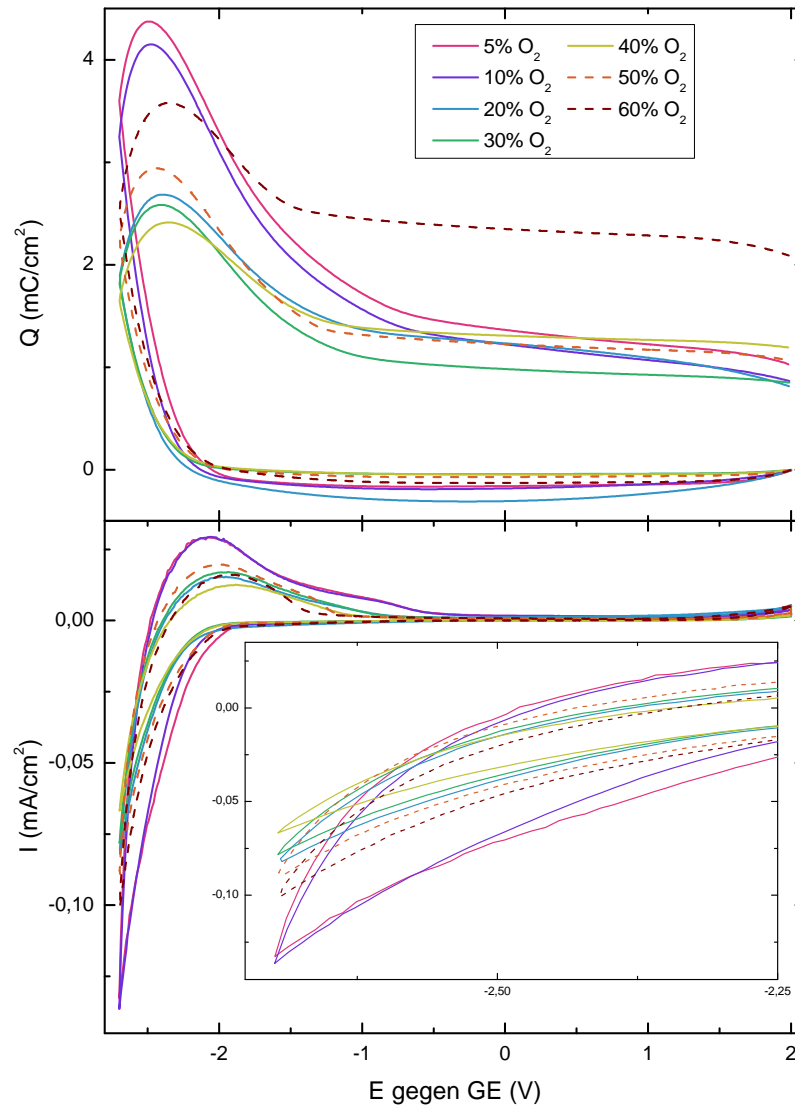
### 5.2.1. Experimentelle Ergebnisse: Tantaloxid

Die Optimierung der Tantaloxidschichten auf eine maximale Ladungskapazität bei minimaler Einfärbeeffizienz erfolgte anders als beim Wolfram- und Nioboxid nicht mittels statistischer Methoden, sondern bediente sich der one-factor-at-a-time Methode, d.h. dass innerhalb einer Messreihe jeweils ein Prozessparameter variiert wurde und dass die Parameter der Probe mit den besten Ergebnissen dann als Ausgangspunkt für die Variation des nächsten Parameters diente. Die variierten Parameter waren die Sputterleistung, der Sauerstoffanteil im Sputtergas und die gesamt zugefügte Gasmenge, d.h. der Kammerdruck, wobei die Messreihen und damit die Variation der Parameter auch in der zuvor genannten Reihenfolge stattfanden. Exemplarisch soll hier nun die zweite Messreihe, also die Variation des Sauerstoffanteils im Sputtergas, sowie einige Ergebnisse aus der letzten Messreihe (Variation der Gesamtgasmenge) vorgestellt werden. Alle Schichten wurden auf K-Glass (4 mm Floatglas mit FTO-Beschichtung) mit einer Schichtdicke von 200nm abgeschieden.

Abbildung 5.5 zeigt die Cyclovoltammogramme (untere Abbildung) sowie die interkalierte Ladung (obere Abbildung) der zweiten Messreihe. Hier wurde der Sauerstoffanteil im Sputtergas zwischen 5 und 60% variiert bei einer Sputterleistung von 90 W auf einem 4-Zoll-Tantaltarget bei einer einströmenden Gesamtgasmenge in die Sputterkammer von

## 5. Grundmaterialien

50 sccm. Die CVs finden in einem Spannungsbereich von +2 bis -2,7 V statt und werden mit einer Geschwindigkeit von 10 mV/s gemessen. Der für das Tantaloxid gewählte Spannungsbereich ist wesentlich größer als der bei den bisher behandelten Materialien, da hier eine elektrochemische Reaktion erst bei sehr viel niedrigerem Potential einsetzt. Dargestellt ist jeweils der 14. Zyklus der CVs.



**Abbildung 5.5.:** *Cyclovoltammogramme von Tantaloxidschichten hergestellt bei unterschiedlichem Sauerstoffanteil im Sputtergas.*

Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt ist zunächst (Bereich von 5 bis 40% O<sub>2</sub>) ein starker

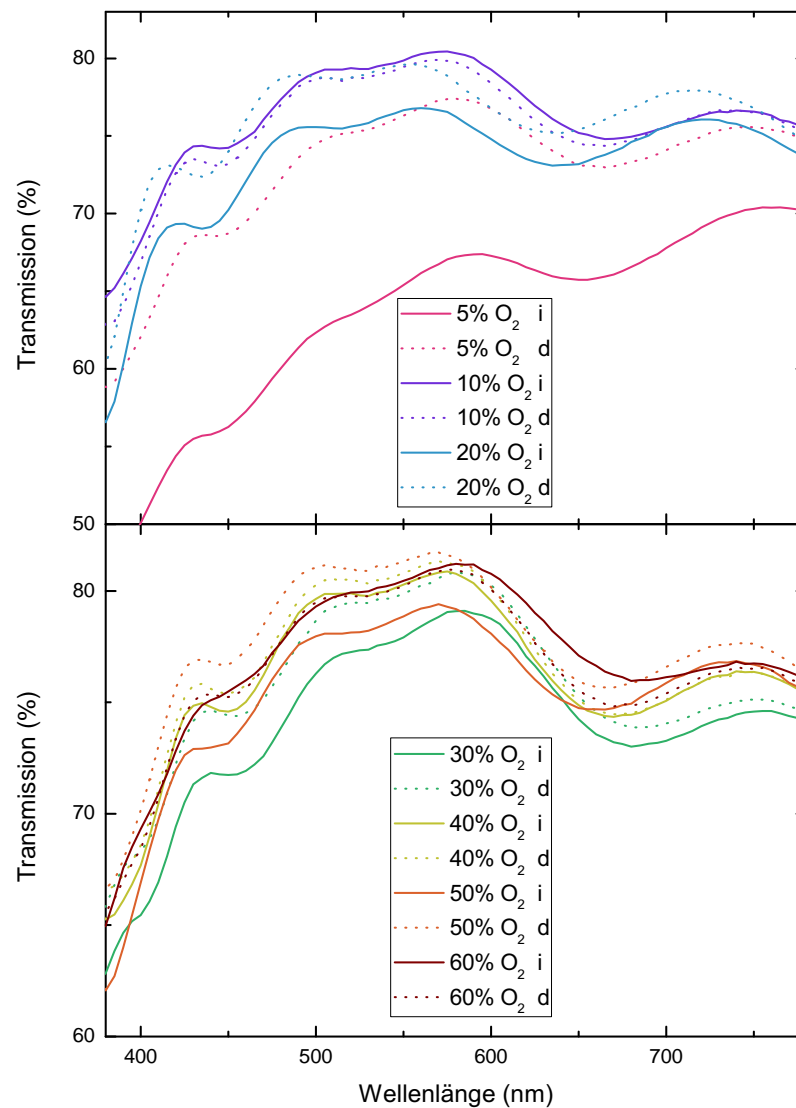
Abfall der maximalen interkalierten Ladung zu erkennen bis dies zwischen 30 und 40% Sauerstoff umschwenkt und wieder ein Zuwachs zu vermerken ist.

Tabelle 5.3 zeigt die maximal interkalierten ( $Q_{max}$ ) sowie die in der Schicht verbleibende Ladung ( $Q_{Rest}$ ).

O <sub>2</sub> -Anteil (%)	$Q_{max}$ (mC/cm <sup>2</sup> )	$Q_{Rest}$ (mC/cm <sup>2</sup> )
5	4,4	1,0
10	4,2	0,9
20	2,7	0,8
30	2,6	0,9
40	2,4	1,2
50	2,9	1,1
60	3,6	2,1

**Tabelle 5.3.:** Kenngrößen der Sauerstoffmessreihe des Tantaloxids.

Dieser recht große Anteil an in der Schicht verbleibender Ladung weist leider auf eine mangelnde Reversibilität des Prozesses hin. Es ist jedoch zu bedenken, dass bei den niedrigen Potentialen, die für eine elektrochemische Reaktion des Materials nötig sind, eine unerwünschte Nebenreaktion in der elektrochemischen Zelle nicht auszuschließen ist. Diese Nebenreaktion könnte auch eine Ursache für die in diesem Fall nur vermeintlich in der Schicht verbleibende Ladung sein. Der Wert für  $Q_{max}$  mit 4,4 mC/cm<sup>2</sup> liegt beim Tantaloxid nach der zweiten Optimierungphase in der Nähe des Wertes von 4,27 mC/cm<sup>2</sup>, der beim Nioboxid erreicht werden konnte. Nachteilig bleibt jedoch die ungeklärte Frage der Reversibilität des Materials. Betrachtet man die optischen Spektren der Schichten auf K-Glass beladen mit 20 mC/cm<sup>2</sup>, werden die elektrochromen Eigenschaften gerade der mit 5% Sauerstoff im Sputtergas hergestellten Schicht deutlich (siehe Abbildung 5.6). Einzig und allein diese Probe hat eine nennenswerte Einfärbeeffizienz von 3,3 cm<sup>2</sup>/C. Allerdings nimmt auch die Transmission dieser Schicht im deinterkalierten im Vergleich zum unbehandelten Zustand, dessen auf das Normlicht D65 und die Empfindlichkeit des menschlichen Auges normierte Transmission jedoch für alle hergestellten Tantaloxidproben auf K-Glass um die 80% beträgt, deutlich ab. Diese Abnahme der Transmission im deinterkalierten Zustand auf 75,7% der mit 5% Sauerstoffanteil hergestellten Probe deutet erneut auf eine Irreversibilität des Prozesses hin.

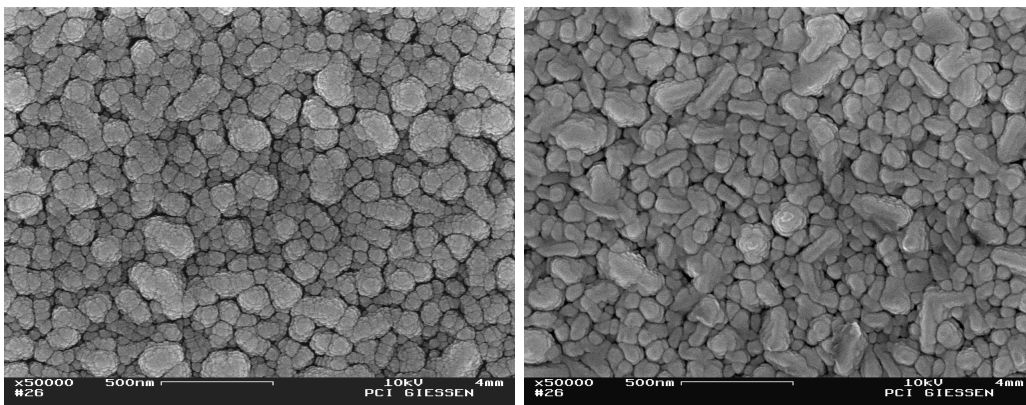


**Abbildung 5.6.:** Transmission der Tantaloxidschichten auf K-Glass im mit  $20 \text{ mC/cm}^2$  interkalierten (durchgezogene Linien) und deinterkalierten (gestrichelte Linien) Zustand.

Zur weiteren Optimierung wurde schließlich die Probe mit einem zehnpromzentigen Anteil an Sauerstoff im Sputtergas ausgewählt. Dies geschah aufgrund ihrer im Vergleich zu den anderen Schichten relativ hohen Ladungskapazität und der kleinen sogar negativen Einfärbefizienz. Diese Entscheidung ist mit Sicherheit streitfähig weist doch die mit 60% Sauerstoffanteil hergestellte Tantaloxidschicht eine ähnlich gute Ladungskapazität und Einfärbefizienz auf, hier verbleibt aber ein größerer Anteil an Ladung in der

Schicht. Als Kriterium für die Auswahl der geeigneten Sputterparameter galten und gelten eine möglichst hohe Ladungskapazität bei möglichst niedriger Einfärbefizienz, so dass die Wahl, wie oben genannt, ausfiel.

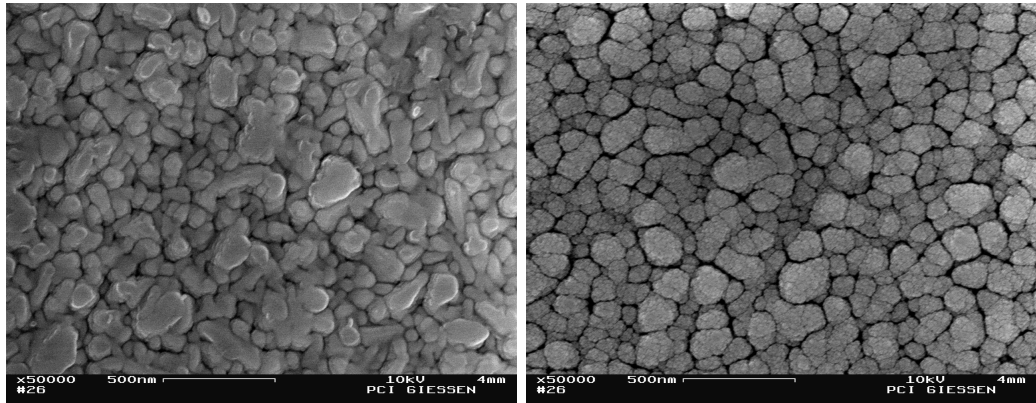
Betrachtet man REM-Bilder der verschiedenen Proben dieser Reihe, lässt sich zusätzlich zu den bereits erwähnten Schichteigenschaften eine deutlich Zunahme der Körnung der Tantaloxidoberfläche bei sinkendem Sauerstoffgehalt im Sputtergas erkennen, d.h., die Rauigkeit der einzelnen Körner nimmt zu, so dass eine Körnung auf den Körnern selbst entsteht. Dies wird anhand der folgenden Bilder (siehe Abbildung 5.7) exemplarisch für eine mit 10 und mit 60% Sauerstoff (im Sputtergas) hergestellte Schicht verdeutlicht.



**Abbildung 5.7.:** REM-Bilder einer mit 10% (links) und mit 60% Sauerstoff im Sputtergas hergestellten Tantaloxidschicht bei 50.000-facher Vergrößerung.

Weitere Untersuchungen innerhalb der dritten Messreihe, bei der die der Sputterkammer zugeführte Gesamtgasmenge und damit der Druck variiert wurde, führten zu dem Ergebnis, dass mit zunehmendem Druck in der Sputterkammer eine Erhöhung der maximal interkalierten Ladung einhergeht. Die anderen Sputterparameter Leistung und Sauerstoffanteil im Sputtergas wurden auf 90 W bzw. 10% O<sub>2</sub>-Anteil festgehalten. Es konnte außerdem eine zunehmende Körnung der Tantaloxidoberfläche bei steigendem Kammerdruck anhand von REM-Aufnahmen der einzelnen Probenoberflächen festgestellt werden. Abbildung 5.8 zeigt REM-Aufnahmen von Tantaloxidproben die bei einer Gesamtgasmenge von 25 sccm (links) und 200 sccm (rechts), was einem Druck von  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mbar bzw.  $6,5 \cdot 10^{-2}$  mbar in der Sputterkammer entspricht.

## 5. Grundmaterialien



**Abbildung 5.8.:** REM-Bilder einer mit 25 sccm (links) und mit 200 sccm Sputtergas hergestellten Tantaloxidschicht bei 50.000-facher Vergrößerung.

Vergleicht man hierzu noch die in Abbildung 5.7 links dargestellte Oberfläche einer mit 50sccm ( $2,2 \cdot 10^{-2}$  mbar) hergestellten Schicht, erkennt man auch hier eine Zunahme der Körnung der Oberfläche bei steigendem Druck bzw. eine Abnahme bei sinkendem Druck.

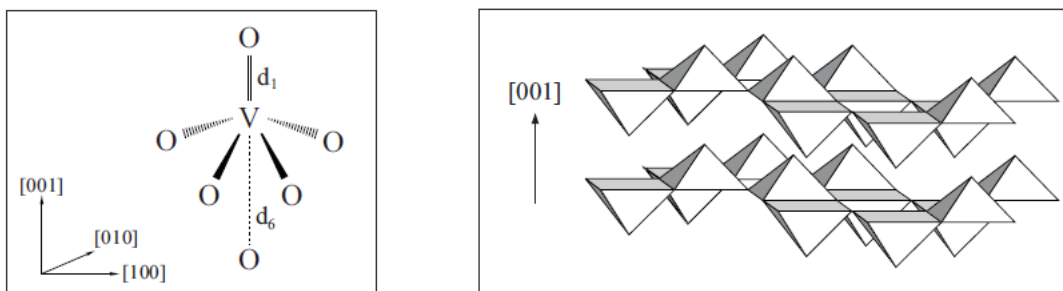
Es lässt sich insgesamt sagen, dass ein Anstieg der Ladungskapazität zumindest in diesem Fall mit einer Zunahme der Körnung und damit der Oberfläche verbunden ist. Die Schichten bleiben jedoch auch nach Optimierung des Drucks von einer mangelnden Reversibilität gekennzeichnet, was sich bei zunehmender Ladungskapazität immer deutlicher in einer Abnahme der Transmission im deinterkalierten Zustand widerspiegelt.

### 5.3. Vanadiumoxid

Vanadium kann aufgrund seiner Elektronenstruktur ( $[\text{Ar}]3d^34s^2$ ) und der damit verbundenen Anzahl an Oxidationszuständen, die es annehmen kann ( $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$  und  $\text{V}^{5+}$ ), eine Vielzahl an Oxiden,  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  bilden. Es existieren jedoch nicht nur die Oxide, die nur eine Wertigkeitsstufe aufweisen, sondern auch eine Reihe mit gemischten Oxidationsstufen. Bei den Oxiden, die zwischen  $\text{V}_2\text{O}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  auftreten, handelt es sich um die sogenannten Magneli-Phasen mit der allgemeinen Formeln  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $3 \leq n \leq 8$ ). Es existieren außerdem noch die Wadsley-Phasen mit der Koordination  $\text{V}_{2n}\text{O}_{5n-1}$ . In diesen Phasen liegt das Vanadium in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vor [63]. Das Vanadiumoxid, das bis heute die größte Relevanz für elektrochrome Anwendungen gezeigt hat, ist das Vanadium(V)oxid. Im Vanadiumpentoxid befindet sich das Vanadium in seiner höchst möglichen Oxidationsstufe. Es ist fünffach positiv geladen. Vanadiumoxid



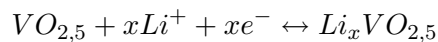
oder genauer  $V_2O_5$  nimmt mit seiner lagenartigen Schichtstruktur eine besondere Stellung unter den elektrochromen Materialien ein. Bildlich vorgestellt werden kann sich der Aufbau des Vanadium(V)oxides aus stark verzerrten  $VO_6$ -Oktaedern, an dessen Spitzen Sauerstoffatome und in deren Mitte ein Vanadiumatom sitzt (siehe Abbildung 5.9 links) [64]. Die kovalenten Bindungen bilden jedoch trigonale bipyramidale  $VO_5$ -Einheiten. Diese sind in  $[100]$ -Richtung über gemeinsame Kanten zu zickzackförmigen Doppelketten entlang der  $[010]$ -Richtung miteinander verknüpft. Die Bindungslängen der V-O-Bindungen liegen zwischen 0,159 und 0,202 nm, wobei die kürzeste Bindung ( $d_1$ ) eine Doppelbindung ist. In  $[001]$ -Richtung sind die einzelnen Schichten durch schwache Van-der-Waals-Kräfte gebunden (Bindungslänge 0,279 nm) [65]. Diese schwache  $d_6$ -Bindung ist die Ursache für die Lagenstruktur des Vanadiumpentoxids. Diese Lagenstruktur ist es auch, die Vanadi-



**Abbildung 5.9.:** Bindungen der  $VO_6$ -Oktaeder (links) und Lagenstruktur aus  $VO_5$ -Einheiten (rechts) [66].

umpentoxid anders als Wolframoxid ( $WO_3$ ) auch bei hoher Kristallinität zu einem guten Wirtsgitter für die interkalierten Ionen macht. Neben Interkalationsexperimenten mit Wasserstoffionen erzeugt mittels eines Platinkatalysators [67, 68] wurden unter anderem auch Untersuchungen an hydriertem Vanadiumoxid mit verschiedenen Alkalimetallionen wie  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  und  $Cs^+$  [69] durchgeführt.

Bei Untersuchungen des elektrochromen Verhaltens des Vanadium(V)oxides handelt es sich jedoch bei den verwendeten Ionen zur Interkalation und Deinterkalation fast ausschließlich um Lithiumionen. Die Interkalations-/Deinterkalationsreaktion lässt sich mit folgender Formel beschreiben:



Nicht zuletzt auch als Elektrodenmaterial für Akkumulatoren war und ist Vanadiumoxid interessant, wie eine Vielzahl an Untersuchungen beweisen [70, 71, 72, 73, 74, 75, 76].

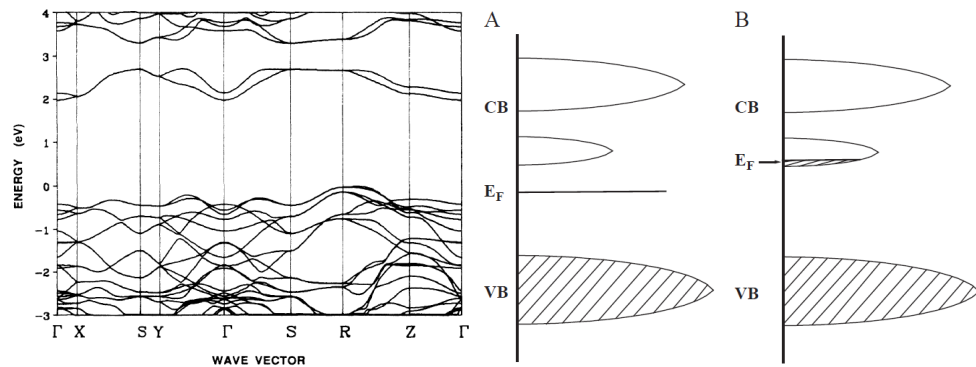
Zur Charakterisierung seiner elektrochromen und seiner elektrochemischen Eigenschaf-

## 5. Grundmaterialien

ten wurde  $V_2O_5$  auf die unterschiedlichsten Weisen hergestellt. Hier sind zu nennen: DC- [77, 78] und RF-Sputtern [79, 80, 81, 82, 83, 84, 85], Aufdampfen [74, 79, 86], HFMOD (hot filament metal oxid deposition) [75], galvanostatische Herstellung [87, 88], Entspannungsverdampfung (flash evaporation) [89, 90], thermische Oxidation von metallischem Vanadium [91], PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition) [92], PLD (pulsed laser deposition) [93, 94] und verschiedene Sol-Gel-Verfahren [95, 96, 97, 98, 99].

Vanadiumpentoxid weist neben seiner kristallinen Lagenstruktur noch eine weitere Besonderheit auf. Es zeigt abhängig vom Spektralbereich ein anodisches (nahe UV-Bereich) oder ein kathodisches (nahe Infrarot-Bereich) elektrochromes Verhalten. Dies wird sich auch anhand der hier vorgestellten Vanadiumoxidschichten feststellen lassen (siehe Unterabschnitt 5.3.1) und wurde auch unter anderem bereits von [100, 90] beobachtet. Das anodische elektrochrome Verhalten des Vanadium(V)oxides lässt sich auf eine Verschiebung der Absorptionskante hin zu größeren Energien zurückführen. Diese Verschiebung der Absorptionskante zu kürzeren Wellenlängen mit steigendem Lithiumgehalt in der Schicht konnte in auf verschiedene Weise hergestellten Schichten nachgewiesen werden [81, 101]. Laut Wu et al. [90] und Cogan [100] lassen sich das anodische und das kathodische Absorptionsverhalten des  $V_2O_5$  wahrscheinlich auf die zwei im Folgenden erklärten Absorptionsmechanismen zurückführen:

Die Aufweitung der optischen Absorption, also die Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien, mit zunehmender Lithiuminterkalation in die Schicht kann anhand des Halbleitermodells erklärt werden. Abbildung 5.10 zeigt das Bänderschema von  $V_2O_5$  [102, 103, 104].



**Abbildung 5.10.:** Bandstruktur des Vanadiumpentoxids (links) [104] und schematische Darstellung der Valenz- und Leitungsbandstruktur (rechts) [90].

Das Leitungsband (CB) ist aufgespalten in zwei separate Bänder und die Energielücke

zwischen diesen Bändern beträgt in etwa 0,6 eV. Der elektronische Übergang zwischen diesen beiden Teilen des Leitungsbandes ist teilweise verboten [105]. Die kleinste optische Bandlücke vom Valenzband (VB) zum unteren Leitungsband beträgt dabei ungefähr 2,0 eV [104]. Das Fermineveau befindet sich dabei in der Mitte der Bandlücke, wenn das Vanadium(V)oxid frei von Lithiumionen ist. Mit der Injizierung von Elektronen und Lithiumionen in die  $V_2O_5$ -Schicht steigt die Elektronenkonzentration  $n_e$  in der Schicht und das Fermineveau schiebt in Richtung des Leitungsbandes. Steigt die Elektronenkonzentration über einen kritischen Wert  $N_c$ , liegt das Fermineveau im Leitungsband. Laut Wu et al. [90] kann  $N_c$  mit Hilfe des Mottkriteriums auf etwa  $2,3 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$  abgeschätzt werden. Steigt die Elektronenkonzentration durch Lithiuminterkalation und die damit verbundene Zufuhr von Elektronen weiter, verschiebt sich die Absorptionskante zu höheren Energien aufgrund des immer weiter ins Leitungsband schiebenden Fermineveaus, da alle unter dem Fermineveau liegenden Zustände besetzt sind und die Elektronen daher darüber angeregt werden müssen.

Der kathodische elektrochrome Charakter des  $V_2O_5$  im nahen Infrarotbereich lässt sich auf den Übergang von Polaronen von  $V^{4+}$  auf  $V^{5+}$  unter Aufnahme eines Photons zurückführen [90]. Hinweise auf dieses Verhalten liefern ebenfalls Experimente von Pecuenard et al. und Badot [106, 107]. Die  $V^{4+}$ -Zustände im Vanadiumpentoxid entstehen bei der Lithiuminterkalation ( $V^{5+} + e \rightarrow V^{4+}$ ) [85], wobei hier erwähnt werden muss, dass gerade im amorphen Vanadium(V)oxid bereits ohne Lithiuminterkalation  $V^{4+}$ -Zustände vorhanden sind [108, 85]. Diese können jedoch durch thermische Behandlung bzw. bei besserer kristalliner Qualität reduziert werden. Alles in allem steigen sie jedoch mit Lithiuminterkalation und sind so wahrscheinlich die Ursache für das kathodisch elektrochrome Verhalten des Vanadiumpentoxids.

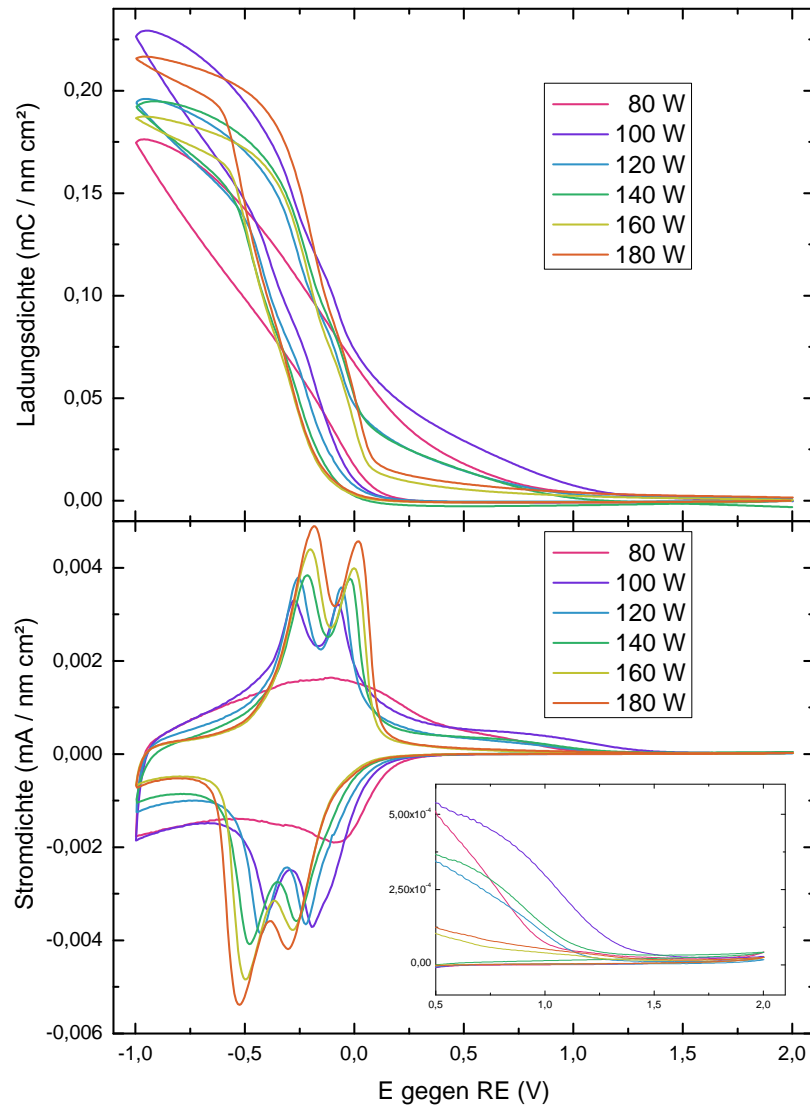
### 5.3.1. Experimentelle Ergebnisse: Vanadiumoxid

Ähnlich wie bei der Optimierung der Tantaloxidschichten wurde auch bei den  $V_2O_5$ -Schichten die one-factor-at-a-time Methode gewählt. Anders als beim Tantaloxid wurden jedoch alle Vanadium(V)oxidschichten mit der gleichen Sputterdauer von einer Stunde und damit mit unterschiedlichen Dicken hergestellt. Die Dicken lassen sich der Tabelle 5.4 entnehmen. Erneut waren die zu optimierenden Parameter eine maximale Ladungskapazität bei minimaler Einfärbeeffizienz. Bei den zu diesem Zweck variierten Sputterparametern handelte es sich wiederum um die Sputterleistung, den Sauerstoffanteil im Sputtergas und die Gesamtmenge an dem der Sputterkammer zugefügtem Gas. Exemplarisch soll im Folgenden die erste Messreihe, als die bei der eine Variation der Sputterleistung vorgenommen wurde, vorgestellt werden. Alle Schichten wurden auf K Glass

## 5. Grundmaterialien

abgeschieden und die Schichtdicken mittels XRR-Messungen anhand von auf Floatglas deponierten Schichten bestimmt.

Abbildung 5.11 zeigt den 14. Zyklus der Cyclovoltammogramme und die interkalierte Ladung der unterschiedlichen Vanadiumpentoxidschichten bei einer Variation der Sputterleistung von 80 bis 180 W.



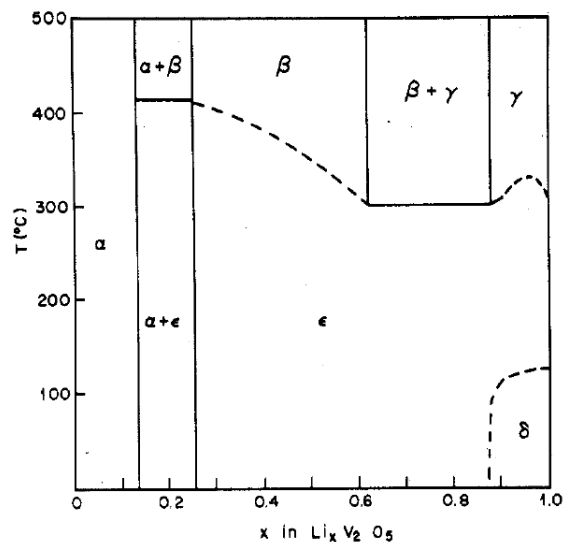
**Abbildung 5.11.:** *Interkalierte Ladung (oben) und Cyclovoltammogramme (unten) verschiedener Vanadiumoxidschichten bei der Variation der Sputterleistung von 80 bis 180 W.*

Die CVs wurden wie bei allen Standarduntersuchungen mit einer Geschwindigkeit von

10 mV/s gemessen. Die der Sputterkammer zugeführte Gesamtgasmenge betrug bei der Herstellung aller Proben dieser Reihe 40 sccm mit einem Sauerstoffanteil von 50%. Sowohl die interkalierte Ladung als auch die CVs wurden in diesem Fall zusätzlich zur gewohnten Normierung auf die Fläche noch auf die Dicke normiert, da diese hier ja unterschiedlich ist. Die Cyclovoltammogramme wurden in einem Spannungsbereich von -1 bis 2 V gemessen. Die maximale interkalierte Ladung der einzelnen Schichten lässt sich zum besseren Vergleich der Tabelle 5.4 entnehmen. Anhand der im unteren Bildteil beigefügten zusätzlichen Graphik, die den Bereich von 0,5 bis 2 V nochmals vergrößert darstellt, kann man das gute Entladeverhalten der Schichten ersehen.

Bei allen Proben, abgesehen von der mit 80 W Sputterleistung hergestellten, lassen sich zwei quasireversible Redoxpaare erkennen. Die Oxidationsextrema liegen in den CVs bei etwa -0,25 bzw. -0,5 V und verschieben mit steigender Leistung hin zu höheren Spannungen, wobei der Abstand der zwei Maxima bei allen Proben vergleichbar ist. Cogan et al. [100] ordnet die Maxima verschiedenen von Murphy [109] und Hub [110] gefundenen kristallinen Phasen von  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  zu. Auch Lindström et al. [91] gibt an, dass die Maxima einem Phasenübergang von  $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  zu  $\epsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (Maximum bei -0,25 V) bzw. von  $\epsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  zu  $\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  zuzuordnen sind. Betrachtet man jedoch das von Murphy aufgestellte Phasendiagramm, so existiert bei Raumtemperatur die reine  $\alpha$ -Phase bis zu einer Lithiumkonzentration  $x$  von etwa 0,14, eine Mischphase aus  $\alpha$  und  $\epsilon$  bis etwa 0,26, die reine  $\epsilon$ -Phase bis 0,89 und darauf folgt die  $\delta$ -Phase (siehe Abbildung 5.12). Die in der Messung beobachteten  $x$ -Werte für die Oxidationsmaxima liegen aber im Bereich von 0,41 bzw. 0,73. Beide Maxima lassen sich also nicht eindeutig Phasenübergängen zuweisen, ob dies unter Umständen an der Vorkonditionierung der

Probe liegt, ist unklar. Auch die von Cogan et al. berechneten Lithiumkonzentrationen bei den jeweiligen Maxima passen nicht zu den Phasenübergängen, so dass diese Zuordnung fragwürdig bleibt. Was aber für verschiedene Phasenübergänge sprechen könnte, ist die Verschiebung der Maxima hin zu höheren Spannungen mit zunehmender Schicht-

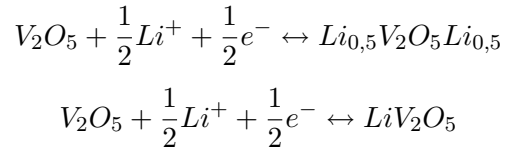


**Abbildung 5.12.:** Phasendiagramm von  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  [109].

## 5. Grundmaterialien

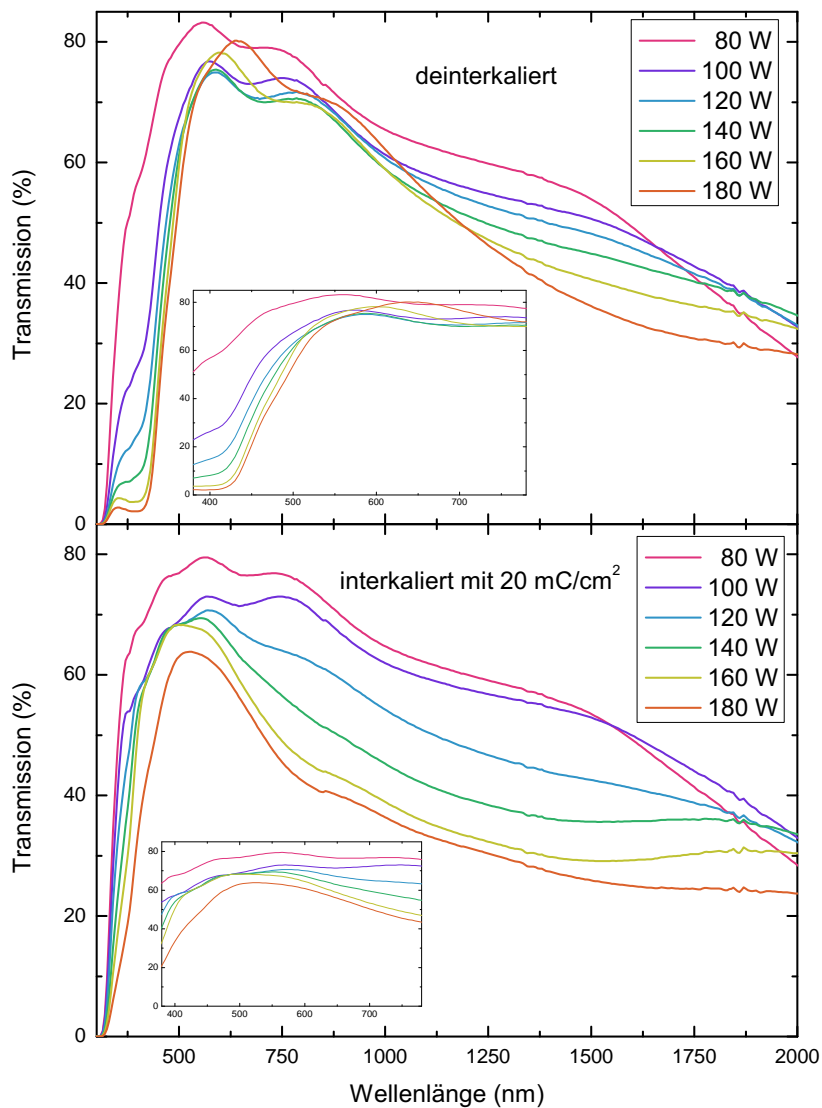
dicke. Dies könnte bedeuten, dass es mit steigender Schichtdicke länger dauert, bis die jeweilige Konzentration an Lithiumionen für den Phasenübergang erreicht ist.

Lu et al. [74] wies dem im Folgenden aufgeführten Prozess die zwei Maxima zu.



Doch auch hier würden die Lithiumkonzentrationen von 0,5 und 1 nicht passen. Eine grundsätzliche Aussage ist, dass die Reduktion bzw. Oxidation des  $V^{5+}$  zu  $V^{4+}$  (und umgekehrt) in zwei separaten Teilreaktionen verläuft. Was genau die Charakteristika dieser Teilreaktionen sind, bleibt ungeklärt [81].

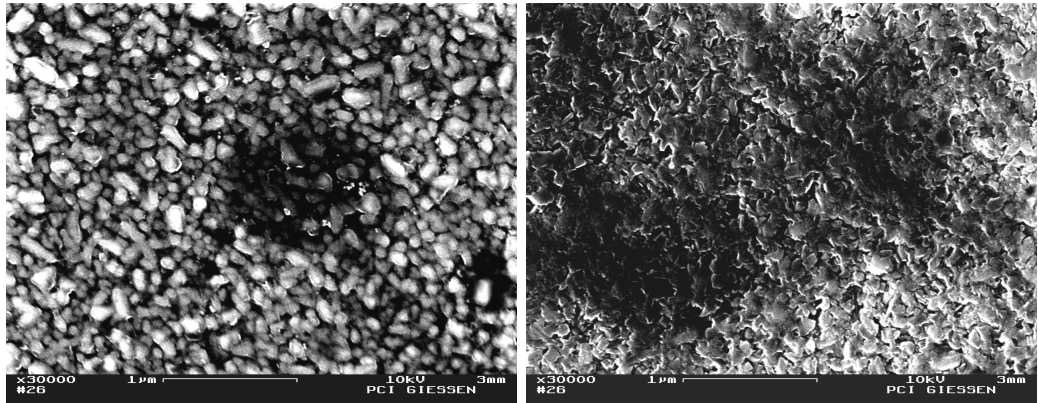
In Abbildung 5.13 sind die Transmissionsspektren der mit verschiedenen Leistungen hergestellten Vanadiumpentoxidschichten auf K Glass im deinterkalierten (oben) und im mit  $20 \text{ mC/cm}^2$  interkalierten Zustand dargestellt. Mit zunehmender Leistung, also auch zunehmender Schichtdicke, wird die Absorptionskante immer steiler und verschiebt sich in Richtung niedrigerer Energie bzw. höherer Wellenlänge. Dies mag auf einer steigenden Kristallinität der Beschichtungen bei höherer Schichtdicke beruhen. Röntgendiffraktometrie messung ergaben hierzu jedoch keine Ergebnisse, da lediglich auf den Floatglas substraten Vanadiumpentoxidreflexe in der (001)- Orientierung nachgewiesen wurden. Die Filme sind daher zumindest auf den amorphen Glassubstraten mit ihrer c-Achse senkrecht und ihrer a-b-Achse parallel zur Substratoberfläche orientiert. Der Mangel an Reflexen der auf FTO abgeschiedenen Vanadium(V)oxidschichten lässt sich vermutlich auf das höhere Hintergrundrauschen der FTO-Beschichtung zurückführen. Anhand von REM-Aufnahmen ließ sich jedoch eine Tendenz zu kompakterem, planarem Wachstum mit steigender Sputterleistung erkennen.



**Abbildung 5.13.:** Transmissionsspektren der  $V_2O_5$ -Schichten auf K Glass im deinterkalierten (oben) und im mit  $20 \text{ mC/cm}^2$  interkalierten (unten) Zustand.

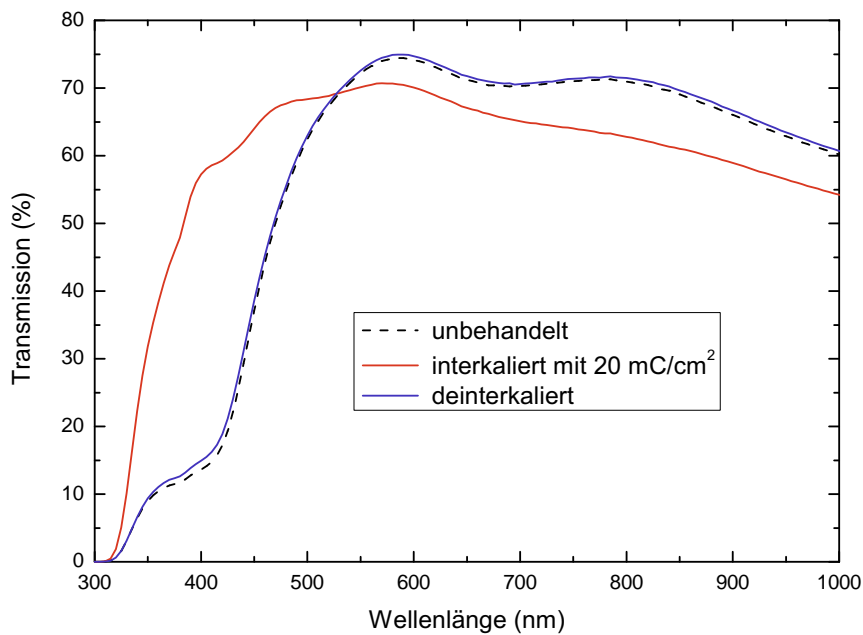
Abbildung 5.14 zeigt hierzu die Oberflächen einer mit 80 W und einer mit 180 W hergestellte Vanadiumpentoxidschicht im Vergleich. Die schlechte Qualität der Bilder erklärt sich aus der starken Aufladung der Probenoberfläche.

## 5. Grundmaterialien



**Abbildung 5.14.:** REM-Aufnahmen von  $V_2O_5$ -Oberflächen hergestellt mit 80 W (links) und 180 W (rechts) Sputterleistung.

Betrachtet man die Transmissionen im unbehandelten, deinterkalierten und interkalierten Zustand einzelner Proben im Vergleich, so lässt sich bei allen sowohl der anodische als auch der kathodische elektrochrome Charakter des Vanadiumpentoxides erkennen. Dies ist hier exemplarisch für die mit 120 W hergestellte Probe dargestellt (siehe Abbildung 5.15).



**Abbildung 5.15.:** Transmission der bei 120 W hergestellten  $V_2O_5$ -Schicht im unbehandelten (schwarze Kurve), im deinterkalierten (blaue Kurve) und im mit  $20 \text{ mC/cm}^2$  interkalierten Zustand (rote Kurve).



Es ist deutlich die Aufweitung der Bandkante mit Lithiuminterkalation und der damit verbundene Farbwechsel des Vanadiumpentoxides von einem intensiven Gelb zu einem Blau-Grün-Ton erkennen. Im nahen UV-Bereich zeigt das Vanadium(V)oxid also wie erwartet anodisches elektrochromes Verhalten [90, 81, 100, 80]. Im sichtbaren ab etwa 500nm und im nahen Infrarotbereich wird das kathodische Verhalten erkennbar. Dieser Verlauf ist auch für die niedrigen Einfärbeeigenschaften, die aus dem auf das Normlicht D65 und der Empfindlichkeit des menschlichen Auges normierten Werten für  $T_{vis}(d)$  und  $T_{vis}(i)$  berechnet wurden (siehe Unterabschnitt B.1.3), verantwortlich (siehe Tabelle 5.4), da durch die Normierung dem Bereich um 550nm besonderes Gewicht zufällt und gerade dort nur eine relativ kleine Änderung der Transmission auftritt. Daher ist, wie schon erwähnt, die Einfärbeeigenschaft des Vanadiumpentoxides relativ gering, obwohl es zu großen Veränderungen des Farbeindrucks kommt. Die unten aufgeführte Tabelle enthält alle wichtigen Kenngrößen der in der Leistungsmessreihe abgeschiedenen Schichten, wie Schichtdicke, maximal interkalierte Ladung ( $Q_{max}$ ) und Einfärbeeigenschaft (CE) sowie die normierte Transmission im interkalierten ( $T_{vis}(i)$ ) und im deinterkalierten ( $T_{vis}(d)$ ) Zustand.

Leistung (W)	Dicke (nm)	$Q_{max}$ (mC/nm·cm <sup>-2</sup> )	$T_{vis}(d)$ (%)	$T_{vis}(i)$ (%)	CE (cm <sup>2</sup> /C)
80	40	0,176	81,4	78,3	0,8
100	50	0,229	73,0	71,5	0,5
120	68	0,196	70,1	69,4	0,2
140	86	0,195	69,8	68,3	0,5
160	100	0,187	71,2	66,4	1,5
180	104	0,217	69,1	61,9	2,4

**Tabelle 5.4.:** Kenngrößen der Leistungsreihe der  $V_2O_5$ -Schichten.

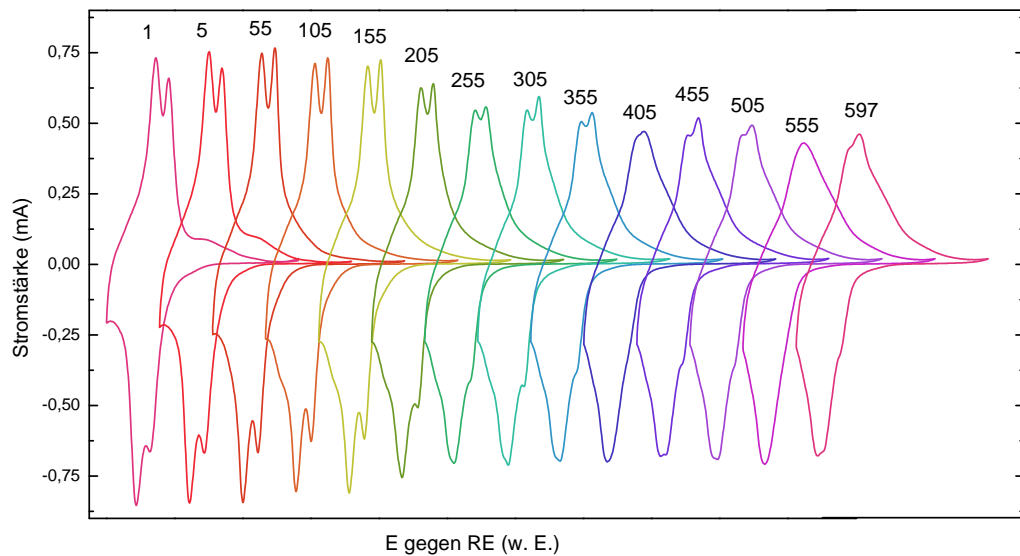
Zur weiteren Optimierung wurde eine Sputterleistung von 130 W ausgewählt, da hier eine relativ große Ladungskapazität mit einer kleinen Einfärbeeigenschaft und gleichzeitig einer hohen Transmission im interkalierten Zustand verbunden ist.

Das  $V_2O_5$  zeigt zwar im Vergleich zum Nioboxid und zum Tantaloxid, bei einer angenommenen Schichtdicke von 170 bzw. 200 nm, eine maximale interkalierte Ladung von 33 bzw. 40 mC/cm<sup>2</sup> (ausgerechnet anhand der Werte der mit 120 W hergestellten Probe), eine sehr viel höhere Ladungskapazität, es bleibt aber der Nachteil bestehen, dass das Vanadiumoxid im Gegensatz zum Tantal- und Nioboxid aufgrund seiner kleineren Bandlücke auch im interkalierten Zustand nicht farbneutral wird. Dieser bedeutende Nachteil für den optischen Eindruck des Systems konnte auch durch weitere Optimierung der anderen Parameter nicht behoben werden. Die optimierten Sputterparameter waren 130 W

## 5. Grundmaterialien

Sputterleistung, 50% Sauerstoff im Sputtergas und 50 sccm zugeführte Gesamtgasmenge, was einem Kammerdruck von  $2,2 \cdot 10^{-2}$  mbar entspricht.

Außerdem zeigten Langzeitmessungen an einer optimierten Probe, dass die Reaktionen im Vanadium(V)oxid nicht vollständig reversibel sind, sondern ein gewisser Verlust an Ladungskapazität schon bei einer Zyklenzahl von knapp 600 deutlich erkennbar ist (siehe Abbildung 5.16).



**Abbildung 5.16.:** Langzeitmessung an  $V_2O_5$ -Probe mit optimierten Parametern.

Die Stabilität des elektrochemischen Prozesses wurde dabei anhand des für dieses Material standardisierten Cyclovoltammogramms (Spannungsbereich: -1 bis 2 V; Messgeschwindigkeit: 10 mV/s) mit einer Zyklenzahl von knapp 600 beurteilt. Die maximal interkalierte Ladung während eines Zyklus geht dabei um etwa 10% zurück. Auch die Form der CVs ändert sich. Sind zu Anfang noch die für das Vanadiumpentoxid charakteristischen zwei Redoxpaare zu erkennen, ist spätestens nach dem 400. Zyklus nur noch ein Reaktionsmaximum bei der Interkalation sowie bei der Deinterkalation zu sehen. Im Falle der Interkalation schiebt dieses Maximum zu niedrigerer Spannung und im Falle der Deinterkalation zu höherer Spannung. Die mangelnde Reversibilität des Vanadiumoxides ist nicht unbekannt und es gibt verschiedene Ansätze, dieses Phänomen zu erklären. Zum einen wird eine mögliche irreversible Veränderung der Kristallstruktur des Vanadium(V)oxides bei einem bestimmten Verhältnis von Lithium zu Vanadium, zum anderen die irreversible Reduktion des Vanadiums bei Interkalation nicht auf  $V^{4+}$  sondern  $V^{3+}$

für den Verlust der Ladungskapazität verantwortlich gemacht [111, 112].

Das Vanadiumpentoxid stellt also ein Material dar, das eine hohe Ladungskapazität liefert, dabei aber einen unerwünschten Farbeindruck aufweist, wohingegen amorphes Tantaloxid und Nioboxid vergleichsweise geringe Ladungskapazitäten besitzen, gleichzeitig aber auch im interkalierten Zustand farbneutral sind. Bei allen Materialien, auch dem ansonsten vielversprechenden Vanadiumpentoxid, bleibt die Reversibilität über einen längeren Zeitraum bzw. eine hohe Zyklenzahl jedoch fragwürdig.

## 5. Grundmaterialien

## 6. Mischsysteme

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse zu den einzelnen Mischsystemen, deren Komponenten, abgesehen von Titanoxid, im letzten Kapitel vorgestellt wurden. Das Titanoxid fand und findet hier keine besondere Beachtung, da es Bestandteil der bereits von EControl Glas verwendeten Gegenelektrode ist und Ziel des Forschungsauftrages eine Verbesserung dieser Gegenelektrode war. Im Zuge dieser Entwicklung und zum besseren Vergleich der erhaltenen Ergebnisse werden allerdings auch die Eigenschaften des Titanvanadiumoxides mituntersucht (siehe Abschnitt 6.1).

Wie dem letzten Kapitel zu entnehmen war, besitzt Vanadiumoxid zwar eine ausreichende Ladungskapazität, um sich als Gegenelektrode zum Wolframoxid zu bewähren, es fehlt ihm jedoch die erwünschte Farbneutralität und Transmission. Amorphes Nioboxid und Tantaloxid besitzen zwar die nötigen optischen, ihre mangelhaften elektrochemischen Eigenschaften schließen sie aber als Gegenelektrode aus. Der Gedanke, dass eine Mischung dieser beiden Materialien die gewünschten optischen und elektrochemischen Eigenschaften in sich verbindet, liegt daher nicht allzu fern.

Trotzdem gibt es nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl an Arbeiten, die sich mit den elektrochemischen bzw. elektrochromen Eigenschaften dieser Systeme befassen. Die meisten davon wiederum beschäftigen sich mit dem von EControl verwendeten Materialsystem Titanvanadiumoxid, wobei hier der Vollständigkeit halber auch erwähnt werden soll, dass es selbstverständlich auch zu anderen Vanadiumoxid- bzw. Titanoxidsystemen Arbeiten existieren [113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120].

Die Titanvanadiummischsysteme wurden zumeist in Sol-Gel-Verfahren wie Dip-Coating oder Spin-Coating [96, 121, 122, 118, 123], aber auch im Sputterverfahren [124, 125] hergestellt.

Wie zu erwarten, kommt es zur optischen Aufhellung des Vanadiumpentoxides durch Zugabe von Titanoxid, wobei die Ladungskapazität der gesamten Schicht bei vergleichbarer Schichtdicke mit dem Anteil an Titanoxid sinkt [125]. Die Transmission des Mischsystems nimmt also stetig mit dem Anteil an Titanoxid zu, wohingegen die Ladungskapazität abnimmt. Das heißt, es muss grundsätzlich immer ein Kompromiss zwischen der Ladungskapazität, die von einer als Gegenelektrode zum Wolframoxid vorgesehenen Schicht

## 6. Mischsysteme

benötigt wird, und der möglichst hohen Transmission des Mischsystems im interkalierten Zustand gemacht werden.

Ein willkommener Nebeneffekt des Titans im Mischsystem scheint die steigende Langzeitstabilität des Titanvanadiummischsystems gegenüber dem reinen Vanadiumpentoxid zu sein. Davies et al. [126] führt dies auf die präferentielle Reduktion des  $\text{Ti}^{4+}$  vor dem  $\text{V}^{4+}$  zurück. Das Vanadium wird also weiterhin bei Lithiuminterkalation und der Einführung der damit verbundenen Ausgleichelektronen von  $\text{V}^{5+}$  auf  $\text{V}^{4+}$  reduziert. Es kommt aber nicht mehr zur Reduktion von  $\text{V}^{4+}$  auf  $\text{V}^{3+}$ , sondern an Stelle der weiteren Reduktion des Vanadiums wird nun das Titan von  $\text{Ti}^{4+}$  auf  $\text{Ti}^{3+}$  reduziert. Das Titan verhindert damit die irreversible Reduktion des Vanadiums zu  $\text{V}^{3+}$ . Auch Surca [118] sieht diese These durch seine experimentellen Ergebnisse bestätigt.

Inwieweit Tantal bzw. Niob eine ähnlich schützende Wirkung auf die Langzeitstabilität des Vanadiumpentoxid haben, ist noch weitgehend unklar. Avellaneda [127] konnte allerdings zeigen, dass die Zugabe von 2,5 bis 5 mol% Tantal zu im Dip-Coating-Verfahren hergestellten  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Schichten eine Verbesserung der Zyklenstabilität bewirkt. Eine nennenswerte Aufhellung im interkalierten Zustand ließ sich aber nicht beobachten.

Untersuchungen von Kumagai an Elektroden für Lithiumionenbatterien mit einer Zusammensetzung von  $\text{Nb}_{2-n}\text{V}_n\text{O}_3$  mit einem  $n$  von 0,2 bis 1 zeigten, dass mit zunehmendem Vanadium-zu-Niob-Verhältnis, wie auch schon beim Titanvanadiummischsystem beobachtet, die Ladungskapazität steigt [128, 129]. Dabei wies das System mit einem relativ hohen Anteil an Vanadium von  $n = 0,7 - 0,8$  die beste Zyklenstabilität auf. Cogan et al. stellte mittels reaktivem Sputtern ebenfalls Mischoxide aus Vanadium- und Nioboxid her und konnte eine anodische Einfärbung der Schichten bei Lithiuminterkalation im nahen UV-Bereich sowie eine schwache kathodische im Bereich von 400 bis 600 nm feststellen [120]. Er stellte ebenfalls fest, dass die Einfärbung des Niobvanadiummischoxides generell weniger ausgeprägt ist als die des Vanadiums und dass die Absorption mit zunehmendem Niobanteil zu höheren Energien verschiebt.

Insgesamt lässt sich also für alle Mischoxidsysteme sagen, dass grundsätzlich ein Kompromiss zwischen den gewünschten optischen Eigenschaften der Schicht und der zur Einfärbung des Wolframoxides nötigen Ladungskapazität gemacht werden muss.

In den folgenden Abschnitten sollen nun die drei Materialsysteme Titan-, Niob- und Tantalvanadiumoxid behandelt werden. Alle Schichten sind auf K Glass abgeschieden worden und besitzen eine Schichtdicke von 100 nm. Zur Messung der Transmission im interkalierten Zustand wurden die Proben mit jeweils  $15 \text{ mC/cm}^2$  beladen und hierauf

folgte nach dem Entladen die Messung der Transmission im deinterkalierten Zustand (genauere Informationen siehe Unterabschnitt B.1.4).

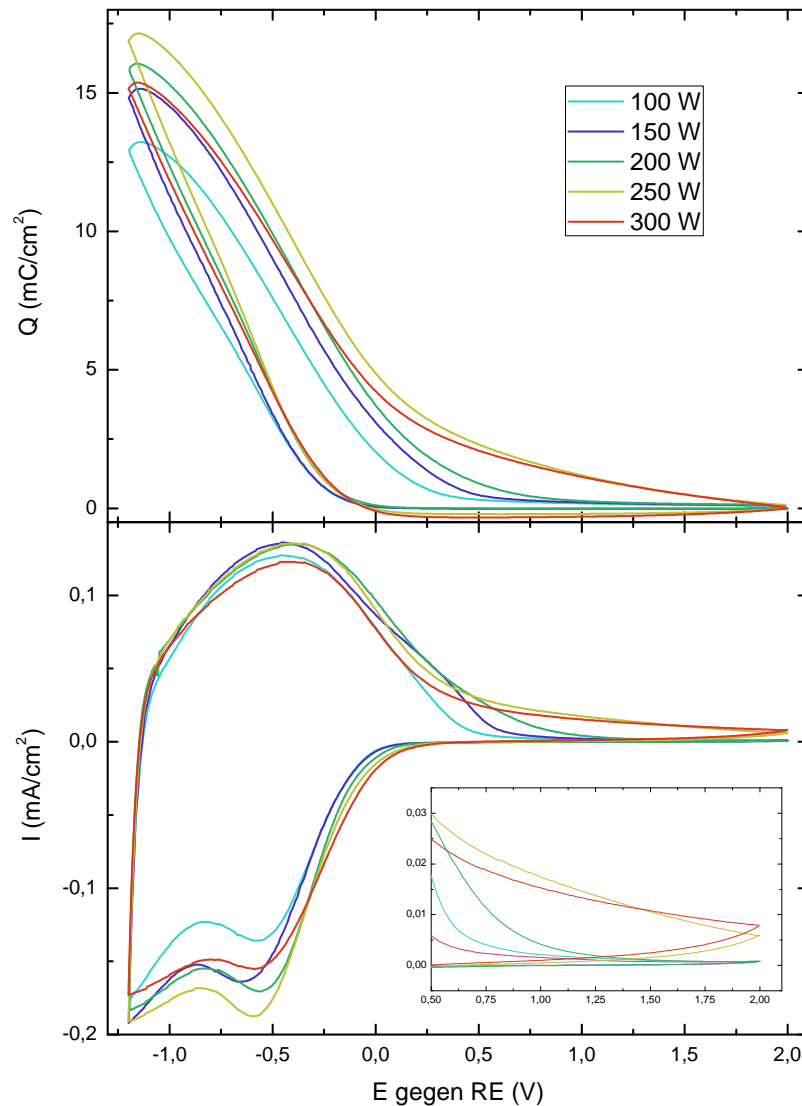
Die Optimierung aller drei Mischoxide erfolgte nach der one-factor-at-a-time Methode, wobei dabei die Reihenfolge der zu optimierenden Parameter 1. Leistung, 2. zugeführte Gesamtgasmenge (Druck), 3. Sauerstoffanteil im Sputtergas war.

Auch in diesem Teil sollen die einzelnen Optimierungsphasen nur exemplarisch gezeigt werden. Die Sputterparameter sowie einige Kenngrößen wie  $Q_{max}$ , CE und  $T_{vis}$ , sämtlicher zur Optimierung dienender Proben lassen sich jedoch dem Kapitel A entnehmen. Die angegebenen Einfärbeeffizienzen beziehen sich immer auf die aus folgender Formel ermittelten Werte:  $CE = \frac{\log_{10}\left(\frac{T_{vis}(d)}{T_{vis}(i)}\right)}{Q}$ . Nähere Angaben hierzu lassen sich den Unterabschnitten B.1.3 und B.2.1 entnehmen. Zusätzlich zu den zuvorgenannten Größen soll nun noch die Ladung pro Spannungsdifferenz ( $dQ/dE$ ) als Kenngröße zur Bewertung der Ladungskapazität hinzugezogen werden (genauere Erklärung der Kenngrößen siehe Unterabschnitt B.1.3).

## 6.1. Titanvanadiumoxid

Die Abscheidung der Titanvanadiumoxidschichten ( $TiVO_x$ ) fand von einem 4-Zoll-Target mit einer Zusammensetzung von 40 zu 60 Atomprozent Titan zu Vanadium statt. Dieses Target wurde von der Firma EControl Glas gestellt.

Die Sputterparameter wurden während der Optimierung in einem Bereich von 100 bis 300 W, von 20 bis 140 sccm zugeführte Gesamtgasmenge und von 5 bis 60% Sauerstoffanteil im Sputtergas variiert. Bei der Durchführung der Leistungsmessreihe wurden die zugeführte Gesamtgasmenge und der Sauerstoffanteil im Sputtergas konstant auf 50 sccm bzw. 40% gehalten. Abbildung 6.1 zeigt den neunten Zyklus der Cyclovoltammogramme sowie die dazugehörige interkalierte Ladung. Die Messgeschwindigkeit der Cyclovoltammogramme betrug 10 mV/s, wobei die CVs im Falle des  $TiVO_x$  in einem Spannungsbereich von -1,2 bis 2 V aufgenommen wurden.



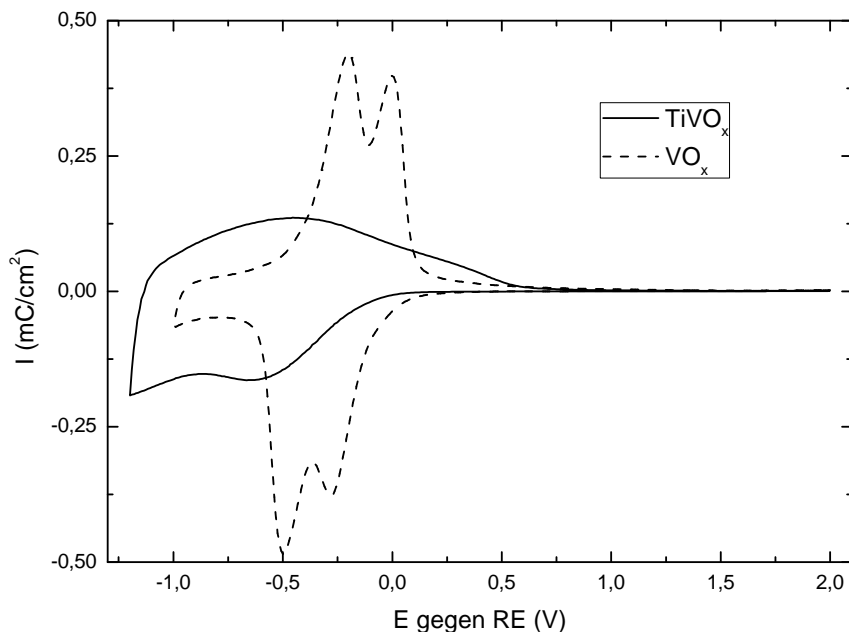
**Abbildung 6.1.:** *Interkalierte Ladung (oben) und CVs (unten) der Leistungsmessreihe.*

Betrachtet man den Verlauf des Beginns der Reduktion des Titanvanadiumoxides, so lässt sich feststellen, dass er mit zunehmender Sputterleistung zu höheren Spannungen schiebt, die Reaktion setzt also früher ein bei Schichten, die mit einer höheren Sputterleistung abgeschieden wurden. Beim Entladen ist allerdings zu erkennen, dass Schichten, die bei höherer Leistung hergestellt wurden, bei dieser Messgeschwindigkeit sich schlechter bzw. nicht vollständig entladen lassen. Ein Teil des Lithiums verbleibt daher in der Beschichtung. Dies ist besonders augenscheinlich bei den mit 250 bzw. 300 W hergestell-



ten Schichten (siehe Abbildung 6.1, kleines eingefügtes Bild). Die maximal interkalierte Ladung steigt mit der Sputterleistung bis zu der mit 250 W produzierten Beschichtung an und fällt dann wieder bei der Schicht mit 300 W ab.

Im Vergleich zweier gleich dicker Schichten von Titanvanadiumoxid und Vanadiumpentoxid mit ähnlichen Sputterparametern ( $\text{VO}_x$ : 160 W, 40 sccm, 50%  $\text{O}_2$ ;  $\text{TiVO}_x$ : 150 W, 50 sccm, 50%  $\text{O}_2$ ) zeigt sich, dass die Redoxreaktionspaare des Vanadium(V)oxides bei deutlich höherem Potential stattfinden als die Reaktionen im Titanvanadiumoxidmischsystem. Bei diesem kommt es erst in einem niedrigeren Spannungsbereich zur Reaktion. Außerdem wird erkennbar, dass reines Vanadiumpentoxid wesentlich interkalierfreudiger ist als das Mischsystem, kann doch weit mehr Lithium in ersteres interkaliert werden.

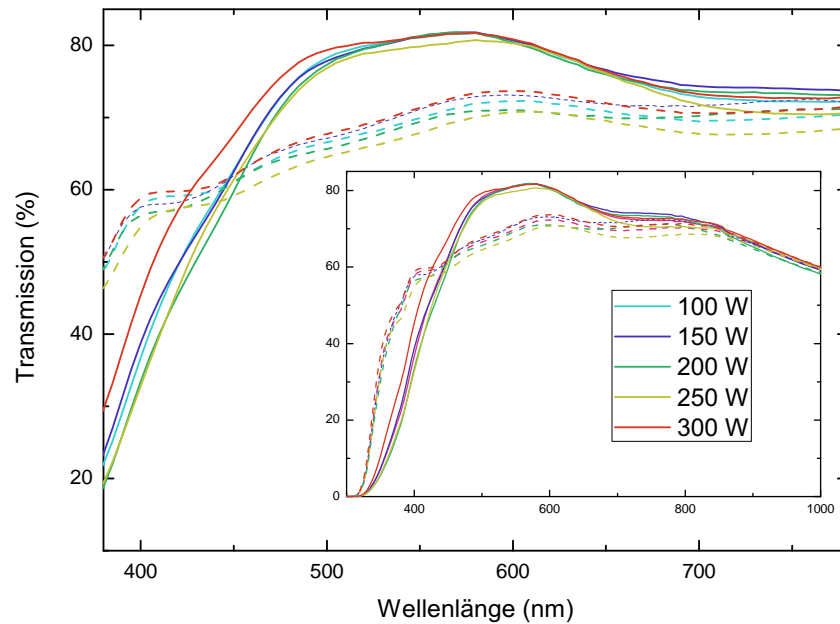


**Abbildung 6.2.:** *Cyclovoltammogramme von Vanadium(V)oxid (gestrichelte Kurve) und Titanvanadiumoxid (durchgezogene Kurve) im Spannungsbereich von -1,0 bzw. -1,2 V bis 2 V.*

Bellenger [96] konnte ebenfalls das Verschwinden, genauer gesagt, das Zusammenschieben der zwei kathodischen und anodischen Maxima des Vanadiumoxides bei Zugabe von Titanoxid beobachten. Auch das hier sichtbare Verschieben zu einem niedrigeren Potential konnte von ihm festgestellt werden, allerdings bemerkte er auch eine Vergrößerung der Potentialdifferenz zwischen den im Titanvanadiumoxid erkennbaren anodischen und kathodischen Reaktionspaaren im Vergleich zu denen des reinen Vanadiumpentoxides. Dies lässt sich hier nicht bestätigen.

## 6. Mischsysteme

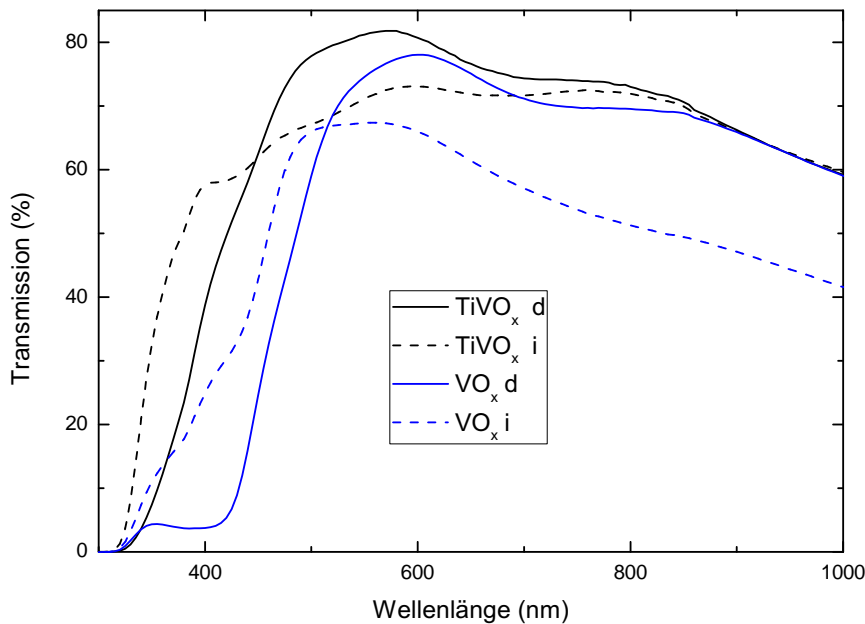
Abbildung 6.3 zeigt die Spektren der bei unterschiedlicher Sputterleistung hergestellten Schichten auf K Glass im deinterkalierten und im mit  $15 \text{ mC/cm}^2$  interkalierten Zustand im für das menschliche Auge sichtbaren Bereich von 380 bis 780 nm (große Graphik). Auch hier fällt die Probe, die mit 300 W hergestellt wurde, aus dem Rahmen. Abgesehen von dieser lässt sich jedoch ein Trend zu niedrigerer Transmission sowohl im deinterkalierten (durchgezogene Linie) als auch im interkalierten (gestrichelte Linie) mit steigender Leistung erkennen.



**Abbildung 6.3.:** Transmissionen der bei verschiedenen Leistungen hergestellten  $\text{TiVO}_x$ -Schichten im deinterkalierten (durchgezogene Linien) und im mit  $15 \text{ mC/cm}^2$  interkalierten Zustand (gestrichelte Linien).

Grundsätzlich lässt sich das schon vom Vanadiumpentoxid bekannte anodische und kathodische elektrochrome Verhalten im nahen UV-Bereich bzw. im Bereich von 450 bis 840 nm beobachten (kleine Graphik). Dieses Verhalten ist beim Mischsystem jedoch deutlich geringer ausgeprägt als beim reinen Vanadiumoxid. So zeigt das Titanvanadiummischsystem kein kathodisches elektrochromes Verhalten ab einer Wellenlänge von 840 nm. Das kathodische Verhalten des Vanadiumpentoxides ist hier aber noch deutlich zu erkennen. Insgesamt ist die Transmission des Vanadiumoxides sowohl im interkalierten als auch im deinterkalierten Zustand geringer als die des Mischsystems. Abbildung 6.4 zeigt die Transmissionsspektren einer 100nm dicken  $\text{TiVO}_x$ - bzw.  $\text{VO}_x$ -Schicht auf K Glass im

mit  $15 \text{ mC/cm}^2$  interkalierten und deinterkalierten Zustand.



**Abbildung 6.4.:** Transmission einer 100 nm dicken  $\text{TiVO}_x$ - (schwarz) bzw.  $\text{VO}_x$ -Schicht (blau) im interkalierten (gestrichelte Linie) und im deinterkalierten Zustand (durchgezogene Linie).

Nicht nur die Änderung der Transmission zwischen den zwei Zuständen, sondern auch die Verschiebung der Bandkante beim reinen Vanadiumoxid ist für das menschliche Auge sehr viel stärker wahrzunehmen, da sie mehr im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt als beim Titanvanadiumoxidgemisch. Daher ist auch die Farbänderung beim Vanadium(V)oxid offensichtlicher (gelb  $\leftrightarrow$  blau-grün) als beim Mischsystem (hellgelb  $\leftrightarrow$  hellbraun).

Die Sputterparameter der Herstellung und einige Kenngrößen für die Leistungsmessreihe lassen sich der Tabelle 6.1 entnehmen. Die nahezu niedrigste Einfärbefizienz weist die Schicht auf, die mit einer Sputterleistung von 150 W hergestellt wurde. Diese ist dann aufgrund ihrer niedrigen CE bei hinreichend gutem elektrochemischem Verhalten auch der Ausgangspunkt für die weiteren Optimierungsschritte, wobei mit Abschluss der Optimierung deutlich wurde, dass diese Probe gerade im Hinblick auf die optischen Eigenschaften der Beschichtung abgesehen von der bei 100W Sputterleistung hergestellten Schicht bereits die besten Charakteristika aller Versuchsreihen aufweist.

## 6. Mischsysteme

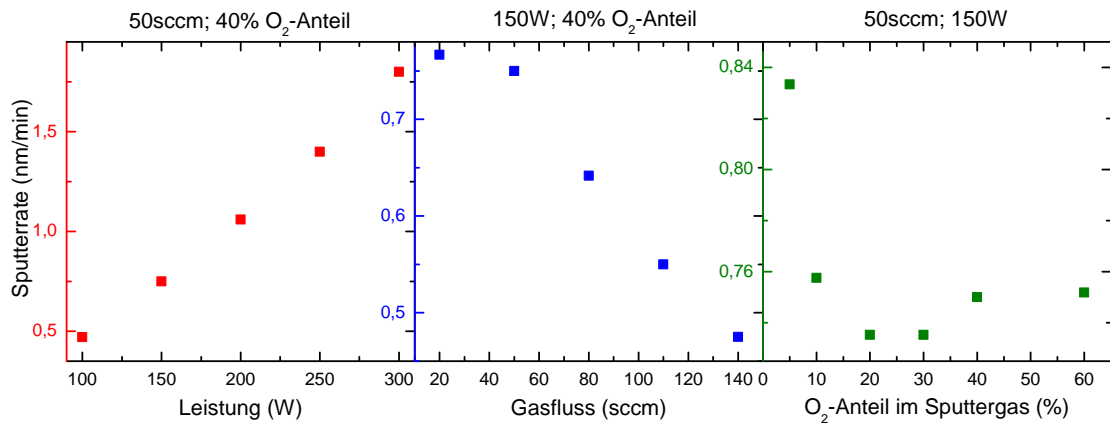
Sputterleistung	100 W	150 W	200 W	250 W	300 W
$Q_{max}$ (mC/cm <sup>2</sup> )	13,2	15,1	16,1	17,1	15,4
dQ/dE (mC/cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> )	13,4	16,1	16,3	17,5	15,5
$T_{vis}(i)$ (%)	71,0	70,6	69,7	68,9	67,8
$T_{vis}(d)$ (%)	80,0	79,6	79,6	79,3	78,6
CE (cm <sup>2</sup> /C)	3,46	3,47	3,85	4,07	4,28

**Tabelle 6.1.:** Kenngrößen der Leistungsreihe.

Die Auswahl, welche Schicht nun die besten elektrochemischen und optischen Eigenschaften in sich vereint, ist jedoch Ermessenssache, da die Werte der einzelnen Kenngrößen oftmals sehr nah beinander liegen und es grundsätzlich immer eine Frage bleibt, welcher Größe mehr Relevanz zugemessen wird, da immer ein Kompromiss zwischen den elektrochemischen und optischen Eigenschaften des Systems getroffen werden muss.

Für die industrielle Herstellung von Titanvanadiumoxiddünnschichten ist allerdings die geringe Sputterrate dieses Mischsystems z.B. im Vergleich zum Vanadiumoxid (Sputterraten von Vanadiumpentoxid siehe Ref. [22]), dessen Sputterrate, also Wachstumsgeschwindigkeit, etwa doppelt so hoch ist, von Nachteil. Sie ist, wie sich in den folgenden Abschnitten noch zeigen wird, auch im Vergleich zu den anderen hier noch behandelten Mischsystemen sehr niedrig.

Den größten Einfluss auf die Sputterrate hat, wie man aus der Abbildung 6.5 erkennen kann, die Sputterleistung.



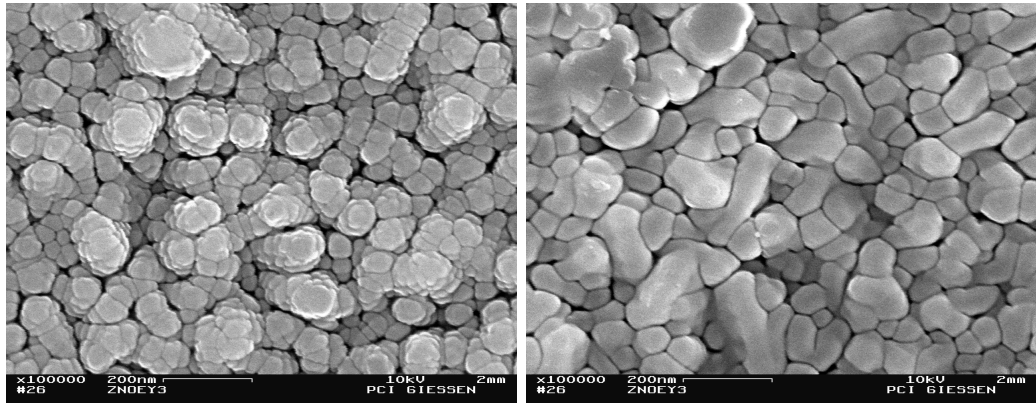
**Abbildung 6.5.:** Sputterraten des  $TiVO_x$ -Mischsystems.

Es ist ein linearer Anstieg der Beschichtungsrate mit steigender Sputterleistung zu beobachten. Mit steigender Sputterleistung steigt also die Zahl der Atome, die durch ein Gasion aus dem Target herausgelöst werden. Die Sputterrate nimmt hingegen mit steigender

der Kammer zugeführter Gesamtgasmenge und damit mit ansteigendem Druck ab, wobei der Abfall erst ab einem gewissen Druck linear verläuft. Die sinkende Beschichtungsrate bei ansteigender Gesamtgasmenge rührt daher, dass mit steigendem Kammerdruck die Stöße zwischen den ionisierten Gasatomen untereinander und zwischen den ausgelösten Targetatomen, relativ gesehen, immer häufiger werden und somit immer weniger Ionen eine ausreichende Energie besitzen, um eine Stoßkaskade im Target auszulösen. Gleichzeitig werden auch die abgesputterten Targetatome immer mehr gestreut. Fällt der Druck in der Kammer jedoch unter einen kritischen Wert, ist die Weglänge zwischen zwei Stößen groß genug, dass die Ionen genügend kinetische Energie erhalten, so dass, statistisch gesehen, jedes Ion Targetatome herausschlagen kann und die Targetatome selbst nicht mehr gestreut werden. Sinkt der Druck nun weiter, nimmt auch die Sputterrate ab. Der Sauerstoffanteil des Sputtergases nimmt nur bei geringen Sauerstoffkonzentrationen einen nennenswerten Einfluss auf die Depositionsrate. Dies könnte darauf hinweisen, dass bei höheren Sauerstoffpartialdrücken eine Oxidation des Targets stattfindet, die das Abtragen des Targetmaterials erschwert. Diese verschwindet dann erst bei relativ niedrigem Sauerstoffanteil im Sputtergas. Ein weiterer Faktor für die Reduzierung der Sputterrate mit steigendem Sauerstoffanteil ist, dass die negativ geladenen Sauerstoffionen aufgrund ihrer zum Argon gegensätzlichen Ladung einen Teil der gesputterten Schicht wieder abtragen. Die Werte für die konstant gehaltenen Sputterparameter lassen sich der Zeile oberhalb der jeweiligen Graphik entnehmen.

Anders als beim reinen Vanadiumoxid lässt sich beim Titanvanadiummischsystem keine Tendenz zu kompakterem planarem Wachstum mit steigender Sputterleistung bzw. -rate erkennen. Es zeigt sich allerdings, dass mit sinkendem Sauerstoffanteil im Sputtergas die Oberflächen der  $\text{TiVO}_x$ -Proben körniger werden. Abbildung 6.6 zeigt Titanvanadiumoxidoberflächen aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop bei 100.000-facher Vergrößerung. Die Proben wurden abgeschieden bei Sauerstoffkonzentrationen von 5% (links) und 60% (rechts) im Sputtergas. Wie sich auch für die anderen Vanadiumoxidmischsysteme noch zeigen wird, ist diese zunehmende Körnung bei abnehmendem Sauerstoffgehalt bzw. das kompaktere Wachstum mit wachsendem Sauerstoffanteil im Sputtergas typisch für die hier vorgestellten Mischsysteme.

## 6. Mischsysteme



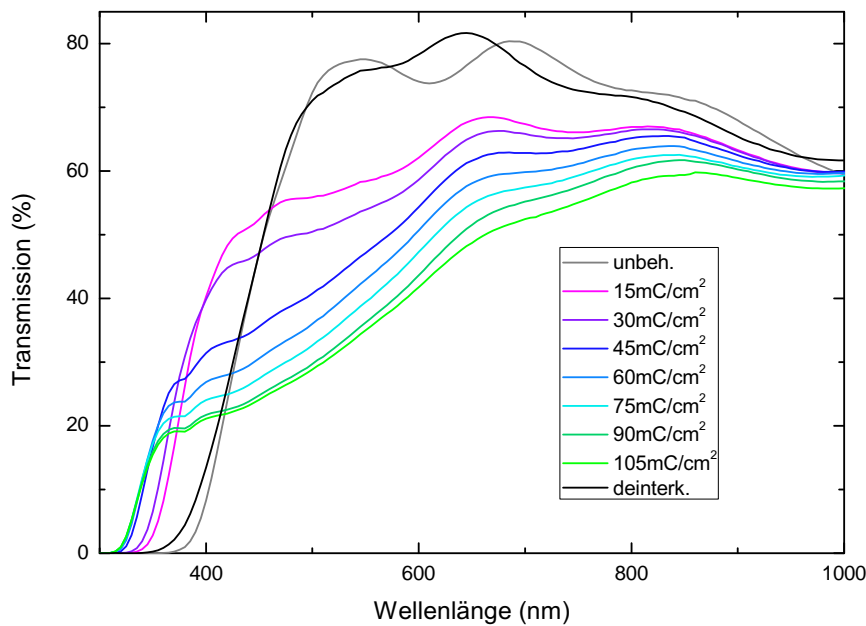
**Abbildung 6.6.:** REM-Aufnahmen von  $TiVO_x$ -Schichten bei 100.000-facher Vergrößerung hergestellt bei einem Sauerstoffgehalt von 5% (links) und 60% (rechts) im Sputtergas.

Es konnte jedoch weder ein Zusammenhang zwischen den gemessenen Sputterraten noch zwischen der stärkeren Körnung der Schichtoberfläche bei sinkendem Sauerstoffanteil und dem elektrochemischen Verhalten der Schichten festgestellt werden. Lediglich eine schwache Tendenz zu geringeren Einfärbefizienzen mit sinkender Beschichtungsrate war zu vermerken.

### 6.1.1. Messungen an optimierten $TiVO_x$ -Schichten

Zur weiteren Untersuchung des Materialsystems wurden mit den aus den Versuchsreihen ermittelten optimierten Sputterparametern (Sputterleistung: 150 W; Gasmenge: 50 sccm; Sauerstoffanteil im Sputtergas: 40%) weitere Proben mit größeren Schichtdicken hergestellt. Die größere Schichtdicke war vor allem für die Ramanmessungen nötig. Da aufgrund der Amorphizität der Schichten eine nur sehr geringe Signalausbeute möglich ist, muss die Beschichtung eine dementsprechend größere Dicke aufweisen, um Aussagen über das Materialsystem treffen zu können.

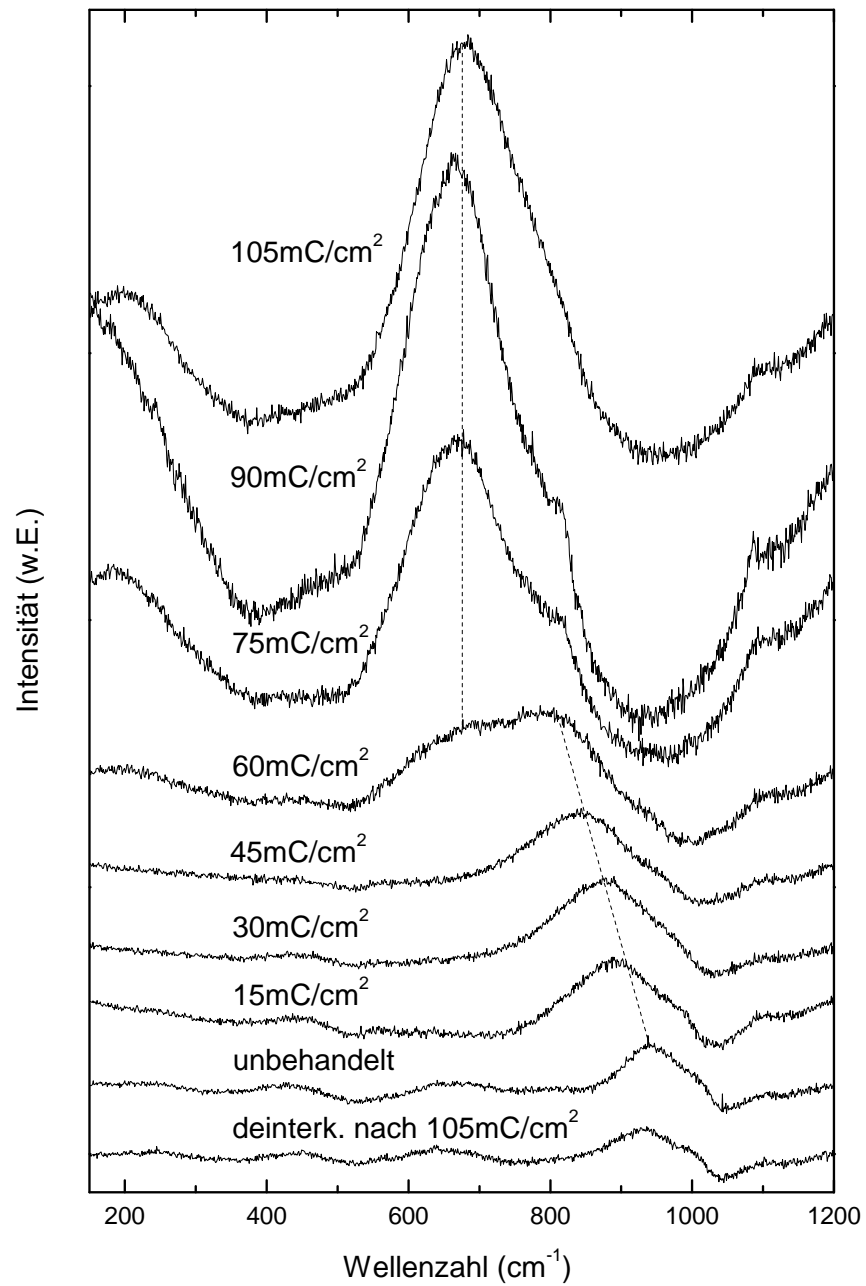
Abbildung 6.7 zeigt die Transmission einer 300 nm dicken  $TiVO_x$ -Schicht auf K Glass in verschiedenen Interkalationsgraden vom unbehandelten und deinterkalierten Zustand nach Interkalation von  $105 \text{ mC/cm}^2$  bis hin zum mit  $105 \text{ mC/cm}^2$  interkalierten Zustand.



**Abbildung 6.7.:** Transmission einer 300 nm  $TiVO_x$ -Schicht auf  $K$  Glass in verschiedenen Interkalationsstadien.

Die Moss-Burstein-Verschiebung mit Lithiuminterkalation, also die Verschiebung der Bandkante, die für das reine Vanadiumpentoxid charakteristisch ist, kann hier auch in geringerem Ausmaße beim Titanvanadiumoxid beobachtet werden. Burdis [125] stellte diese Verschiebung in unterschiedlichem Umfang abhängig vom Vanadium-zu-Titan-Verhältnis und der Anzahl interkalierter Lithiumionen ebenfalls fest.

Auch das Ramanspektrum des Titanvanadiummischoxides weist die für amorphes Vanadium(V)oxid typische Verschiebung des um  $940\text{ cm}^{-1}$  liegenden Maximums auf (siehe Abbildung 6.8) [79, 130]. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wurden von allen Spektren das normierte Substratspektrum abgezogen. Die Schichtdicke des  $TiVO_x$  betrug wiederum 300 nm. Lee et al. schreibt, dass bei  $940\text{ Wellenzahlen}$  liegende und das hier nur schwach erkennbare bei etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  befindliche Maximum der Schwingungsmode der  $V^{4+}=O$ - bzw.  $V^{5+}=O$ -Bindung zu. Diese Zuordnung würde konform gehen mit der Annahme, dass das kathodisch elektrochrome Verhalten des Vanadiumpentoxides in unmittelbarem Zusammenhang zur Reduktion des  $V^{5+}$  zu  $V^{4+}$  steht, da mit steigender Lithiuminterkalation ein Anstieg des bei  $940\text{ cm}^{-1}$  liegenden Maximums zu vermerken ist. Auch die Verschiebung des Maximums zu kleineren Wellenzahlen und damit eine Vergrößerung der Bindungslänge, die ebenfalls von Lee beobachtet werden konnte, steht in direktem Kontext zur Menge an interkaliertem Lithium. Unabhängig vom Lithium konnte ein ähnlicher Effekt auch bei Wasserstoff-Inkorporation festgestellt werden [79, 130].



**Abbildung 6.8.:** *Ramanspektren einer 300 nm dicken  $TiVO_x$ -Beschichtungen mit unterschiedlichem Lithiumgehalt.*

Das Auftreten eines stark ausgeprägten Maximums im Bereich von  $675\text{ cm}^{-1}$  und einer Erhöhung bei etwa  $200\text{ cm}^{-1}$  mit höherem Lithiumgehalt in der Schicht ( $> 60\text{ mC/cm}^2$ ) deuten darauf hin, dass es hier erneut, ähnlich wie beim Wolframoxid, zur



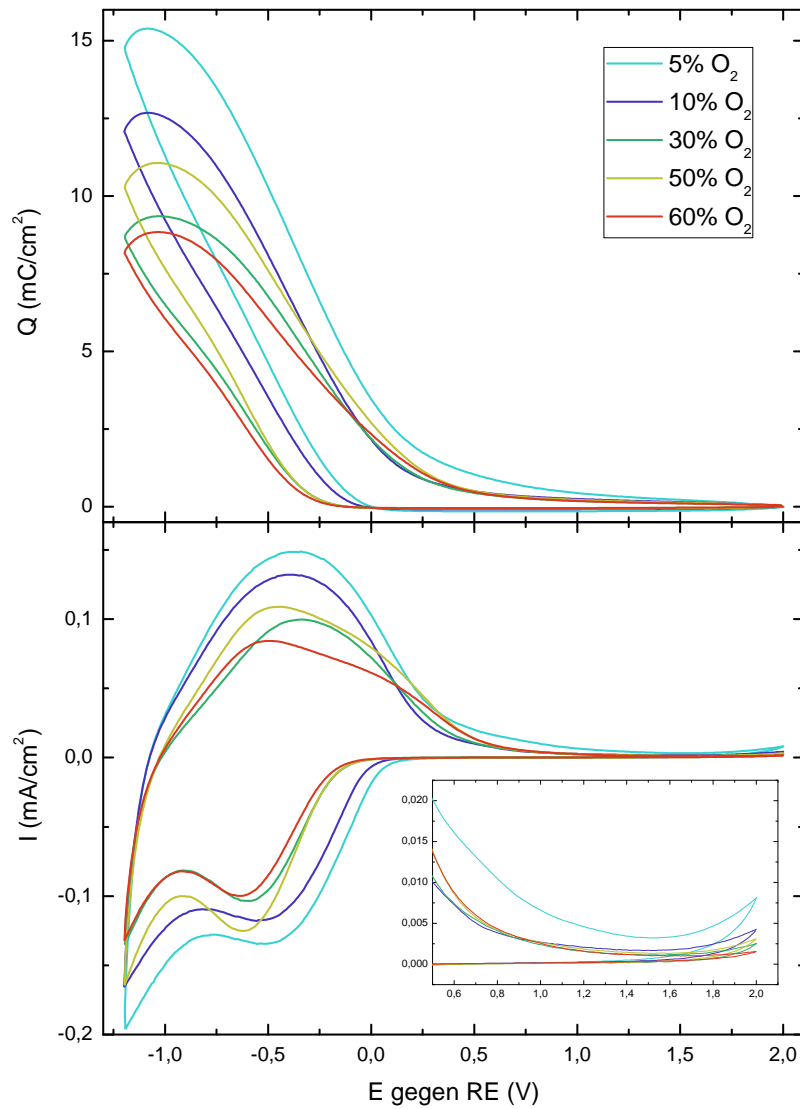
Ausbildung einer Lithium-Titanvanadiumoxid-Phase kommen könnte. Aufgrund der immer noch weitgehend amorphen Beschaffenheit des Systems lassen sich hier jedoch keine eindeutigen Aussagen machen. Die Maxima, die auf eine erhöhte Strukturierung des Systems hindeuten, verschoben wie auch schon beim Wolframoxid mit Deinterkalation des Lithiums wieder. Eine kleine Verschiebung des  $V^{4+}$ -Maximums und die Differenz der optischen Spektren des unbehandelten und des deinterkalierten Zustands weisen auf den Verbleib eines Teils des Lithiums in der Schicht hin.

## 6.2. Niobvanadiumoxid

Die Niobvanadiummischoxidschichten wurden von einem 4-Zoll-Titanvanadium-Target (50/50 atom. %) der Lesker Company abgeschieden.

Im Zuge der Optimierung wurden die Sputterparameter im Bereich von 110 bis 310 W, von 20 bis 160 sccm zugeführtem Gesamtgasfluss und von 5 bis 60% Sauerstoffanteil im Sputtergas variiert. Die Cyclovoltammogramme wurden wie auch beim  $TiVO_x$  in einem Spannungsbereich von -1,2 bis 2 V gemessen und der jeweils neunte Zyklus zur Bestimmung der Kenngrößen wie der maximal interkalierten Ladung ( $Q_{max}$ ) und  $dQ/dE$  genutzt. Die CVs wurden mit einer Geschwindigkeit von 10 mV/s gemessen. Die Schichten wurden wiederum auf K Glass abgeschieden und die Schichtdicke der aufgesputterten Niobvanadiumoxidschicht betrug 100nm und wurde mittels Röntgenreflektometriemessungen an auf Glas abgeschiedener Schichten bestimmt (siehe Unterabschnitt B.3.3).

Abbildung 6.9 zeigt die Cyclovoltammogramme (unten) und die interkalierte Ladung (oben) der verschiedenen Proben der die Optimierung abschließenden Sauerstoffreihe. Während der Sauerstoffanteil im Sputtergas bei dieser Versuchsreihe variiert wurde, wurden die anderen Sputterparameter konstant auf 40 sccm zugefügter Gesamtgasmenge und einer Sputterleistung von 210 W gehalten. Waren die Tendenzen bei der ersten Messreihe, der Leistungsreihe, noch eindeutig zu erkennen, nämlich eine zunehmende maximal interkalierte Ladung und ein steigendes  $dQ/dE$  bei Leistungsanstieg, verbunden auch mit einer Zunahme der Einfärbeefferizienz, was wiederum zu einer Kompromisslösung zwischen minimaler CE und möglichst guten elektrochemischen Eigenschaften führte, ist dies bei der Sauerstoffreihe nicht ganz gegeben. Sieht man jedoch von der mit 30% Sauerstoff im Sputtergas hergestellten Probe ab, ist zu erkennen, dass mit sinkendem Sauerstoffanteil die elektrochemischen Eigenschaften, die sich in den Kenngrößen  $Q_{max}$  und  $dQ/dE$  widerspiegeln, verbessern (siehe Tabelle 6.2), wobei die mit 5% Sauerstoff hergestellte Probe schlechte Entladeeigenschaften aufweist (siehe kleines Bild unten, Abbildung 6.9).



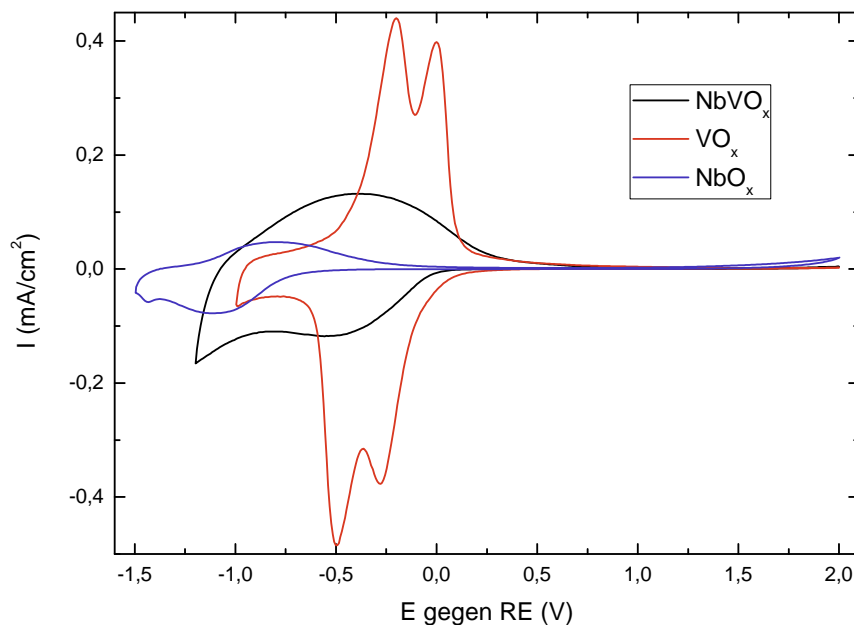
6.9

**Abbildung 6.9.:** *Interkalierte Ladung (oben) und CVs (unten) von Niobvanadiumoxidschichten bei unterschiedlichem Sauerstoffanteil im Sputtergas.*

Abgesehen davon ist auch zu beobachten, dass sich das bei einer Spannung von etwa -0,5 V befindliche Maximum der Einfärbereaktion mit zunehmendem Sauerstoffanteil zu niedrigeren Spannungen verschiebt während das Maximum der Entfärbereaktion zu höheren schiebt. Ein ähnliches Verhalten konnte von Lindström et al. [91] bei reinem Vanadiumoxid beobachtet werden.

Vergleicht man die elektrochemischen Eigenschaften der Materialsysteme Nioboxid, Va-

nadium(V)oxid und Niobvanadiumoxid miteinander, fallen die sehr unterschiedlichen Spannungsbereiche, in denen die elektrochromen Redoxreaktionen stattfinden, auf (siehe Abbildung 6.10), wobei das Cyclovoltammogramm des  $\text{VO}_x$  in einem Spannungsbereich von -1 bis 2 V und das des  $\text{NbO}_x$  im Bereich von -1,5 bis 2 V gemessen wurde.



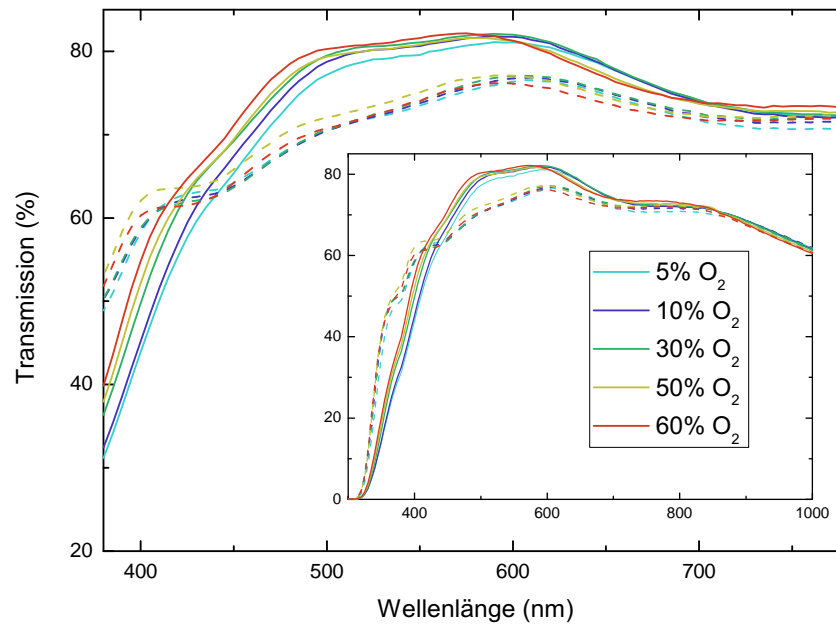
**Abbildung 6.10.:** Cyclovoltammogramme von Niobvanadiumoxid- (schwarz), Vanadiumoxid- (rot) und Nioboxid-Schichten (blau).

Die elektrochemische Reaktion setzt im Falle des Vanadiumpentoxides etwa bei einer Spannung von 0,2 V ein, während sie beim Nioboxid erst bei -0,6 V beginnt. Das  $\text{NbVO}_x$  liegt mit einem Reaktionsbeginn bei ungefähr 0 V dazwischen. Die Schichtdicke der Vanadiumoxid und der Niobvanadiumoxidschicht betrug jeweils 100 nm während die der Nioboxidschicht sich auf 170 nm belief. Ein Teil der starken Verschiebung des Reaktionsbeginns von  $\text{NbO}_x$  im Vergleich zu den anderen Oxiden kann sicherlich auch auf die erhöhte Schichtdicke zurückgeführt werden, wie dies schon beim Vanadiumoxid zu beobachten war (siehe Abschnitt 5.3.1), abgesehen davon ist es trotzdem deutlich erkennbar, dass die elektrochemische Reaktion im Nioboxid später einsetzt als im Vanadiumoxid oder in seinem Vanadiummischoxid. Wie auch schon beim Titanvanadiumoxid beobachtet, kommt es zu einem Verschwinden der zwei kathodischen und anodischen Reaktionsmaxima des Vanadiumoxides bei Zugabe von Nioboxid.

Abbildung 6.11 zeigt die Transmissionsspektren der Proben auf K Glass, deren CVs zuvor in Abbildung 6.9 zu sehen waren, im deinterkalierten (durchgezogene Linie) und mit 15

## 6. Mischsysteme

mC/cm<sup>2</sup> interkalierten Zustand.



**Abbildung 6.11.:** Transmissionsspektren von Niobvanadiumoxidschichten auf K Glass hergestellt bei unterschiedlichem Sauerstoffanteil im Sputtergas im deinterkalierten (durchgezogene Linie) und im mit 15 mC/cm<sup>2</sup> interkalierten Zustand.

Wie auch schon beim Titanvanadiumoxid zu beobachten war, weist auch das Niobvanadiummischoxid sowohl das anodische als auch das kathodische elektrochrome Verhalten des reinen Vanadiumoxides auf, wobei dieses im Mischoxid deutlich weniger ausgeprägt ist. Für die deinterkalierten Schichten ist eine Tendenz hin zu größeren Bandlücken mit steigendem Sauerstoffanteil im Sputtergas zu erkennen. Dies spiegelt sich jedoch in den interkalierten Proben nicht wider, so dass sich hier keine Regelmäßigkeit erkennen lässt. Insgesamt erscheinen die Schichten aufgrund ihrer höheren Transmission im deinterkalierten Zustand deutlich farbneutraler sowohl im Bezug auf reine Vanadiumoxid- als auch auf Titanvanadiumoxidschichten.

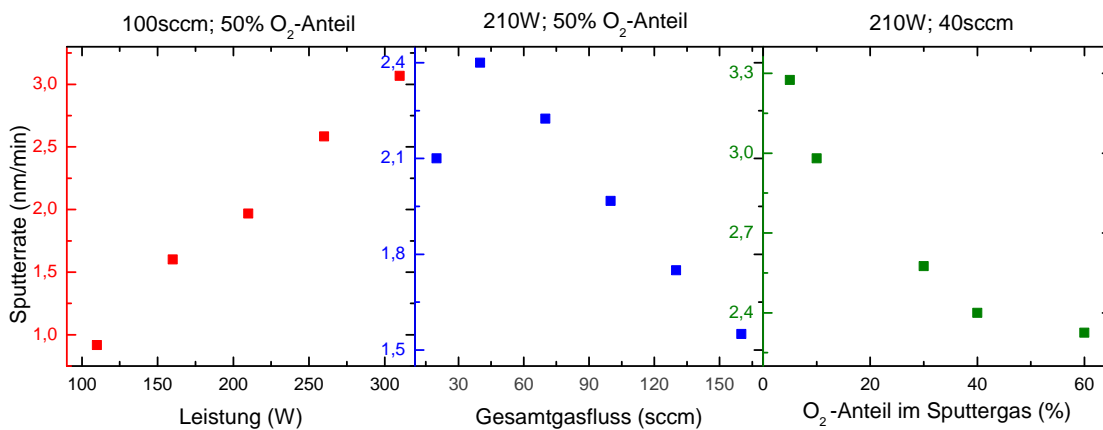
Aus der Tabelle 6.2 lassen sich die wichtigsten Kenngrößen der Sauerstoffmessreihe entnehmen. Aufgrund der nicht erkennbaren Tendenz der Einfärbeeffizienz und der generell sehr ähnlichen Werte sowohl für die normierte Transmission im interkalierten ( $T_{vis}(i)$ ) wie im deinterkalierte Zustand ( $T_{vis}(d)$ ) wird bei der Bewertung dieser Messreihe mehr Augenmerk auf die elektrochemischen Kenngrößen gelegt.

O <sub>2</sub> -Anteil im Sputtergas	5%	10%	30%	50%	60%
$Q_{max}$ (mC/cm <sup>2</sup> )	15,4	12,7	9,4	11,1	8,8
$dQ/dE$ (mC/cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> )	14,5	12,1	9,0	11,0	9,1
$T_{vis}(d)$ (%)	79,0	80,0	79,0	80,1	80,7
$T_{vis}(i)$ (%)	73,4	73,7	73,9	74,7	73,7
CE (cm <sup>2</sup> /C)	2,1	2,4	1,9	2,0	2,6

**Tabelle 6.2.:** Kenngrößen der Niobvanadiumoxid-Sauerstoffmessreihe.

Die Schicht, die bei einem Sauerstoffanteil von 10% im Sputtergas hergestellt wurde, weist abgesehen von der mit 5% hergestellten Probe, die mangelnde Entladeeigenschaften gezeigt hat (siehe Abbildung 6.9), die besten elektrochemischen Eigenschaften der kompletten Optimierung auf. Dies zeigt sich in den hohen Werten für die maximal interkalierte Ladung ( $Q_{max}$ ) und die hohe Ladungs- pro Spannungsdifferenz. Die Schicht weist sich damit als jene mit den geeignetsten elektrochemischen und elektrochromen Eigenschaften aus, so dass weitere Schichten mit unterschiedlichen Dicken unter den gleichen Sputterparametern für fortführende Untersuchungen abgeschieden wurden.

Betrachtet man die Sputterraten der einzelnen Messreihen (siehe Abbildung 6.12), ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie es bereits beim Titanvanadiumoxid zu beobachten war, ein linearer Anstieg der Abscheidungsrate mit zunehmender Leistung bzw. ein linearer Abfall mit steigender in die Sputterkammer eingelassener Gesamtgasmenge ab einer kritischen Gasmenge sowie ein hier deutlicher ausgeprägtes Sinken der Sputterrate mit zunehmendem Anteil an Sauerstoff im Sputtergas.



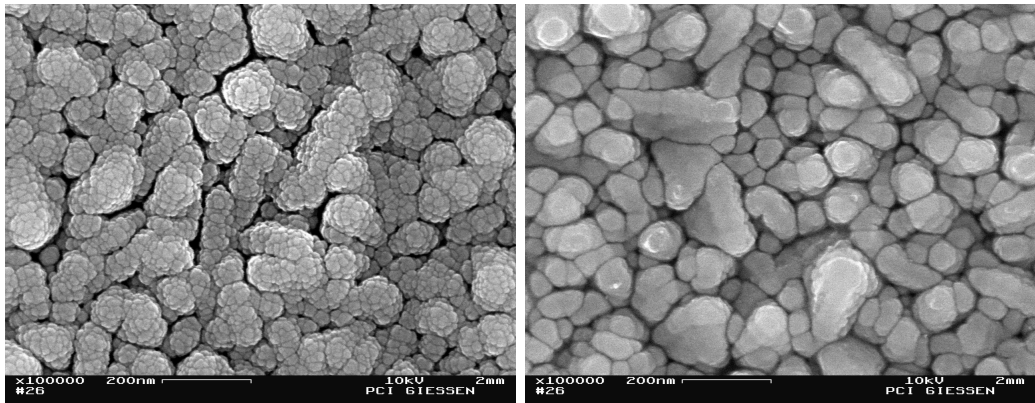
**Abbildung 6.12.:** Sputterraten des NbVO<sub>x</sub>-Mischsystems.

Eine Ursache für den größeren Abfall der Abscheidungsrate mit steigendem Sauer-

## 6. Mischsysteme

stoffanteil im Sputtergas beim Niobvanadiumoxid, verglichen mit dem Titanvanadiumoxid, könnte in der deutlich höheren Sputterleistung bei der Sauerstoffreihe des  $\text{NbVO}_x$  begründet liegen. Aufgrund der höheren Sputterleistung steigt auch die Anzahl der durch die Sauerstoffionen aus der Schicht herausgelösten Atome. Die Sputterleistung bei der Sauerstoffmessreihe des  $\text{TiVO}_x$ -Mischsystems betrug 150 W, wohingegen sie beim  $\text{NbVO}_x$  210 W betrug. Sämtliche Sputterparameter der Reihen sind dem Kapitel A zu entnehmen. Insgesamt sind die Sputterraten jedoch deutlich höher als beim Titanvanadiumoxid, was für eine industrielle Beschichtung von Vorteil wäre. Dies wird besonders augenscheinlich im Vergleich der Leistungsmessreihen der beiden Materialsysteme.

Ähnlich wie beim Titanvanadiumoxid ist auch beim Niobvanadiumoxid eine zunehmend körnige Oberflächenstruktur bei Abnahme des Anteils an Sauerstoff im Sputtergas zu erkennen. Abbildung 6.13 zeigt zwei REM-Aufnahmen der  $\text{NbVO}_x$ -Oberflächen aus der Sauerstoffmessreihe mit 5% (links) bzw. 60% (rechts) Sauerstoffanteil.

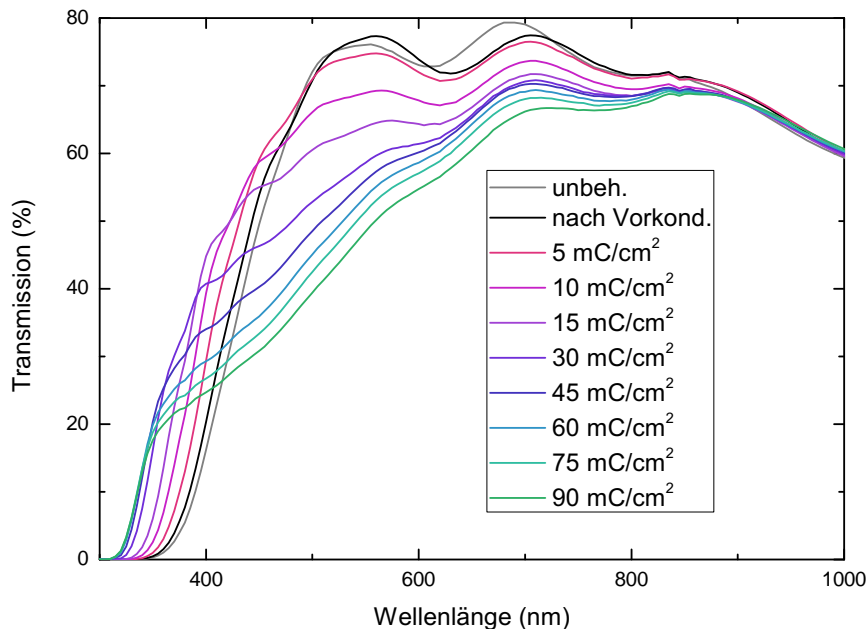


**Abbildung 6.13.:** REM-Aufnahmen von  $\text{NbVO}_x$ -Schichten bei 100.000-facher Vergrößerung hergestellt bei einem Sauerstoffgehalt von 5% (links) und 60% (rechts) im Sputtergas.

Die Körnung beim Niobvanadiummischoxid ist allerdings erheblich ausgeprägter als beim Titanvanadiumoxid. Es bleibt jedoch äußerst zweifelhaft, ob diese vergrößerte Oberfläche die Ursache für die verbesserten elektrochemischen Eigenschaften der Schichten ist, die bei einer geringen Sauerstoffkonzentration im Sputtergas abgeschieden wurden, da sich beim  $\text{TiVO}_x$  trotz ähnlicher Strukturänderungen keine solchen Tendenzen feststellen ließen.

### 6.2.1. Messungen an optimierten NbVO<sub>x</sub>-Schichten

Um weitere Untersuchungen des Materialsystems zu ermöglichen, wurden mehrere Proben mit den für dieses System optimierten Sputterbedingungen (Sputterleistung: 210 W; Gesamtgasmenge: 40 sccm; Sauerstoffanteil im Sputtergas: 10%) abgeschieden. Es wurden Proben mit größerer Schichtdicke hergestellt, um die Ramanmessungen zu verbessern, die durch die mangelnde kristalline Struktur der Schichten erschwert waren. Um das elektrochrome Verhalten des NbVO<sub>x</sub> bewerten zu können, wurde eine auf K Glass gesputterte Schicht mit einer Dicke von 300nm schrittweise beladen. Die in Abbildung 6.14 zu sehenden optischen Spektren erstrecken sich vom unbehandelten und deinterkalierten Zustand nach der Vorkonditionierung bis hin zu einer Beladung mit 90 mC/cm<sup>2</sup>. Die Versuche die Schicht mit 105 mC/cm<sup>2</sup> zu beladen, führten zur irreversiblen inhomogenen Verfärbungen auf der Schicht, so dass anders als bei der vergleichbaren Titanvanadiumoxidschicht hier kein Spektrum nach der abschließenden Deinterkalation gemessen werden konnte.

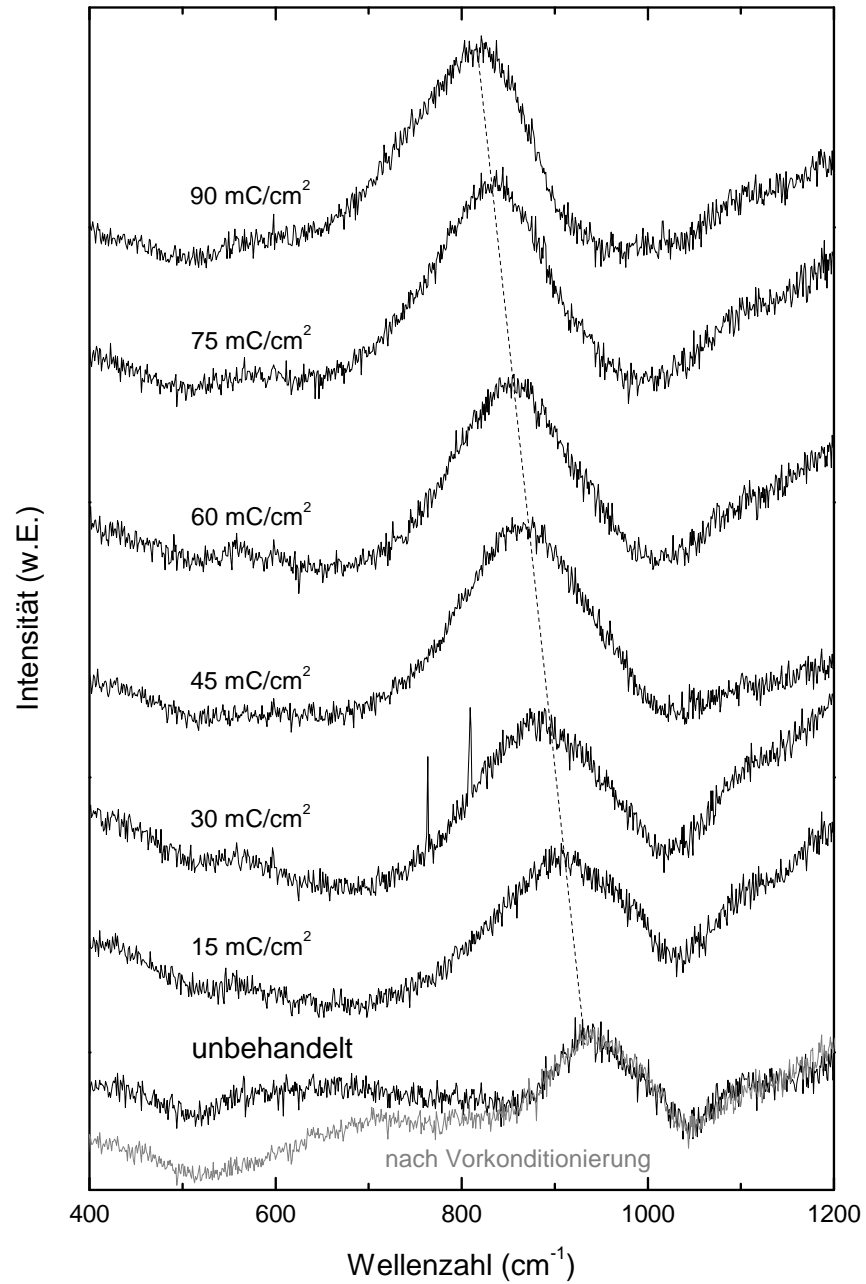


**Abbildung 6.14.:** *Transmission einer 300 nm dicken NbVO<sub>x</sub>-Schicht auf K Glass bei verschiedenen Interkalationsschritten.*

Bereits nach der Vorkonditionierung der Schicht durch mehrmaliges Be- und Entladen mit 5 mC/cm<sup>2</sup> kommt es zu optischen Veränderungen der Schicht, da gerade in den ersten Zyklen ein Teil der Ladung irreversibel im Material verbleibt. Daher ist auch die Vorkonditionierung der Schichten wichtig für aussagekräftige Messergebnisse. Mit zunehmender Beladung werden die Differenzen in der Transmission mit den einzelnen Beladungsschrit-

## 6. Mischsysteme

ten immer kleiner. Ähnliches war bereits beim Titanvanadiumoxid zu bemerken.



**Abbildung 6.15.:** Ramanspektren einer 300 nm dicken  $NbVO_x$ -Schicht bei verschiedenen Interkalationsschritten.

Auch bei den Ramanspektren (siehe Abbildung 6.15), die unter Abzug des Spektrums



des K Glassubstrates dargestellt sind, sind Ähnlichkeiten zum  $\text{TiVO}_x$  zu beobachten, zeigt sich doch auch hier das Maximum im Bereich von 940 Wellenzahlen, das auf das Vanadiumoxid zurückgeführt werden kann und das der Schwingungsmode der  $\text{V}^{4+}=\text{O}$ -Bindung zugeschrieben wird [130, 79]. Es ist außerdem mit zunehmender Lithiuminterkalation eine immer stärker werdende Verschiebung dieses Maximums hin zu kleineren Wellenzahlen zu beobachten, was auf die Vergrößerung der Bindungslänge der für diese Schwingung verantwortlichen Bindung hinweist. Die Verschiebung wird jedoch nicht durch neu auftretende Maxima unterbrochen, wie das beim Titanvanadiumoxid zu beobachten war, sondern setzt sich während sämtlicher Interkalationsschritte fort und fällt insgesamt bedeutend geringer aus als die für  $\text{TiVO}_x$  beobachtbare. Zusätzlich ist ebenso wie schon beim  $\text{TiVO}_x$  und auch beim reinen Vanadiumoxid [130, 79] ein Anstieg des bei etwa  $940\text{ cm}^{-1}$  liegenden Maximums zu erkennen, was auf eine vermehrte Anzahl der diese Schwingung verursachenden Bindung hindeutet.

Hinweise über die Rolle des Nioboxides im elektrochromen Verhalten des Mischsystems konnten nicht gefunden.

### 6.3. Tantalvanadiumoxid

Die Tantalvanadiumoxidbeschichtungen erfolgten mit einem 4-Zoll-Tantaltarget der Lesker Company mit einer Zusammensetzung von 50/50 Atomprozent.

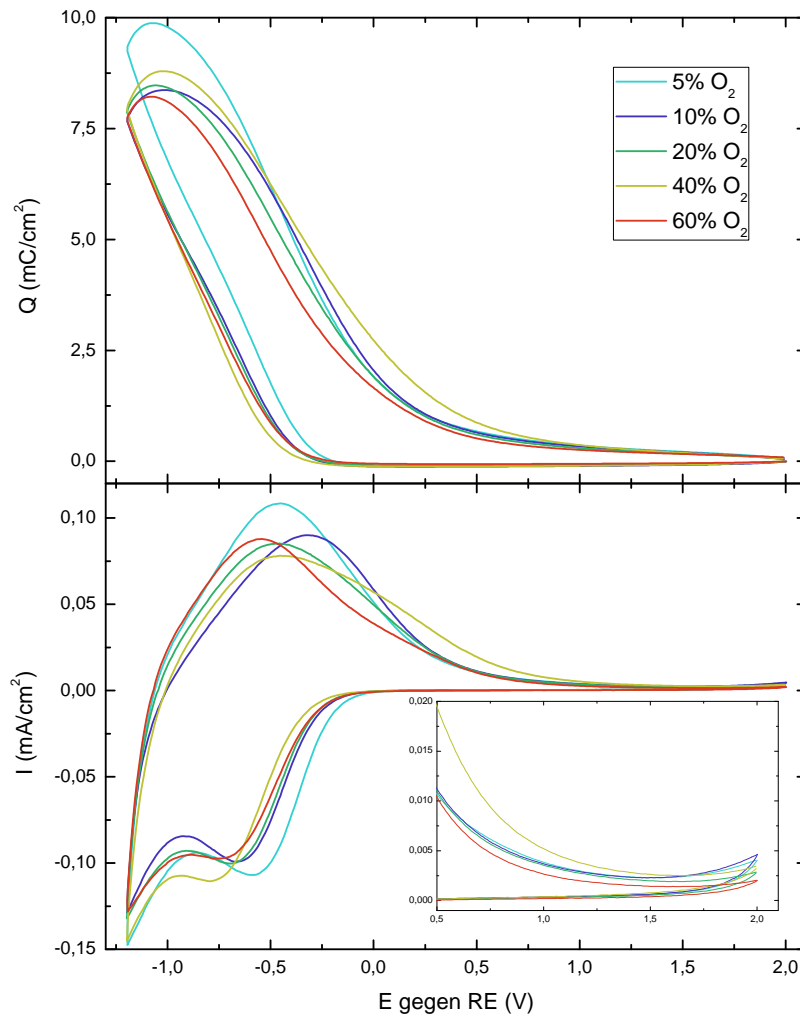
Wie zuvor auch schon beim Titan- und Niobvanadiumoxid wurde die Optimierung der Schichten in der one-factor-at-a-time Methode durchgeführt, wobei zuerst die Sputterleistung, dann die zugefügte Gesamtgasmenge und damit der Druck sowie abschließend der Sauerstoffanteil im Sputtergas variiert wurden, um möglichst hohe Ladungskapazitäten bei gleichzeitig geringer Einfärbeefferizienz zu erzielen. Die Sputterparameter wurden dabei in den Bereichen von 100 bis 300 W bzw. von 20 bis 140 sccm zugeführtem Gesamtgasfluss sowie von 5 bis 60% Sauerstoffanteil im Sputtergas verändert.

Die Cyklovoltammogramme wurden wie auch schon bei den anderen Vanadiummischoxidsystemen im Bereich von -1,2 bis 2 V gemessen. Die Messgeschwindigkeit betrug hierbei 10 mV/s und es wurde jeweils der 9. Zyklus zur Bestimmung der Größen  $Q_{max}$  und  $dQ/dE$  genutzt. Die Abscheidung der Schichten passierte auf K Glass mit einer Schichtdicke von 100 nm.

In Abbildung 6.16 sind die CVs und die daraus errechneten interkalierten Ladungen der die Optimierung des Tantalvanadiumoxides abschließenden Messreihe dargestellt. Während der Sauerstoffmessreihe wurde der Sauerstoffgehalt im Sputtergas variiert, wobei gleichzeitig die Sputterleistung und der Gesamtfluss konstant bei 250 W bzw. 110 sccm

## 6. Mischsysteme

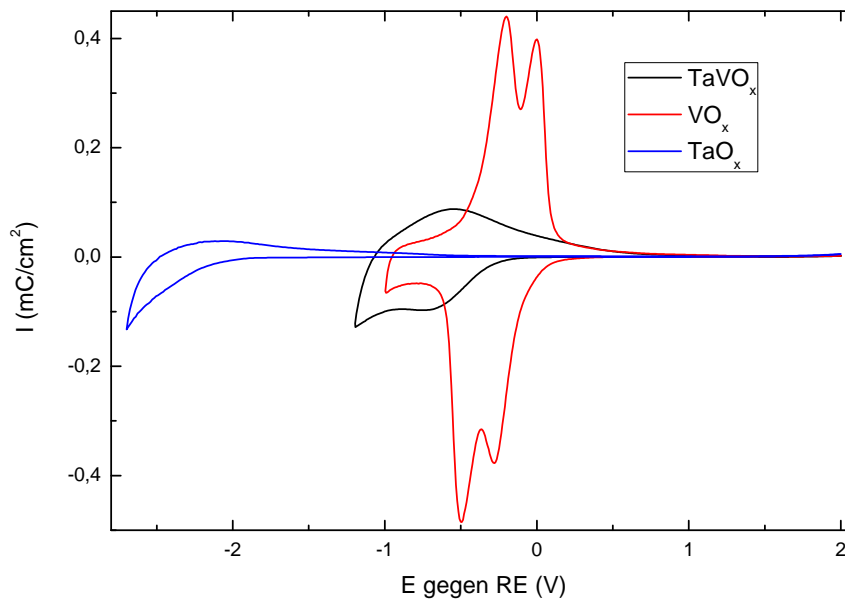
gehalten wurden. In der ersten Messreihe, bei der die Sputterleistung verändert wurde, ließe sich noch ein Trend zu besseren elektrochemischen Kenngrößen und sich verschlechternden optischen Eigenschaften, d.h., einer höheren Einfärbeeffizienz bei zunehmender Leistung, erkennen. Ein Trend ist im Falle der Sauerstoffmessreihe jedoch nicht zu beobachten. Einzig die mit 5% Sauerstoff im Sputtergas hergestellte Schicht weist eine nennenswert höhere, maximal interkalierte Ladung auf.



**Abbildung 6.16.:** *Interkalierte Ladung (oben) und CVs (unten) der bei verschiedenem Sauerstoffgehalt im Sputtergas hergestellten  $\text{TaVO}_x$ -Schichten.*

Die elektrochemischen Kenngrößen erweisen sich daher hier als wenig aussagekräftig zur Optimierung der Schicht.

Trotz der im Vergleich zum Nioboxid erst zu einem sehr niedrigen Potential einsetzenden elektrochemischen Reaktion des Tantaloxides (siehe Abbildung 6.17) ist die Form des CVs und die Spannung, bei der sich die Reaktionsmaxima befinden, mit der des Titan- und des Niobvanadiumoxides vergleichbar. Die Spannung, bei der die Reaktionsmaxima des Mischoxides auftreten, scheinen daher vom Vanadiumoxid bestimmt zu werden. Abbildung 6.17 zeigt den neunten Zyklus des CVs einer jeweils 100 nm dicken  $\text{TaVO}_x$ - und Vanadiumoxidschicht im Bereich von -1,2 bzw. -1 bis 2 V. Im Falle des Tantaloxides war es der 15. Zyklus und die Schichtdicke betrug 200 nm. Der Messbereich von -2,7 bis 2 V war hier allerdings bedeutend größer, da die elektrochemische Reaktion beim Tantaloxid bei viel niedrigeren Spannungen einsetzt, als das bei den anderen behandelten Materialien der Fall ist. Außerdem sind zumindest die elektrochemischen Eigenschaften der hier vorgestellten amorphen Tantaloxidschichten nur sehr gering ausgebildet, wie bereits in Abschnitt 5.2 behandelt.

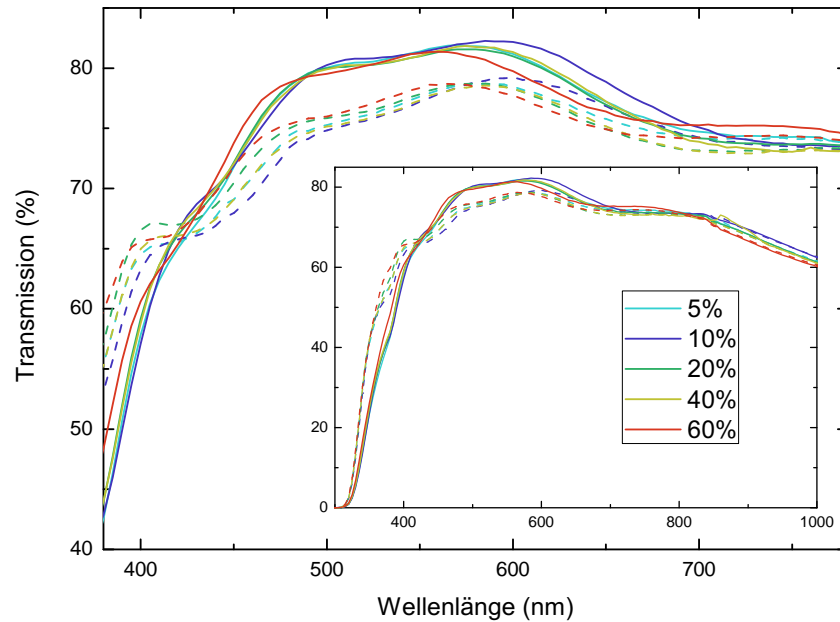


**Abbildung 6.17.:** CVs von Vanadiumoxid- (rot), Tantaloxid- (blau) und Tantalvanadiumoxid-Schichten (schwarz).

Aus den optischen Spektren der Tantalvanadiumoxidproben der Sauerstoffmessreihe lässt sich auch nur schwer eine Tendenz erkennen. Alle Schichten weisen ein im Vergleich zum Titan- bzw. Niobvanadiumoxid nur sehr schwaches elektrochromes Verhalten auf. Insgesamt unterscheiden sich die einzelnen Schichten sowohl in ihren elektrochemischen als auch in ihren elektrochromen Eigenschaften nur wenig. Betrachtet man jedoch die Werte der Kenngrößen für alle Messreihen (siehe Kapitel A), wird die Verbesserung dieser

## 6. Mischsysteme

hin zu höheren  $Q_{max}$  und  $dQ/dE$  bei gleichzeitig niedriger CE deutlich. Da aber für diese die Optimierung abschließende Messreihe kein Verlauf der Messergebnisse erkennbar ist, wurden die Parameter der Schicht mit der niedrigsten Einfärbefizienz und vergleichbar guten elektrochemischen Eigenschaften ausgewählt.



**Abbildung 6.18.:** *Transmissionspektren der mit verschiedenem Sauerstoffanteil im Sputtergas hergestellten TaVO<sub>x</sub>-Schichten im mit 15 mC/cm<sup>2</sup> interkalierten (gestrichelte Linien) und deinterkalierten Zustand (durchgezogene Linien).*

Die Werte der einzelnen Kenngrößen sowie deren Herstellungsparameter lassen sich der Tabelle 6.3 entnehmen. Als optimierte Parameter wurden die der mit 60% Sauerstoffanteil im Sputtergas hergestellten Schicht ausgewählt.

O <sub>2</sub> -Anteil (%)	5	10	20	40	60
$Q_{max}$ (mC/cm <sup>2</sup> )	9,9	8,4	8,5	8,8	8,2
$dQ/dE$ (mC/cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> )	10,4	9,2	9,9	11,2	10,0
$T_{vis}(d)$ (%)	80,5	80,9	80,3	80,4	80,0
$T_{vis}(i)$ (%)	77,0	76,9	77,2	76,8	77,3
CE (cm <sup>2</sup> /C)	1,3	1,5	1,1	1,3	1,0

**Tabelle 6.3.:** *Kenngrößen der Sauerstoffmessreihe des Tantalvanadiumoxides.*

Mit den Sputterparametern dieser Schicht wurden dann Schichten verschiedener Dicke

für weitere Untersuchungen abgeschieden.

Die Sputterraten zeigen in ihrem Verlauf ein ganz ähnliches Verhalten, wie es bereits beim Titanvanadium- und beim Niobvanadiumoxid zu beobachten war. Der Abfall der Beschichtungsrate bei zunehmendem Sauerstoffanteil im Sputtergas ist hier allerdings noch stärker ausgeprägt, als er das bereits beim Niobvanadiumoxid war. Dies mag erneut auf die deutlich höhere Sputterleistung von 250 W bei dieser Messreihe zurückzuführen sein. Die Ursachen für die einzelnen Verläufe wurden bereits in den Abschnitten 6.1 und 6.2 behandelt und sollen hier nicht noch einmal aufgegriffen werden. Die Sputterraten sind mit denen des  $\text{NbVO}_x$ -Mischsystems vergleichbar, wenn nicht sogar auch unter Berücksichtigung der abweichenden Sputterparameter noch etwas höher. So wurde die Leistungsmessreihe des Niobvanadiumoxides unter den konstant gehaltenen Sputterparametern von 100 sccm zugeführter Gesamtgasmenge und einem Sauerstoffanteil von 40% im Sputtergas hergestellt, wohingegen es bei der Leistungsmessreihe des Tantalvanadiumoxides 50 sccm und 40% waren.

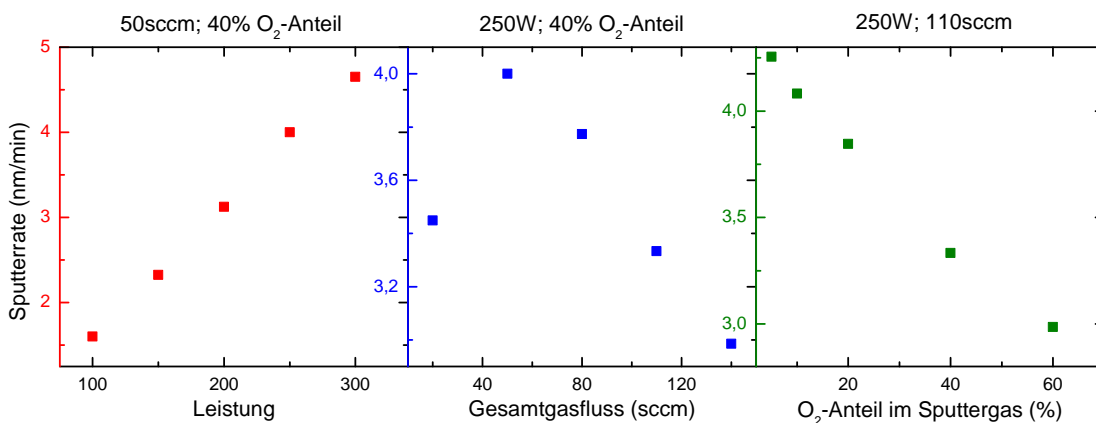
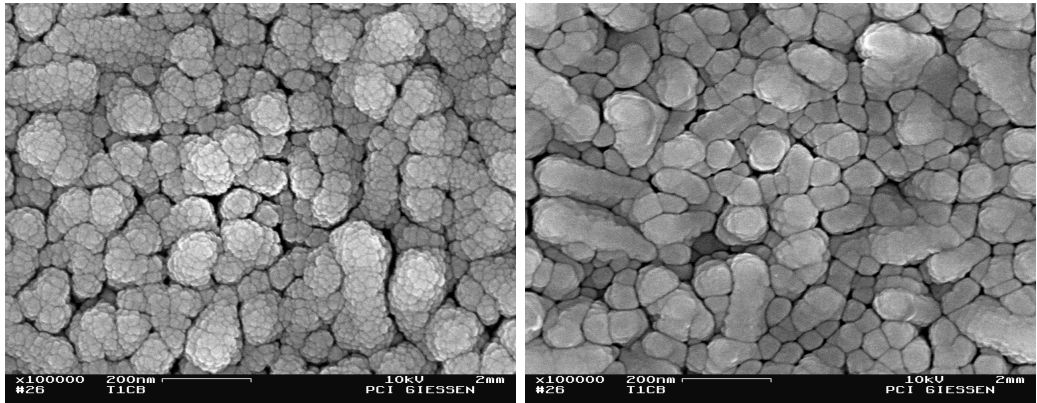


Abbildung 6.19.: Sputterraten des  $\text{TaVO}_x$ -Mischsystems.

Auch bei den Untersuchungen der Schichtoberflächen mittels der Rasterelektronenmikroskopie ergab sich das bereits von den zuvor behandelten Mischoxiden bekannte Bild. Die Variationen in Sputterleistung und zugeführter Gesamtgasmenge in die Sputterkammer bewirkten keine nennenswerte Veränderung der Struktur der Schichtoberflächen. Lediglich die gewohnte verstärkte Körnung mit abnehmendem Sauerstoffanteil im Sputtergas war zu beobachten (siehe Abbildung 6.20). Unabhängig davon welches Metalloxid (Titan-, Niob- oder Tantaloxid) dem Vanadiumoxid beigefügt war, ergaben sich für alle Mischoxide in diesem Fall vergleichbare Veränderungen der Oberflächenstruktur.

## 6. Mischsysteme

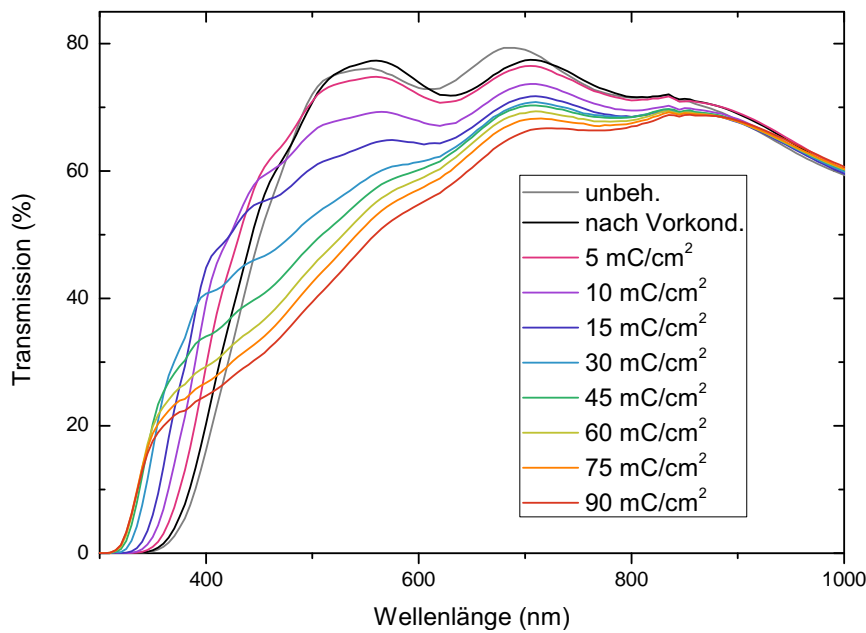


**Abbildung 6.20.:** REM-Aufnahmen von TaVO<sub>x</sub>-Schichten bei 100.000-facher Vergrößerung hergestellt bei einem Sauerstoffgehalt von 5% (links) und 60% (rechts) im Sputtergas.

### 6.3.1. Messungen an optimierten TaVO<sub>x</sub>-Schichten

Für weitere Untersuchungen des Materialsystems wurden erneut Schichten mit den optimierten Sputterparametern (Sputterleistung: 250 W; Gesamtgasmenge: 110 sccm; Sauerstoffanteil im Sputtergas: 60%) abgeschieden. Um Ramanmessungen zu ermöglichen, die durch die hohe Amorphizität der Schichten erschwert sind, wurden Proben mit größeren Schichtdicken hergestellt. Die Dicke der Schicht sowohl für die im folgenden dargestellten optischen Untersuchungen wie auch für die Ramanmessungen betrug 300nm. Auch bei diesen Schichten diente K Glass als Substrat.

In Abbildung 6.21 sind die optischen Transmissionsspektren einer 300 nm TaVO<sub>x</sub>-Schicht auf K Glass nach schrittweiser Beladung im unbehandelten und deinterkalierten Zustand nach der Vorkonditionierung bis hin zum mit 90 mC/cm<sup>2</sup> interkalierten Zustand dargestellt.



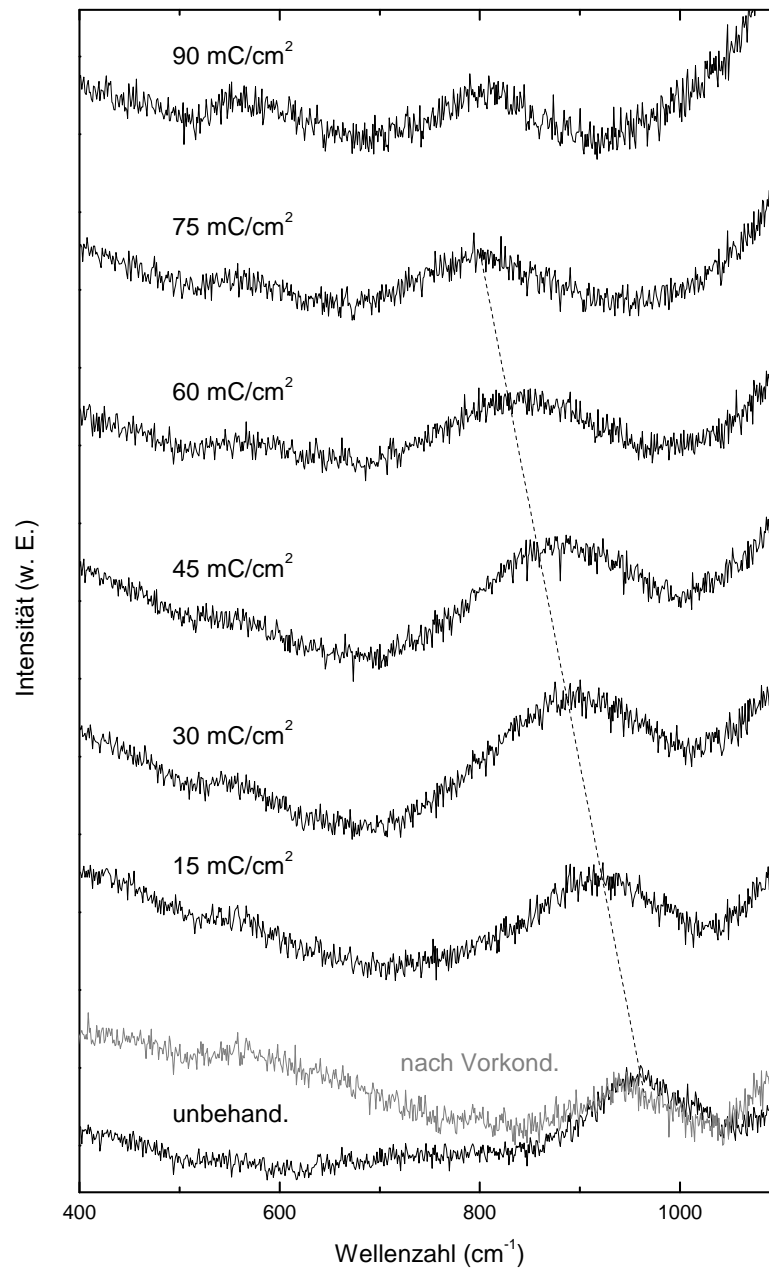
**Abbildung 6.21.:** *Transmissionsspektren einer 300 nm dicken TaVO<sub>x</sub>-Schicht auf K Glass in verschiedenen Interkalationszuständen.*

Auch hier führte, wie schon beim Niobvanadiumoxid, das Beladen mit  $105 \text{ mC/cm}^2$  zu einer irreversiblen inhomogenen Verfärbung der Schicht, so dass kein Spektrum nach abschließender Deinterkalation gemessen wurde. Nach der Vorkonditionierung kommt es zu einer kleinen optischen Veränderung, die deutlich wird, wenn man das Spektrum der unbehandelten und der vorkonditionierten Probe miteinander vergleicht. Diese Entwicklung ist bei den meisten elektrochromen Materialien, so auch beim Niob- und Tantalvanadiumoxid, zu beobachten, da während der ersten Be- und Entladezyklen ein Teil der Ladung irreversibel in der Schicht verbleibt.

Außerdem ist wie zuvor schon bei den anderen Mischoxidsystemen mit steigender Beladung ein Rückgang in der Differenz zwischen den einzelnen Beladungsschritten zu vermerken.

Die Ramanspektren, die auch hier wieder unter Abzug des Substratspektrums dargestellt sind, zeigen eine starke Ähnlichkeit zu denen des Niobvanadiumoxides. Wiederum ist die Schwingungsmode, die von Lee [130, 79] der  $\text{V}^{4+}=\text{O}$ -Bindung zugeschrieben wird, zu erkennen. Allerdings liegt sie hier im unbehandelten Zustand bei etwa  $960 \text{ cm}^{-1}$ . Die Lage des Maximums ist jedoch nur schwer zu ermitteln, da das Signal-Rausch-Verhältnis sich als äußerst ungünstig erweist. Die geringe Signalintensität des Maximums deutet auf eine starke mikrokristalline Unordnung des ohnehin röntgenamorphen Systems hin.

## 6. Mischsysteme



**Abbildung 6.22.:** Ramanspektren einer 300 nm dicken TaVO<sub>x</sub>-Schicht nach verschiedenen Interkalationsschritten.

Die Verschiebung des Maximums mit zunehmender Lithiumbeladung hin zu kleineren Wellenzahlen bleibt auch bei der schlechten Signalqualität erkennbar, wobei ein Anstieg in der Intensität des Höhepunktes nicht bemerkbar ist, was möglicherweise wiederum auf



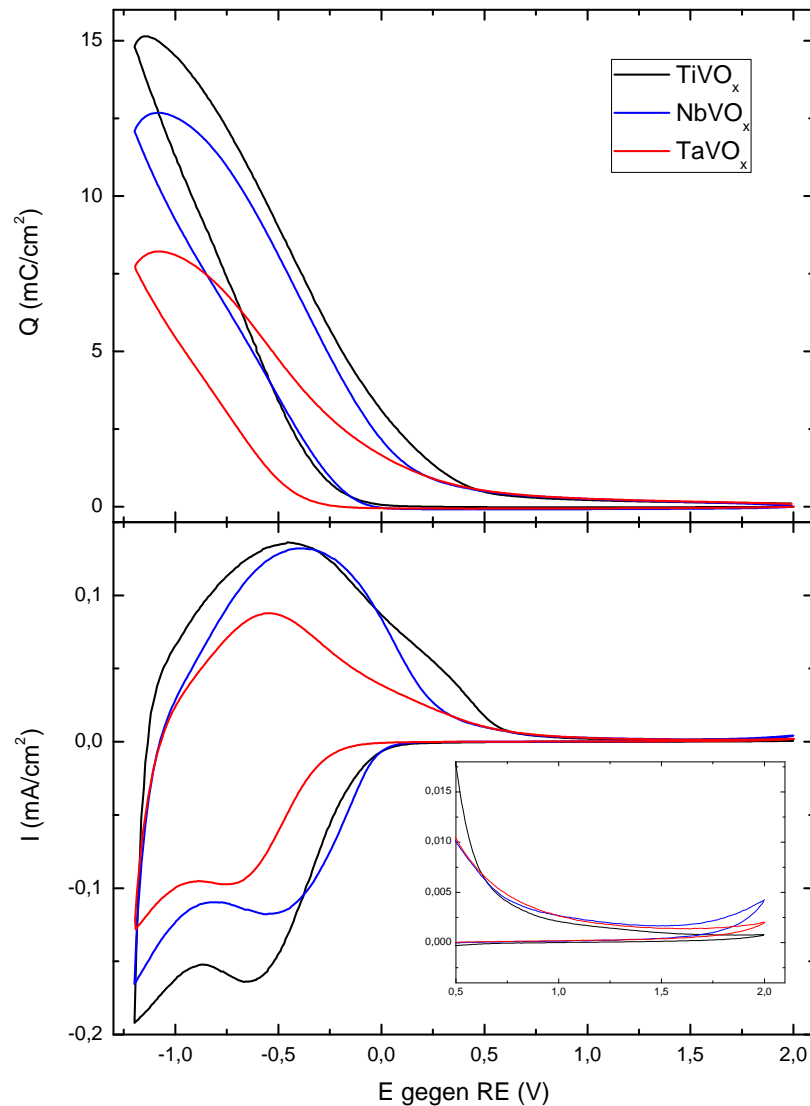
das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis zurückzuführen ist.

## 6.4. Vergleich der Materialsysteme

Bei dem Vergleich der Materialsysteme wird besonderes Gewicht auf eine möglichst geringe Einfärbeefferizienz bei einem adäquaten elektrochemischen Verhalten gelegt, d.h., es sollten Werte von 15 bis 20 mC/cm<sup>2</sup> für die maximal interkalierte Ladung innerhalb des verwendeten Spannungsbereichs von -1,2 bis 2 V erreicht werden. Eine weitere Voraussetzung für das Materialsystem ist eine möglichst gute Reversibilität des elektrochemischen Prozesses, um eine hohe Langzeitstabilität zu gewährleisten.

Betrachtet man das elektrochemische Verhalten der Vanadiummischoxide im Vergleich, so zeigt sich, dass in eine 100 nm dicken Titanvanadiumschicht mehr Lithiumionen interkaliert werden, als in Niob- bzw. Tantalvanadiumoxidschichten der gleichen Dicke (siehe Abbildung 6.23). Einzig die TiVO<sub>x</sub>-Schicht weist bei dieser Dicke die gewünschten elektrochemischen Eigenschaften auf (siehe Tabelle 6.4). Es konnte jedoch anhand von elektrochemischen Messungen an Proben mit verschiedenen Schichtdicken festgestellt werden, dass, wie zu erwarten, mit zunehmender Dicke der Schicht sowohl die maximal interkalierte Ladung ( $Q_{max}$ ) als auch die Ladung pro Spannungsdifferenz ( $dQ/dE$ ) wächst, d.h., mit steigender Schichtdicke nimmt auch die Ladungskapazität der Schicht zu.

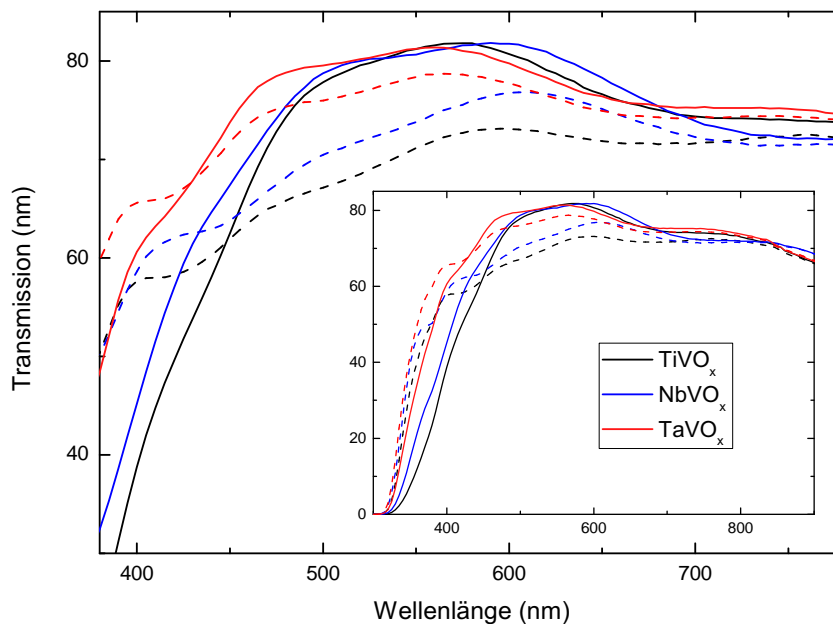
## 6. Mischsysteme



**Abbildung 6.23.:** CVs und interkalierte Ladung der Mischsysteme  $\text{TiVO}_x$  (schwarz),  $\text{NbVO}_x$  (blau) und  $\text{TaVO}_x$  (rot) im Vergleich.

Im Vergleich der Transmissionsspektren der Mischsysteme im deinterkalierten (durchgezogene Linie) und mit  $15 \text{ mC}/\text{cm}^2$  interkalierten Zustand (gestrichelte Linie) wird deutlich, dass die Differenz zwischen diesen beiden Zuständen beim Tantalvanadiumoxid am geringsten ausfällt, gefolgt vom Niob- und Titanvanadiumoxid. Die Werte für die auf die Empfindlichkeit des menschlichen Auges und das Normlicht D65 normierten deinterkalierten Spektren ( $T_{vis}(d)$ ) sind dabei ähnlich, wenn nicht sogar gleich (siehe Tabelle 6.4). Die normierten Transmissionswerte für den mit  $15 \text{ mC}/\text{cm}^2$  interkalierten Zustand

weichen, wie bereits aus der Abbildung 6.24, allerdings je nach Materialsystem stark von einander ab.



**Abbildung 6.24.:** Transmissionsspektren von 100 nm Schichten der Mischsysteme  $TiVO_x$  (schwarz),  $NbVO_x$  (blau) und  $TaVO_x$  (rot) auf K-Glass im deinterkalierten (durchgezogene Linie) und mit  $15 \text{ mC/cm}^2$  interkalierten Zustand (gestrichelte Linie).

Unabhängig von den schlechter oder besser ausfallenden elektrochemischen Eigenschaften des Materialsystems lassen sich in die 100 nm dicken Schichten  $15 \text{ mC/cm}^2$  interkalieren und auch wieder deinterkalieren. Tantalvanadiumoxid weist in dem hier dargestellten Fall dann nur noch eine Einfärbeeffizienz von  $1,0 \text{ cm}^2/\text{C}$  auf, wohingegen das Titanvanadiumoxid eine CE von  $3,5 \text{ cm}^2/\text{C}$  besitzt. Außerdem weist das  $TaVO_x$ -Materialsystem, zusätzlich zu seiner geringeren Einfärbeeffizienz, den Vorteil einer höheren Farbneutralität auf, da das  $TaVO_x$  im Vergleich zum  $TiVO_x$  eine erheblich größere Transmission im Bereich von 380 bis 550 nm besitzt.

Die Schichtdicke der Tantalvanadiumoxidschicht muss also erhöht werden um den Ansprüchen an die elektrochemischen Eigenschaften gerecht zu werden. Dies muss allerdings wieder unter Berücksichtigung der optischen Eigenschaften geschehen, da erst Messungen mit variierenden Schichtdicken gezeigt haben, dass mit zunehmender Dicke der Schichten auch die Differenz zwischen interkaliertem und deinterkaliertem Zustand steigt, obwohl die gleiche Ladungsmenge in die Schicht interkaliert wurde. Dies könnte auf unterschiedli-

## 6. Mischsysteme

che elektrochemische Reaktionen im Materialvolumen bzw. der Oberfläche hindeuten, so dass das Volumen-zu-Oberfläche-Verhältnis eine Rolle für die Einfärbung des Materials spielen könnte.

Weitere Ausführungen zu dem Einfluss der Schichtdicke auf das elektrochemische und elektrochrome Verhalten der verschiedenen Mischsysteme werden in der Dissertation von Thomas Leichtweiß nachzulesen sein [131].

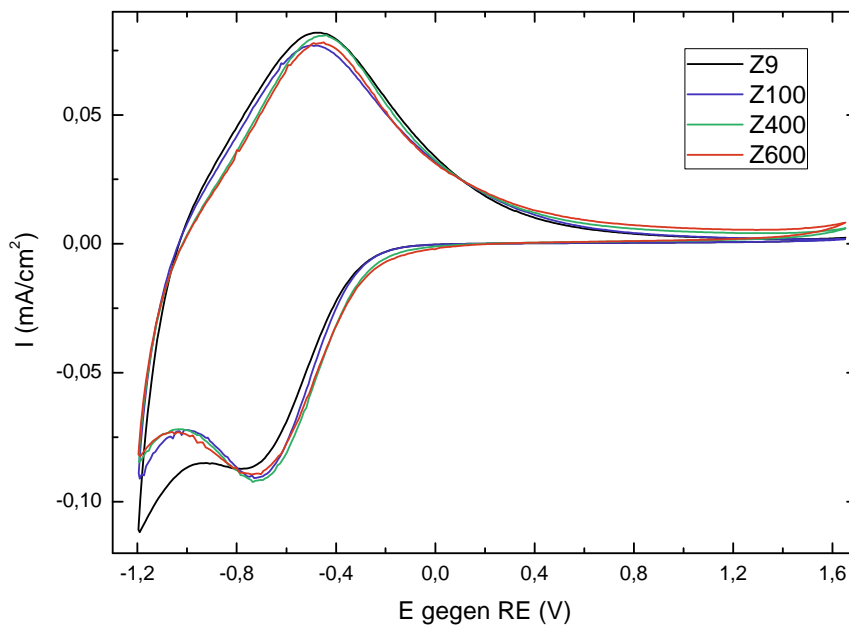
In Tabelle 6.4 sind noch einmal sowohl die elektrochemischen als auch elektrochromen Kenngrößen, sowie deren Sputterparameter zusammengefasst. Auffällig ist hier wiederum die sehr kleine Sputterrate des Titanvanadiumoxides im Vergleich zu den anderen untersuchten Mischsystemen. Im Bezug auf eine industrielle Anwendung des Materialsystems stellt diese geringe Beschichtungsrate, und der damit verbundene höhere Zeitaufwand, einen weiteren Nachteil dar.

	$Q_{max} \left( \frac{mC}{cm^2} \right)$	$dQ/dE \left( \frac{mC}{cm^2 \cdot V} \right)$	$T_{vis}(d)$ (%)	$T_{vis}(i)$ (%)	$CE \left( \frac{cm^2}{C} \right)$
TiVO <sub>x</sub>	15,1	16,1	79,6	70,6	3,5
NbVO <sub>x</sub>	12,7	12,1	80,0	73,7	2,4
TaVO <sub>x</sub>	8,2	10,0	80,0	77,3	1,0

	Sputterrate $\left( \frac{nm}{min} \right)$	Leistung (W)	Gasmenge (sccm)	O <sub>2</sub> -Anteil (%)
TiVO <sub>x</sub>	0,8	150	50	40
NbVO <sub>x</sub>	3,3	210	40	10
TaVO <sub>x</sub>	3,0	250	110	60

**Tabelle 6.4.:** Kenngrößen und Sputterparameter der Mischsysteme im Vergleich.

In einer Langzeitmessung konnte auch die gesteigerte Reversibilität des Tantalvanadiumoxids (siehe Abbildung 6.25) im Vergleich zum reinen Vanadiumoxid (siehe Abbildung 5.16) gezeigt werden. Wie auch schon beim Vanadiumpentoxid erfolgte hierzu die Messung eines Cyclovoltammogramms mit einer Zyklenzahl von etwa 600. Die Zyklen wurden um unerwünschte Nebenreaktionen beim Entladen der Schicht zu vermeiden in einem Spannungsbereich von -1,2 bis 1,65 V gemessen. Auch hier betrug die Messgeschwindigkeit 10 mV/s. Aus Abbildung 6.25 wird deutlich, dass spätestens ab dem Zyklus 100 keine nennenswerten Veränderungen der elektrochromen Eigenschaften der Beschichtung innerhalb der untersuchten Messdauer auftreten. Das TaVO<sub>x</sub>-Mischsystem weist also eine erheblich verbesserte Langzeitstabilität im Vergleich zum Vanadiumoxid auf. Dies deutet darauf hin, dass sowohl Tantal- als auch Vanadiumoxid zum elektrochemischen Verhalten der Beschichtung beitragen.



**Abbildung 6.25.:** Langzeitmessung an 100 nm dicker  $TaVO_x$ -Probe hergestellt mit optimierten Sputterparametern.

Allerdings deuten sowohl die Röntgenamorphizität als auch die aus den Ramanmessungen ersichtliche hohe Unordnung des Systems auf mikrokristalliner Ebene darauf hin, dass es sich hier nicht um ein Gemisch mit einzelnen Phasen aus Tantal- und Vanadiumoxid handeln könnte, sondern vielmehr um eine amorphe Verbindung beider Oxide, so dass in diesem Fall nur schwer von den Eigenschaften der einzelnen Materialien auf die Eigenschaften der Verbindung geschlossen werden kann.

Insgesamt lässt sich jedoch sagen, dass sowohl das Niob- als auch das Tantalvanadiumoxid gerade in Bezug auf die elektrochromen Eigenschaften, die ja möglichst minimal ausfallen sollten, um eine hohe Helltransmission des kompletten schaltbaren Fensters zu gewährleisten, deutliche Vorteile gegenüber dem Titanvanadiumoxid aufweisen. Gerade das Tantalvanadiumoxid bietet, wie zuvor erwähnt, noch den zusätzlichen Gewinn einer erhöhten Farbneutralität.

Die elektrochemischen Eigenschaften des Niob- und des Tantalvanadiumoxides fallen allerdings bei gleicher Schichtdicke weniger ausgeprägt aus, als die des Titanvanadiums, so dass hier noch ein Optimum der Schichtdicke gesucht werden muss, damit die vom Wolframoxid als Elektrode geforderte Ladungskapazität gegeben ist. Erste Untersuchungen der elektrochemischen und elektrochromen Eigenschaften der drei Mischsysteme zeigen

## 6. *Mischsysteme*

jedoch, dass Tantal- und Niobvanadiumoxid auch bei erhöhter Schichtdicke ihre vergleichsweise geringere Einfärbefizienz beibehalten (weitere Ausführungen siehe [131]).

Auch von seiner Langzeitstabilität scheint das Tantalvanadiumoxid durchaus als Gegenelektrode zum Wolframoxid geeignet, wobei hier endgültige Gewissheit erst nach umfangreicheren Untersuchungen möglich ist.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit sind einige Möglichkeiten aufgezeigt worden, um elektrochrome Beschichtungen und damit auch elektrochrome Fensterscheiben zu verbessern. Hierzu gehört die umsichtige Auswahl des verwendeten Substrates bzw. TCOs, da anhand des Beispiels des Wolframoxides deutlich gemacht werden konnte, welchen großen Einfluss dieses sowohl auf die Morphologie der abgeschiedenen Wolframschichten als auch auf die makroskopisch messbaren elektrochemischen Eigenschaften hat. Besonderes Augenmerk ist hierbei auf die Oberflächenbeschaffenheit des TCOs zu legen, da eine Verbesserung der elektrochromen und elektrochemischen Eigenschaften des  $\text{WO}_x$  mit zunehmender Oberflächenrauigkeit des TCOs zu beobachten war. Desweiteren konnten entscheidende Fortschritte im Bezug auf das Transmissionsverhalten und die Farbneutralität der Gegenelektrode erzielt werden. Die gewünschte Aufhellung der Gegenelektrode im interkalierten Zustand konnte durch ein neues Materialsystem, Tantalvanadiumoxid, was geringere Einfärbefizienz und höhere Farbneutralität als das Vergleichssystem Titanvanadiumoxid aufweist, gewährleistet werden. Diese Aufhellung der Gegenelektrode im interkalierten Zustand in Verbindung mit einer erhöhten Farbneutralität des Materials sollte im Gesamtsystem des Smart Windows zu einer höheren Helltransmission und Farbneutralität dieses Zustands führen, wobei die Dunkeltransmission hiervon nicht beeinflusst wird, so dass eine größere Variation der Transmission der schaltfähigen Scheibe möglich wird.

Insgesamt lässt sich sagen, dass auf dem Gebiet der elektrochromen Fensterverglasung trotz der bis jetzt bereits erzielten Erfolge, und der mittlerweile kommerziell erhältlichen elektrochromen Fenster, immer noch viel Arbeit geleistet werden kann, sowohl in Bezug auf die Erforschung der dem elektrochromen Verhalten der Materialien zugrundeliegenden Mechanismen als auch auf die direkte Optimierung der Systemeigenschaften.

Nach der erfolgreichen Herstellung und Optimierung der Elektrode (Wolframoxid) wie auch der Gegenelektrode (Tantalvanadiumoxid) befassen sich derzeitige Projekte mit der Synthese des Elektrolyten. Hier wird erneut eine Beschichtung mittels Sputterverfahren angestrebt, sodass sich der vollständige Schichtaufbau, inklusive des TCOs, in einem inline-Verfahren herstellen lassen würde.

## *7. Zusammenfassung und Ausblick*

Es bleibt zu wünschen, dass die Innovationen für das System der Smart Windows, die in dieser Arbeit vorgestellt werden konnten, dazu beitragen werden elektrochrome Scheiben nicht nur in ihren Eigenschaften zu verbessern, sondern auch für den Verbraucher interessanter zu machen. Es wird sich jedoch erst in Zukunft zeigen, in wie weit sich schaltbare Fensterscheiben das Interesse und die Akzeptanz der breiten Öffentlichkeit sichern können.



## A. Sputterparameter und Kenngrößen der Vanadiummischoxide

### A.1. Titanvanadiumoxid

	Sputterraten (nm/min)	Leistung (W)	Gasfluss (sccm)	O <sub>2</sub> -Anteil (%)
TiVO <sub>xa1</sub>	1,08	200	50	40
TiVO <sub>xa2</sub>	0,75	150	50	40
TiVO <sub>xa3</sub>	1,41	250	50	40
TiVO <sub>xa4</sub>	1,79	300	50	40
TiVO <sub>xa5</sub>	0,47	100	50	40
TiVO <sub>xa6</sub>	0,64	150	80	40
TiVO <sub>xa7</sub>	0,55	150	110	40
TiVO <sub>xa8</sub>	0,47	150	140	40
TiVO <sub>xa9</sub>	0,77	150	20	40
TiVO <sub>xa10</sub>	0,83	150	50	5
TiVO <sub>xa11</sub>	0,74	150	50	20
TiVO <sub>xa12</sub>	0,76	150	50	10
TiVO <sub>xa13</sub>	0,74	150	50	30
TiVO <sub>xa14</sub>	0,75	150	50	60

Table A.1.: Sputterparameter des Titanvanadiummischoxides

## A. Sputterparameter und Kenngrößen der Vanadiummischoxide

	$Q_{max}$ (mC/cm <sup>2</sup> )	dQ/dE (mC/cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> )	$T_{vis}(d)$ (%)	$T_{vis}(i)$ (%)	CE (cm <sup>2</sup> /C)
TiVOxa1	16,1	16,3	79,6	69,7	3,9
TiVOxa2	15,1	16,1	79,6	70,6	3,5
TiVOxa3	17,1	17,5	79,3	68,9	4,1
TiVOxa4	15,4	15,5	78,6	67,8	4,3
TiVOxa5	13,2	13,4	80,0	71,0	3,5
TiVOxa6	14,4	14,7	78,7	69,1	3,8
TiVOxa7	14,4	14,9	78,9	68,7	4,0
TiVOxa8	15,0	15,5	79,4	69,2	4,0
TiVOxa9	14,5	15,5	79,5	69,1	4,1
TiVOxa10	20,4	17,4	79,7	69,4	4,0
TiVOxa11	19,7	17,4	80,3	70,1	3,9
TiVOxa12	22,4	19,2	79,7	70,1	3,7
TiVOxa13	20,0	17,3	80,1	69,9	3,9
TiVOxa14	19,0	17,0	79,5	70,1	3,6

**Table A.2.:** Kenngrößen des Titanvanadiummischoxides

## A.2. Niobvanadiumoxid

	Sputterraten (nm/min)	Leistung (W)	Gasfluss (sccm)	O <sub>2</sub> -Anteil (%)
NbVOxa1	1,59	160	100	50
NbVOxa2	0,92	110	100	50
NbVOxa3	1,96	210	100	50
NbVOxa4	2,56	260	100	50
NbVOxa5	3,03	310	100	50
NbVOxa6	2,22	210	70	50
NbVOxa7	1,96	210	130	50
NbVOxa8	2,44	210	40	50
TNbVOxa9	1,55	210	160	50
NbVOxa10	2,08	210	20	50
NbVOxa11	3,28	210	40	5
NbVOxa12	2,56	210	40	30
NbVOxa13	2,28	210	40	10
NbVOxa14	2,33	210	40	60

**Table A.3.:** Sputterparameter des Niobvanadiummischoxides

### A.3. Tantalvanadiumoxid

	$Q_{max}$ (mC/cm <sup>2</sup> )	dQ/dE (mC/cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> )	T <sub>vis</sub> (d) (%)	T <sub>vis</sub> (i) (%)	CE (cm <sup>2</sup> /C)
NbVOxa1	7,8	7,9	81,3	74,2	6,7
NbVOxa2	7,1	7,2	81,1	74,2	2,6
NbVOxa3	9,3	9,4	80,8	73,6	2,7
NbVOxa4	10,2	10,1	80,2	72,9	2,8
NbVOxa5	11,6	11,6	79,6	72,1	2,9
NbVOxa6	8,9	9,2	80,5	73,3	2,7
NbVOxa7	8,9	9,1	80,5	73,1	2,8
NbVOxa8	11,1	11,0	80,1	74,7	2,0
NbVOxa9	9,6	10,0	79,8	74,3	2,1
NbVOxa10	9,8	9,7	79,7	73,0	2,5
NbVOxa11	15,4	14,5	79,0	73,4	2,1
NbVOxa12	9,4	9,0	79,0	73,9	1,9
NbVOxa13	12,7	12,1	80,0	73,7	2,4
NbVOxa14	8,8	9,1	80,7	73,7	2,6

Table A.4.: Kenngrößen des Niobvanadiummischoxides

### A.3. Tantalvanadiumoxid

	Sputterraten (nm/min)	Leistung (W)	Gasfluss (sccm)	O <sub>2</sub> -Anteil (%)
TaVOxa1	4,65	300	50	40
TaVOxa2	4,00	250	50	40
TaVOxa3	3,13	200	50	40
TaVOxa4	2,33	150	50	40
TaVOxa5	1,60	100	50	40
TaVOxa6	3,77	250	80	40
TaVOxa7	3,33	250	110	40
TaVOxa8	2,99	250	140	40
TabVOxa9	3,45	250	20	40
TaVOxa11	4,26	250	110	5
TaVOxa12	4,08	250	110	10
TaVOxa13	3,85	250	110	20
TaVOxa14	2,99	250	110	60

Table A.5.: Sputterparameter des Tantalvanadiummischoxides

A. Sputterparameter und Kenngrößen der Vanadiummischoxide

	$Q_{max}$ (mC/cm <sup>2</sup> )	dQ/dE (mC/cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> )	$T_{vis}(d)$ (%)	$T_{vis}(i)$ (%)	CE (cm <sup>2</sup> /C)
TaVOxa1	6,5	8,1	80,0	75,8	1,6
TaVOxa2	7,1	8,2	79,6	76,3	1,2
TaVOxa3	6,6	7,4	79,8	75,9	1,5
TaVOxa4	6,1	6,8	80,4	76,9	1,3
TaVOxa5	5,9	6,7	80,5	77,3	1,2
TaVOxa6	7,4	9,2	80,2	76,3	1,4
TaVOxa7	8,8	11,2	80,4	76,8	1,3
TaVOxa8	7,5	9,2	80,4	76,9	1,3
TaVOxa9	7,5	9,5	77,4	74,4	1,1
TaVOxa11	9,9	10,4	80,5	77,0	1,3
TaVOxa12	8,4	9,2	80,9	76,9	1,5
TaVOxa13	8,5	9,9	80,3	77,2	1,1
TaVOxa14	8,2	10,0	80,0	77,3	1,0

**Table A.6.:** Kenngrößen des Tantalvanadiummischoxides

## B. Analysemethoden

### B.1. Elektrochemische Messmethoden

#### B.1.1. Messaufbau

Das Interkalieren und Deinterkalieren, also das Injizieren und Extrahieren der Lithiumionen in die Schicht, wurde mittels elektrochemischer Methoden durchgeführt. Hierzu wurde eine elektrochemische Messzelle in der Drei-Elektroden-Konfiguration verwendet. Als Arbeitselektrode dient hier die zu untersuchende aktive Schicht, als Gegenelektrode ein Titanblech und als Referenzelektrode findet eine nicht wässrige Ag/Ag<sup>+</sup>-Elektrode von BAS Verwendung. Zur Steuerung steht ein Potentiostat des Modells LPG-03 der Firma Bank-Electronics zur Verfügung. Er dient dazu, das Potential zwischen Referenzelektrode und Gegenelektrode konstant zu halten, so dass nur ein Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode zugelassen wird. Als Flüssigelektrolyt wird einmolare Lithiumperchlorat (LiClO<sub>4</sub>)-Lösung in Propylencarbonat (PC) genutzt.

Um eine Kontamination des Elektrolyten mit Wasser und eine damit verbundene Verfälschung der Messergebnisse zu minimieren, findet die einmal wöchentliche Erneuerung des LiClO<sub>4</sub>/PC-Elektrolyten in einer mit Argon gefüllten Glovebag statt. Sämtliche Proben wurden mit Permacell P377 Klebeband maskiert, um eine definierte Probengröße zu erhalten.

Um das in-situ-Messen optischer Spektren innerhalb der Messzelle zu ermöglichen, steht ein optischer Messaufbau zur Verfügung. Die Probe befindet sich hierfür in einer Glasküvette und mittels einer glasfasergeführten Halogenlichtquelle wird sie senkrecht zur Probenoberfläche durchstrahlt. Die Transmissionsspektren werden aufgenommen über einen tcd 1205-Detektor von Toshiba. Als Referenz wird ein Spektrum mit der mit LiClO<sub>4</sub>/PC-Lösung gefüllten Küvette genutzt.

#### B.1.2. Cyclovoltammetrie (CV)

Bei der Cyclovoltammetrie wird ein lineares Potential zwischen Arbeits- und Gegenelektrode bis zu einem zuvor festgelegten Grenzwert angelegt und bei Erreichen dieses ebenso

## B. Analysemethoden

wieder zurückgefahren. Dies geschieht periodisch. Die Spannungs-Zeit-Kurve bildet also eine Dreiecks- bzw. Sägezahnform. Während dieses Vorgangs wird der Strom, der zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließen muss, um die Spannung bzw. das Potential aufrecht zu halten, gemessen und gegen die vorgegebene Spannung aufgetragen. Es entsteht eine zyklische Spannungs-Strom-Kurve, ein Cyclovoltammogramm.

Tritt eine elektrochemische Reaktion in dem gewählten Spannungsbereich auf, kommt es zu Stromspitzen im Diagramm. Sie können dazu dienen, die Art der auftretenden Reaktion zu bestimmen. Ist das untersuchte Material elektrochemisch reversibel, lässt sich im Cyclovoltammogramm eine anodische und eine kathodische Teilreaktion unterscheiden.

Ein Zyklus beginnt in den in dieser Arbeit gezeigten Fällen jeweils beim höchsten Potential, d.h., dem ungeladenen Zustand bei einem kathodisch elektrochromen Material.

Durch Integration lässt sich aus der Strom-Spannungs-Kurve die geflossene Ladung bestimmen und gut erkennen, welcher Anteil der Ladung irreversibel in der Beschichtung verblieben ist. Um zwischen verschiedenen Proben besser vergleichen zu können, werden sämtliche gemessenen Ströme und Ladungen auf eine Probengröße von  $1 \text{ cm}^2$  normiert. Es ist jedoch immer zu bedenken, dass gerade die aus dem CV ermittelten Kenngrößen, wie die maximal interkalierte Ladung ( $Q_{max}$ ) und die eingebrachte Ladung pro Spannungsdifferenz ( $dQ/dE$ ), mit einem Fehler behaftet sein können. Dieser gründet sich auf die Bestimmung der Probenfläche und Dicke, deren Werte beide gewissen Abweichungen unterliegen können.

### B.1.3. Elektrochemische Kenngrößen

Als elektrochemische Kenngrößen zur Bewertung der hergestellten Beschichtungen dienen unter anderem die Coloration Efficiency (CE) oder Einfärbefizienz, die  $dQ/dE$ , also die eingebrachte Ladung pro Spannungsdifferenz und  $Q_{max}$ , die maximal interkalierte Ladung innerhalb eines bestimmten Spannungsbereiches.

Die Größe  $dQ/dE$  wurde zugezogen, um die reversible Ladungskapazität der Schicht abzuschätzen. Je größer  $dQ/dE$ , d.h., je "leichter" sich Ladung interkalieren lässt, desto größer ist die angenommene Ladungskapazität. Diese Größe stößt allerdings auf ihre Grenzen, will man verschiedene Materialsysteme miteinander vergleichen, da hier je nach Material unterschiedliche Reaktionen in verschiedenen Spannungsbereichen auftreten können und  $dQ/dE$  letztlich nur eine Aussage zur "Interkalierfreudigkeit" eines Materials, nicht aber zu seiner tatsächlichen reversiblen Ladungskapazität machen kann. Endgültig kann die reversible Ladungskapazität nur mittels aufwendiger Langzeitstabilitätsmessungen erfolgen. Eine möglichst hohe Ladungskapazität bei vergleichbarer Schichtdicke ist in jedem Fall zu bevorzugen.

Ähnlich wie  $dQ/dE$  ist auch die Größe  $Q_{max}$  ein Hilfsmittel, um die Ladungskapazität einer Schicht abzuschätzen. Sie ist Ausdruck für die im CV umschlossene Fläche und damit für die Ladung die während eines Zyklus innerhalb des vorgegebenen Spannungsbereiches interkaliert werden konnte.

Die Einfärbeeffizienz gibt an, wie stark sich ein Material bei Interkalation einer bestimmten Ladungsmenge pro Fläche verfärbt. Im Falle des eingangs beschriebenen Aufbaus eines Smart Windows mit Wolframoxid als Elektrode und einem Vanadiummischoxid als Gegenelektrode sollte das Wolframoxid eine möglichst große CE aufweisen und das Vanadiummischoxid gleichzeitig eine möglichst kleine, um einen maximalen Unterschied in der Hell- und Dunkeltransmission des Fensters zu gewährleisten. Sie wird wie folgt berechnet, wobei  $Q$  die interkalierte Ladung in Coulomb (C) und  $T_{vis}$  (siehe Unterabschnitt B.2.1) die auf Augenempfindlichkeit und das Normlicht D65 normierte Transmission im interkalierten (i) und im deinterkalierten (d) Zustand in Prozent (%) angegeben wird.

$$CE = \frac{\log_{10} \left( \frac{T_{vis}(d)}{T_{vis}(i)} \right)}{Q}$$

#### B.1.4. Standardmessprotokoll

Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse durchliefen alle Vanadiummischoxid- bzw. Wolframoxidproben die gleiche Messroutine. Um auszuschließen, dass die unter Umständen in den ersten Zyklen irreversibel in der Schicht verbleibende Ladung einen Einfluss auf die Beurteilung der Proben hat, wurden zur Bewertung nur Cyclovoltammogramme genutzt, die gemessen wurden nachdem sich ein stabiler Prozess eingestellt hatte. Außerdem wurden alle Vanadiummischoxide mit einer Schichtdicke von 100 nm und alle Wolframoxidproben mit einer Dicke von 300 nm hergestellt. Auch dies geschah, um die Proben untereinander besser vergleichen zu können.

Die Messungen wurden im Falle der Vanadiummischoxide wie folgt durchgeführt: Zuerst wurde die Transmission der Probe in ihrem virgin-Zustand, also unbehandelt und wie hergestellt, gemessen. Hierauf folgten zehn Cyclovoltammogramme (CV) mit einer Geschwindigkeit von 10 mV/s und danach eins mit einer Geschwindigkeit von 1 mV/s. Dann wurde die Probe mit 15 mC/cm<sup>2</sup> beladen und erneut optisch vermessen. Schließlich wurde sie deinterkaliert und es wurde wiederum, nun im deinterkalierte Zustand, ihre Transmission bestimmt.

Die Messungen an den Grundmaterialien Vanadiumoxid, Tantaloxid und Nioboxid erfolgten analog, wobei die Zyklenzahl je nach Material unterschiedlich war und dem jeweiligen Kapitel zu entnehmen ist. Außerdem wurden nicht an allen Proben CVs mit der

## B. Analysemethoden

Geschwindigkeit von 1 mV/s gemessen.

Das Messprotokoll für Wolframoxidschichten unterscheidet sich in zwei Punkten von dem für die Vanadiummischoxide. Zum einen wurden die Proben vor dem Messen der Transmission im interkalierten Zustand statt mit 15 mC/cm<sup>2</sup> mit 20 mC/cm<sup>2</sup> beladen und zum anderen erfolgte zuvor eine schrittweise Beladung mit Schrittweiten von 0,5 mC/cm<sup>2</sup> mittels der Methode der Coulometrischen Titration, gefolgt vom Entladen der Schicht bevor sie dann mit den angegebenen 20 mC/cm<sup>2</sup> beladen wurde. Bei der Coulometrischen Titration wird bei konstantem Stromfluss (100  $\mu$ A/s) sukzessive unter Spannungsbegrenzung Ladung in die Probe eingebracht. Nach jedem Beladungsschritt wurde ein Transmissionspektrum innerhalb der Messzelle aufgenommen (Beschreibung des Messaufbaus siehe Abschnitt B.1.1), während die Spektren im virgin-, im interkalierten und im deinterkalierten Zustand alle am Lambda 900 Spektrometer aufgenommen wurden. Die CV wurden zuvor, wie bereits oben beschrieben, gemessen.

Optimierte Proben, die am Ende der jeweiligen Messreihe hergestellt worden sind, wurden grundsätzlich vor der Anwendung weiterer Messmethoden, wie der Ramanmessung oder der Aufnahme von optischen Spektren, bei Interkalation mit mehr Ladung als der zuvor im Standardmessprotokoll angegebenen, vorkonditioniert. Hierzu wurden die Proben mit 5 mC/cm<sup>2</sup> be- und entladen bei einem konstanten Stromfluss von 100  $\mu$ A/s bis sich hierbei ein stabiler Prozess eingefahren hatte. Dies geschah, um eine Verfälschung der Messergebnisse durch eventuell in den ersten Zyklen irreversible in der Schicht verbleibende Ladung zu vermeiden.

## B.2. Optische Messungen

### B.2.1. Transmission

Zur optischen Charakterisierung der Proben diente das Lambda 900 der Firma Perkin Elmer Instruments. Es deckt einen Messbereich vom Ultravioletten (UV) von 180 nm bis hin zum Infraroten von 3300 nm ab. Als Lichtquellen werden eine Deuteriumlampe für den UV-Bereich und eine Halogenlampe für den sichtbaren und den Infrarotbereich eingesetzt. Monochromatoren stellen die jeweils erwünschte Wellenlänge des Lichtes ein. Zur Detektion der Photonen steht für den UV/Vis-Bereich des Lichtspektrums ein Photonenmultiplier zur Verfügung und im UV-Bereich findet eine PbS-Zelle Verwendung. Die Messung der optischen Transmission erfolgt über senkrechten Einfall monochromatischen, unpolarisierten Lichtes, wobei die Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge detektiert wird.

Alle Messungen erfolgten in einem Bereich von 190 bis 3000 nm, auch wenn aufgrund sei-



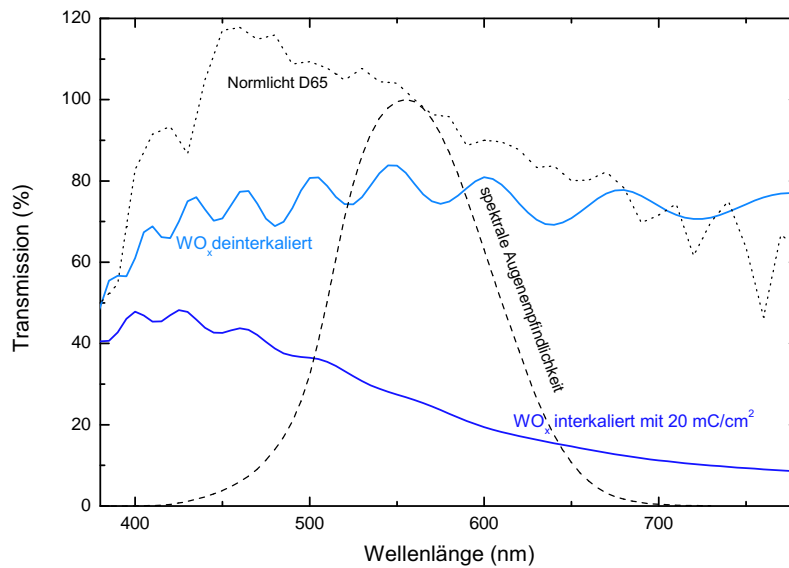
ner gesteigerten Bedeutung teilweise nur der für das menschliche Auge sichtbare Bereich des Spektrums gezeigt wird. Als Referenz für die Messungen dient, wenn nicht anders angeführt, Luft, da auf diese Weise das Zusammenspiel des Gesamtsystems (Substrat-TCO-Schicht) betrachtet werden kann.

Um eine schnelle, routinierte und objektive Betrachtung der optischen Spektren zu ermöglichen, wurde die Kenngröße  $T_{vis}$  eingeführt. Sie gibt den Mittelwert des auf das Normlicht D65 und die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges normierten Spektrums an. Hier ist gemeint, dass die Intensität des Normlichts D65 und der Transmission der Probe bei einer bestimmten Wellenlänge multipliziert werden mit der spektralen Empfindlichkeit des Auges bei dieser Wellenlänge (siehe Formel  $T_{vis}$  ).

$$T_{vis} = \frac{\sum_{\lambda=380nm}^{780nm} D65(\lambda) \cdot spek. Empfindl.(\lambda) \cdot T_{vis}(\lambda)}{\sum_{\lambda=380nm}^{780nm} D65(\lambda) \cdot spek. Empfindl.(\lambda)}$$

Das Normlicht D65 oder CIE Standard Illuminant D65 entspricht laut Definition einem klaren, blauen Nordhimmel zur Mittagszeit in Nord- und Westeuropa und wurde von der International Commission on Illumination aufgrund gemittelter photometrischer Daten festgelegt. Das menschliche Auge reagiert auf verschiedener Wellenlänge unterschiedlich sensibel. Die höchste Empfindlichkeit weist es für grünes Licht der Wellenlänge 555 nm auf. Die photopische Empfindlichkeit des menschlichen Auges bei monochromatischem Licht der Wellenlänge 490 nm beträgt nur noch ca. 20% der Empfindlichkeit bei 555 nm, d.h., ein Lichtquelle mit monochromatischem Licht von 490 nm muss eine fünf mal so hohe Intensität auf weisen wie eine von 555 nm, um gleich hell zu erscheinen.

Abbildung B.1 zeigt das Normlicht D65, die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges und die Transmission eine 300 nm dicke Wolframoxidschicht auf einer mit AZO beschichteten Floatglasscheibe.



**Abbildung B.1.:** Darstellung der spektralen Empfindlichkeit (gestrichelte schwarze Linie), des Normlichts D65 (gepunktete schwarze Linie) und einer 300 nm dicken Wolframoxidschicht im deinterkalierten (hellblaue Linie) und interkalierten (dunkelblaue Linie) Zustand im sichtbaren Spektralbereich von 380 bis 780 nm.

### B.2.2. Raman-Spektroskopie

Als Raman-Spektroskopie bezeichnet man die spektroskopische Untersuchung der inelastischen Streuung von elektromagnetischen Wellen an Molekülen oder Festkörpern. Sie ist benannt nach dem ihr zu Grunde liegenden Raman-Effekt, bei dem ein Energieübertrag von der Materie auf das Licht (Anti-Stokes-Effekt) oder vom Licht auf die Materie (Stokes-Effekt) stattfinden kann. Genauer sollte man hier von einer Wechselwirkung der für das jeweilige Material charakteristischen Phononen, also Gitterschwingungen im Fall von Festkörpern oder Rotations- bzw. Schwingungszuständen im Falle von Molekülen, und der einfallenden elektromagnetischen Strahlung sprechen. Der Energieübertrag führt zu einer Verschiebung der Wellenlänge, der sogenannten Raman-Verschiebung.

Um diesen Effekt zur gezielten Untersuchung von Festkörpern nutzen zu können, wird das zu untersuchende Material mit monochromatischem Licht bestrahlt. Um eine ausreichend große Photonenanzahl zu gewährleisten, dient hierzu als Lichtquelle ein Laser, da der Wirkungsquerschnitt des Lichts mit den Gitterphononen sehr gering ist. Der Anteil der gestreuten Strahlung, der nicht mit der Materie wechselgewirkt hat und dementsprechend noch die gleiche Frequenz wie das einfallende Licht besitzt, wird als Rayleigh-Streuung

bezeichnet. Die Wechselwirkung des Lichtes mit der Materie, also den Gitterphononen, ist charakteristisch für das jeweilige Material.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Ramanmessungen wurden an einem Ramanmikroskop des Typs inVia von Renishaw in Rückstrahlgeometrie mit Laserlicht der Wellenlänge 633 nm durchgeführt.

## B.3. Morphologische Untersuchungsmethoden

### B.3.1. Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Strahl beschleunigter Elektronen über das zu untersuchende Objekt in einem bestimmten Muster gefahren. Die mit der Probenoberfläche wechselwirkenden Elektronen werden detektiert und über das Abrastern der Probe entsteht ein zweidimensionales Abbild der Oberfläche. Die Auflösungsgrenze ist vorwiegend durch die De-broglie-Wellenlänge der Elektronen gegeben und ermöglicht das Erkennen von Objekten bis in den Bereich einiger Nanometer. Im Falle einer Sekundärionendetektion entsteht der Kontrast des Rasterbildes über die größere Anzahl an emittierten Sekundärionen im Bereich erhöhter Bereiche. Erhöhte Bereiche erscheinen damit in den Abbildungen hell, während tieferliegende Bereiche dunkel erscheinen. Eine weitere Möglichkeit zur Bildgewinnung wäre die Detektion der von der Probenoberfläche rückgestreuten Elektronen.

Anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen lassen sich gut Morphologie und Struktur einer Probenoberfläche erkennen. Die aus dem Schwarz-Weiß-Kontrast der Bilder erkennbare Rauigkeit ist jedoch nur relativ, was einen Vergleich dieser nur bedingt möglich macht.

Die in dieser Arbeit gezeigten Bilder entstanden jedoch alle unter Verwendung eines Sekundärionen(SE)-Detektors und wurden an einem Leo Gemini 982 REM (**R**aster--**E**lektronen-**M**ikroskop) aufgenommen.

### B.3.2. Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop oder AFM (**A**tomic **F**orce **M**icroskope) dient, ähnlich wie das REM, zur Darstellung von Oberflächen, wobei die der Messung zu Grunde liegenden Prinzipien völlig unerschiedlich zu denen des REMs sind und es daher eine gute Ergänzung hierzu darstellt.

Die Rasterkraftmikroskopie basiert auf der mechanischen Abtastung der Probenoberfläche mittels einer Messspitze und Messung atomarer Kräfte. Diese mikroskopisch kleine

## B. Analysemethoden

Messspitze ist an einer Blattfeder, dem sogenannten Cantilever, befestigt und wird in einem Raster über die Probenoberfläche gefahren. Die Struktur der Probenoberfläche bedingt dabei die positionsabhängige Verbiegung des Cantilevers. Mittels optischer Sensoren kann diese mechanische Verbiegung gemessen werden. Sie stellt ein Maß für die atomaren Kräfte zwischen Messspitze und Probenoberfläche dar. Durch Abrastern eines bestimmten Probenbereiches lässt sich so ein Bild seiner Oberfläche und dessen Rauigkeit gewinnen. Um eine genaue Positionierung zugewährleisten, werden hierfür Piezoelemente verwendet. Die auf diese Weise gewonnenen Informationen über die Rauigkeit der untersuchten Oberfläche ist absolut, wodurch sich unterschiedliche Proben gut vergleichen lassen. Die in dieser Arbeit enthaltenen Bilder wurden mit Hilfe eines Quesant Q-Scope 350 Rasterkraftmikroskops erstellt.

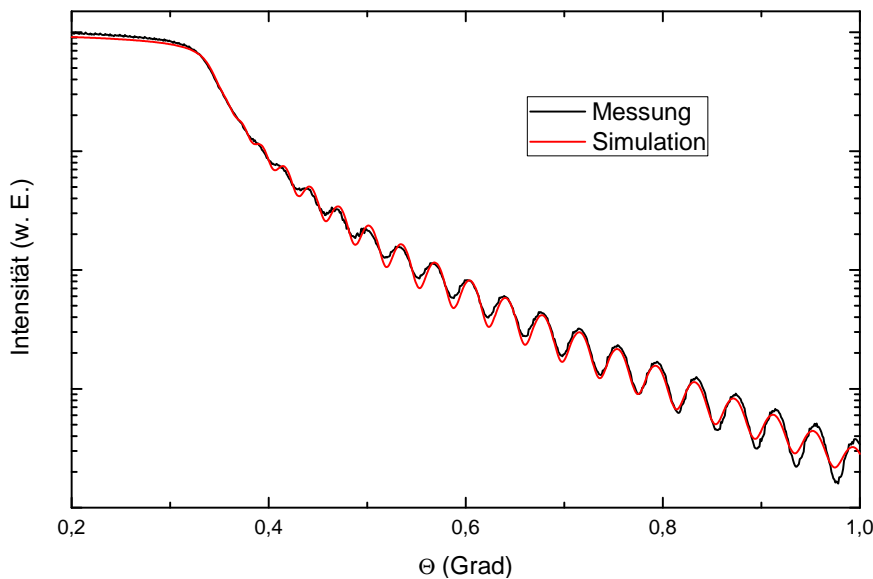
### B.3.3. Röntgen-Reflektometrie-Messungen

Die Röntgen-Reflektometrie oder auch XRR (**x-ray reflectometry**) dient zur Bestimmung der Schichtdicke und Dichte von Dünnschichten. Sie basiert auf Reflexion von Röntgenstrahlen an Grenzflächen. Diese Reflexion an Grenzflächen wird verursacht durch die unterschiedliche Elektronendichte der benachbarten Schichten. Anhand des kritischen Winkels  $\Theta_c$  lässt sich die Dichte der Schicht bestimmen. Für alle Winkel  $\Theta$  kleiner  $\Theta_c$  findet Totalreflexion statt. Im Winkelbereich  $\Theta < \Theta_c$  ergeben sich winkelabhängige Interferenzen aufgrund der Schichtdicke. Aus der Periode der Interferenzen lässt sich die Schichtdicke und aus dem Intensitätsabfall die Rauigkeit der Schichtgrenzen bestimmen. Dies geschieht beruhend auf den Fresnelschen-Gleichungen. Generell lässt sich sagen, dass der kritische Winkel sich mit höherer Dichte zu größeren Winkeln hin verschiebt und die Periode kleiner wird mit zunehmender Schichtdicke.

Geeignet ist diese Methode zur Schichtdickenbestimmung etwa in einem Bereich von 10 bis 250 nm. Im Bereich über 250 nm wird der Abstand der Periode so kurz, dass sie sich nicht mehr sinnvoll voneinander trennen lassen.

Alle mittels Röntgenreflektometrie bestimmten Schichtdicken wurden an Proben ermittelt, bei denen die Schichtabscheidung auf Floatglas stattfand, und erfolgten an einem Siemens D 5000 Röntgenspektrometer. Messungen an Schichten, die auf TCOs abgeschieden wurden, führten entweder wegen zu großer Rauigkeit des transparenten Leiters oder keiner klar erkennbaren Grenze zwischen TCO und elektrochromer Beschichtung zu keinen Ergebnissen. Daher wurden die Wachstumsrate der jeweiligen Beschichtung auf Floatglas bestimmt und dann übertragen, um die gewünschten Schichtdicke zu erreichen. In Abbildung B.2 ist eine solche Messung einer Wolframoxidschicht beispielhaft dargestellt. Hierbei ist die rote Linie die mittels des Simulationsprogramms RefSIM angepasste Kur-

ve und die schwarze Kurve stellt die tatsächliche Messung dar. Es ergab sich aus der Simulation eine Schichtdicke von 101,6 nm bei einer Dichte von  $6,93 \frac{g}{cm^3}$ .



**Abbildung B.2.:** Röntgenreflektrometriemessung an einer Wolframoxid-schicht auf Glas. Schwarz dargestellt ist die Messung und rot die mittels Ref-SIm erstellte Simulation.

## B.4. Hall-Messungen

Die Hall-Messung ist eine der am häufigsten verwendeten elektrischen Charakterisierungsmethoden für Metalle und Halbleiter. Sie basiert auf dem Hall-Effekt und ist nur für leitfähige Materialien geeignet. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, Aussagen über den spezifischen Widerstand eines Materials sowie der Beweglichkeit der Ladungsträger des Materials, ihrer Dichte und Art (Elektronen oder Löcher) zu machen.

Der Hall-Effekt tritt in einem stromdurchflossenen Leiter auf, der sich in einem Magnetfeld befindet. Die auf die Elektronen wirkende Lorentzkraft wird kompensiert durch ein sich aufbauendes elektrisches Feld, welches der Stromrichtung und dem Magnetfeld senkrecht entgegensteht. Die Ladungsträger bewegen sich also in einem stromdurchflossenen Leiter mit der mittleren Driftgeschwindigkeit  $v$  und werden wegen der durch das Magnetfeld verursachten Lorentzkraft senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung, aber abhängig von ihrem Vorzeichen, abgelenkt. Der an sich gegenüberstehenden Seiten entstehende negative und positive Ladungsträgerüberschuss verursacht ein elektrisches Feld. Dieses Feld übt eine Kraft auf die Ladungsträger aus, die der Lorentzkraft entgegenwirkt. Es kommt so

## *B. Analysemethoden*

lange zur Ladungsträgertrennung und damit zum Aufbau einer Spannung, bis sich beide Kräfte gerade ausgleichen. Die aufgebaute Spannung wird als Hall-Spannung bezeichnet und ist unmittelbar abhängig von der Ladungsträgerkonzentration bzw. die Richtung der Spannung ist abhängig von der Art der Ladungsträger.

Alle Hall-Messungen wurden in Van-der-Pauw-Geometrie durchgeführt, was eine Messung unabhängig von der Probengeometrie ermöglicht. Hierbei wird jeweils die Hallspannung zwischen zwei der vier Kontakte gemessen. Es erfolgen also acht von der Probengeometrie abhängige Teilmessungen aus denen mittels PC-unterstützter Verarbeitung eine geometrieunabhängige Spannung ermittelt werden kann.

In gleicher Geometrie erfolgt die Bestimmung des spezifischen Widerstandes.

Diese Methode wurde genutzt, um die verschiedenen verwendeten TCOs elektrisch zu charakterisieren.

# Literaturverzeichnis

- [1] *Bundeswettbewerb: Energieeffiziente Stadtbeleuchtung*, 2009. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- [2] <http://www.econtrol-glas.de/>.
- [3] RICHARDSON, T. J., J. L. SLACK, R. D. ARMITAGE, R. KOSTECKI, B. FARANGIS und M. D. RUBIN: *Switchable mirrors based on nickel-magnesium films*. Applied Physics Letters, 78(20):3047–3049, 2001.
- [4] HUIBERTS, J. N., R. GRIESSEN, J. H. RECTOR, R. J. WIJNGAARDEN, J. P. DEKKER, D. G. DE GROOT und N. J. KOEMAN: *Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties*. Nature, 380(6571):231–234, März 1996.
- [5] GRANQVIST, C. G.: *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier, 1995.
- [6] *Inernetpäsenz: www.ipek.uni-karlsruhe.de*, 2008.
- [7] WÖHLER, F.: *Über das Wolfram*. Annalen der Physik und der physikalischen Chemie, 78(12):345–358, 1824.
- [8] SAUER, HUBERT und OSKAR GLEMSE: *Die Zusammensetzung von Wolframblau*. Zeitschrift für anorganische Chemie, 252(3-4):160–163, 1943.
- [9] NAUMANN, CHRISTA und OSKAR GLEMSE: *Kristallisierte Wolframblauverbindungen; Wasserstoffanaloga der Wolframbronzen  $H_xWO_3$* . Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 265(4-6):288–302, 1951.
- [10] DEB, S. K.: *Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide*. Philosophical Magazine, 27:801–822, 1973.
- [11] LEE, SE-HEE, HYEONSIK M. CHEONG, JI-GUANG ZHANG, ANGELO MASCARENHAS, DAVID K. BENSON und SATYEN K. DEB: *Electrochromic mechanism in  $a-WO_3 - y$  thin films*. Applied Physics Letters, 74(2):242–244, 1999.

- [12] ZHONG, Q., J. R. DAHN und K. COLBOW: *Lithium intercalation into  $WO_3$  and the phase diagram of  $Li_xWO_3$* . Physical Review B, 46(4):2554, 1992.
- [13] S. K. DEB, L. J. FORRESTAL: *Photchromism, Inorganic photochromism (Kapitel VII)*. Wiley, 1971.
- [14] DEB, SATYEN K.: *Opportunities and challenges in science and technology of  $WO_3$  for electrochromic and related applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 92(2):245–258, 2008.
- [15] CRANDALL, RICHARD S. und BRIAN W. FAUGHNAN: *Electronic Transport in Amorphous  $HxWO_3$* . Physical Review Letters, 39(4):232, Juli 1977.
- [16] WITTEW, V., O. F. SCHIRMER und P. SCHLOTTER: *Disorder dependence and optical detection of the Anderson transition in amorphous  $HxWO_3$  bronzes*. Solid State Communications, 25(12):977–980, 1978.
- [17] BERGGREN, LARS und GUNNAR A. NIKLASSON: *Optical charge transfer absorption in lithium-intercalated tungsten oxide thin films*. Applied Physics Letters, 88(8):081906–3, 2006.
- [18] LEE, SE-HEE, HYEONSIK M. CHEONG, C. EDWIN TRACY, ANGELO MASCARENHAS, A. W. CZANDERNA und SATYEN K. DEB: *Electrochromic coloration efficiency of  $\alpha-WO_3 - y$  thin films as a function of oxygen deficiency*. Applied Physics Letters, 75(11):1541–1543, 1999.
- [19] HUANG, YIN-SONG, YU-ZHI ZHANG, XIAN-TING ZENG und XING-FANG HU: *Study on Raman spectra of electrochromic  $c-WO_3$  films and their infrared emittance modulation characteristics*. Applied Surface Science, 202(1-2):104–109, 2002.
- [20] PYPYER, O., A. KASCHNER und C. THOMSEN: *In situ Raman spectroscopy of the electrochemical reduction of  $WO_3$  thin films in various electrolytes*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 71(4):511–522, 2002.
- [21] BLÄSING, JÜRGEN: *mündliche Auskunft von Jürgen Bläsing; Otto-von-Guericke Universität Magdeburg, Abteilung Halbleitertepitaxie*.
- [22] BECKER, MARTIN: *Herstellung und Charakterisierung von  $V_2O_5$ -Schichten im Hinblick auf deren Nutzung als Gegenelektroden für elektrochrome Zellen*, Bachelor Thesis, 2008. 1. Physikalisches Institut, Universität Gießen.



- [23] BECKER, LEON: *Herstellung und Charakterisierung von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Dünnschichten im Hinblick auf die Verwendung als elektrochromes Material, Bachelor Thesis und Studienprojekt II*, 2008. 1. Physikalisches Institut, Universität Gießen.
- [24] KUMAGAI, NAOAKI, KAZUO TANNO, TSUYOSHI NAKAJIMA und NOBUATSU WATANABE: *Structural changes of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as rechargeable cathodes for lithium battery*. *Electrochimica Acta*, 28(1):17 – 22, 1983.
- [25] KATO, K.: *Structure refinement of H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. *Acta Crystallographica Section B*, 32(3):764–767, 1976.
- [26] KATO, K. und S. TAMURA: *Die Kristallstruktur von T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. *Acta Crystallographica Section B*, 31(3):673–677, 1975.
- [27] HOLSER, W. T.: *Compounds with the  $\alpha$ -U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-type structure*. *Acta Crystallographica*, 9(2):196, 1956.
- [28] IKEYA, TOMOHIKO und MAMORU SENNA: *Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 105(3):243–250, 1988.
- [29] REICHMAN, BENJAMIN und ALLEN J. BARD: *Electrochromism at Niobium Pentoxide Electrodes in Aqueous and Acetonitrile Solutions*. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(1):241–242, 1980.
- [30] ÖZER, NILGÜN, TIMOTHY BARRETO, TEMEL BÜYÜKLIMANLI und CARL M. LAMPERT: *Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 36(4):433 – 443, 1995.
- [31] ÖZER, NILGÜN, MICHAEL D. RUBIN und CARL M. LAMPERT: *Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering: A comparison*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 40(4):285 – 296, 1996.
- [32] MARUYAMA, TOSHIRO und TETSUYA KANAGAWA: *Electrochromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition*. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(10):2868–2871, 1994.
- [33] OREL, B., U. OPARA KRASOVEC, M. MACEK, F. SVEGL und U. LAVRENCIC STANGAR: *Comparative studies of all sol-gel electrochromic devices with optically passive counter-electrode films, ormolyte Li<sup>+</sup> ion-conductor and WO<sub>3</sub> or Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrochromic films*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 56(3-4):343–373, 1999.

- [34] MACEK, M. und B. OREL: *Electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 54(1-4):121–130, 1998.
- [35] MACEK, M., B. OREL und U. OPARA KRASOVEC: *The Effect of Lithiation on the Electrochromism of Sol-Gel Derived Niobium Oxide Films*. Journal of The Electrochemical Society, 144(9):3002–3010, 1997.
- [36] ROMERO, R., E.A. DALCHIELE, F. MARTÍN, D. LEINEN und J.R. RAMOS-BARRADO: *Electrochromic behaviour of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films with different morphologies obtained by spray pyrolysis*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 93(2):222–229, Februar 2009.
- [37] HUANG, YINSONG, YUZHONG ZHANG und XINGFANG HU: *Structural, morphological and electrochromic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films deposited by reactive sputtering*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 77(2):155–162, Mai 2003.
- [38] AVELLANEDA, C. O, A PAWLICKA und M. A AEGERTER: *Two methods of obtaining sol-gel Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films for electrochromic devices*. Journal of Materials Science, 33(8):2181–2185, 1998.
- [39] SCHMITT, M., S. HEUSING, M. A. AEGERTER, A. PAWLICKA und C. AVELLANEDA: *Electrochromic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sol-gel coatings*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 54(1-4):9 – 17, 1998.
- [40] YOSHIMURA, K., T. MIKI, S. TANEMURA und S. IWAMA: *Characterization of niobium oxide electrochromic thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 281-282(1-2):235–238, 1996.
- [41] SCHMITT, M. und M. A. AEGERTER: *Electrochromic properties of pure and doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coatings and devices*. Electrochimica Acta, 46(13-14):2105–2111, 2001.
- [42] HEUSING, S., D.-L. SUN, J. OTERO-ANAYA und M.A. AEGERTER: *Grey, brown and blue coloring sol-gel electrochromic devices*. Thin Solid Films, 502(1-2):240 – 245, 2006.
- [43] BUENO, P. R., C. O. AVELLANEDA, R. C. FARIA und L. O. S. BULHÕES: *Electrochromic properties of undoped and lithium doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films prepared by the sol-gel method*. Electrochimica Acta, 46(13-14):2113–2118, 2001.
- [44] PEHLIVAN, ESAT, FATMA Z. TEPEHAN und GALIP G. TEPEHAN: *Comparison of optical, structural and electrochromic properties of undoped and WO<sub>3</sub>-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films*. Solid State Ionics, 165(1-4):105–110, 2003.

- [45] PEHLIVAN, ESAT, FATMA Z. TEPEHAN und GALIP G. TEPEHAN: *Effect of  $TiO_2$  mixtures on the optical, structural and electrochromic properties of  $Nb_2O_5$  thin films*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 87(1-4):317–322, 2005.
- [46] YOSHIMURA, KAZUKI, TAKESHI MIKI und SAKAE TANEMURA: *Electrochromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering*. Journal of The Electrochemical Society, 144(9):2982–2985, 1997.
- [47] STEPHENSON, N. C. und R. S. ROTH: *Structural systematics in the binary system  $Nb_2O_5$ - $WO_3$ . V. The structure of the low-temperature form of tantalum oxide  $L-Ta_2O_5$* . Acta Crystallographica Section B, 27:1037–1044, 1971.
- [48] BENI, G. und L. M. SCHIAVONE: *Matrix-addressable electrochromic display cell*. Applied Physics Letters, 38(8):593–595, 1981.
- [49] CORBELLA, C., M. VIVES, A. PINYOL, I. PORQUERAS, C. PERSON und E. BERTAN: *Influence of the porosity of RF sputtered  $Ta_2O_5$  thin films on their optical properties for electrochromic applications*. Solid State Ionics, 165(1-4):15–22, 2003.
- [50] KISHIMOTO, A., T. KUDO und T. NANBA: *Amorphous tantalum and niobium oxide proton conductors derived from respective peroxy polyacids*. Solid State Ionics, 53-56(Part 2):993–997.
- [51] NAH, YOON-CHAE, KWANG-SOON AHN und YUNG-EUN SUNG: *Effects of tantalum oxide films on stability and optical memory in electrochromic tungsten oxide films*. Solid State Ionics, 165(1-4):229–233, 2003.
- [52] TAJIMA, KAZUKI, YASUSEI YAMADA, SHANHU BAO, MASAHISA OKADA und KAZUKI YOSHIMURA: *Solid electrolyte of tantalum oxide thin film deposited by reactive DC and RF magnetron sputtering for all-solid-state switchable mirror glass*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 92(2):120–125, 2008.
- [53] TAJIMA, KAZUKI, YASUSEI YAMADA, SHANHU BAO, MASAHISA OKADA und KAZUKI YOSHIMURA: *Reactive DC sputter-deposited tantalum oxide thin film for all-solid-state switchable mirror*. Vacuum, 83(3):602–605, 2008.
- [54] TAJIMA, KAZUKI: *Effective Density of Tantalum Oxide Thin Film by Reactive DC Magnetron Sputtering for All-Solid-State Switchable Mirror*. Journal of The Electrochemical Society, 154(9):J267–J271, 2007.

- [55] PERSON, C., I. PORQUERAS, M. VIVES, C. CORBELLA, A. PINYOL und E. BERTAN: *Degradation of a solid state electrochromic device*. Solid State Ionics, 165(1-4):73–80, 2003.
- [56] DUGGAN, MICHAEL J., TADAHIKO SAITO und TATSUO NIWA: *Ionic conductivity of tantalum oxide by rf sputtering*. Solid State Ionics, 62(1-2):15–20, 1993.
- [57] SAITO, TADAHIKO, YOSHIJIRO USHIO, MASAYUKI YAMADA und TATSUO NIWA: *Properties of tantalum oxide thin film for solid electrolyte*. Solid State Ionics, 40-41(Part 1):499–501, 1990.
- [58] FU, ZHENG-WEN und QI-ZONG QIN: *Lithium Intercalation and Transport Behavior in a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Film Fabricated by Pulsed Laser Deposition*. Journal of The Electrochemical Society, 147(12):4610–4614, 2000.
- [59] FRENNING, G.: *Li Conduction in Sputtered Amorphous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Journal of The Electrochemical Society, 148(5):A418–A421, 2001.
- [60] FRENNING, G., M. NILSSON, J. WESTLINDER, G. A. NIKLASSON und M. STROMME MATTSSON: *Dielectric and Li transport properties of electron conducting and non-conducting sputtered amorphous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films*. Electrochimica Acta, 46(13-14):2041–2046, 2001.
- [61] FU, ZHENG-WEN, FENG HUANG, YAN-QIU CHU, YE ZHANG und QI-ZONG QIN: *Characterization of Amorphous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Film as a Novel Anode Material*. Journal of The Electrochemical Society, 150(6):A776–A782, 2003.
- [62] FU, ZHENG-WEN: *Pulsed Laser Deposited Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films as an Electrochromic Material*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2(11):600–601, 1999.
- [63] OPPERMAN, H.: *Vanadiumoxide*. Akademie-Verlag Berlin, 1983.
- [64] G. H. HYDE, S. ANDERSSON: *Inorganic crystal structures*. Wiley New York, 1989.
- [65] FIERMANS, L., P. CLAUWS, W. LAMBRECHT, L. VANDENBROUCKE und J. VENNIK: *Single crystal V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and lower oxides. A survey of their electronic, optical, structural, and surface properties*. Physica Status Solidi (a), 59(2):485–504, 1980.
- [66] TEPPER, B.: *Elektronenspektroskopische Untersuchungen an Vanadiumoxidoberflächen, Dissertation*, 2001.

- [67] BOND, G.C., P.A. SERMON und C.J. WRIGHT: *The structure of the hydrogen vanadium bronze  $H_{3,3}V_2O_5$* . Materials Research Bulletin, 19(6):701–704, 1984.
- [68] HIBBLE, S. J., A. M. CHIPPINDALE und P. G. DICKENS: *Hydrogen Insertion at a Vanadium Pentoxide Cathode*. Journal of The Electrochemical Society, 132(11):2668–2669, 1985.
- [69] OKA, YOSHIO, NAOICHI YAMAMOTO und TAKESHI YAO: *Ion-exchange properties of hydrated vanadium oxide with a layered structure of alkali-metal ions*. Solid State Ionics, 57(1-2):103–107, 1992.
- [70] BENAYAD, A., H. MARTINEZ, A. GIES, B. PECQUENARD, A. LEVASSEUR und D. GONBEAU: *Vanadium pentoxide thin films used as positive electrode in lithium microbatteries: An XPS study during cycling*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67(5-6):1320–1324, 2006.
- [71] BATES, J.B., G.R. GRUZALSKI und C.F. LUCK: *Rechargeable solid state lithium microbatteries*. In: *Micro Electro Mechanical Systems, MEMS '93, Proceedings: An Investigation of Micro Structures, Sensors, Actuators, Machines and Systems. IEEE.*, Seiten 82–86, 1993.
- [72] GIES, A., B. PECQUENARD, A. BENAYAD, H. MARTINEZ, D. GONBEAU, H. FUESS und A. LEVASSEUR: *Effect of total gas and oxygen partial pressure during deposition on the properties of sputtered  $V_2O_5$  thin films*. Solid State Ionics, 176(17-18):1627–1634, 2005.
- [73] BATES, J.B., G.R. GRUZALSKI, N.J. DUDNEY und C.F. LUCK: *New amorphous thin-film lithium electrolyte and rechargeable microbattery*. In: *Power Sources Symposium, IEEE 35th International*, Seiten 337–339, 1992.
- [74] LU, Z., M. D. LEVI, G. SALITRA, Y. GOFER, E. LEVI und D. AURBACH: *Basic electroanalytical characterization of lithium insertion into thin, well-crystallized  $V_2O_5$  films*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 491(1-2):211–221, 2000.
- [75] SCARMINIO, J., P. CATARINI, A. URBANO und R. GELAMO: *Li Diffusion and Electrochromism in Amorphous and Crystalline Vanadium Oxide Thin Film Electrodes*. J. Braz. Chem. Soc, 2008.
- [76] BATES, J. B., G. R. GRUZALSKI, N. J. DUDNEY, C. F. LUCK und XIAOHUA YU: *Rechargeable thin-film lithium batteries*. Solid State Ionics, 70-71(Part 1):619–628, 1994.

- [77] YOON, Y. S., J. S. KIM und S. H. CHOI: *Structural and electrochemical properties of vanadium oxide thin films grown by d.c. and r.f. reactive sputtering at room temperature*. Thin Solid Films, 460(1-2):41–47, 2004.
- [78] TALLEDO, A., A. M. ANDERSSON und C. G. GRANQVIST: *Structure and optical absorption of  $Li_yV_2O_5$  thin films*. Journal of Applied Physics, 69(5):3261–3265, 1991.
- [79] LEE, SE-HEE, HYEONSIK M. CHEONG, MAENG JE SEONG, PING LIU, C. EDWIN TRACY, ANGELO MASCARENHAS, J. ROLAND PITTS und SATYEN K. DEB: *Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films*. Solid State Ionics, 165(1-4):111–116, 2003.
- [80] LIN, YUNG-SEN, CHUNG-WEI TSAI und PO-WEN CHEN: *Electrochromic properties of  $V_2O_{5-z}$  thin films sputtered onto flexible PET/ITO substrates*. Solid State Ionics, 179(7-8):290–297, 2008.
- [81] M. BENMOUSSA, A. OUTZOURHIT, A. BENNOUNA und E. L. AMEZIANE: *Electrochromism in sputtered  $V_2O_5$  thin films: structural and optical studies*. Thin Solid Films, 405(1-2):11–16, 2002.
- [82] M. BENMOUSSA, E. IBNOUELGHAZI, A. BENNOUNA und E. L. AMEZIANE: *Structural, electrical and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films*. Thin Solid Films, 265(1-2):22–28, 1995.
- [83] CAZZANELLI, E., G. MARIOTTO, S. PASSERINI, W. H. SMYRL und A. GORENSTEIN: *Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films deposited by reactive RF sputtering*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 56(3-4):249–258, 1999.
- [84] NAVONE, C., R. BADDOUR-HADJEAN, J.P. PEREIRA-RAMOS und R. SALOT: *A kinetic study of electrochemical lithium insertion into oriented  $V_2O_5$  thin films prepared by rf sputtering*. Electrochimica Acta, 53(8):3329–3336, März 2008.
- [85] SALVI, ANNA MARIA, MARIA RACHELE GUASCITO, ANGELA DEBONIS, FRANCESCA SIMONE, AGOSTINO PENNISI und FRANCO DECKER: *Lithium intercalation on amorphous  $V_2O_5$  thin film, obtained by r.f. deposition, using in-situ sample transfer for XPS analysis*. Surface and Interface Analysis, 35(11):897–905, 2003.

- [86] GUAN, Z.S., J.N. YAO, Y.A. YANG und B.H. LOO: *Electrochromism of annealed vacuum-evaporated  $V_2O_5$  films*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 443(2):175–179, 1998.
- [87] BAE, JOON-SUNG und SU-IL PYUN: *Electrochemical lithium intercalation reaction of anodic vanadium oxide film*. Journal of Alloys and Compounds, 217(1):52–58, 1995.
- [88] BAE, JOON-SUNG und SU-IL PYUN: *Electrochemical lithium intercalation into and deintercalation from vanadium oxide electrode by using potentiostatic current transient technique*. Solid State Ionics, 90(1-4):251–260, 1996.
- [89] JULIEN, C., I. IVANOV und A. GORENSTEIN: *Vibrational modifications on lithium intercalation in  $V_2O_5$  films*. Materials Science and Engineering B, 33(2-3):168–172, 1995.
- [90] WU, GUANGMING, KAIFANG DU, CHANGSHENG XIA, XIAO KUN, JUN SHEN, BIN ZHOU und JUE WANG: *Optical absorption edge evolution of vanadium pentoxide films during lithium intercalation*. Thin Solid Films, 485(1-2):284–289, August 2005.
- [91] LINDSTRÖM, RAKEL, VINCENT MAURICE, HENRI GROULT, LAURENT PERRIGAUD, SANDRINE ZANNA, CAMILLE COHEN und PHILIPPE MARCUS: *Li-intercalation behaviour of vanadium oxide thin film prepared by thermal oxidation of vanadium metal*. Electrochimica Acta, 51(23):5001–5011, 2006.
- [92] SEMAN, MICHAEL, JOEY MARINO, WENLI YANG und COLIN A. WOLDEN: *An investigation of the role of plasma conditions on the deposition rate of electrochromic vanadium oxide thin films*. Journal of Non-Crystalline Solids, 351(24-26):1987–1994, 2005.
- [93] RAMANA, C. V., R. J. SMITH, O. M. HUSSAIN, M. MASSOT und C. M. JULIEN: *Surface analysis of pulsed laser-deposited  $V_2O_5$  thin films and their lithium intercalated products studied by Raman spectroscopy*. Surface and Interface Analysis, 37(4):406–411, 2005.
- [94] JULIEN, C., E. HARO-PONIATOWSKI, M. A. CAMACHO-LOPEZ, L. ESCOBAR-ALARCON und J. JIMENEZ-JARQUIN: *Growth of  $V_2O_5$  thin films by pulsed laser deposition and their applications in lithium microbatteries*. Materials Science and Engineering B, 65(3):170–176, 1999.

- [95] MANDOUH, Z. S. EL und M. S. SELIM: *Physical properties of vanadium pentoxide sol gel films*. Thin Solid Films, 371(1-2):259–263, 2000.
- [96] BELLENGER, F., C. CHEMARIN, D. DEROO, S. MAXIMOVITCH, A. SURCA VUK und B. OREL: *Insertion of lithium in vanadium and mixed vanadium-titanium oxide films*. Electrochimica Acta, 46(13-14):2263–2268, 2001.
- [97] PASSERINI, S., J. J. RESSLER, D. B. LE, B. B. OWENS und W. H. SMYRL: *High rate electrodes of  $V_2O_5$  aerogel*. Electrochimica Acta, 44(13):2209–2217, 1999.
- [98] PASSERINI, STEFANO, WILLIAM H. SMYRL, MARIO BERRETTONI, ROBERTO TOSSICI, MAURICIO ROSOLEN, ROBERTO MARASSI und FRANCO DECKER: *XAS and electrochemical characterization of lithium intercalated  $V_2O_5$  xerogels*. Solid State Ionics, 90(1-4):5–14, 1996.
- [99] VIVIER, VINCENT, JACQUELINE FARCY und JEAN-PIERRE PEREIRA-RAMOS: *Electrochemical lithium insertion in sol-gel crystalline vanadium pentoxide thin films*. Electrochimica Acta, 44(5):831–839, 1998.
- [100] COGAN, STUART F., NGUYET M. NGUYEN, STEPHEN J. PERROTTI und R. DAVID RAUH: *Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide*. Journal of Applied Physics, 66(3):1333–1337, 1989.
- [101] HIBINO, MITSUHIRO, MASAYA UGAJI, AKIRA KISHIMOTO und TETSUICHI KUDO: *Preparation and lithium intercalation of a new vanadium oxide with a two-dimensional structure*. Solid State Ionics, 79:239–244, 1995.
- [102] GREEN, MINO und K. PITA: *Lithium vanadium bronze thin films for electrochromic applications*. Journal of Applied Physics, 81(8):3592–3600, 1997.
- [103] TALLEDO, A. und C. G. GRANQVIST: *Electrochromic vanadium-pentoxide-based films: Structural, electrochemical, and optical properties*. Journal of Applied Physics, 77(9):4655–4666, 1995.
- [104] PARKER, J. C., D. J. LAM, Y.-N. XU und W. Y. CHING: *Optical properties of vanadium pentoxide determined from ellipsometry and band-structure calculations*. Physical Review B, 42(8):5289, 1990.
- [105] TALLEDO, A., B. STJERNA und C. G. GRANQVIST: *Optical properties of lithium-intercalated  $V_2O_5$ -based films treated in  $CF_4$  gas*. Applied Physics Letters, 65(22):2774–2776, 1994.



- [106] PECQUENARD, BRIGITTE, DIDIER GOURIER und DANIEL CAURANT: *Electron Nuclear Double Resonance of Polarons in  $\alpha$ - $Li_xV_2O_5$* . The Journal of Physical Chemistry, 100(21):9152–9160, 1996.
- [107] BADOT, J.C. und N. BAFFIER: *RF-microwave dielectric relaxations and frequency-dependent conductivity in  $\beta$ - $Na_{0,33}V_2O_5$  bronze obtained by the sol-gel process*. Journal of Solid State Chemistry, 93(1):53–62, Juli 1991.
- [108] LUKSICH, JOHN und CAROLYN RUBIN AITA: *Annealing response of disordered sputter deposited vanadium pentoxide  $V_2O_5$* . Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 9(3):542–546, Mai 1991.
- [109] MURPHY, D. W., P. A. CHRISTIAN, F. J. DiSALVO und J. V. WASZCZAK: *Lithium incorporation by vanadium pentoxide*. Inorganic Chemistry, 18(10):2800–2803, 1979.
- [110] HUB, S., A. TRANCHANT und R. MESSINA: *X-ray investigations on electroformed  $Li_xV_2O_5$  bronzes*. Electrochimica Acta, 33(7):997–1002, 1988.
- [111] COCCIANTELLI, J. M., J. P. DOUMERC, M. POUCHARD, M. BROUSSELY und J. LABAT: *Crystal chemistry of electrochemically inserted  $Li_xV_2O_5$* . Journal of Power Sources, 34(2):103–111, 1991.
- [112] ROZIER, PATRICK, JEAN MICHEL SAVARIAULT und JEAN GALY: *A new interpretation of the  $Li_xV_2O_5$  electrochemical behaviour for  $1 < x < 3$* . Solid State Ionics, 98(3-4):133–144, 1997.
- [113] JIN, AIPING, WEN CHEN, QUANYAO ZHU, YING YANG, V.L. VOLKOV und G.S. ZAKHAROVA: *Structural and electrochromic properties of molybdenum doped vanadium pentoxide thin films by sol-gel and hydrothermal synthesis*. Thin Solid Films, 2008.
- [114] LI, YONG-MING und TETSUICHI KUDO: *Properties of mixed-oxide  $MoO_3/V_2O_5$  electrochromic films coated from peroxy-polymolybdovanadate solutions*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 39(2-4):179–190, 1995.
- [115] LI, YONG MING und TETSUICHI KUDO: *Lithium intercalation dynamics of spin-coated amorphous  $Mo_{0,5}/V_{0,5}O_{2,75}$  thin film*. Solid State Ionics, 86-88(Part 2):1295–1299, 1996.

- [116] KEOMANY, D., C. POINSIGNON und D. DEROO: *Sol gel preparation of mixed cerium-titanium oxide thin films*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 33(4):429–441, 1994.
- [117] KEOMANY, D., J. P. PETIT und D. DEROO: *Electrochemical insertion in sol-gel made CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> from lithium conducting polymer electrolyte: Relation with the material structure*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 36(4):397–408, 1995.
- [118] SURCA, ANGELA, SANDRA BENCIC, BORIS OREL und BORIS PIHLAR: *Spectro-electrochemical studies of V/Ti-, V/Ti/Zr- and V/Ti/Ce-oxide counter-electrode films*. Electrochimica Acta, 44(18):3075–3084, 1999.
- [119] PICARDI, G., F. VARSANO, F. DECKER, U. OPARA-KRASOVEC, A. SURCA und B. OREL: *Electrochemical characterization of optically passive CeVO<sub>4</sub> counterelectrodes*. Electrochimica Acta, 44(18):3157–3164, 1999.
- [120] COGAN, STUART F., R. DAVID RAUH, NGUYET M. NGUYEN, TIMOTHY D. PLANTE und JOHN D. WESTWOOD: *Electrochromism in Nb-V and Cr-V Mixed-Oxides*. Journal of The Electrochemical Society, 140(1):112–115, 1993.
- [121] CAZZANELLI, E., L. PAPALINO, S. CAPOLEONI, R. CECCATO und G. CARTURAN: *Spectroscopic characterization of the mixed films TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, used as counter electrodes in electrochromic devices and in liquid crystal cells*. Ionics, 8(3):244–251, 2002.
- [122] WANG, CHIEN-TSUNG und HSIN-HSIEN HUANG: *Photo-chargeable titanium/vanadium oxide composites*. Journal of Non-Crystalline Solids, 354(28):3336–3342, 2008.
- [123] NAGASE, KATSUMI, YOUICHI SHIMIZU, NORIO MIURA und NOBORU YAMAZOE: *Electrochromism of vanadium-titanium oxide thin films prepared by spin-coating method*. Applied Physics Letters, 61(3):243–245, 1992.
- [124] BURDIS, M. S., J. R. SIDDLE, R. A. BATCHELOR und J. M. GALLEGO: *V<sub>0,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>O<sub>x</sub> thin films as counterelectrodes for electrochromic devices*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 54(1-4):93–98, 1998.
- [125] BURDIS, MARK S.: *Properties of sputtered thin films of vanadium-titanium oxide for use in electrochromic windows*. Thin Solid Films, 311(1-2):286–298, 1997.

- [126] DAVIES, A., R. J. HOBSON, M. J. HUDSON, W. J. MACKLIN und R. J. NEAT: *Sol-gel-derived vanadium and titanium oxides as cathode materials in high-temperature lithium polymer-electrolyte cells*. Journal of material chemistry, 6:49–56, 1996.
- [127] AVELLANEDA, CESAR O.: *Electrochromic performance of sol-gel deposited  $V_2O_5:Ta$  films*. Materials Science and Engineering: B, 138(2):118–122, 2007.
- [128] KUMAGAI, N., N. IKENOYA, I. ISHIYAMA und K. TANNO: *Electrochemical and structural characteristics of niobium vanadium oxide electrodes in a secondary lithium battery*. Solid State Ionics, 28-30(Part 1):862–867, 1988.
- [129] KUMAGAI, N., Y. KIKUCHI und K. TANNO: *Kinetic and structural characteristics of niobium vanadium oxide electrodes for secondary lithium batteries*. Solid State Ionics, 40-41(Part 2):978 – 981, 1990.
- [130] LEE, SE-HEE, HYEONSIK M. CHEONG, MAENG JE SEONG, PING LIU, C. EDWIN TRACY, ANGELO MASCARENHAS, J. ROLAND PITTS und SATYEN K. DEB: *Microstructure study of amorphous vanadium oxide thin films using raman spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 92(4):1893–1897, 2002.
- [131] LEICHTWEISS, THOMAS: *noch unpublizierte Dissertation*.

*Literaturverzeichnis*

## Danksagung

Auf dieser abschließenden Seite möchte ich noch einmal allen danken die direkt oder indirekt zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

### DANKE AN

- **Prof. Dr. Bruno K. Meyer** für die Betreuung dieser Arbeit und die gute Arbeitsatmosphäre am 1. Physikalischen Institut
- **PD Dr. Angelika Polity** für das Korrekturlesen dieser Arbeit, die Betreuung der Sputtergruppe und die schnelle Hilfeleistung wann immer es nötig war
- **Thomas Leichtweiß** für die unzähligen elektrochemischen Messungen, die gute Zusammenarbeit an diesem Projekt und die langen gemeinsam im Büro verbrachten Stunden
- **Achim Kronenberger** für die Hall-Messungen und AFM-Aufnahmen, sowie viel gemeinsam im Labor verbrachte Zeit
- **Jürgen Bläsing** für die HXRD-Messungen
- Die Werkstätten, hier insbesondere **Udo Bachmann** und **Karl Laudenschlager**, die dafür gesorgt haben, dass die Sputteranlage immer funktionstüchtig blieb
- **Prof. Dr. Detlev M. Hofmann, Dr. Stefan Lautenschläger, Dr. Joachim Sann, Andreas Laufer, Dr. Niklas Volbers, Dr. Christoph Knies, Swen Graubner, Sebastian Eisermann, Dr. Eberhard Pitt, Helge E. Höchsmann, Daniela Museaus, Anja Denhardt, Norbert Kurmann, Martin Becker** sowie allen weiteren derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der 1sten Physik für die schöne Zeit und die Bereitschaft mir immer wieder eine helfende Hand zu leihen

## *Literaturverzeichnis*

- **Hans Peter Jorde** für die Beseitigung jedweder die Datenverarbeitung betreffenden Probleme und die netten Gespräche am Rande

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Familie für ihre fortwährende Unterstützung ohne die ich weder der Mensch wäre, der ich bin, noch da angekommen wäre, wo ich bin. Besonders danke ich meinem Vater, der nie meinte Mathematik und Physik wäre nur etwas für Jungs, sondern mich immer darin bestärkte meinen Weg zu gehen.

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

Gießen, den