

SYNTHESE UND ANALYSE OXIDISCHER
MATERIALIEN ZUR ANWENDUNG IN
ELEKTROCHROMEN DÜNNSCHICHTBAUTEILEN

Inauguraldissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Mario Gies

angefertigt bei
PD Dr. Angelika Polity

I. Physikalisches Institut
Justus-Liebig-Universität Gießen

Gießen, April 2023

Kurzfassung

Diese Dissertation befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von funktionalen Dünnschichten im Hinblick auf den Einsatz in einem elektrochromen Bauteil. Dabei erfolgt für die Einzelmaterialien die Abscheidung mittels Varianten der Sputterdeposition, schwerpunktmäßig unter Einsatz der RF-Kathodenzerstäubung. Zunächst wird eine fundierte Analyse der in Betracht gezogenen Elektroden-Materialien, alle auf oxidischer Basis, durchgeführt. Für diese sind die elektrochromen Eigenschaften von primärem Interesse. Dadurch bedingt wird der Fokus sowohl auf die elektrochemischen als auch auf die optischen Eigenschaften gesetzt. Für erst genannte Charakteristik ist neben der Untersuchung der Zyklenstabilität die generelle elektrochemische Speicherfähigkeit von Interesse. Einhergehend hiermit wird der Einfluss auf die optische Transmission untersucht. Abhängig vom Verwendungszweck kann der Schwerpunkt auf einer möglichst effizienten optischen Modulation oder gegenteilig, auf einer weitestgehend farbneutral bleibenden Elektrode liegen.

Ein Schwerpunkt dieser Dissertation liegt auf der Herstellung und Untersuchung der elektrochrom aktiven Elektrode. Aufgrund seiner geeigneten, reversibel verlaufenden optischen Schaltcharakteristik (von farblos-transparent hin zu blau) stellt das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Wolframoxid ein für elektrochrome Bauteile geeignetes Material dar. Anhand der Ionenstrahlsputterdeposition wird eine für dieses Material bislang nicht in Betracht gezogene Abscheide-Variante erprobt. Dabei werden die Möglichkeiten untersucht, durch gezielte Anpassungen der Herstellungsparameter grundlegende Schichteigenschaften, wie eine entsprechende Schichtzusammensetzung, die optischen Eigenschaften oder die strukturelle Charakteristik und somit den Kristallisationsgrad systematisch und zielgerichtet zu beeinflussen. Basierend auf diesen grundlegenden Analysen ist eine systematische Auswahl von Proben möglich, welche im weiteren Verlauf anhand ihrer elektrochromen Eigenschaften untersucht werden, sowie weitere Optimierungsmöglichkeiten dieser Charakteristika aufzeigen. Weiterhin wird das Konzept einer Schutzschicht auf das System des Wolframoxids übertragen. Hierbei sollen der positive Effekt einer zusätzlichen Aluminiumoxid-Schutzschicht auf eine Verbesserung der Zyklenstabilität während der elektrochemischen Behandlung sowie eine Vorbeugung der Schichtdegradation unter Anwesenheit von Feuchtigkeit demonstriert werden.

Neben der Untersuchung genannter Elektrode ist ein weiterer Fokus auf die für ein elektrochromes Bauteil in Frage kommende Gegenelektrode gesetzt. Das bereits anhand anderer Studien untersuchte Material des Vanadiumpentoxids eignet sich, beispielsweise in einer Vorrichtung eines Smart Windows, aufgrund seiner unzureichenden Farbneutralität im interkalierten Zustand nicht. Abhilfe für die optischen Mängel soll das Material des Tantalvanadiumoxids schaffen. Neben seiner verbesserten Farbneutralität im interkalierten Zustand gilt es gleichzeitig seine elektrochemische Eignung und somit Stabilität zu überprüfen. Des Weiteren soll neben der Materialzusammensetzung die elektronische Struktur, abhängig vom variierenden Li^+ -Interkalationsgrad, untersucht werden.

Abschließend sollen die vorgestellten Elektroden-Materialien mit dem gesputterten Feststoff-Elektrolyten LiPSON jeweils einzeln kombiniert und deren grundlegende Wachstums- sowie elektrochrome Schalteigenschaften untersucht werden. Die Resultate bieten schließlich einen Ausblick für die weiteren Schritte hin zu einem elektrochromen Feststoff-Bauteil, hergestellt mittels der Sputterdeposition.

Abstract

This Ph.D. thesis deals with the synthesis and characterization of functional thin films with respect to their potential use in an electrochromic device. In this context, the deposition is performed by variants of sputter deposition, with a focus set on the use of RF-sputtering. First, an in-depth analysis of the electrode materials taken into consideration, all of which are oxide-based, is carried out. The electrochromic properties are of primary interest for these. Thus, the focus is set on both the electrochemical and the optical properties. Besides the investigation of the cycle stability, the general electrochemical storage capability is of interest for the former characteristics. In addition, the influence on the optical transmittance will be investigated. Depending on the intended use, the focus can be set on the most efficient optical modulation possible or, on the contrary, on an electrode that remains color-neutral as far as possible.

One focus of this PhD thesis is on the preparation and investigation of the electrochromic active electrode. Because of its suitable reversible optical switching characteristics (from colorless-transparent to blue), tungsten oxide studied in the present work represents a suitable material for electrochromic devices. Based on ion beam sputter deposition, we test a method of deposition that has not been considered so far for this material. By selecting the processing parameter, it is possible to influence the basic properties of the coating directly. In this way, characteristics such as the layer composition, its optical properties or the structural characteristics and thus the degree of crystallization can be systematically and specifically modified. Based on these basic analyses, a systematic choice of samples is possible, which will be investigated in the subsequent process on the basis of their electrochromic properties, as well as providing further opportunities for optimization of these characteristics.

The concept of a protective layer is also transferred to the tungsten oxide system. Here, the positive effect of an additional aluminum oxide protective layer will be demonstrated on an improvement of the cycle stability during the electrochemical treatment as well as a prevention of the layer degradation in the presence of moisture.

Besides the electrochromic active electrode, a further focus is set on the counter-electrode to be used for such a device. The vanadium pentoxide material, which has already been

investigated in other research activities, is not suitable for use in a smart window system, for example, because of its insufficient color neutrality in the intercalated state. The material of tantalum vanadium oxide is intended to provide a solution for the optical drawbacks. In addition to the improved color neutrality of the intercalated state, the electrochemical properties and thus the stability of the material are to be evaluated simultaneously. Moreover, besides the material composition, the electronic structure, depending on the varied Li^+ -intercalation degree, is to be investigated.

Finally, the presented electrode materials will be combined each individually with the sputtered solid electrolyte LiPSON and their basic growth characteristics as well as electrochromic switching properties will be investigated. In conclusion, an outlook is given on the further steps towards a solid electrochromic device prepared by sputter deposition.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Grundlagen	6
2.1	Chromogene Materialien	6
2.1.1	Elektrochromie	6
2.1.2	Realisierung eines elektrochromen Bauteils	9
2.1.3	Zeitliche Entwicklung der Elektrochromie	11
2.1.4	Elektrochrome Kenngrößen	12
2.1.5	Smart Windows	15
2.1.6	Zukünftige technologische Herausforderungen	20
2.2	Materialspezifische Grundlagen	25
2.2.1	Elektrochrome Funktionsschicht	26
2.2.2	Ionenspeicherschicht	32
2.2.3	Lithium-Ionen-leitende Gläser	36
3	Publikationen	41
3.1	Publikation I: <i>Electrochromic switching of tungsten oxide films grown by reactive ion-beam sputter deposition</i>	41
3.2	Publikation II: <i>Ultrathin Al₂O₃ Protective Layer to Stabilize the Electrochromic Switching Performance of Amorphous WO_x Thin Films</i>	57
3.3	Publikation III: <i>Advantageous optical characteristics of tantalum vanadium oxide as counter electrode in electrochromic devices</i>	74
3.4	Publikation IV: <i>Assessing the Electronic Structure of TaVO_x and Its Electrochromic Performance in Combination with LiPSON</i>	92
4	Zusammenfassung und Ausblick	113
A	Weiterführende Untersuchungen	118
A.1	Untersuchung des Schichtsystems LiPSON WO _x	118
A.2	Ergänzende Information über die Diffusionseigenschaften von TaVO _x	135

B	Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden	137
B.1	Kathodenzerstäubung	137
B.2	Atomlagenabscheidung	149
B.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	150
B.4	Elektrochemische Charakterisierung	153
	Literaturverzeichnis	157

KAPITEL 1

Motivation

Der global stetig steigende Energiebedarf sowie die Abkehr vom Nutzen begrenzt verfügbarer fossiler Energieträger stellt die große Herausforderung der gegenwärtigen und zukünftigen Zivilisation dar. Die derzeitige Abhängigkeit von fossilen Energiequellen lässt sich an einer Reihe von Fakten belegen. So kann über die letzten Jahrzehnte hinweg ein stetiger Anstieg des globalen Verbrauchs dieser Ressourcen verzeichnet werden. Für das Jahr 2021 stieg die Primärenergienachfrage um 5,8 % an und übertraf somit das Niveau von 2019 um 1,3 % [1]. Dadurch wurde der pandemiebedingte Rückgang aus dem Vorjahr 2020 wieder wettgemacht. Dabei wurde 2021 etwa 82 % des Primärenergieverbrauchs aus fossilen Brennstoffen gewonnen. Allein in Deutschland betrug der Primärenergieverbrauch 2021 insgesamt 12 265 PJ [2]. Neben der begrenzten Verfügbarkeit dieser Energieträger stellen bei ihrer Nutzung vor allem die in hohem Maße umweltbelastenden Emissionen, etwa von Kohlendioxid, sowie die damit einhergehende globale Erwärmung ein großes Problem dar. Politisches Bestreben und der technologische Fortschritt zeigen jedoch Wege zur Reduktion der CO₂-Emissionen auf. Hierfür muss unter anderem in saubere elektrische Energie, gewonnen beispielsweise aus der Photovoltaik oder Windkraft, investiert werden. Prognosen zufolge könnte 2030 der Anteil fossiler Brennstoffe am Energiemix unter 75 %, bis 2050 sogar auf knapp über 60 % sinken [3].

Ohne auf die gegenwärtig vorherrschende, angespannte politische Situation näher eingehen zu wollen, wirkt sich diese mindestens kurzfristig auf den Anteil fossiler Primärenergieträger des globalen Gesamtverbrauchs aus. Auch wenn die Energie- und Marktentwicklung schwer vorauszusehen ist, resultiert aus den Geschehnissen der jüngeren Vergangenheit und Gegenwart ein beschleunigtes Umdenken in vielen Bereichen, woraus sich bezüglich der Energiewirtschaft anhaltend neue Wege ergeben können. Die Frage hierbei ist, ob dabei die angestrebte Energiewende nachhaltig neue Impulse erfahren hat, oder ob möglicherweise ein herber Rückschlag droht. Genaue Prognosen hierzu sind noch sehr ungewiss. Beispielswei-

se berücksichtigt der World Energy Outlook der Internationalen Energieagentur (IEA) drei Szenarien für die Entwicklung des Energieträgers Erdgas [3]. Hierbei werden das sogenannte „Stated Policies Scenario“ (STEPS), das „Announced Pledges Scenario“ (APS) sowie das „Net Zero Emission by 2050“ (NZE) behandelt. Das STEPS legt die Entwicklung dar, die sich aus den heutigen politischen Rahmenbedingungen ergibt. Für den Fall, dass alle von den Regierungen angekündigten Ziele rechtzeitig und vollständig erreicht werden (einschließlich der Netto-Null-Emissionen und den Energiezugangszielen) tritt der APS-Fall ein. Im NZE-Szenario wird der Anstieg der globalen Durchschnittstemperaturen um $1,5^{\circ}\text{C}$ begrenzt und somit das Ziel erfolgreich eingehalten. Gleichzeitig ist der allgemeine Zugang zu moderner Energie bis 2030 gewährleistet. Für alle betrachteten Fälle ist ein Ende des raschen Wachstums der Erdgasnachfrage vorauszusehen. Verglichen zu einem Anstieg der Nachfrage für Erdgas von 20 % zwischen 2011 und 2020 ist für den STEPS-Fall zwischen 2021 und 2030 eine Nachfrage von weniger als 5 % zu erwarten, ab 2030 stagniert sie schließlich. Im Falle des APS-Szenarios ist der Höhepunkt der Nachfrage nach Erdgas bald erreicht und liegt bis 2030 um 10 % unter dem Stand von 2021. Für das NZE-Szenario wird bis 2030 sogar ein Abfall von 20 % erwartet.

Neben der ungewissen Entwicklung des Energietrends wächst die Weltbevölkerung weiter, auch wenn die Wachstumsrate abnimmt [4]. In den Jahren 1965 bis 1970 erreichte die Wachstumsrate der Weltbevölkerung ihren Höhepunkt und nahm jährlich um 2,1 % zu. In den nachfolgenden Jahrzehnten erfolgte eine deutliche Abnahme, sodass im Zeitraum von 2015 bis 2020 die Wachstumsrate auf unter 1,1 % pro Jahr zurückging. Ein weiterer Rückgang bis Ende dieses Jahrhunderts wird prognostiziert [4]. Für die mittelfristige Prognose wird davon ausgegangen, dass die Weltbevölkerung im Jahre 2030 auf voraussichtlich 8,5 Milliarden, 2050 auf 9,7 Milliarden anwächst. In 2100 wird sich die Gesamtbevölkerung auf etwa 10,9 Milliarden beziffern. Für diese Zeit besteht eine Wahrscheinlichkeit von 27 %, dass sich die Weltbevölkerung stabilisiert oder sogar abnimmt [4]. Neben dem Bevölkerungswachstum werden zukünftig auch der Erhalt sowie die Verbesserung der Lebensqualität eine zentrale Rolle spielen. Um dem damit verbundenen erhöhten Energieaufkommen gerecht werden zu können, ist zwangsläufig die Notwendigkeit einer effizienten und umweltbewussten Nutzung von Energie erforderlich. Eine nachhaltige Entwicklung kann dabei nur durch die Umsetzung und Verbesserung neuer Technologien gewährleistet werden.

Ein Handlungsfeld für den gezielten Einsatz dieser umweltverträglichen Technologien bietet der Gebäudesektor. Wie anhand von Abbildung 1.1 (links) ersichtlich, macht der genannte Sektor circa 34 % der globalen Energienachfrage aus. Alleine im Jahr 2021 wies dieser einen Bedarf von 135 EJ auf und überstieg somit den bisherigen Höchststand aus 2019 um ganze 3 % [5]. Ein Grund hierfür liegt in der beschleunigten, pandemiebedingten Entwicklung, hin zu hybriden Arbeitsformen. Zusätzlich zu den betriebsbedingten Energieaufkommen ist in genannter Abbildung auch die Herstellung der Gebäudematerialien, allen voran Beton, Stahl und Aluminium, mit einbezogen.¹ Es wird geschätzt, dass in Europa der Gebäudesektor das größte Potential zur Energieeinsparung bietet [6]. In Deutschland setzt sich der Energieverbrauch eines Wohngebäudes aus etwa 84 % für die Raumwärme und Warmwasser, 5,9 % aus

¹Hierbei sei angemerkt, dass nicht alle Baumaterialien berücksichtigt sind und beispielsweise Glas der Industrie des Bauwesens separat zugerechnet wird.

der sogenannten Prozesswärme (zum Beispiel zum Kochen), 4,5 % für die Kälte und 4,7 % für die Beleuchtung sowie die Informations- und Unterhaltungstechnik zusammen [7].

Anhand von Abbildung 1.1 (rechts) ist der Anteil an den globalen Energie- und Prozessemissionen der jeweiligen Sektoren zusammengefasst. Für das Jahr 2021 lagen die energiebezogenen CO₂-Emissionen von Gebäuden bei fast 10 Gt [5]. Somit wurde der bisherige Höchststand von 2019 um 2 % übertroffen. Nach Schätzungen der IEA sind hierbei 8 % auf die Nutzung fossiler Brennstoffe sowie 19 % auf die Stromnutzung in Gebäuden zurückzuführen. Insgesamt trägt der Gebäudesektor in 2021 einen Anteil von etwa 37 % der globalen CO₂-Emissionen.

In Deutschland wird für den Gebäudesektor seit der ersten Wärmeschutzverordnung, der „Verordnung über einen energiesparenden Wärmeschutz bei Gebäuden“ (Wärmeschutzverordnung - WärmeschutzV, ursprünglich vom 11. August 1977), stetig auf die Verbesserung der Effizienz dieses Sektors hingearbeitet. In der Zwischenzeit wurde die Verordnung 2002 von der sogenannten Energieeinsparverordnung ersetzt, welche seit November 2020 vom Gebäudeenergiegesetz abgelöst wurde.

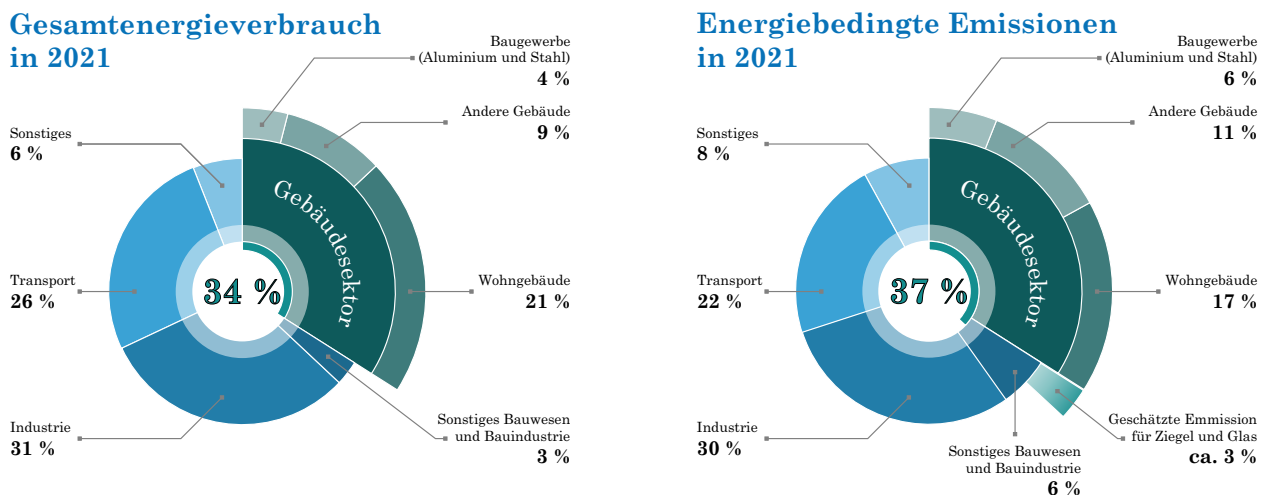


Abbildung 1.1: Anteil der Sektoren am Gesamtenergieverbrauch (links) sowie deren Anteil an den globalen Energie- und Prozessemissionen (rechts), jeweils auf das Jahr 2021 bezogen (nach [5]).

Gegenwärtig werden eine Vielzahl von Förderprogrammen für klimafreundliches Bauen und Sanieren zur Verfügung gestellt. Als Zielsetzung für die nächsten Jahrzehnte wird von der Bundesregierung beworben: „Mit der Reform der Bundesförderung für effiziente Gebäude (BEG) und den neuen Förderkriterien für Neubauten richtet die Bundesregierung ihre Förderung bestmöglich auf den Klimaschutz aus. Übergeordnetes Ziel der Reform: Bis 2045 soll Klimaneutralität im Gebäudebestand erreicht werden“ [8].

Für die Umsetzung energieeffizienter Gebäude spielt deren Dämmung eine maßgebende Rolle. Für den Wärmetransfer eines Gebäudes ist neben der Dach- oder Fassadendämmung auch die Wahl des Fensters von großer Bedeutung. Dieses Bauelement stellt eine kritische Schnittstelle für den Wärmetransport nach außen dar. Neben der Wahl von heute gängigen

zweifach- oder dreifach-verglasten Fenstern spielen zusätzlich aufgebraute Beschichtungen eine Rolle, um etwa den Lichtstrom und somit den Wärmeeintrag ins Gebäude zu minimieren. Dabei existieren mittlerweile neben den Beschichtungen, die den Wärmeeintrag statisch minimieren auch jene, die eine dynamische Regulierung ermöglichen. Fenstersysteme, die solch funktionale Beschichtungen enthalten, werden als sogenannte „Smart Windows“ bezeichnet.

Das Funktionsprinzip eines solchen Smart Windows ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Abhängig von den externen Gegebenheiten lässt sich der optische Zustand einer solchen Verglasung anpassen und somit der Licht- und Wärmeeintrag ins Gebäude dynamisch, stufenlos und reversibel regulieren. Die optische Modulation wird dabei durch einen externen Reiz, etwa eine extern regelbare Spannungsquelle, hervorgerufen [9, 10]. Wird ein solches Smart Window an ein automatisches Steuersystem integriert, kann durch die Regelung des Wärmeeintrages Energie eingespart werden, die andernfalls in elektrischer Form für die Beleuchtung oder Kühlung benötigt werden würde.

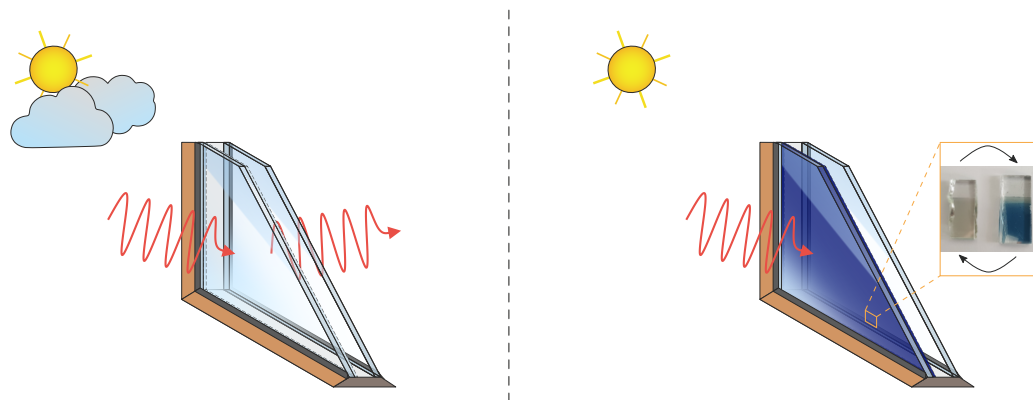


Abbildung 1.2: Funktionsprinzip eines Smart Windows. Abhängig von den äußeren Bedingungen im gebleichten Zustand (links) sowie im eingefärbten Zustand (rechts). Hierin ist anhand der Fotografie das reversible Schalten der Beschichtung verdeutlicht.

Eine Materialklasse, die in Smart Windows zum Einsatz kommen kann, wird von den sogenannten elektrochromen Stoffen gebildet. Bei diesen lassen sich die optischen Eigenschaften mittels einer externen Spannungsquelle regulieren. Basieren Smart Windows auf diesen Materialien, kann für den prinzipiellen Aufbau des Bauteils auf ein Mehrschichtsystem zurückgegriffen werden. Dieses funktioniert dabei wie eine Dünnschichtbatterie, für welche zusätzlich die optischen Eigenschaften relevant sind. Als Elektrodenmaterial stellt hierbei Wolframoxid einen intensiv erforschten Vertreter dar, welcher bereits in kommerziell erhältlichen Smart Windows eingesetzt wird und einen Schwerpunkt der Forschung der vorliegenden Arbeit darstellt [11, 12]. Dieses Material wurde über die letzten Dekaden hinweg intensiv bezüglich seiner elektrochromen Eigenschaften erforscht. Als Folge konnte das Material für diesen Einsatz optimiert und der Technologie zugänglich gemacht werden. Jedoch sollte, nicht zuletzt aufgrund der Einstufung von Wolfram als kritischen Rohstoff seitens der Europäischen Union sein Einsatz stets hinterfragt werden [13]. Für Materialien die als kritische Rohstoffe eingestuft werden, sich dennoch hinsichtlich ihrer optimierten oder überlegenen Funktionsweise

in der jeweiligen Technologie etabliert haben, geht es jedoch nicht alleine um das Bestreben der Substitution durch nicht-kritische Materialien. Im Sinne der Nachhaltigkeit muss der Weg hin zu weiteren Optimierungsmöglichkeiten, der Steigerung von Beständigkeit und Haltbarkeit, oder aber dem Einbringen dieser Rohstoffe in die Kreislaufwirtschaft bestritten werden. Am Beispiel des Wolframoxids stellt sich daher neben der Möglichkeit zur Materialeinsparung die Frage, durch welche gezielten Beimischungen oder Materialkombinationen sich die generelle Beständigkeit erhöhen und gleichzeitig die Funktionsweise effizient steigern lassen.

Für die Funktionsweise des Smart Windows ist neben weiteren Faktoren die elektrochemische Energiespeicherung ein wichtiger Aspekt, deren Anforderungen sowohl die elektrochrom aktive Elektrode als auch die Gegenelektrode gewachsen sein müssen. Für diese kommt beispielsweise das Vanadiumpentoxid in Frage, welches jedoch einige Herausforderungen hinsichtlich der optischen Farbneutralität mit sich bringt, die nach wie vor bewältigt werden müssen. Die Verbesserung der optischen Eigenschaften sollen in dieser Arbeit anhand des ternären Materialgemisches des Tantalvanadiumoxids demonstriert werden. Da, ebenso wie Wolfram, Tantal als auch Vanadium seitens der EU als kritische Rohstoffe eingestuft werden, gilt es, das Materialsystem des Wolframoxids sowie des Tantalvanadiumoxids zu optimieren und folglich jeweils dessen Effizienz zu steigern. Gleichzeitig besteht die Herausforderung darin, ein tiefgehendes Verständnis über den genauen Schaltmechanismus zu erlangen.

Abschließend soll die Schnittstelle zwischen den beiden Elektroden anhand eines Feststoff-Elektrolyten in die Überlegungen mit einbezogen werden, da der Einsatz eines solchen Ionenleiters für die Technologie des Smart Windows von großem Interesse ist. Auch wenn diesbezüglich schon einige elektrochrome Feststoff-Bauteile untersucht wurden, ist nach wie vor ein erhebliches Optimierungspotenzial für das Zusammenspiel der Einzelkomponenten erkennbar. Gleichzeitig ist die Wahl der Herstellungsmethode entscheidend dafür, ob sich die erzielten Grundlagen und Forschungsergebnisse auch auf einen Herstellungsprozess im industriellen Maßstab übertragen lassen, um effizient einen kommerziellen Nutzen erzielen zu können.

KAPITEL 2

Grundlagen

2.1 Chromogene Materialien

Chromogen bezeichnet das Merkmal eines Materials, seine optischen Eigenschaften durch veränderte Umgebungsbedingungen beziehungsweise durch induzierte externe Reize reversibel zu modifizieren. Bei dieser Wirkungsweise wird ein besonderes Augenmerk auf die optische Modulation des sichtbaren und/oder des nahen infraroten Bereichs des elektromagnetischen Spektrums gelegt. Abhängig von der Art der äußeren Stimulation lässt sich diese Materialeigenschaft kategorisieren. Wird die optische Modulation beispielsweise durch oxidierende oder reduzierende Gase hervorgerufen, handelt es sich um ein gasochromes Material. Demgegenüber bewirkt bei einem photochromen System die Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlänge eine Anpassung der optischen Eigenschaften. Ist das Über- oder Unterschreiten bestimmter Temperaturen für die optischen Charakteristika verantwortlich, handelt es sich um thermochrome Materialien. Schließlich sei die Kategorie der elektrochromen Materialien genannt, auf welche im folgenden Abschnitt im Detail eingegangen werden soll.

2.1.1 Elektrochromie

Die Stimulation der optischen Eigenschaften wird bei elektrochromen Materialien durch den Einfluss eines externen elektrischen Potentials hervorgerufen. Hierbei befindet sich das Material in Kontakt mit einer Quelle geeigneter Ionen (etwa H^+ oder Li^+). Durch den Transfer dieser Ionen in das funktionale Material kann eine Redoxreaktion initiiert werden. Die hieraus entstehende spannungsinduzierte Einlagerung (Interkalation) oder Auslagerung (Deinterkalation) von Ionen beziehungsweise Elektronen bewirkt schließlich eine reversible Veränderung des Absorptions- respektive Transmissionsgrades des Materials. Die optischen Eigenschaften

elektrochrome Materialien lassen sich im Allgemeinen zwischen einem gefärbten und einem gebleichten Zustand, oder aber zwischen zwei unterschiedlich gefärbten Zuständen modifizieren. Zusätzlich existieren polyelektrochrome Stoffe, welche in mehreren Redox-Zuständen vorliegen können und in der Lage sind, zwischen einigen Farbzuständen zu wechseln [14]. Abhängig vom Material lassen sich unterschiedliche Bereiche des elektromagnetischen Spektralbereiches modulieren. Für den anwendungsbezogenen Zweck wird hierbei das optische Schaltverhalten im sichtbaren oder nahen Infrarotbereich erforscht. Die sogenannte „Zwei-Band“-Elektrochromie (vom engl. „Dual Band“) ist eine besondere Materialeigenschaft, welche es ermöglicht, die optische Durchlässigkeit für sichtbare und infrarote Strahlung selektiv zu modulieren [15–19]. Dabei zeigen vor allem WO_3 - und TiO_2 -basierte Stoffe das größte Potenzial für die praktische Anwendung eines Dual Band-Bauteils [20].

Oxidische elektrochrome Materialien

Elektrochrome Eigenschaften lassen sich bei einer Vielzahl unterschiedlicher Materialklassen beobachten. Zu diesen zählen etwa organische Farbstoffe (unter anderem Viologene oder Phthalocyanine [21–24]), diverse Metall-Koordinations-Komplexe (wie etwa Berliner Blau [25, 26]), organisch leitfähige Polymere [27–29], oder eine Reihe von Übergangsmetalloxiden [30–33]. Elektrochrome Oxide können entsprechend ihrer Färbecharakteristik in zwei Gruppen unterschieden werden - die kathodisch elektrochromen sowie die anodisch elektrochromen Materialien. Erstgenannte färben sich durch Ioneninterkalation, letztere dagegen durch Ionendeinterkalation. Als Übersicht werden in Abbildung 2.1 die Elemente der Übergangsmetalle, welche kathodisch (blau) oder anodisch (rot) elektrochrome Oxide bilden, dargestellt. Diese Eigenschaften weisen demnach die oxidischen Verbindungen der Elemente der vierten Periode, genauer von Titan bis Nickel, auf. Zusätzlich zählen Oxidverbindungen der Vanadiumgruppe bis einschließlich Tantal, der Chromgruppe bis einschließlich Wolfram sowie der Cobaltgruppe bis einschließlich Iridium dazu. Eine Besonderheit stellt hierbei Vanadiumoxid dar, welches sowohl kathodisch als auch anodisch elektrochrome Schalteigenschaften aufweist und hinsichtlich dieser Charakteristik als Hybridmaterial eingestuft werden kann. Zusätzlich wird von einer kathodisch elektrochromen Charakteristik von Bismutoxid berichtet [34].

Wolframoxid stellt wohl das am intensivsten erforschte kathodisch elektrochrome Material einer Übergangsmetall-Verbindung dar. Diese findet im Rahmen der vorliegenden Arbeit Anwendung in Unterabschnitt 2.2.1. Ein von der Schaltcharakteristik sehr vergleichbares Material ist das kathodisch elektrochrome Molybdänoxid (MoO_3), welches seinen optisch farbneutralen, transparenten Zustand bei der Injektion von Ionen und Elektronen zu einer dunkelblauen Färbung wechselt. Hierbei ist auch für unterstöchiometrisches MoO_{3-x} eine ausgeprägte elektrochrome Charakteristik vorhanden. Ein Vorteil gegenüber Wolframoxid liegt darin, dass MoO_3 Licht im sichtbaren Spektralbereich gleichmäßiger und intensiver absorbieren kann. Daher wird berichtet, dass der gefärbte Zustand einer Molybdänbronze besser auf die Empfindlichkeit des menschlichen Auges angepasst ist [36, 37]. Verglichen zu WO_3 wirkt sich jedoch die schlechtere Einfärbefeffizienz und geringere Zyklenbeständigkeit, von welcher berichtet wird, nachteilig aus [38]. Dennoch bietet MoO_3 entsprechende

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Kathodisch elektrochrom
 Anodisch elektrochrom
 Gemischt elektrochrom

Abbildung 2.1: Periodensystem der Elemente ohne den Lanthanoiden und Actinoiden. In blau beziehungsweise rot werden die kathodisch beziehungsweise anodisch elektrochromen Übergangsmetalloxide angedeutet (nach [35]).

Eignung für die Anwendung elektrochromer Bauteile und hat bereits Interesse für weitere Forschungsbemühungen geweckt. So konnten Liu et al. von einem stabilen und flexiblen Lagen-System, bestehend aus $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ berichten [39]. Daneben erstellten Arash et al. einen UV-A Filter mit einem elektrochromen Bauteil, basierend auf MoO_{3-x} [40]. Hierfür konnten Einfärbefizienzen von $116 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ bei einer Wellenlänge von 392 nm erreicht werden. Gleichzeitig konnten hinreichend geringe Schaltzeiten von 8 s für die Einfärbung beziehungsweise 20 s für die Entfärbung erzielt werden. Weiterhin existiert beispielsweise das kathodisch elektrochrome Material des Nioboxids (Nb_2O_5 , farblos im oxidierten Zustand, braun-schwarz im reduzierten Zustand) [14, 41–43]. Es bleibt zu erwähnen, dass eine Vielzahl der Studien für Materialien abseits des WO_3 bereits vor 2010 durchgeführt wurden. Aufgrund ausbleibender Forschungserfolge, welche sich in einer unzureichenden Einfärbefizienz oder der mangelhaften Haltbarkeit bemerkbar machten, unterblieben aktuellere oder aufeinander aufbauende Studien und Publikationen zu vielen der genannten Stoffe [38].

Ein häufig erwähntes anodisch elektrochromes Material ist Iridiumoxid [44–46]. Es ist in der Lage seinen optischen Zustand von blau-schwarz (oxidiert) hin zu farblos (reduziert) zu wechseln. Jedoch stellt es aufgrund seiner hohen Kosten und geringen Verfügbarkeit kein zu bevorzugendes Material dar [14, 38]. Neben Iridiumoxid steht Nickeloxid stark im Fokus der Forschung [33, 47, 48]. Im unbeladenen Zustand weist es eine hell- bis tiefbraune Färbung auf, im interkalierten Zustand hingegen hellt es auf und wird zunehmend farbneutraler. Die Herausforderung bei der Verwendung dieses Materials besteht darin, im interkalierten Zustand eine maximale Entfärbung zu erreichen, um eine im Vergleich zu Wolframoxid komplementäre Schaltcharakteristik aufzuzeigen. Speziell im Kontext einer Ionenspeicherschicht eines elektrochromen Bauteils wird aufgrund seiner speziellen Lagen-Struktur auch häufig Vanadiumpentoxid erwähnt [49, 50]. Dieses stellt aufgrund seiner gemischt anodisch-kathodisch

elektrochromen Eigenschaft jedoch keinen vollends geeigneten Kandidaten als Gegenelektrode in Verbindung mit Wolframoxid dar. Detailliert werden das Vanadiumoxid und sein Mischsystem mit Tantal in Unterabschnitt 2.2.2 behandelt.

2.1.2 Realisierung eines elektrochromen Bauteils

Elektrochrome Bauteile können in unterschiedlichen Varianten realisiert werden. Für die vorliegende Arbeit liegt der Fokus auf elektrochromen Bauteilen, die von ihrem prinzipiellen Aufbau mit dem einer Dünnschichtbatterie vergleichbar sind. Genannte Konstruktion wird in Abbildung 2.2 dargestellt und soll im Folgenden kurz erläutert werden. Diese elektrochromen Zellen bestehen (i) aus einer Arbeitselektrode, (ii) einer Gegenelektrode (welche primär als Ionenspeicherschicht fungiert), (iii) einer Elektrolytschicht und (iv) zwei optisch transparenten, elektrisch leitenden Schichten.

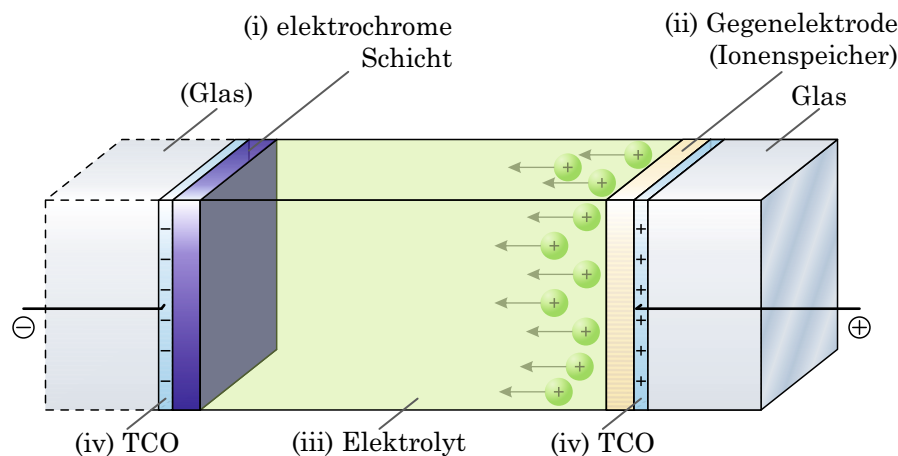


Abbildung 2.2: Prinzipieller Aufbau eines elektrochromen Bauteils.

Im vorliegenden Dünnschichtsystem werden somit die Elektrode und die Gegenelektrode durch einen ionenleitenden Elektrolyten voneinander separiert. Letzterer kann etwa aus einer organischen Flüssigkeit, einem Polymergel oder einem oxidischen Ionenleiter bestehen und somit in flüssiger, gel-artiger oder fester Form vorliegen [51–54]. Die Arbeitselektrode besteht aus dem elektrochromen Material, welches für die gewünschte optische Modulation verantwortlich ist. Durch gezielte Änderung der externen elektrischen Spannung werden Ionen durch die angrenzende Elektrolytschicht in die elektrochrome Schicht interkaliert und verändern den optischen Zustand dieses Materials, sodass der gewählte dynamische Durchlass des eingestrahlt Lichts reguliert werden kann. Die Gegenelektrode dient als Ionenspeicherschicht, kann im Falle eines zur Arbeitselektrode komplementären Schaltverhaltens aber auch selbst eine elektrochrome Charakteristik aufweisen. Neben der geeigneten Ionenleitfähigkeit müssen die Elektrodenmaterialien auch einen gewissen Grad an elektronischer Leitfähigkeit aufweisen, weshalb sie der Materialklasse der Mischleiter zugeordnet werden können. An den äußeren Flächen der Elektrodenmaterialien befindet sich jeweils eine transparent leitfähige Oxidschicht (engl. „transparent conducting oxide“, kurz TCO). Dabei ermöglichen die

TCO-Schichten wiederum die elektrische Kontaktierung der beiden Elektroden. Als mögliche TCO-Materialien kommen beispielsweise Zinn-dotiertes Indiumoxid (engl. „indium tin oxide“, kurz ITO), Aluminium-dotiertes Zinkoxid (engl. „aluminum doped zinc oxide“, kurz AZO), oder Fluor-dotiertes Zinnoxid (engl. „fluorine doped tin oxide“, kurz FTO) zum Einsatz. Generell stellt das Mehrschichtsystem eine Dünnschichtbatterie dar, deren optische Eigenschaften jedoch eine tragende Rolle spielen.

Abgeschlossen wird das System (beid- oder mindestens einseitig) beispielsweise durch Glas. Hierfür kann als Material ebenso auf Kunststoff zurückgegriffen werden. So ermöglicht der Einsatz von PET (Polyethylenterephthalat)-Folien die Herstellung eines solchen Mehrschichtsystems über das Rolle-zu-Rolle-Verfahren. Dies könnte eine kostengünstige Realisierung eines flexiblen Bauteils auf kommerzieller Ebene ermöglichen [55–58].

Der Vorteil eines solchen elektrochromen Systems besteht unter anderem in dem Memory-Effekt („Gedächtnis“-Vermögen) eines solchen Bauteils: Optische Eigenschaften und elektrische Ladung können über längere Zeiträume beibehalten werden, ohne Energie zu verbrauchen. Außerdem ist es möglich, die optische Absorption, je nach Bedarf, stufenlos anzupassen. Der Vollständigkeit halber seien weitere Designmöglichkeiten einer elektrochromen Vorrichtung vorgestellt. So lässt sich ein weiterer Typ eines Bauteils durch elektrochrome Moleküle realisieren, welche gepaart mit einem Redoxmittel in einer Polymermatrix vorliegen. Diese Komponenten werden zwischen zwei TCO-Schichten angeordnet. Das Anlegen einer Spannung führt im Folgenden dazu, dass das elektrochrome Molekül und das Redoxmittel getrennt werden und zu einer der beiden Elektroden diffundiert. Dabei wird das elektrochrome Molekül an der Elektrode reduziert, das Redoxmittel wird dagegen oxidiert. Letzteres liefert dabei die Elektronen für die Reduktion des Moleküls. Um die Färbung aufrecht zu halten, ist hierbei ein konstanter Stromfluss notwendig, da es andernfalls bei einem offenen Stromkreis zu Rekombinationsprozessen zwischen dem Molekül und dem Redoxmittel kommt. Diese Art von Bauteil wurde für automatisch abblendende Rückspiegel und intelligente Fenster in Boeing 787-Flugzeugen kommerzialisiert [59].

Eine andere Umsetzung des Designs eines solchen Bauteils basiert auf elektrochromen Molekülen mit chelatbindenden Gruppen wie beispielsweise phosphonierte Viologene. Diese können an einer porösen Struktur eines Metalloxidfilms, beispielsweise TiO_2 , binden. Weitere Bestandteile sind die Gegenelektrode, die beidseitig begrenzenden TCO-Schichten sowie ein geeigneter Elektrolyt [59–61]. Aufgrund der porösen Oberfläche wird eine hohe Beladung der elektrochromen Moleküle ermöglicht, woraus eine intensive Modulation der optischen Eigenschaften resultiert. Dieses Design zeichnet sich vor allem durch seine hohen Schaltraten aus [59].

Die vorgestellten Varianten elektrochromer Bauteile bieten demnach einen großen Handlungsraum für die Umsetzung weiterer Konzepte. Neben den bereits vorgestellten Entwürfen existieren unter anderem Bemühungen zur Realisierung lateral aufgeteilter Bauteile [62], mehrschichtiger Bauteile, gebildet aus mehreren elektrochromen Schichten [63], oder elektrochromer Pixel-Bauteile [64]. Die hieraus resultierende Vielzahl unterschiedlicher Designmöglichkeiten bietet daher genug Raum für zukünftige Forschungen, um das Anwendungsfeld elektrochromer Bauteile zu erweitern.

2.1.3 Zeitliche Entwicklung der Elektrochromie

Die elektrochromen Eigenschaften von Wolframoxid wurden bereits 1954 von T. Kraus in einem unveröffentlichten Laborbericht erwähnt [30]. Weiterhin wurde der Begriff der Elektrochromie 1961 in einer Veröffentlichung von J. R. Platt genannt [65]. In dieser greift er das Phänomen auf, dass Absorptions- und Emissionsspektren bestimmter Farbstoffe bei Anlegen eines starken elektrischen Feldes verschieben können. Speziell für Übergangsmetalloxide wurde die Untersuchung der Elektrochromie in den späten 1960er und frühen 1970er Jahren vorangetrieben [30, 66–68]. Das breite wissenschaftliche Interesse und der Beginn der technischen Erforschung des elektrochromen Mechanismus sind auf zwei frühe Veröffentlichungen von S. K. Deb zurückzuführen, in welchen er sich auf die Beobachtung des elektrochromen Phänomens an Wolframoxid bezieht [66, 67].

Eine mögliche Anwendung elektrochromer Materialien beispielsweise in Informationsanzeigen motivierte die frühe Forschung in den Vereinigten Staaten, der Sowjetunion, Japan und Europa [10, 14]. Die Forschungsbemühungen wurden Mitte der 1970er Jahre durch namhafte Unternehmen wie IBM [69], Zenith Radio [70], Brown Boveri [71] oder Canon [72] vorangetrieben. Die Bestrebungen verloren jedoch bereits gegen Ende der 1970er Jahre an Bedeutung, da Flüssigkristallanzeigen (engl. „liquid crystal display“, kurz LCD) zunehmend den Markt eroberten. Über die folgenden Dekaden konnten sich für den kommerziellen Einsatz lichtemittierende Displays durchsetzen. Dabei haben sich unter anderem Technologien wie LED (engl. „light-emitting diode“), OLED (engl. „organic light-emitting diode“) oder QLED (engl. „quantum-dot light-emitting diode“) etabliert [73–79]. Trotz der hohen Konkurrenz im Sektor der digitalen Anzeigen wurde über die letzten Jahrzehnte hinweg immer wieder ein mögliches Einsatzfeld auf Elektrochromie basierender Displays (beispielsweise für sogenannte „e-Paper“) diskutiert und stellt bis heute Bestandteil von Forschungsbemühungen dar [64, 80–82].

Elektrochrome Bauteile wurden weiterhin für die Anwendung als Rückspiegel mit Blendenschutz in Fahrzeugen vorgesehen. Deren Forschung und Entwicklung begann in den späten 1970er Jahren und intensivierte sich im nachfolgenden Zeitraum [9, 10, 83, 84].

Eine Möglichkeit zur breiten Anwendung bieten mit elektrochromen Materialien kombinierte Gläser variabler Lichtdurchlässigkeit. Hieraus entwickelte sich in den frühen 1980er Jahren die Idee für optisch schaltbare Fensterelemente, deren breite Anwendung von großer Bedeutung für die Realisierung energieeffizienter Gebäude sein kann [85, 86]. In diesem Zeitraum wurde hierfür der Begriff des Smart Windows geprägt [9, 87–89].

Ein weiteres Anwendungsfeld elektrochromer Materialien entwickelte sich hinsichtlich des Einsatzes in Brillengläsern sowie Visieren für Helme [90–93]. Dieser Einsatzbereich wird für elektrochrome Stoffe stetig in Betracht gezogen, da sie, im Gegensatz zu photochromen Systemen, deren Färbung von der einfallenden ultravioletten Sonneneinstrahlung abhängt, vom Benutzer aktiv geregelt werden können. Außerdem weisen photochrome Systeme eine langsamere Bleichdynamik auf [10].

Stetig werden weitere Anwendungsfelder für elektrochrome Bauteile geschaffen, auf welchen jedoch nicht schwerpunktmäßig der Fokus der Forschung und Entwicklung liegt. Hierbei sei das Einsatzfeld als sogenannte Mikro-Blende (auch als sogenannte „micro iris“ bezeichnet)

erwähnt [94, 95]. Ein solches Bauteil findet seine Anwendung in kleinen integrierten, optischen Systemen, wie etwa einer Kamera in einem Smartphone.

2.1.4 Elektrochrome Kenngrößen

Die Eignung der Schaltcharakteristik eines elektrochromen Systems und die Beurteilung eines solchen erfolgt anhand einer Art Leistungsindex unter Berücksichtigung von bestimmten Kenngrößen, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen. Als Leistungsindizes können hierfür die sogenannte optische Modulation beziehungsweise das Kontrastverhältnis, die Schaltzeit, die Einfärbefizienz, der Memory-Effekt sowie die Beständigkeit dienen. Es sei jedoch angemerkt, dass, abhängig vom Anwendungszweck, die einzelnen Kenngrößen unterschiedlich gewichtet werden müssen. Für Bauteile wie etwa eine elektrochrome Anzeige sollte beispielsweise der optische Speichereffekt speziell bei der Entwicklung von statischen Displays berücksichtigt werden. Andernfalls spielt die Farbreinheit aber auch die Farbabstimmung in voll-farbigen Displays eine tragende Rolle.

Eine Übersicht der verschiedenen Anforderungen elektrochromer Bauteile ist in Abbildung 2.3 zusammengestellt. Darin wird nach Referenz [96] die Gewichtung der unterschiedlichen elektrochromen Kenngrößen, welche nachfolgend beschrieben werden, zusammengetragen.

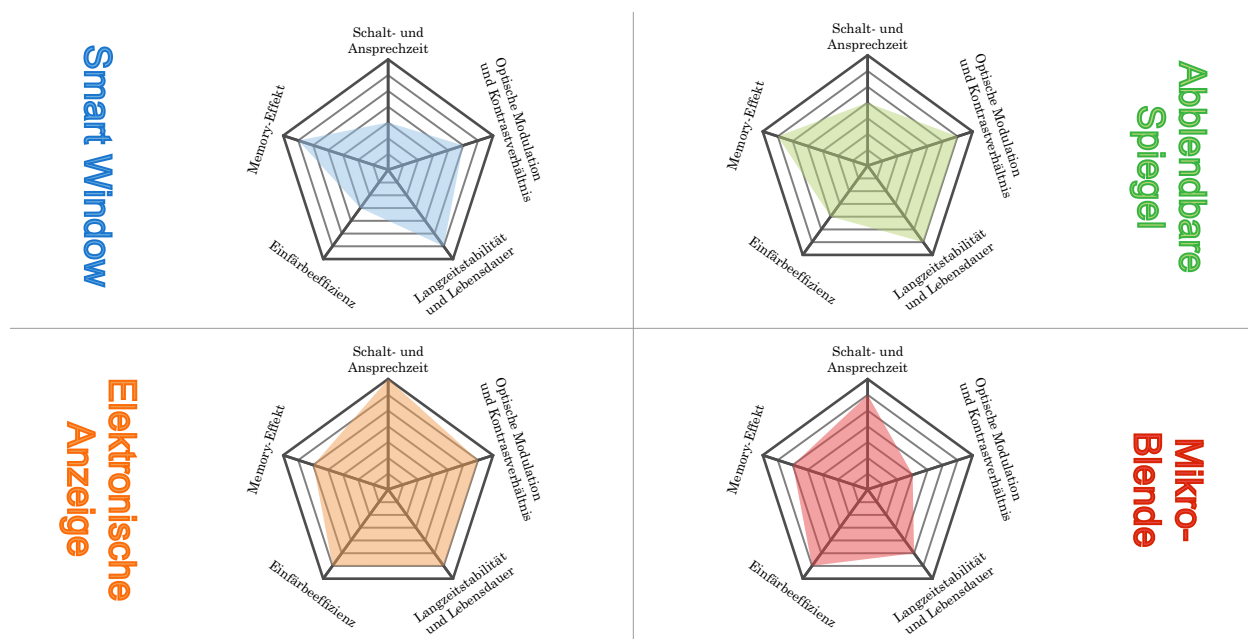


Abbildung 2.3: Anforderungen elektrochromer Anwendungen an die unterschiedlichen Kenngrößen (nach [96]).

KONTRASTVERHÄLTNIS

Das Kontrastverhältnis (engl. „contrast ratio“, kurz CR) ist eine der fundamentalsten Kenngrößen für die Einordnung eines elektrochromen Materials oder Bauteils. Hierfür wird das Verhältnis der optischen Transmission im gebleichten Zustand T_{bleached} zum eingefärbten Zustand T_{colored} bei einer bestimmten Wellenlänge λ betrachtet. Alternativ kann sich auch auf das jeweilige Verhältnis der Absorption A bezogen werden, welches sich aus den beiden aufgeführten Schaltzuständen ergibt:

$$CR = \frac{T(\lambda)_{\text{bleached}}}{T(\lambda)_{\text{colored}}}, \quad (2.1)$$

beziehungsweise

$$CR = \frac{A(\lambda)_{\text{colored}}}{A(\lambda)_{\text{bleached}}}. \quad (2.2)$$

Anstelle des Kontrastverhältnisses kann die optische Modulation angegeben werden, welche sich aus der Differenz des Transmissions- oder Absorptionsgrads in Bezug auf eine charakteristische Wellenlänge ergibt:

$$\Delta T(\lambda) = T(\lambda)_{\text{bleached}} - T(\lambda)_{\text{colored}}, \quad (2.3)$$

beziehungsweise

$$\Delta A(\lambda) = A(\lambda)_{\text{colored}} - A(\lambda)_{\text{bleached}}. \quad (2.4)$$

Für ein Smart Window sollte die optische Modulation möglichst hoch sein, um Lichtregulation und -eintrag in Gebäude über einen großen Helligkeitsbereich gezielt anpassen zu können. Gleichzeitig ist beispielsweise in einem elektrochromen Anzeigeelement ein hohes Kontrastverhältnis wünschenswert, um bei starken Umgebungslichtverhältnissen ein Ablesen zu ermöglichen.

SCHALTZEIT

Die Schaltzeit, auch als Reaktions- oder Antwortzeit bezeichnet, beschreibt die Zeit, die ein elektrochromes Material oder System benötigt, um 90 % seiner vollen optischen Modulation zu erreichen. Dabei müssen die Schaltzeiten der Färbung beziehungsweise Entfärbung unterschieden werden, da diese in der Regel nicht von identischer Dauer sind. Smart Windows weisen hierfür üblicherweise Schaltzeiten in der Größenordnung von Minuten auf. Dagegen sind die Anforderungen für elektrochrome Anzeigen größer und die Antwortzeit sollte hierfür idealerweise bei wenigen Sekunden oder kürzer liegen. Die Optimierung der Reaktionszeit stellt derzeit eine große Herausforderung dar, da diese vom ablaufenden Redoxprozess abhängt. In diesem Zusammenhang kann eine gezielte Veränderung der Molekularstruktur des elektrochromen Materials zu optimierten Reaktionszeiten führen. Gleichzeitig ist das Zusammenspiel aller Komponenten eines elektrochromen Bauteils verantwortlich für die resultierende Gesamtleistung. Daher wirkt sich unter anderem der Ionentransfer des zum Einsatz kommenden Elektrolyten maßgebend auf die Reaktionszeit aus.

EINFÄRBEFFIZIENZ

Die Einfärbeefferizienz CE (vom engl. „coloration efficiency“, häufig auch mit η bezeichnet) eines elektrochromen Materials gibt das Verhältnis der Einfärbung pro eingebrachter Ladung, bezogen auf die Fläche, an. Diese Größe wird für eine ausgewählte Wellenlänge betrachtet. Gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes lässt sich der Zusammenhang der einfallenden Lichtintensität $I_0(\lambda)$ und der transmittierten Lichtintensität $I(\lambda)$ mit

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.5)$$

angeben. Hierin werden die resultierende Transmission $T(\lambda)$, der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ und die Schichtdicke d der betrachteten Probe berücksichtigt. Daraus lässt sich die optische Dichte $OD(\lambda)$ bestimmen:

$$OD(\lambda) = -\log_{10} T(\lambda) = -\log_{10} \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}. \quad (2.6)$$

Die Änderung dieser Größe, etwa bei einer ablaufenden elektrochromen Reaktion, ergibt somit

$$\Delta OD(\lambda) = \log_{10} \frac{T_{\text{bleached}}(\lambda)}{T_{\text{colored}}(\lambda)}, \quad (2.7)$$

worin die Transmission im gebleichten Zustand (T_{bleached}) sowie im gefärbten Zustand (T_{colored}) berücksichtigt werden muss. Hieraus ergibt sich die Einfärbeefferizienz gemäß:

$$CE(\lambda) = \eta(\lambda) = \frac{\Delta OD(\lambda)}{Q_d}. \quad (2.8)$$

Üblicherweise wird die Einfärbeefferizienz in cm^2C^{-1} angegeben, sodass bei ihrer Betrachtung die eingebrachte Ladung pro Fläche zu berücksichtigen ist und somit die Größe der Ladungsdichte Q_d in Gleichung 2.8 einfließt.

MEMORY-EFFEKT

Der Memory-Effekt beschreibt die Fähigkeit, einen optischen Zustand zu erhalten, auch wenn der Stromkreis nicht geschlossen ist. Verglichen zu anderen Display-Techniken (LED, LCD, etc.) stellt diese Fähigkeit einen Vorteil elektrochromer Anzeigeelemente dar. Jedoch ist die Ausprägung des Memory-Effekts stark abhängig von der Materialwahl (fest oder flüssig) [96]. Für Materialien mit einem geeigneten Memory-Effekt ist somit ein deutlich geringerer Einsatz von Energie erforderlich, da lediglich für den Schaltprozess der Stromkreis geschlossen sein muss.

BESTÄNDIGKEIT UND HALTBARKEIT

Die Beständigkeit eines elektrochromen Systems wird anhand der Lebensdauer beurteilt. Diese lässt sich beispielsweise anhand optischer Veränderungen, wie der Abnahme

des Kontrastverhältnisses, oder der zeitlichen Veränderung der umgesetzten Ladungsmenge pro Farbe-Bleich-Zyklus beurteilen. Generell spielen die Umgebungsbedingungen für die Haltbarkeit eine maßgebende Rolle. Daher sollten elektrochrome Bauteile ein gewisses Maß an Beständigkeit gegenüber Temperaturschwankungen aufweisen. Da Luft oder aufgenommene Feuchtigkeit ebenso einen Alterungsprozess nach sich ziehen können, werden elektrochrome Bauteile zum Schutz versiegelt. Des Weiteren kann der verwendete Bereich der elektrischen Spannung beim Schaltvorgang die Stabilität des Materials beeinflussen und die Langzeit-Stabilität limitieren. Für den anwendungsbezogenen Einsatz wird eine Stabilität angestrebt, die 10^4 bis 10^6 Zyklen standhält.

Die Kombination unterschiedlicher Materialien sowie die Optimierung der Beständigkeit und die Anpassung des strukturellen Designs elektrochromer Bauteile bleiben bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt Bestandteil aktueller Forschung [35, 97–102]. Abseits der genannten Kriterien, welche den generellen Leistungsindex des Bauteils bestimmen, spielen für die Weiterentwicklung hin zu einer Kommerzialisierung weitere Faktoren eine Rolle. Zu diesen zählen im ersten Schritt die Skalierbarkeit auf einen industriellen Maßstab und gleichzeitig die Realisierung einer wirtschaftlich rentablen Produktion.

2.1.5 Smart Windows

Für den Gebäudesektor spielen Smart Windows technologisch eine wertvolle Rolle, wenn es um den Aspekt der Energieeinsparung geht. So ermöglichen diese durch gezielte optische Schaltung den Lichtstrom und damit einhergehend den Wärmeeintrag ins Gebäude zu regulieren. Somit lässt sich in Folge Energie einsparen, welche andernfalls für die Gebäudekühlung, -heizung oder -beleuchtung aufgebracht werden müsste.

Die Technologie der intelligent schaltbaren Fensterverglasung wurde 1984 erstmals von Svensson und Granqvist erwähnt [86]. Auch in den Folgejahren blieb die Thematik weiter präsent [103–105]. Verglichen mit optisch statischen Verglasungen, wie beispielsweise dem Low-E-Glas (engl. „low-emissivity“), lässt sich durch die dynamische Anpassung des Lichtdurchlasses der Gesamtenergieverbrauch eines Gebäudes weiter verringern [106].² Für die Realisierung eines Smart Windows kann hierbei unter anderem auf Materialien mit elektrochromen, thermochromen oder photochromen Eigenschaften zurückgegriffen werden [107]. Abseits der chromogenen Materialien lässt sich ein solches Fenster durch die Verwendung von sogenanntem LC-Glass (engl. „liquid crystal“) [108], oder auf der Basis eines SPD-Glas (engl. „suspended particle device“) [109, 110] realisieren.

Eine wichtige Größe eines Bauteils aus dem Bauwesen stellt der sogenannte Wärmedurchgangskoeffizient, welcher auch als U -Wert bezeichnet wird, dar. Dieser gibt die Wärmedurchlässigkeit auf der Basis der Wärmeleitung des entsprechenden Materials an. Hierbei ist dieser stets von warmer zu kalter Seite hin ausgerichtet. Der U -Wert hängt in erster Linie von der Wärmeleitfähigkeit sowie der Dicke des jeweiligen Materials ab. Gleichzeitig spielt auch die

²Low-E-Gläser weisen eine niedrige Wärmeabstrahlung auf. Das verwendete Isolierglas ist dabei mit einer etwa 100 nm dicken Metallschicht versehen, welche den Emissionsgrad der Verglasung reduziert und einen Wärme- oder Sonnenschutz realisiert.

Konvektion und Wärmestrahlung an den Oberflächen eine Rolle. Der U -Wert beschreibt daher eine wichtige Größe bezüglich des Wärmetransmissionsverlustes eines Bauteils.

Für die Funktionsweise von Smart Windows spielt etwa das Zusammenspiel aus den optischen Eigenschaften, dem Wärmedurchgangskoeffizienten, der Haltbarkeit sowie Schaltzeiten eine Rolle. Neben den bereits eingeführten elektrochromen Kenngrößen kommen hierfür weitere hinzu. An dieser Stelle sei auf Referenz [10] verwiesen, in welcher die nachfolgenden Größen im Detail beschrieben werden.

Des Weiteren sei der Energiedurchlassgrad, welcher auch als g -Wert bezeichnet wird, erwähnt. Er gibt die Durchlässigkeit eines Fensters für Energieeinstrahlung an. Der g -Wert setzt sich aus der Sonneneinstrahlung sowie der Wärmeabgabe nach innen, welche durch die Wärmestrahlung der Scheibe entsteht, zusammen. Dabei ist vor allem die Größe der Sonneneinstrahlung (auch als solare Transmission T_{sol} bezeichnet) zu erwähnen. Diese berücksichtigt den Spektralbereich zwischen 300 und 2500 nm und nimmt Werte zwischen null und eins an, wobei ein niedriger Wert eine geringe Durchlässigkeit für Sonneneinstrahlung bedeutet.

Daneben ist die sogenannte Lichttransmission T_{vis} (auch sichtbare Sonnendurchlässigkeit oder engl. „visible solar transmittance“) eine weitere charakteristische Größe:

$$T_{vis} = \frac{\sum_{\lambda=380\text{ nm}}^{780\text{ nm}} D65(\lambda)V(\lambda)T(\lambda)}{\sum_{\lambda=380\text{ nm}}^{780\text{ nm}} D65(\lambda)V(\lambda)}. \quad (2.9)$$

In dieser wird die spektrale Empfindlichkeit des menschlichen Auges (spektrale Lichtausbeute für das photopische Sehen) $V(\lambda)$ sowie der Referenzlichtquelle der CIE-Normlichtart $D65$ (CIE Standard Illuminant $D65$) berücksichtigt. Letztere entspricht der mittäglichen Sonneneinstrahlung von einem wolkenlosen Himmel auf ein Nordfenster in Nord- und Westeuropa sowie einer Farbtemperatur von 6500 K. Für die detaillierte Berechnung und Zusammensetzung der einzelnen Größen sei auf entsprechende Referenzen verwiesen [10, 111, 112].

Für die Ansprüche an die Leistungsindikatoren eines elektrochromen Bauteils für die Anwendung großflächiger Gebäudeverglasungen werden von Piccolo und Simone unter anderem folgende Werte empfohlen [113]:

- Betriebsspannung $< 5\text{ V}$,
- Schaltzeit im Bereich von etwa 10 s bis 5 min,
- optischer Speicher (Memory-Effekt) 2 bis 24 h,
- Lebenszeit 20 bis 30 Jahre (entspricht 25 000 bis 50 000 Schaltzyklen) und
- Betriebstemperatur -30 bis $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Bereits 2010 veröffentlichten Baetens et al. einen Übersichtsartikel über dynamisch regelbare Fenstersysteme [114]. Hierin werden die bis zu diesem Zeitpunkt kommerziell erhältlichen Systeme für Smart Windows betrachtet. Neben elektrochromen Bauteilen sind beispielsweise auch gasochrome Systeme, sowie die SPD- oder LC-Technologie erwähnt. Eine vergleichbare Zusammenstellung kommerziell erhältlicher, elektrochromer Systeme ist in einem Artikel

von Sibilio aus dem Jahr 2016 gegeben [115]. Insbesondere Systeme basierend auf SPD-Glas oder elektrochrome Fenster stellen vielversprechende Kandidaten für die dynamische Tageslicht- und Solarenergietransmission dar. Vor allem die maximale Durchlässigkeit sowie der Modulationsbereich im sichtbaren Spektrum sticht für elektrochrome Systeme hervor. Für diese wird im Vergleich zu einer gut abgestimmten Tageslichtsteuerung durch Jalousien ein Einsparungspotenzial der Beleuchtungsenergie von bis zu 26 % angegeben. Gleichzeitig ist beispielsweise für den Einsatz in der heißen kalifornischen Klimazone eine 20 %-ige Reduzierung der Spitzenkühllast realisierbar.

Lee et al. berichten in einem Artikel von 2011 über den Vergleich einer kommerziell erhältlichen, elektrochromen Verglasung mit einem nicht abgedunkelten Fenster [116]. Die anzutreffenden Gegebenheiten erfüllten dabei den Energiestandard ASHRAE 90.1-2007, mit Ausnahme eines höheren U -Wertes der Fenster. Für die Untersuchung wurden die existierenden Fenster eines Besprechungsraums einer West-Fassade in Washington durch automatisierte, kontrolliert elektrochrome Fenster ersetzt. Über den betrachteten Zeitraum konnte unter Verwendung der elektrochromen Verglasung 47 % der Energie für die Heizung, 24 % für die Klimatisierung und 49 % für die Beleuchtung eingespart werden, was eine Einsparung von 36 % der Gesamtenergie bedeutete.

Jelle et al. veröffentlichten 2012 eine Zusammenstellung unterschiedlicher Fenstersysteme [117]. Hierbei wird auch auf die grundlegenden Komponenten, wie die Verglasung, Abstandhalter und Rahmentypen eingegangen. Gleichzeitig werden Produkte wie Low-E Fenstergläser oder Smart Windows erwähnt. In einem weiteren Übersichtsartikel geht Jelle auf Verglasungsfaktoren für die Sonneneinstrahlung, unter anderem den UV-Transmissionsgrad, den sichtbaren Solartransmissionsgrad oder den Emissionsgrad von Fensterkonstruktionen und Glasstrukturen ein [111]. Anhand von spektroskopischen Untersuchungen erfolgt hierin eine Charakterisierung von drei elektrochromen Systemen. Zusätzlich sind charakteristische Kenngrößen (T_{vis} , T_{sol} , der Emissionsgrad und weitere) für einen unterschiedlichen Farbegrad dieser Fenstersysteme zusammenfassend dargestellt.

Mäkitalo untersuchte mit Hilfe einer Simulationssoftware den Einfluss unterschiedlicher Steuerungsstrategien für elektrochrome Fenster eines Bürogebäudes in Stockholm [118]. In Anlehnung an die Steuerungsstrategie erweiterte Reynisson die Analyse elektrochromer Systeme [119]. Ein Resultat war, dass verglichen zu Fenstern mit Jalousien der Energieverbrauch um 10 bis 30 % reduziert werden kann (verglichen zu Fenstern ohne Jalousien konnte dieser standortabhängig um 50 bis 75 % gesenkt werden). Ebenso wurde erwähnt, dass die Energieeffizienz elektrochromer Verglasungen in wärmeren Klimazonen höher ist, was auch von Dussault et al. [120] berichtet wird. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Piccolo et al., welche für zwei Standorte den Einsatz elektrochromer Fenster verglichen [121]. Hierin wird ein erhöhtes Energieeinsparpotenzial für wärmere Standorte bestätigt.

Casini gibt eine Übersicht der aktiv dynamisch steuerbaren Fenstersysteme. Speziell für elektrochrome Verglasungen sieht er Optimierungsbedarf bezüglich der Kostenreduzierung des Produkts, der Schaltgeschwindigkeit sowie des vorhandenen Farbstichs. Insbesondere die hohen Kosten hindern eine großflächige Anwendung in Wohn- und Geschäftsgebäuden. Verglichen zu herkömmlichen Isolierglasscheiben fallen für elektrochrome Fenster zusätzlich 215 € m^{-2} Extrakosten an, welche sich bei Wohngebäuden nach 30 und bei Geschäftsgebäu-

den nach 60 Jahren amortisieren [122].

Tällberg et al. fassten 2019 den Stand der Technik von kommerziell erhältlichen Smart Windows in einem Übersichtsartikel zusammen [12]. Zum einen liegt der Fokus hierin auf einer Zusammenstellung von intelligenten Verglasungen, welche bereits von unterschiedlichen Herstellern vertrieben werden. Dabei sind sowohl adaptive, als auch steuerbare Konzepte berücksichtigt. Somit werden thermochrome, photochrome als auch elektrochrome Systeme vorgestellt. Für diese sind entscheidende optische Parameter, wie der U -Wert, der g -Wert, T_{vis} oder T_{sol} für die betrachteten Produkte zusammengestellt worden. Bezogen auf diese Kenngrößen wird deutlich, dass elektrochrome Fenster die größte Spanne für die Modulation aufweisen. Basierend auf den zusammengetragenen Produkten wurde jeweils ein thermochromes, ein photochromes sowie ein elektrochromes Fenster ausgewählt. Entsprechend der Kenngrößen der Einzelsysteme wurde die Auswirkung auf die Gesamtenergieeffizienz eines Gebäudes für drei verschiedene Standorte (Trondheim, Madrid sowie Nairobi) simuliert. Zusätzlich wurden für das elektrochrome Fenster Simulationen für drei verschiedene Steuersysteme (operative Temperatur, Tageslicht und Sonneneinstrahlung) betrachtet. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein durch die operative Temperatur gesteuertes elektrochromes Fenster für alle Standorte am effektivsten den Energiebedarf herabsetzen konnte. Außerdem ist das größte Potenzial der Energieeinsparung bei der Verwendung eines Smart Windows auf den geringeren Kühlbedarf zurückzuführen. Dagegen sind die Auswirkungen auf den Heizbedarf relativ gering.

Park et al. untersuchten das Energieeinsparungspotential elektrochromer Fenster anhand von Simulationen eines Bürogebäudes in Seoul [106]. Hierin erfolgt ein Vergleich zwischen drei Fenstersystemen. Die Vergleichsgruppe stellt drei Arten von Low-E-Doppelverglasungen dar, die häufig in modernen Gebäuden verwendet werden. Für den Einfärbe-/Entfärbeprozess des elektrochromen Fensters wird eine elektrische Energie von $0,05 \text{ W h m}^{-2}$ angegeben. Bezüglich des jährlichen Gesamtenergieverbrauchs stellt sich erwartungsgemäß das größte Einsparungspotenzial für das elektrochrome Fenster heraus. Verglichen zu der gewählten Referenzscheibe ergibt sich eine Reduzierung der notwendigen Gesamtenergie um $10\,578 \text{ kW h}$ pro Jahr, was im vorliegenden Fall $8,43 \%$ entspricht. Besonders ins Gewicht fällt die Einsparung dabei wiederum in den warmen Monaten, in der unter gezielter Verwendung der intelligenten Verglasung Kosten für die Gebäudeklimatisierung eingespart werden können. Verglichen zum Referenzmodell ermöglicht der Einsatz des Smart Windows in den Sommermonaten (Juni bis September) eine Reduktion des Energieverbrauchs von 8408 kW h pro Jahr (entspricht $13,04 \%$) sowie eine Einsparung in den Übergangsmonaten (März bis Mai und Oktober) von 1770 kW h pro Jahr (entspricht $13,91 \%$). Als Nachteil stellt sich jedoch der erhöhte Energiebedarf für die Gebäudebeleuchtung heraus, welcher unter Verwendung eines elektrochromen Fensters einen Gesamtverbrauch von $43\,350 \text{ kW h}$ pro Jahr ausmacht. Verglichen zum Referenzmodell ergibt sich daraus ein um $14,53 \%$ erhöhter Verbrauch. Dennoch bleibt eine Gesamtenergieersparnis von $11\,207 \text{ kW h}$ pro Jahr (verglichen zur Referenzscheibe entspricht dies einem Rückgang von $8,89 \%$) bestehen, welche der Einsatz einer elektrochromen Verglasung realisieren kann.

Feng et al. fassten in ihrem Artikel von 2021 den Stand der Technik bezüglich der Gestaltung und dem Entwurf von Fenstersystemen zusammen [123]. Darin wird eine allgemeine Übersicht über Beschattungsvorrichtungen, Verglasungskonstruktionen sowie weitere Bauteile gegeben. Daneben wird der Fokus auf die Übersicht gängiger Entwurfsoptionen, diverse Simulationsansätze sowie Optimierungsmethoden gesetzt, welche in unterschiedlichen Veröffentlichungen bereits zum Einsatz kamen.

Neben den hier schwerpunktmäßig betrachteten Smart Window, welches auf elektrochromen Komponenten basiert, wurden erste Bemühungen für eine kombinierte Technologie chromogener Materialien unternommen. Lee et al. untersuchten dabei ein Festkörperbauteil, welches sich sowohl aus elektrochromem Wolframoxid, als auch thermochromem Vanadiumdioxid zusammensetzt [124]. Das Vanadiumdioxid sorgt vor allem für die optische Modulation im infraroten Spektralbereich. Abhängig von dem jeweiligen Schaltmechanismus können die optischen Eigenschaften zwischen vier Zuständen variiert werden. Der optische Schaltbereich kann dabei vom farblos transparenten Zustand in eine tief-blaue Einfärbung moduliert werden.

Für die Weiterentwicklung von elektrochromen Smart Windows wird die Verwendung von Dual Band-Materialien, also jenen welche die optischen Eigenschaften im sichtbaren und infraroten Spektralbereich variieren können, intensiv erforscht [20, 125–127]. Der Vorteil eines solchen elektrochromen Smart Windows, verglichen zu der zuvor dargestellten Kombination aus thermo- und elektrochromen Materialien, liegt darin, dass sich die Schaltzustände aktiv steuern lassen. Dies sorgt für eine Unabhängigkeit von der passiven Modulation thermochromer Materialien.

Des Weiteren wurden erste Bemühungen unternommen, elektrochrome Bauteile mit Farbstoffsolarzellen zu kombinieren. Von dem Bestreben, zusätzlich Photovoltaik-Materialien in ein elektrochromes Bauteil zu integrieren, wurde bereits 1996 von Bechinger et al. berichtet [128]. Vorteil dieses Systems besteht in einer Realisierung eines elektrochromen Bauteils, dass von keiner externen Spannungsquelle abhängt und im Einsatz als Smart Window lediglich mittels Solarenergie betrieben werden kann [129–131].

Viele der vorausgegangenen Aspekte und weitere Überlegungen zu der Technologie des Smart Windows werden in den Übersichtsartikeln von Brzezicki [132] und Cannavale et al. [133] zusammengefasst und dienen als gute Übersicht über die relevante Literatur. Unter anderem werden hierin zusätzliche Gesichtspunkte, wie der visuelle Komfort, behandelt. Generell bleibt festzuhalten, dass die Technologie nachweislich einen wesentlichen Beitrag zur Energieeinsparung bietet. Allerdings beeinflussen viele Faktoren, wie die Ausrichtung, die klimatischen Bedingungen einhergehend mit der geografische Lage und die Steuerungsstrategie die Leistung eines intelligenten Fensters erheblich. Neben den genannten Möglichkeiten zur Weiterentwicklung stellt vor allem die kostengünstige Realisierung dieser Produkte eine große Herausforderung dar, um sie für einen großflächigen Einsatz, welcher nicht alleine auf öffentliche beziehungsweise Bürogebäude beschränkt ist, zu etablieren.

2.1.6 Zukünftige technologische Herausforderungen

Nach wie vor bestehen vielfältige Möglichkeiten zur Optimierung elektrochromer Materialien. Hierbei ist neben der Verbesserung einzelner Materialien auch deren Zusammenspiel, etwa in einem Bauteil, von großer Bedeutung. Allem voran spielt die chemische Stabilität des eingesetzten Materials und somit der Schutz vor spontanen Schäden oder Zersetzungen eine zentrale Rolle, um eine möglichst lange Lebenszeit des Bauteils gewährleisten zu können. Für eine Limitierung ebendieser können interne oder externe Faktoren, wie beispielsweise die Temperatur oder Feuchtigkeit, maßgebend beteiligt sein und eine irreversible Nebenreaktion einleiten. Daneben ist die Verbesserung des optischen Speichereffekts (Memory-Effekt) eine wichtige Größe, die es weiter zu verbessern gilt. Elektrochrome Bauteile können sich durch diese Eigenschaft zwar von Technologien abheben, die auf anderen Mechanismen basieren, neigen aber bei nicht geschlossenem Stromkreis dazu, an Ladung zu verlieren (sogenanntes „self-erasing“ oder „self-bleaching“). Dieser unerwünschte Verlust kann dabei auf Wechselwirkungen des elektrochromen Materials mit anderen beteiligten Materialien eines Bauteils zurückzuführen sein und einen spontanen Ladungstransfer einleiten. Um diesem Prozess vorbeugen zu können, müssen die verwendeten elektrochromen Materialien, etwa verglichen zum Fermi-Niveau des Elektrodenmaterials, geeignete Energieniveaus aufweisen [64]. Durch Einsatz eines modifizierten Strukturdesigns konnten Shin et al. mit Hilfe von geeigneten Substituenten eine solche Anpassung bereits demonstrieren [134]. Gleichzeitig stellt die Verbesserung der Einfärbefizienz einen wichtigen Schritt dar. Panagopoulou et al. berichten für Wolfram-dotiertes V_2O_5 über veränderte elektrochrome Schalteigenschaften [135]. Abhängig von der Dotierkonzentration erfolgt dabei eine schnellere Schaltzeit oder höhere Einfärbefizienz. Das Konzept der Dotierung wurde unter anderem auch bei Wolframoxid angewandt [136].

Da die Reaktionsrate und damit der Ladungsträgertransfer von den Grenzflächen des elektrochromen Materials und somit von dessen aktiver Oberfläche abhängt, existieren zahlreiche Bemühungen, diese zu vergrößern. Hierfür spielt die Umsetzung von Nanostrukturen eine zentrale Rolle, um durch die vergrößerte aktive Reaktionsfläche den Ladungstransfer und somit die generelle Schalteigenschaft, vor allem die Schaltgeschwindigkeit, zu verbessern [96, 137, 138].

Wie an anderer Stelle bereits erwähnt, ist die Umsetzung eines elektrochromen Displays schon seit einiger Zeit angedacht, verlor jedoch immer wieder aufgrund des Fortschritts anderer Technologien in diesem Bereich an Bedeutung. Auch wenn hierfür der Schritt in Richtung Kommerzialisierung noch ein gutes Stück entfernt zu sein scheint, werden weiterhin Forschungsbemühungen intensiviert, um den Anforderungen einer Display-Anwendung zukünftig gerecht zu werden [64]. Speziell segmentierte Displays, etwa zur Anzeige von festen Zahlen, Buchstaben (zum Beispiel bei einem alphanumerischen Display) oder Symbole, können mittels elektrochromer Materialien realisiert werden [139]. Daneben stellen die elektrochromen Pixel-Displays eine potentielle Alternative für Informationsanzeigen dar. Je nach erzielter Pixeldichte, sind auch Anwendungen möglich, die auf hochauflösende Displays setzen.

Weiterhin steigen die Anforderungen hinsichtlich transportabler und tragbarer Elektronik. In diesem Anwendungsfeld richtet sich das Interesse auf sogenannte elektrochrome „E-Skins“,

welche zusätzlich mechanisch dehnbare Eigenschaften aufweisen müssen. Hierbei ergibt sich eine Herausforderung aus der Abkehr von starren mit TCO beschichteten Gläsern hin zu flexiblen und faltbaren Materialien mit geeigneter elektrischer Leitfähigkeit und optischer Transparenz. Um auf spröde TCO-Materialien zukünftig verzichten zu können, wurden, neben weiteren Kohlenstoff-Nanoröhren [140], Graphen [141], oder auf Silber basierende, speziell angeordnete Nanopartikel [142], als transparente, elektrisch kontaktierbare Elektrodenmaterialien erprobt.

Die in der Literatur berichteten Forschungsbemühungen, für die beispielsweise Gu et al. eine aktuelle Übersicht erstellen [64], schaffen den nächsten Schritt über den Prototyp hinaus bislang jedoch nicht. Ursächlich hierfür ist, dass elektrochrome Bauteile sich bislang als unzulänglich für den Einsatz in Displays erweisen. Dabei bestehen Mängel hinsichtlich ihrer unzureichenden Reaktionsgeschwindigkeit, Haltbarkeit und Farbabstimmung.

Da beispielsweise die Reaktionsgeschwindigkeit streng von den ablaufenden Redoxprozessen und dem Ionentransfer in das jeweilige Material abhängt, wird es auch zukünftig schwierig sein, Schaltgeschwindigkeiten < 100 ms zu erzielen [64]. Somit ist bislang das potenzielle Einsatzgebiet elektrochromer Bauteile auf Anzeigen im Niederfrequenzbereich limitiert. Diese können statische Displays wie beispielsweise Werbetafeln darstellen, welche durch elektrochrome Materialien energiesparend betrieben werden können.

Bezüglich der Lebensdauer weisen elektrochrome Systeme das größte Entwicklungspotenzial auf. Wie eingangs erwähnt, wird für elektrochrome Bauteile eine Lebensdauer von 10^4 bis 10^6 Zyklen angestrebt. Häufig können diese Erwartungen jedoch nicht erfüllt werden, sodass die maximale Lebensdauer eher auf 10^3 bis 10^4 Zyklen limitiert ist. Zugehörige Daten zu den reinen Betriebszeiten werden selten veröffentlicht. Der Vergleich anderer Display-Technologien zeigt, dass sich mit einem LCD-Gerät eine Lebensdauer von 40 000 h bis 60 000 h erzielen lässt [64]. Im Sinne der Nachhaltigkeit sowie der Konkurrenzfähigkeit liegt somit ein großer Handlungsbedarf in der Optimierung elektrochromer Systeme hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität.

Ein weiteres Forschungsinteresse, welches auch für die Anzeigeelemente relevant ist, stellt die Entwicklung von Bauteilen dar, die in der Lage sind mehrfarbige Schaltzustände darzustellen und dabei einen möglichst großen Bereich des Rot-Grün-Blau-Farbraumes (RGB-Farbraumes) abdecken können [20, 125–127].

Bezüglich elektrochromer Materialien, deren Elektrochromie (De-) Interkalationsprozessen von Ionen unterliegt, stellt Li^+ das am häufigsten verwendete Metallion dar.³ Dennoch sprechen einige Argumente für den Einsatz anderer monovalenter Metallionen. So weist beispielsweise Na eine bessere Verfügbarkeit als Li auf [35]. Mittlerweile existieren weiterhin Bemühungen, mehrwertige Ionen, wie beispielsweise Zn^{2+} [145], Al^{3+} [146, 147], oder deren Kombination [148], einzusetzen. Ein Vorteil solcher höherwertiger Ionen liegt darin, dass diese mehr Elektronen in die ablaufende Redoxreaktion übertragen [35]. Dabei konnte beispielsweise für die Einlagerung von Al^{3+} -Ionen gezeigt werden, dass diese für Metalloxid-Wirte in nanostrukturierter Form ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ -Nanodrähte) eingesetzt werden können. Hieraus

³So kann der geringere Kationenradius von Li^+ (0,6 Å, verglichen zu Na^+ mit 0,95 Å [143]) für die Einlagerungsprozesse in Anwendungen von Vorteil sein. Gleichzeitig weist die Einlagerung von Na^+ -Ionen, verglichen zu der von Li^+ -Ionen, eine geringere Diffusion auf [144].

resultieren schnelle Schaltzeiten (Einfärbezeit 4,1 s, Entfärbung 5,8 s), ein hoher optischer Kontrast sowie eine hohe Stabilität (jeweils den Vergleichsmessungen mit Li^+ - und Na^+ -Ionen überlegen) [146]. Als Begründung zur verbesserten Stabilität wird von den Autoren angegeben, dass die Al^{3+} -Einlagerung starke elektrostatische Kräfte mit sich bringt, die wiederum die Kristallstruktur bis zu einem gewissen Grad stabilisieren und folglich zu einer deutlich verbesserten Leistung und Stabilität des funktionalen Materials führen [146]. In weiteren Untersuchungen konnten Zhang et al. unter Einsatz von Al^{3+} -Ionen neben der geeigneten optischen Modulation und kurzen Schaltzeit die Zweiband-Modulation (NIR und VIS) demonstrieren [147]. Durch den Verzicht auf monovalente Ionen können somit Probleme, wie die Korrosivität beim Einsatz von H^+ -Ionen, die vergleichsweise hohen Kosten, bei der Verwendung von Li^+ -Ionen oder die Diffusions-limitierenden Eigenschaften von Na^+ -Ionen umgangen werden.

Im Hinblick auf elektrochrome Smart Windows ist die Art des Schutzes vor einfallender Strahlung relevant. Basiert die Funktionsweise des elektrochromen Materials beispielsweise alleine auf der absorbierenden Wirkung der Strahlung, kann dies zu einer starken Erwärmung der Fensterscheibe führen. Dadurch können solar absorbierende Materialien einen erheblichen Teil der Wärme in die Innenräume abstrahlen [14]. Gleichzeitig sind für Solarstrahlung absorbierende elektrochrome Smart Windows dickere Beschichtungen nötig. Unter dem Aspekt der Wirtschaftlichkeit und gleichzeitig im Sinne der Materialeinsparung, schafft der Einsatz von Solarstrahlung reflektierenden elektrochromen Materialien Abhilfe. Der Reflexionsgrad hängt im Allgemeinen von der Materialdicke und den freien Ladungsträgern im Reflektor ab, der Absorptionsgrad jedoch von der Schichtdicke und dem Absorptionskoeffizienten des Materials [14]. Für kristallines WO_3 wird berichtet, dass es in der Lage ist, eine solche Reflexionsregulierung aufzuweisen, dagegen wirkt beim amorphen System überwiegend die Absorptionsregulierung [14]. Somit ist für die Entwicklung von Smart Windows, welche auf die Wirkungsweise von WO_3 setzen, ein weiterer Handlungsspielraum gegeben, welcher die verstärkt reflektierende Funktionsweise, etwa durch weitere Materialkombinationen, ermöglicht.

All-Solid-State Devices

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt von elektrochromen Bauteilen liegt auf der Umsetzung eines sogenannten „All-Solid-State Devices“. Hierbei handelt es sich um ein System, dessen Einzelkomponenten sich ausschließlich aus Feststoffen zusammensetzen. Speziell für die Anwendung großflächiger Bauteile wie etwa einem Smart Window könnte die Umsetzung dieses Vorhabens im industriellen Maßstab etwa durch den Einsatz konventioneller Herstellungsmethoden wie der Sputterdeposition oder dem Rolle-zu-Rolle-Verfahren, erleichtert werden. Hierfür gilt es vor allem einen geeigneten Festkörperelektrolyten zu etablieren. Neben der Aufskalierung des Maßstabes einer solchen Baugruppe spielt hier auch der Aspekt der Sicherheit eine tragende Rolle. Diese kann durch Verwendung eines Feststoffelektrolyten gesteigert werden, was bereits häufig im Zusammenhang mit der Batterieforschung untersucht werden konnte. Für Lithium-Ionen-Batterien, auf deren geeignete Elektrolytsysteme sich im Folgenden bezogen werden soll, wurde bereits von organischen Flüssigelektrolyten oder Po-

lymerelektrolyten berichtet, deren geringe thermische Stabilität leicht zu Brandunfällen und Explosionen führen kann [149–153]. Daher liegt seit einigen Jahren ein Schwerpunkt der Batterieforschung auf der Etablierung von Festkörperelektrolyten [154]. Unter anderem kamen hierfür bereits Oxid-, Phosphat-, Sulfid- oder Polymer-basierte Elektrolyte zum Einsatz [155, 156]. Letztere werden in der Literatur häufig als Feststoffelektrolyte angegeben, allgemein existieren hierfür jedoch Polymergele, Polymerverbundstoffe sowie trockene und feste Systeme [151, 157]. Aufgrund der hohen Anforderungen eines Elektrolyten wurde bereits eine Mannigfaltigkeit diverser Materialklassen diesbezüglich untersucht. Wesentliche Kenndaten der im nachfolgend vorgestellten Elektrolyt-Systeme sind in Abbildung 2.4 zusammengefasst.

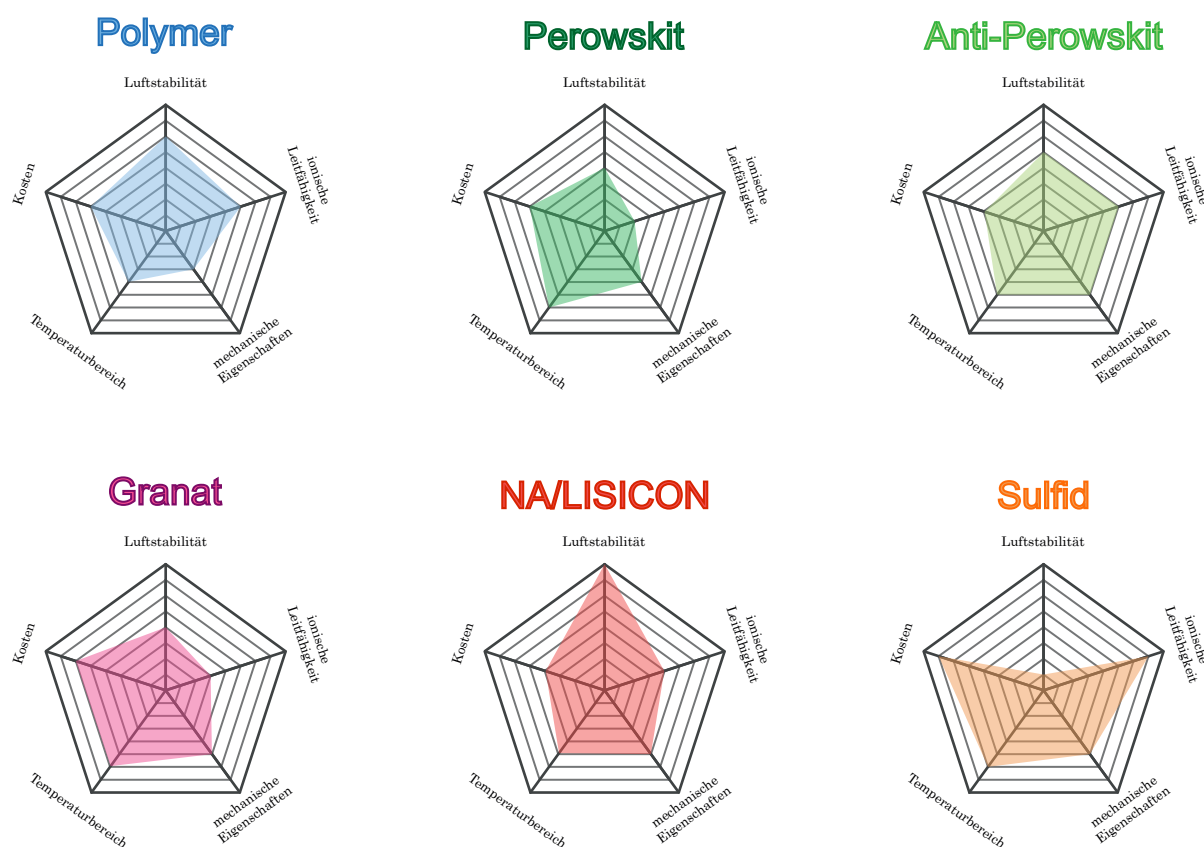


Abbildung 2.4: Leistungs-Kenndaten der Polymer-, (Anti-) Perowskit-, Granat-, NA/LISICON- sowie Sulfid-Elektrolytsysteme (nach [158]).

Der verwendete Elektrolyt sollte im Allgemeinen eine vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit aufweisen, wodurch die elektrische Isolierung zwischen Anode und Kathode aufrecht erhalten wird. Gleichzeitig muss diese Schnittstelle einen geeigneten Ionen-Transport gewährleisten. Für den Einsatz in einer Lithium-Ionen-Batterie sind eine hohe ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von 10^{-4} bis $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ anzustreben [153, 159]. Gleichzeitig ist eine homogene Dicke des Materials entscheidend für einen beständigen Widerstand des Schichtsystems einer Festkörperbatterie. Damit einher geht eine gleichmäßige Bedeckung der

Elektrodenflächen ohne durchgängige Löcher oder Poren, um Kurzschlüsse auszuschließen und eine Zerstörung der Batterie zu vermeiden. Des Weiteren leistet die Elektrolytschicht keinen Beitrag zur Steigerung der Energiedichte einer Feststoffbatterie, weshalb die Schichtdicke geeignet gewählt werden sollte.

Für die Klasse der sulfidischen Lithiumionenleiter kann eine Aufteilung in Gläser, Glaskeramiken und Keramiken vorgenommen werden [153]. Zu den sulfidischen Lithiumionenleitern zählt beispielsweise $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ welches wiederum den Thio-LISICON (vom engl. „Li Super Ionic Conductor“) Materialien zugehörig ist [160]. Seine ionische Leitfähigkeit ist vergleichbar hoch zu der organischer Flüssigelektrolyte, wodurch dem Material nach seiner erstmaligen Erforschung eine hohe Aufmerksamkeit zugeteilt wurde. Festelektrolyte dieses Sulfid-Typs sind eng mit dem oxidischen LISICON-Festkörperelektrolyt verwandt. Für die Sulfide wird dabei O^{2-} durch S^{2-} ersetzt. Darin ist die Wechselwirkung zwischen S^{2-} und Li^+ schwächer als bei O^{2-} und Li^+ , woraus für die sulfid-basierenden Systeme eine höhere Li^+ -Ionen-Mobilität und somit eine erhöhte ionische Leitfähigkeit resultiert [153]. Dem Vorteil der hohen ionischen Leitfähigkeit von sulfid-basierten Feststoffelektrolyten stehen die hygroskopische Natur sowie die Luftempfindlichkeit der Materialien gegenüber, welche sich negativ auf die Stabilität auswirken können. Auch die mögliche Ausbildung einer Feststoff-Elektrolyt-Grenzphase (engl. „solid electrolyte interphase“, kurz SEI) wurde hierfür bereits untersucht. Für $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ wird von einer SEI-Bildung bei Kontakt mit metallischem Lithium berichtet, was zu einer Erhöhung des Widerstandes führt [161]. Aus der Klasse sulfidischer Elektrolyte seien zusätzlich die Lithium-Argyrodite wie beispielsweise $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ erwähnt, welche ebenso eine mangelhafte Stabilität in Umgebungsatmosphäre aufweisen [153, 155, 162].

Die Forschung an oxidischen Ionenleitern konzentrierte sich in den vergangenen Jahren unter anderem auf kristalline Materialien der Perowskit- (ABO_3), der Anti-Perowskit- und der Granatstrukturen ($\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$). Für die erst genannte Materialgruppe wird jedoch von geringen Werten der ionischen Leitfähigkeit, gepaart mit harschen Präparationsbedingungen berichtet [153, 163]. So sind Herstellungstemperaturen im Bereich von 1200°C notwendig, was in Bezug auf eine Feststoffzelle ein sehr unverträglicher Bereich für die Elektrodenmaterialien darstellt [164]. Verglichen zu Perowskit-Systemen sind Anti-Perowskit-Systeme elektronisch invers. Genauer wird für diese das System von $\text{A}^+\text{B}^{2+}\text{X}_3^-$ zu $\text{A}^-\text{B}^{2-}\text{X}_3^+$, worin das A-Platz-Atom ein Halogen (F, Cl, Br, I) oder eine Mischung an Halogenen, das B-Platz-Atom Sauerstoff sowie das X-Platz-Atom Lithium, darstellt [153].

Für die Gruppe der Granate ist speziell das Material des Lithiumlanthanzirkonats ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, kurz LLZO) und dabei insbesondere dessen kubische Struktur von hohem Interesse. Die Vorzüge liegen in der hohen ionischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur (im Bereich von wenigen mS cm^{-1} [165, 166]) und in seiner geeigneten elektrochemischen Stabilität gegenüber Lithium-Anoden [155]. Das Forschungszentrum Jülich thematisiert in zwei Veröffentlichungen speziell die Dünnschichtabscheidung der kubischen Phase des LLZOs mittels der Sputterdeposition [167, 168]. Vergleichbar zu den Perowskitmaterialien scheinen für die kubische Phase des gesputterten LLZOs ebenso hohe Anforderungen bezüglich der Herstellungstemperatur von $\geq 600^\circ\text{C}$ von Nöten, was wiederum die Realisierbarkeit ei-

nes Schichtsystems erschwert. Desweiteren geht aus der Arbeit von Dellen hervor, dass die Substratwahl für die Abscheidung von kubischem LLZO entscheidend ist. Dellen und Lobe greifen dabei auf Aluchrom YHf (EN 1.4767, VDM Metals) zurück, einen temperaturbeständigen Spezialstahl, welcher aus einer FeCrAlY-Legierung besteht [168]. Abgesehen von genannten Quellen sind zum Verfassungszeitpunkt dieser Arbeit dem Autor keine weiteren Publikationen bezüglich der Sputterdeposition von kubischem LLZO bekannt. Dies könnte auf nicht unerhebliche Herausforderungen bezüglich des Wachstumsprozesses von gesputtertem, kubischem LLZO hindeuten.

Weiterhin existieren für die Oxid-basierten Festkörperelektrolyt-Materialien neben dem bereits erwähnten LISICON-Typ (wie etwa $\text{Li}_{4\pm x}\text{Si}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_4$ mit $\text{X} = \text{P, Al, Ge}$) [169]), die sogenannte NASICON-Gruppe (vom engl. „Na Super Ionic Conductor“), deren Systeme in einer Zusammensetzung gemäß $\text{A}_x\text{MM}'(\text{XO}_4)_3$ (beispielsweise mit $\text{A} = \text{Li, Na}$ oder K , M beziehungsweise $\text{M}' = \text{Fe, V, Ti}$ oder Zr und $\text{X} = \text{S, P, Si}$ oder As) vorliegen und somit ebenso phosphathaltig sein können [155, 170]. Daneben liegt eine weitere Klasse der phosphathaltigen, Lithium-Ionen-leitenden Gläser vor, auf deren Materialeigenschaften in Unterabschnitt 2.2.3 vertiefend eingegangen werden soll. Prominentester Vertreter hierfür ist Lithiumphosphoroxynitrid (LiPON), welches bereits in den frühen 1990er Jahren von Bates et al. erwähnt wurde [171, 172]. Der Einsatz von LiPON wird auch im Zusammenhang mit der Kombination von elektrochromen Materialien bezüglich eines solchen Bauteils in Betracht gezogen [53, 173–175].

2.2 Materialspezifische Grundlagen

Im folgenden Abschnitt sollen die Grundlagen der Materialsysteme vorgestellt werden, welche den Schwerpunkt der Forschungsbemühungen der im anschließenden Kapitel angeführten Publikationen bilden. Im Speziellen spielen hierbei die materialspezifischen Grundlagen einiger Übergangsmetalloxide eine zentrale Rolle. Für diese Materialklasse ergibt sich aufgrund ihrer Vielseitigkeit ein breites Anwendungsfeld. Für energiebezogene Anwendungen kann dieses, neben dem der Elektrochromie, im Bereich der Lithium-Ionen-Batterie, dem Einsatz von Superkondensatoren oder den Photo- und Elektrokatalysatoren liegen [176–178].

Hinsichtlich der elektrochromen Anwendung sollen im folgenden die für ein solches Bauteil in Frage kommenden Elektrodenmaterialien thematisiert werden. Für den Fall der elektrochromen Funktionsschicht sei dabei auf das Materialsystem des Wolframoxids eingegangen. Für die Gegenelektrode, welche im Rahmen dieser Arbeit in erster Linie als Ionenspeicherschicht mit schwachen elektrochromen Eigenschaften dienen soll, wird das Materialgemisch des Tantalvanadiumoxids betrachtet. Dabei werden in Vorüberlegungen dessen Binärsysteme Vanadium- sowie Tantalexid vorgestellt.

Da Überlegungen zur Kombination von elektrochromen Materialien mit einem Feststoff-Elektrolyt einen Teil der vorliegenden Forschungsarbeit ausgemacht haben, sollen abschließend zu diesem Abschnitt auch die Grundlagen von Lithium-Ionen-leitenden Gläsern betrachtet werden.

2.2.1 Elektrochrome Funktionsschicht

Als elektrochrome Funktionsschicht soll im Rahmen dieser Arbeit das Material des Wolframoxids untersucht und dessen materialspezifische Grundlagen im folgenden Unterkapitel behandelt werden.

Ternäre Oxide vieler Übergangsmetalle sind bekannt für ihre Perowskitstruktur (ABO_3). Ihre Binäroxide weisen dagegen häufig, aufgrund des unbesetzten A-Platzes, eine Defektstruktur des Perowskit-Gitters gemäß BO_3 auf. Diese Struktur wird auch von stöchiometrischem Wolfram(VI)-oxid (WO_3) gebildet, vergleiche Abbildung 2.5 a). Das Grundgerüst wird dabei aus WO_6 -Oktaedern erzeugt. Jedes dieser Oktaeder weist zentral positioniert ein Wolframatom auf, welches wiederum von sechs äquidistanten Sauerstoffatomen umgeben wird. Letztere sind an den Ecken eines jeden Oktaeders platziert. Die Ecken der Oktaeder sind zueinander verknüpft, sodass sich zwei benachbarte Oktaeder an jeweils einem Eckplatz ein Sauerstoffatom teilen. Hierdurch wird ein dreidimensionales Netzwerk gebildet, vergleiche Abbildung 2.5 b). Die vorliegende Bindung ist hauptsächlich ionischen Charakters und wird von W^{6+} und O^{2-} Ionen gebildet. Gleichzeitig ist auch ein kovalenter Anteil präsent.

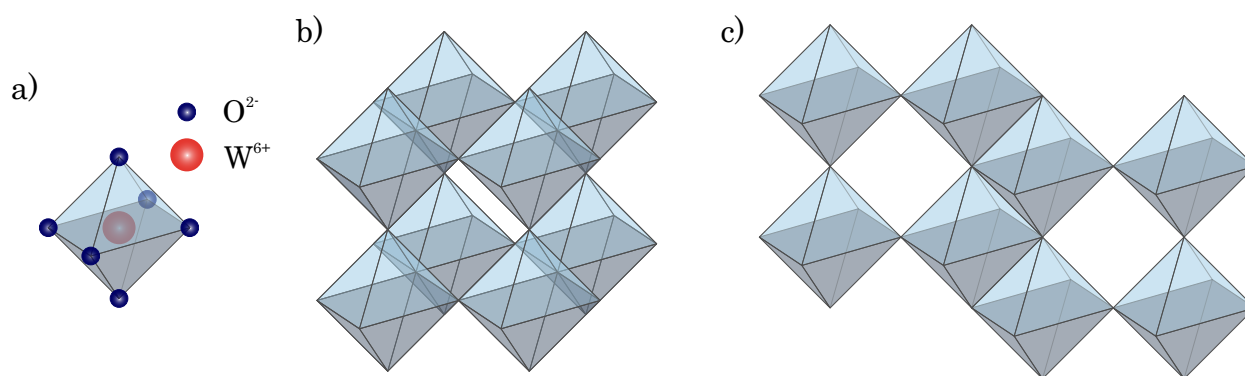


Abbildung 2.5: a) WO_6 -Oktaeder, b) das Netzwerk der WO_6 -Oktaeder sowie c) deren ecken- und kantenverknüpfte Anordnung.

Temperaturabhängig bildet Wolframoxid diverse polymorphe Verbindungen. Zwischen -180 und 900°C tritt, mit absteigender Temperatur, die tetragonale (α - WO_3), die orthorhombische (β - WO_3), die monokline II (γ - WO_3 , stabil bei Raumtemperatur), die triklin (δ - WO_3), und die monokline I (ϵ - WO_3) Modifikation des WO_3 auf. Neben stöchiometrischem Wolframoxid existieren eine Vielzahl von nicht-stöchiometrischen WO_{3-x} Verbindungen, wobei $0 < x < 1$ den Anteil der auftretenden Sauerstoff-Leerstellen, im Folgenden auch V_O genannt, angibt. Durch das Auftreten dieser Leerstellen kann die Konzentration freier Elektronen innerhalb des Wolframoxids verändert werden und in modifizierten Eigenschaften resultieren. In der Struktur wird durch die Leerstellen eine kristallographische Scherung verursacht. Hierbei löst sich der Verbund von rein Ecken-verknüpften Oktaeder-Ensembles auf, woraus eine Kombination aus Ecken- und Kantenverknüpfungen entsteht, vergleiche Abbildung 2.5 c). Daraus resultieren die sogenannten Magnéli-Phasen W_nO_{3n-1} (mit $19 \leq n \leq 30$) oder W_nO_{3n-2} (mit $15 \leq n \leq 25$). Aus der modifizierten Anordnung der WO_6 -Oktaeder in

unterstöchiometrischem Wolframoxid resultieren Kanäle von pentagonalen Säulen und hexagonalen Tunneln innerhalb der Struktur.

Stöchiometrisches WO_3 ist ein d^0 -Übergangsmetalloxid sowie ein n -Halbleiter mit großer Bandlücke. Die Elektronendichte hängt von intrinsischen Defekten wie etwa den V_O ab und liegt in einem Bereich von 10^{13} bis 10^{17} cm^{-3} [179]. Die Bandlücke wird auf Grundlage von experimentellen Messungen, unter anderem abhängig vom Grad der kristallinen Ordnung, in einem Bereich von 2,5 bis 3,5 eV angegeben [179]. Die Größe der Bandlücke verleiht Wolframoxid die Fähigkeit circa 12 % der Sonnenstrahlung bis hin zu einer Wellenlänge von etwa 500 nm zu absorbieren [180]. Sauerstoff-Leerstellen im WO_{3-x} -Gitter beeinflussen das Fermi-Niveau des Materials, verringern die Bandlücke und erhöhen die Leitfähigkeit und die Anzahl freier Ladungsträger [100]. Somit erzeugen Sauerstoff-Leerstellen neue diskrete Energiebänder unterhalb des Leitungsbandes [100].

Das Valenzband bildet sich aus den gefüllten 2p-Orbitalen des Sauerstoffs, das Leitungsband dagegen aus den ungefüllten 5d-Orbitalen des Wolframs [179]. Hierbei spaltet sich das d-Orbital des Wolframs aufgrund der oktaedrischen Symmetrie in zwei Suborbitale auf, e_g und t_{2g} [181].⁴ Für stöchiometrisches WO_3 ist das O 2p-Orbital gefüllt und das W 5d-Orbital unbesetzt. Die Separation der beiden Bänder weist eine hinreichend große Bandlücke auf, sodass geeignete Lichtdurchlässigkeiten für dünne Schichten erzielt werden können. Durch das Einbringen von Ionen und Elektronen sorgen letztere für eine Auffüllung des d-Bandes, woraus eine optische Absorption entstehen kann.

Der kathodisch elektrochrome Mechanismus des Wolframoxids führt bei gleichzeitiger Einlagerung von Elektronen und Ionen zu einer starken Färbung. Dabei verändert sich der optische Zustand von farblos-transparent bis tiefblau. Die hierbei ablaufende Reaktion kann beschrieben werden als [182]:



und führt zur reversiblen Bildung einer sogenannten Wolframbronze. Dabei steht x für die jeweilige Menge der injizierten Ionen M^+ und Elektronen e^- . Zusätzlich wird in genannter Reaktion der jeweils vorliegende optisch entfärbte (oder auch gebleichte, vom engl. „bleached“) oder eingefärbte (vom engl. „colored“) Zustand des Wolframoxids angegeben. Als Ionen werden oft H^+ , Li^+ oder Na^+ eingelagert. Am Beispiel von Li^+ ist die Einlagerung im Allgemeinen nur bis zu einem gewissen Wert in x reversibel, andernfalls kann eine zu hohe Interkalation zur sogenannten Ionenfalle (engl. „ion-trapping“) führen [183]. Für die Formulierung des Färbeprozesses existieren eine Vielzahl von Modellen, aus welchen sich bislang jedoch keine allumfassende, allgemein gültige Beschreibung ergeben hat. Speziell ein einheitliches Modell für die Beschreibung kristalliner sowie amorpher Filme ist noch nicht vorhanden. Dennoch soll nachfolgend eine Übersicht der Modelle in Anlehnung an die Zusammenfassung von Granqvist [30] erfolgen.

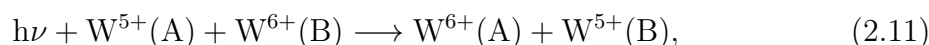
⁴Die Bezeichnungen e_g und t_{2g} stammen aus der Gruppentheorie.

FARBZENTREN

Während der ablaufenden elektrochromen Reaktion werden neben den Ionen auch Elektronen in das Material eingebracht (vergleiche Gleichung 2.10). Diese werden an vorhandenen, positiv geladenen Leerstellen, etwa an möglichen Sauerstoff-Leerstellen, lokalisiert, sodass ein F-artiges Farbzentrum vorliegt [67]. Im Farbzentrumskonzept findet somit die Absorption aufgrund der angesprochenen lokalisierten Zustände statt.

KLEINE POLARONEN

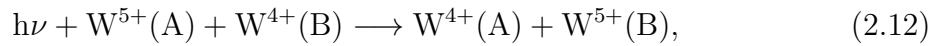
Weiterhin kann die Absorption auf die Ausbildung kleiner Polaronen zurückgeführt werden. Die Natur kleiner Polaronen wurde an anderer Stelle bereits hinreichend untersucht [184, 185]. Bei kleinen Polaronen handelt es sich um Quasiteilchen, im vorliegenden Fall hervorgerufen durch überschüssige Elektronen, welche das sie umgebende Gitter polarisieren. Dadurch wird die Energie des Elektrons gesenkt, sodass ein Potentialtopf entsteht, in welchem das Elektron gebunden wird. Genauer lokalisieren die bei der elektrochromen Reaktion eingebrachten Elektronen an den W^{6+} -Stellen und erzeugen dadurch W^{5+} -Valenzen. Gleichzeitig polarisieren die Elektronen das Gitter im nahen Umfeld und bilden dadurch ein kleines Polaron. Der hieraus entstehende Absorptionsprozess lässt sich anhand folgender Reaktion beschreiben [186]:



wobei A und B den jeweiligen Gitterplatz des Wolframs darstellen. Unter Absorption eines Photons erfolgt ein Übergang des Polarons W^{5+} und somit der Gitterverzerrung von Platz A nach B. Häufig wird dies auch in Anlehnung auf die englische Bezeichnung „polaron hopping“ als Hüpfprozess beschrieben. Zu erwähnen bleibt, dass durch den Ortswechsel des Polarons, beziehungsweise der sich daraus ergebenden Gitterverzerrung, ein Phonon ausgesandt wird, welches in Gleichung 2.11 nicht berücksichtigt wird. Die Bildung kleiner Polaronen infolge der Wechselwirkung von Elektronen und longitudinal optischen Gitterschwingungszuständen (LO-Phononen) wurde unter anderem von Schirmer et al. diskutiert [187]. Die Schwäche dieses Modells kleiner Polaronen liegt darin, dass ein solches in einem kovalenten System gebildet wird, welches lediglich eine kurzreichweitige Elektronen-Gitter-Wechselwirkung aufweist. Allerdings ist im Falle eines ionischen Festkörpers, wie etwa beim WO_3 , eine weitreichende Elektronen-Gitter-Wechselwirkung und somit die Bildung von großen Polaronen, welche sich über viele Plätze erstrecken, zu erwarten [188].

Zhang et al. fassten für dieses Modell des Färbemechanismus jedoch weitere Widersprüche zusammen [189]: Unter anderem wird erwähnt, dass der Sauerstoffmangel x aufgedampfter WO_{3-x} -Proben im Bereich von $0 \leq x \leq 0,3$ variieren kann, für welchen die abgeschiedenen Schichten transparent erscheinen. Sollte die Farbgebung wie anhand von Gleichung 2.11 ersichtlich alleine von den W^{5+} -Zuständen abhängen, lässt sich das farblose Erscheinen der aufgedampften, unterstöchiometrischen Proben nicht erklären. Außerdem wird angemerkt, dass bei der Interkalation unter Verwendung von Li^+ -Ionen die Einfärbung mit dem eingebrachten Li-Gehalt zunimmt. Dagegen werden für die Interkalation mit H^+ -Ionen Untersuchungen berichtet, welche zeigen, dass die Einfärbung

nicht mit zunehmendem Gehalt an eingebrachten Protonen steigt. Dies wiederum ist auch widersprüchlich zu Gleichung 2.11, da nach diesem Modell mit steigender H^+ -Interkalation entsprechend mehr W^{5+} -Zustände erzeugt und somit die Einfärbung gesteigert werden sollte. Nach Ansicht der Autoren lässt sich die Zusammensetzung von amorphem Wolframoxid im ungefärbten Zustand gemäß $W_{1-x}^{6+}W_x^{4+}O_{3-x} \cdot nH_2O$ angeben, worin sie auch einen Anteil n an Feuchtigkeit berücksichtigen [189]. Somit gehen sie davon aus, dass eine WO_3 -Schicht im Herstellungszustand lediglich die W^{6+} - und die W^{4+} -Spezies aufweist. Für ihre Annahme berufen sie sich auf massenspektroskopische Untersuchungen, welche zeigen, dass bei einem physikalischen Abscheideprozess die W^{6+} - und W^{4+} -Zustände einfacher zu bilden sind als die W^{5+} -Zustände [189]. Verglichen zum Modell aus Gleichung 2.11 erweitern sie dieses, indem sie einen weiteren Übergang gemäß:



annehmen, welcher alleinig für die Färbung verantwortlich sein soll. Hier sei wiederum angemerkt, dass formal auf der rechten Seite der Gleichung ein erzeugtes Phonon vorhanden ist, welches nicht explizit angegeben wird. Dass lediglich der beschriebene Prozess aus Gleichung 2.11 die Einfärbung hervorrufen soll, wird im allgemeinen fachlichen Diskurs nicht anerkannt. Stattdessen geht eine Vielzahl von Autoren davon aus, dass eine Kombination von Polaronenübergängen $W^{6+} \rightarrow W^{5+}$ (wie anhand von Gleichung 2.11 beschrieben) und $W^{5+} \rightarrow W^{4+}$ (gemäß Gleichung 2.11) die Einfärbung verursacht [190–193].

INTERVALENZ CHARGE TRANSFER

Ein Alternativmodell für die Beschreibung der Absorption im elektrochromen Wolframoxid wurde von Faughnan et al. aufgegriffen und anhand der Intervalence Charge Transfer Theorie diskutiert [194]. Dieses Konzept ist ursächlich für die optische Absorption in vielen Metallverbindungen und wurde bereits von Hush erwähnt [195]. Allgemein ist die Theorie vergleichbar zu den physikalischen Vorgängen, die beim Modell des kleinen Polarons ablaufen. Genauer kann die optische Absorption, die durch den Realteil der optischen Leitfähigkeit oder den Absorptionskoeffizienten beschrieben wird, in beiden Annahmen durch Gaußsche Anpassungskurven explizit modelliert werden [196]. Dabei wird sie „als ein optischer Übergang definiert, der die Übertragung eines Elektrons von einem nahezu lokalisierten Ort auf einen benachbarten Ort beinhaltet, wobei der Donator und der Akzeptor Metallionen sind, die mehr als eine zugängliche Oxidationsstufe besitzen“ [195]. Die eingebrachten Elektronen verteilen sich über das Gitter der Wolframbronze und sind an W^{5+} -Plätzen, genauer in deren 5d-Orbitalen, untergebracht [194]. Gabrusenoks et al. untersuchten die Absorption thermisch aufgedampfter WO_3 -Proben unter Berücksichtigung des Intervalence Charge Transfer Modells. Speziell die Ausprägung der resultierenden optischen Absorptionskurve steht in geeigneter Übereinstimmung mit der Theorie der Intraband-Absorption in ungeordneten Systemen mit starker Elektron-Phonon-Kopplung.

SAUERSTOFF-LEERSTELLEN

Ein weiteres von S. K. Deb vorgeschlagenes Modell bezieht sich auf vorhandene Sauerstoff-Leerstellen welche mit W^{4+} -Ionen einhergehen [188]. Analog zur Bildung von Farbzentren in ionischen Festkörpern können die Sauerstoff-Leerstellen einen Elektronen-Einfang bewirken. Hierin kann jeweils der Sauerstoffdefektzustand V_O^0 , V_O^+ oder V_O^{2+} vorliegen. Ausgangspunkt stellt die Vakanz V_O^0 dar, welche beispielsweise in unterstöchiometrischem WO_{3-x} auftritt. Dabei wird ein Defektniveau innerhalb oder in der Nähe des Valenzbandes gebildet, welches zwei Elektronen binden kann. Gleichzeitig liegen hierbei die beiden benachbarten Wolfram-Ionen in der W^{5+} -Oxidationsstufe vor. Aufgrund der reduzierten Symmetrie läuft eine lokale atomare Relaxation ab, so dass jeweils ein W^{4+} - und ein W^{6+} -Zustand entsteht (der entsprechende Defektzustand wird als V_O^0 (W^{4+}) angegeben). Durch das Entfernen eines Elektrons aus dem Defektzustand wird aus der neutralen Sauerstoff-Vakanz eine einfach positive V_O^+ (W^{5+})-Vakanz erzeugt. Somit wird neben dem vorhandenen W^{6+} - ein W^{5+} -Ion erzeugt. Die positiv geladene Leerstelle bewirkt eine Coulomb-Abstoßung auf die nächstgelegenen W-Ionen. Die einhergehende Verschiebung der benachbarten W-Ionen und der veränderte Gitterabstand verursachen eine energetische Verschiebung des Defektniveaus in die Bandlücke; ein Farbzentrum entsteht. Dem möglichen optischen Übergang von der V_O^+ -Vakanz zur V_O^{2+} -Vakanz (und somit W^{5+} zu W^{6+}), welche im Leitungsband gelegen ist, wird der entstehende Farbeindruck zugeschrieben.

DRUDE-ÄHNLICHE REFLEXION

Für amorphes WO_3 kann die auftretende Absorption, wie zuvor erläutert, anhand des Intervalenz Charge Transfers beschrieben werden. Die vorliegende Gitterstörung begünstigt dabei die Lokalisierung der 5d-Elektronen. Für amorphe Proben konnten Schirmer et al. aufgrund der Einfärbung eine verstärkte Absorption bei etwa 1,2 eV beobachten [187]. Für kristallines WO_3 ist dieser Peak in der Absorption jedoch nicht typisch. Dagegen lässt sich für solche Proben eine erhöhte Reflexion im nahem infraroten Spektralbereich beobachten. Für die Ursache dieses Verhaltens werden die beim Einfärbemechanismus eingebrachten Elektronen nicht mehr als lokalisiert betrachtet. Viel mehr wird davon ausgegangen, dass diese überwiegend frei beweglich sind, delokalisierte (Leitungsband-) Zustände einnehmen und somit einen Drude-artigen Mechanismus zeigen [187, 197–200]. Dabei erfahren die freien Elektronen Streuprozesse (etwa an ionisierten Verunreinigungen, erzeugt durch den Interkalationsprozess). Gemäß dieser Theorie trennt die Wellenlänge der Plasmakante λ_p eine reflektierende Domäne ($\lambda > \lambda_p$) von einer transparenten ($\lambda < \lambda_p$). Dabei lässt sich λ_p wie folgt ausdrücken [201]:

$$\lambda_p = 2\pi c \sqrt{\frac{\varepsilon_\infty \varepsilon_0 m^*}{Ne^2}}, \quad (2.13)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c , der effektiven Masse der Elektronen m^* , der Elementarladung e , der Elektronenkonzentration N , der optischen Dielektrizitätskonstante des Materials ε_∞ und der Dielektrizitätskonstanten des Vakuums ε_0 . Durch die Variation der Anzahl N der freien Elektronen, etwa bei der Doppelinterkalation (vergleiche

Gleichung 2.10), lässt sich die Plasmakanten-Wellenlänge λ_p verändern. Daher ist die Anzahl der injizierten freien Elektronen verantwortlich für die Ausprägung des optischen Spektrums.

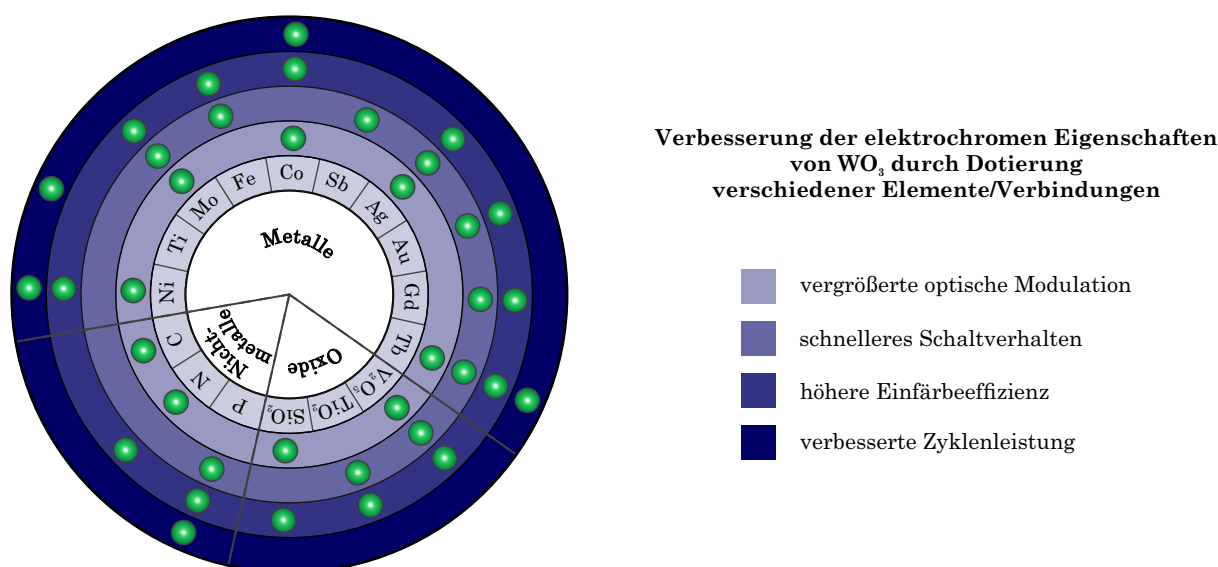


Abbildung 2.6: Einflussnahme auf die elektrochromen Eigenschaften des WO_3 mithilfe unterschiedlicher Elementdotierungen (nach [202]).

Für amorphes Wolframoxid wird ein effizienterer und schnellerer Einfärbungsmechanismus, verglichen zum kristallinen WO_3 , berichtet [38]. Ermöglicht wird dies beispielsweise durch eine verbesserte Li^+ -Diffusion in amorphen Proben, welche aufgrund der weniger dicht gepackten Atomstruktur erzielt werden kann [203]. Die erhöhte Ionenmobilität wirkt sich somit positiv auf die Einfärbungsrate aus. Ein Nachteil scheint jedoch die geringere Langzeitstabilität im Vergleich zum kristallinen Gegenstück zu sein [204, 205]. Um den vorhandenen Limitierungen entgegenzuwirken und das System WO_3 weiter zu optimieren, werden unterschiedliche Ansätze verfolgt. Beispielsweise können durch die Umsetzung von Nanostrukturen die aktive Oberfläche des Materials vergrößert und somit schnellere Reaktionszeiten und eine verbesserte Haltbarkeit erzielt werden [205]. Weiterhin ermöglicht die Beimischung eines weiteren Materials, oder die gezielte Dotierung bestimmter Elemente, eine Optimierung der elektrochromen Eigenschaften von WO_3 [9, 38, 202]. Abbildung 2.6 gibt abhängig von der Materialbeimischung und Dotierung eine Übersicht, wie die entsprechenden elektrochromen Charakteristika beeinflusst werden können.

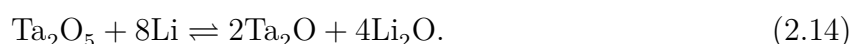
Abschließend sei erwähnt, dass beispielsweise die Haltbarkeit des Wolframoxids von einer Reihe weiterer externer Faktoren, wie etwa der Temperatur oder der Feuchtigkeit, abhängt. Auf letztgenannten Faktor wird in der Publikation „*Ultrathin Al_2O_3 Protective Layer to Stabilize the Electrochromic Switching Performance of Amorphous WO_x Thin Films*“ im nachfolgenden Kapitel eingegangen. In genannter Publikation ist einleitend eine Literatürübersicht über den Einfluss von Feuchtigkeit und die damit verbundene Materialalterung von WO_3 gegeben.

2.2.2 Ionenspeicherschicht

Da ein weiterer Fokus der vorliegenden Arbeit auf die Gegenelektrode eines elektrochromen Bauteils gerichtet ist, sollen im Folgenden die hierfür relevanten Eigenschaften des Materialsystems des Tantalvanadiumoxids vorgestellt werden. Zunächst erfolgt eine Vorstellung der Binärsysteme des Tantal- beziehungsweise Vanadiumoxids. Anschließend sind einige Aspekte bereits veröffentlichter Studien zum Mischsystem des Tantalvanadiumoxids zusammengefasst.

Tantaloxid

Bei Ta_2O_5 handelt es sich um ein Material mit einer großen Bandlücke, welche auf Grundlage experimenteller Daten im Bereich von 3,9 bis 4,0 eV bestimmt wird. Für amorphe Systeme kann diese aber auch zu leicht höheren Werten tendieren [206–208]. Für das Binäroxid von Ta_2O_5 wird über zwei Modifikationen berichtet, welche sich in die Hochtemperaturstruktur H- Ta_2O_5 (α -Phase) und in die Niedrigtemperaturstruktur L- Ta_2O_5 (β -Phase) einteilen lassen [30, 209]. In der L- Ta_2O_5 -Modifikation liegen die Metallatome jeweils in einer Ebene vor und bilden mit den sie umgebenden Sauerstoffatomen entweder verzerrte TaO_6 -Oktaeder oder eine bipyramidale TaO_7 -Anordnung [210]. Im Detail besteht die Struktur aus Ketten von kantenverknüpften Fünfeck-Bipyramiden, die regelmäßig an den (010)-Ebenen gefaltet sind, wodurch sich sinusförmig verlaufende Ketten entlang der [010]-Richtung ergeben. Diese Ketten sind entlang der [100]- und [001]-Richtung eckenverknüpft. Daraus resultieren Bereiche zwischen den Ketten, die von isolierten TaO_6 -Oktaedern und gemeinsamen Oktaeder-Paaren an den Ecken besetzt sind [211]. Für die L- Ta_2O_5 -Modifikation existieren bereits Untersuchungen bezüglich der elektrochromen Eigenschaften, auch wenn die genauen Charakteristika für Ta_2O_5 wenig erforscht sind [30]. Die Interkalationsreaktion bezüglich Li^+ -Ionen wurde von Fu et al. untersucht [212, 213]. Hieraus geht die kathodisch elektrochrome Charakteristik des Materials über einen weiten Bereich des sichtbaren Spektrums hervor. Gleichzeitig wird für die ablaufende elektrochemische Reaktion eine Zersetzung des Tantaloxids zugrunde gelegt, welche eine Bildung von Li_2O zur Folge hat [213]:



Cogan et al. berichten über ein schwaches elektrochromes Einfärbeverhalten und erwähnen dieses Material speziell für den Einsatz als Gegenelektrode mit geringer Einfärbeeffizienz [214]. Tai und Wu untersuchten ein elektrochromes Feststoff-Bauteil, dass durch das Einfärbeverhalten von Tantaloxid gesteuert wird [215]. Maximal konnte dabei eine optische Modulation von 40 % erzielt werden, jedoch war dieses für ein reversibles Schaltverhalten auf 15 % begrenzt. Generell lässt sich feststellen, dass das elektrochrome Verhalten von Ta_2O_5 in der gegenwärtigen Forschung an Bedeutung verloren hat.

Aufgrund der protonenleitenden Eigenschaften von Ta_2O_5 ist dieses Material ebenfalls ein potenzieller Kandidat als Feststoffelektrolyt. Daher wurde in den letzten Jahren regelmäßig über elektrochrome Feststoff-Bauteile berichtet, die Ta_2O_5 als Elektrolyt einsetzen [124, 216–219].

Vanadiumoxid

Vanadium ist eines der am häufigsten vorkommenden Elemente in der Erdkruste und ermöglicht somit eine kostengünstige Verwendung [50, 220, 221]. Seine Oxide sind in einer Vielzahl unterschiedlicher Stöchiometrien vertreten. Der Reichtum dieser Vanadiumoxid-Chemie liefert eine breite Palette von unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten. Das Einsatzfeld erstreckt sich über die Verwendung als Katalysator, als thermochrome Beschichtung, beispielsweise für ein Smart Window, bis hin zur Verwendung als Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien.

Die auftretenden Vanadiumoxid-Phasen lassen sich generell in die sogenannten Magnéli-Phasen (V_nO_{2n-1}) oder in die Wadsley-Phasen (V_nO_{2n+1}) einteilen [222]. Einige Oxide der Magnéli-Phase weisen einen Metall-Isolator-Übergang (engl. „metal-to-insulator transition“, kurz MIT) auf, wobei hierfür VO_2 aufgrund seiner thermochromen Eigenschaften einen intensiv erforschten Vertreter darstellt [223–225]. Dagegen liegt für die Wadsley-Phasen kein MIT vor. Viele dieser Wadsley-Phasen existieren als Lagenstrukturen, welche den Interkalationsmechanismus kleiner Ionen ermöglichen. Daher haben V_2O_5 -Filme in den letzten Jahrzehnten große Aufmerksamkeit auf sich gezogen und werden sowohl als Kathoden- als auch als Anodenmaterial für wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien in Betracht gezogen [226–230]. Die Mannigfaltigkeit der unterschiedlichen Phasen ist verbunden mit dem Auftreten verschiedener Oxidationsstufen des Vanadiums. So treten für die stöchiometrischen Verbindungen VO , V_2O_3 , VO_2 oder V_2O_5 die Oxidationsstufen V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} oder V^{5+} auf. Aufgrund seiner elektrochromen Anwendung ist für die vorliegende Arbeit speziell Vanadiumpentoxid von Interesse, welches sich in der höchsten V^{5+} -Oxidationsstufe befindet. Die leicht gelbliche Farbgebung wird hiermit in Verbindung gebracht.

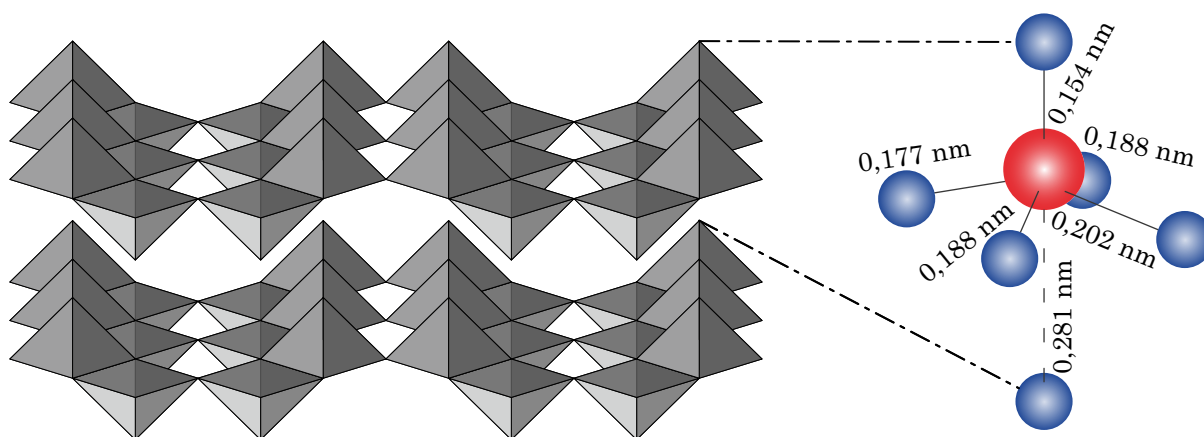


Abbildung 2.7: Lagenstruktur von V_2O_5 (links) sowie eine trigonal-bipyramidale VO_5 -Einheit unter Angabe der Atomabstände (nach Referenz [231]).

Abbildung 2.7 stellt die orthorhombische Lagenstruktur, gebildet aus ecken- und kantenverbundenen VO_5 -Oktaedern, des Vanadiumpentoxids dar. Innerhalb der einzelnen Lagen geht ein Vanadiumatom fünf Bindungen zu seinen benachbarten Sauerstoffatomen ein, woraus sich wiederum die VO_5 -Einheiten ergeben. Innerhalb dieser Unterstruktur stellt die kürzeste

Bindungslänge von 0,154 nm eine Doppelbindung (auch als Vanadyl-Bindung bezeichnet) dar. Abhängig davon, ob die benachbarten VO_5 -Einheiten miteinander ecken- oder kantenverknüpft sind, sind die entsprechenden Sauerstoffzentren zwei- oder dreifach koordiniert. Die Bindungslängen dieser Sauerstoffzentren liegen dabei zwischen 0,177 und 0,202 nm (vergleiche Abbildung 2.7). Die längste V–O-Bindung von 0,281 nm verläuft in $[001]$ -Richtung und resultiert aus schwachen Van-der-Waals-Kräften. Hieraus resultiert die besagte Lagenstruktur, welche beispielsweise für die Einbringung kleiner Ionen, wie etwa Li^+ geeignet ist.

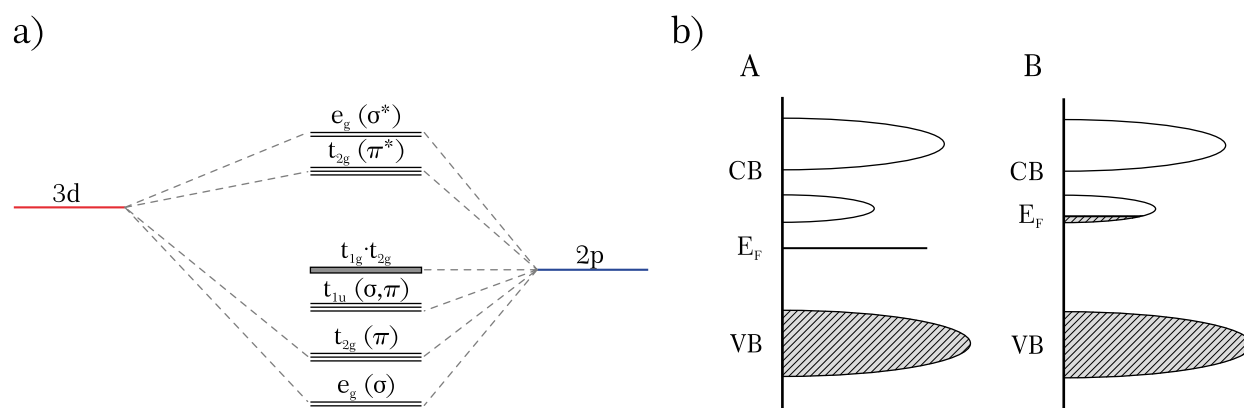
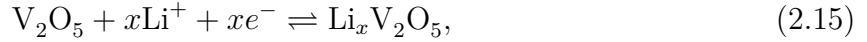


Abbildung 2.8: a) Qualitatives Schema der Molekülorbitale eines Übergangsmetalls, umgeben von sechs Sauerstoffatomen [232] sowie b) das Bandschema von reinem (A, links) und mit Lithium-Ionen interkaliertem Vanadiumpentoxid (B, rechts) [233].

In Abbildung 2.8 a) ist ein qualitatives Energieschema für ein 3d-Übergangsmetall dargestellt, welches oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist. Die metallischen d-Orbitale werden aus den beiden e_g - sowie den drei t_{2g} -Zuständen gebildet. Hieraus ergeben sich die σ -Bindungen der e_g -Bänder sowie die π -Bindungen der t_{2g} -Bänder, jeweils mit den O 2p-Orbitalen. In dieser Konfiguration bilden die 3d-Orbitale des Metalls die antibindenden, dagegen die O 2p-Orbitale die bindenden Zustände.

Aus Abbildung 2.8 b) geht das Bandschema von Vanadiumoxid hervor, welches von Wu et al. [233] zusammengefasst wurde. Teilbild A stellt hierbei den Fall für reines V_2O_5 dar. Für dieses führt eine Aufspaltung des Leitungsbandes (engl. „conduction band“, kurz CB) zur Ausbildung von zwei voneinander separierten Bändern. Die Energielücke dieser Aufspaltung liegt bei etwa 0,6 eV [233], wobei der Übergang zwischen diesen Bändern paritätsverboten ist [234]. Die Bandaufspaltung wird auf starke indirekte V–V-Wechselwirkungen über die intermediären Sauerstoffatome zurückgeführt [235]. Das tiefer gelegene („split-off“) Band hat einen V $3d_{xy}$ - und V $3d_{yz}$ -Charakter [236]. Die indirekte Bandlücke beträgt etwa 2,0 eV [237]. In Abbildung 2.8 b,B) wird ein modifiziertes Bandschema dargestellt, welches sich aus der Interkalation von Li^+ -Ionen in die V_2O_5 -Struktur ergibt. Bei der Einbringung von Lithium-Ionen und Elektronen kommt es zu einem Anstieg der Elektronenkonzentration n_e und das Fermi-Niveau E_F schiebt in Richtung des Leitungsbandes. Bei der Überschreitung eines Grenzwertes der Elektronenkonzentration schiebt das Fermi-Niveau schließlich in das Leitungsband.

Bei der Interkalation mit Li^+ -Ionen, die unter anderem bei der elektrochromen Anwendung stattfindet, läuft folgende Reaktion ab:



worin x den Anteil an eingebrachten Lithium-Ionen beziehungsweise Elektronen darstellt. Diese Reaktion läuft bis zu einem gewissen Anteil interkalierter Li^+ -Ionen reversibel ab. Hierbei werden unterschiedliche Phasen der Vanadiumbronzen ausgebildet. Für gering eingebrachte Mengen an Li^+ kann die Oxidationsstufe von V^{5+} auf V^{4+} reduziert werden. Eine verstärkte Interkalation kann zusätzlich zum Auftreten von V^{3+} - oder V^{2+} -Zuständen führen. Bei Überschreiten eines gewissen Anteils an interkalierten Li^+ -Ionen wird jedoch von einem irreversiblen Phasenübergang berichtet. Nach wie vor besteht eine große Herausforderung in der generellen Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von V_2O_5 -Elektroden, wie etwa deren Langzeitstabilität. Diese konnte teilweise durch den Einsatz unterschiedlicher Dotierstoffe realisiert werden [238–243].

Für die elektrochrome Anwendung eignet sich der Einsatz von V_2O_5 aufgrund der strukturellen Gegebenheiten als Gegenelektrode, beziehungsweise als Ionenspeicher-Schicht. Hierbei ergeben sich in Bezug auf die optische Farbneutralität jedoch Schwierigkeiten. Im Detail ist dies auf das gemischt-anodisch/kathodisch elektrochrome Verhalten von V_2O_5 bei der Interkalationsreaktion zurückzuführen [31, 233]. So zeigt Vanadiumpentoxid im nahem UV-Bereich eine anodisch elektrochrome Charakteristik, welche anhand von Abbildung 2.8 b,B) begründet werden kann. Dieses Verhalten wird der sogenannten Burstein-Moss-Verschiebung zugeschrieben [233]. Bei hohen Elektronenkonzentrationen, welche sich als Folge der elektrochemischen Interkalationsreaktion ergeben, liegt das Fermi-Niveau im Leitungsband. Dadurch wird wiederum die optische Absorptionskante zu höheren Energien verschoben. Die Folge ist eine Aufweitung der optischen Bandlücke E_g , gemäß [233]:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{\text{BM}}. \quad (2.16)$$

Hierin beschreibt E_{g0} die optische Bandlücke für reines Vanadiumpentoxid. Dem gegenüber steht die Bandlückenaufweitung E_g^{BM} , welche sich bei der Interkalation aufgrund des Burstein-Moss Effekts ergibt [233, 244]. Die kathodisch elektrochrome Charakteristik liegt in der Absorption kleiner Polaronen begründet, die durch eine Veränderung der V^{4+} -Valenz gebildet werden. [49, 233, 244]. Hierbei bewegen sich diese Polaronen unter Absorption eines Photons zwischen den V^{4+} - und V^{5+} -Plätzen. Insbesondere die kathodisch elektrochrome Schalteigenschaft erstreckt sich über einen wesentlichen Bereich des sichtbaren Spektrums. Aufgrund dessen ändert sich der optische Eindruck von Vanadiumpentoxid infolge der Interkalationsreaktion von einem gelben Ausgangszustand zu einer bläulichen Färbung. Gelegentlich wird auch von einem grünen oder grün-grauen Farbeindruck berichtet [31, 245, 246]. Diese Charakteristik steht der Verwendung von V_2O_5 als reiner Ionenspeicherschicht jedoch im Wege.

Um die angesprochene Problematik der Langzeitstabilität bezüglich der elektrochemischen Zyklisierbarkeit sowie eine Verbesserung der optischen Durchlässigkeit in Richtung einer erhöhten Farbneutralität zu lösen, wurde der Einsatz unterschiedlicher Dotanden bereits intensiv erforscht. Hierfür wurde auf eine Vielzahl von Elementen für die Beimischung zurückgegriffen, wie etwa Ce [247–249], Cr [250], Fe [251], Mo [252–255], Nb [243, 250], Ta [256, 257],

Ti [248, 258–261], oder W [135]. Im Rahmen einer Industriekooperation mit *EControl-Glas GmbH & Co. KG* konnten durch die Untersuchungen von J. Stiebich und T. Leichtweiß bereits Vorarbeiten auf ternären Vanadium-basierenden Oxiden geleistet werden [262, 263].⁵ Der Fokus lag hierbei auf der Entwicklung von einer mittels der Sputterdeposition hergestellten Gegenelektrode mit optimierter Helltransmission dieser Ionenspeicherschicht. Hierin wurden unter anderem die Ternärsysteme des Niob-, Tantal- sowie Titanvanadiumoxids betrachtet. Letzteres stellte dabei den Ausgangspunkt des Projekts dar, da Titanvanadiumoxid bereits als Gegenelektrode seitens *EControl-Glas GmbH & Co. KG* eingesetzt wurde [263]. Für dieses Ternär-Oxid konnten Burdis et al. in vorausgehenden Untersuchungen zeigen, dass der Zusatz von Titan für verbesserte optische Eigenschaften sorgt [258, 259].

Tantalvanadiumoxid

Das Ternärsystem des Tantalvanadiumoxids stellt ein wenig erforschtes Material dar [240, 256, 257, 264–266]. Für mittels des Sol-Gel-Verfahrens synthetisiertes TaVO_5 geben Amarilla et al. das Grundgerüst des Materials an [257]. Dabei besteht die Struktur aus über Ecken angeordneten VO_4 -Tetraedern und TaO_6 -Oktaedern. Hierin bilden sich Ketten der TaO_6 -Oktaeder entlang der [010]-Richtung aus. In der (010)-Ebene bilden diese wiederum eine „zickzack“-artige Anordnung. Auffällig ist dabei die Existenz von pentagonalen und rhomboidalen Kanälen entlang der [010]-Richtung, welche sich aus den Verknüpfungen zwischen den TaO_6 -Oktaedern und den VO_4 -Tetraedern ausbilden. Diese Kanäle bilden die Voraussetzung für einen Ladungstransfer mit geeigneten Ionen [264]. Für die Untersuchungen hinsichtlich der elektrochromen Eigenschaften betrachteten Avellaneda et al. Tantal-dotiertes Vanadiumpentoxid [265]. Vertieft wurde dies in einer weiteren Veröffentlichung von Avellaneda [240]. Verglichen zum undotiertem V_2O_5 konnte eine signifikante Verbesserung der Ionenspeicherkapazität und Zyklenstabilität beobachtet werden.

2.2.3 Lithium-Ionen-leitende Gläser

Den Materialgrundlagenteil abschließend sollen die wesentlichen Merkmale von LiPON und seiner abgeleiteten Systeme vorgestellt werden. LiPON ist stabil gegenüber metallischem Lithium. Sein elektrochemisches Stabilitätsfenster geht bis zu 5,5 V *vs.* Li/Li⁺ [267]. Auch hinsichtlich der möglichen SEI-Ausbildung wurden bereits einige Untersuchungen in Kontakt zu unterschiedlichen Materialien durchgeführt [268–273]. Des Weiteren weist LiPON ein Schermodul von 77 GPa auf und übertrifft hierfür den Wert von Lithium-Metall um ein Vielfaches. Dies spricht für eine hohe mechanische Stabilität und könnte in der Batterie-Anwendung die Dendritenbildung an der Lithium/LiPON Grenzfläche unterbinden [274]. Dennoch ist die ionische Leitfähigkeit mit etwa $2 \mu\text{S cm}^{-1}$ relativ gering, weshalb LiPON für die technologische Anwendung lediglich in Dünnschichtbatterien eine Rolle spielt [153, 275]. Hierbei konnten bislang erfolgreich Batteriesysteme mit planaren Strukturen realisiert werden. Für den Übergang von planaren Schichtstrukturen hin zu 3D-Elektrodenstrukturen mit

⁵*EControl-Glas GmbH & Co. KG* hat sich auf die Herstellung und den Vertrieb elektrochromer Verglasungssysteme spezialisiert. Zum Verfassungszeitpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Produktion jedoch aufgrund der angemeldeten Insolvenz nicht mehr aktiv.

hohem Aspektverhältnis wird eine signifikante Leistungssteigerung, etwa aufgrund der stark vergrößerten Oberflächen, erwartet. Durch Atomlagendeposition-abgeschiedenes LiPON wird dabei als mögliches System mit Strukturen von 3D Elektroden in Betracht gezogen [276, 277]. Typischerweise liegt LiPON als amorphes Material vor, allerdings wurden daneben bereits kristalline Stoffe untersucht [278–283]. Speziell für amorphes LiPON ist über den genauen Ablauf des Lithium-Transports wenig bekannt [280]. Für die elektrochemischen Eigenschaften spielt jedoch die Einbindung von Stickstoff in die Struktur eine tragende Rolle und wird nach wie vor häufig diskutiert [280, 284, 285]. Beispielsweise für gesputterte Proben substituieren Stickstoffatome die des Sauerstoffs in der Li_3PO_4 -Verbindung. In dieser ist der Sauerstoff ursprünglich einfach ($-\text{O}-$) oder doppelt ($\text{O} =$) zum Phosphor gebunden [286]. Eine gängige Betrachtung ist, dass durch den eingebrachten Stickstoff zwei Arten von Bindungen zum Phosphor, gemäß $-\text{N} =$ und $-\text{N} <$ erzeugt werden. Letztere wird häufig als ursächlich für die verbesserte Ionenleitfähigkeit betrachtet [172]. Sicolo et al. entwickelten hierzu eine mögliche Struktur von amorphem LiPON, basierend auf dichtefunktionaltheoretischen Studien [287]. In der weiteren Forschung wurde die Anwesenheit von doppelt (N_d , vom engl. „doubly“) und dreifach (N_t , vom engl. „triply“) koordiniertem Stickstoff weitestgehend anerkannt. Mascaraque et al. stellten weitere Untersuchungen an und gaben einen Zusammenhang zwischen Brücken- und nicht-Brücken-gebundenem Sauerstoff zum Anteil der sich ausbildenden N_t - und N_d -Stickstoff-Bindungen an. Gleichzeitig wird erwähnt, dass die gesteigerte ionische Leitfähigkeit auch vom Lithium-Anteil abhängt [284].

Jüngere Studien aus 2018 berichten über die unterschiedlichen Bindungen des Stickstoffs, basierend auf theoretischen Kalkulationen und experimentellen Daten [285]. Darin wird mit der bis zu diesem Zeitpunkt weitestgehend anerkannten Ansicht übereingestimmt, dass der Stickstoff in zwei unterschiedlichen Koordinationen vorliegen kann. Allerdings berichten Lacivita et al. von N_a -Stickstoff-Verbindungen (vom engl. „apical“) in vereinzelt $\text{P}(\text{O}_\text{N})_4$ -Tetraedern sowie von den bereits erwähnten Brückenbindungen zwischen zwei Phosphatgruppen (N_b) [285]. Zu dieser Annahme liefern die modellierten und experimentellen Ergebnisse Übereinstimmung in der Neutronenpaarverteilungsfunktion sowie der Infrarotspektroskopie. Dennoch schließen sie das Vorliegen von dreifach koordiniertem Stickstoff in gesputtertem LiPON nicht aus [285]. Weitere *ab initio* Molekulardynamik-Simulationen bestätigten die Ergebnisse, anhand derer dreifach-koordinierte Stickstoff-Verbindungen nicht beobachtet werden konnten [280].

Weiterhin stellen Lacivita et al. eine Übersicht gesammelter Datenpunkten aus der Literatur zusammen, welche die ionische Leitfähigkeit von LiPON abhängig vom Li:P Verhältnis angeben [285]. Zusätzlich hierzu wird ein ternäres Diagramm aufgeführt, welches kompositionsabhängig die ionische Leitfähigkeit beschreibt. Hieraus deutet sich an, dass die Menge an Li im Glas bei niedrigen Li-Gehalten der zentrale Faktor bezüglich der ionischen Leitfähigkeit zu sein scheint. Für hohe Li-Gehalte ist ein Maximum in der ionischen Leitfähigkeit bei einem Li:P Verhältnis von 2,9:1 erkennbar. Anhand der Zusammenstellung von Lacivita et al. geht die Verbesserung der Li^+ -Mobilität einher mit der Anwesenheit der N_d -Bindungen. Die Gegenwart von Stickstoff in der genannten Koordination bewirkt weiterhin eine verbesserte Leitfähigkeit. Der Grund hierfür ist noch immer nicht abschließend geklärt, Lacivita et al. formulieren jedoch zwei Annahmen. Zum einen sei Stickstoff welcher an zwei Phosphat-

Tetraeder gebunden ist, weniger unkompensiert geladen als apikales N_a , so dass ein Li-Ion in der Nähe von N_d schwächer gebunden wird und sich daher freier bewegen könne. Die zweite Annahme betrachtet die Überbrückung zweier Phosphatgruppen, die hierdurch näher zusammengebracht werden. Das mit der Annäherung dieser einhergehende erhöhte Maß der Fehlordnung könnte möglicherweise Kanäle eröffnen, die es den Li^+ -Ionen ermöglichen, sich leichter durch das Phosphat-Gerüst zu bewegen [285]. Die Auswertung der zusammengefassten Daten deutet darauf hin, dass das Vorhandensein von dreifach koordiniertem Stickstoff hauptsächlich in den Meta- und Pyrophosphat-Anordnungen vorhanden ist und dreifach koordinierter Stickstoff möglicherweise in kristallinen LiPON-Stöchiometrien dominiert [267]. Daher wird berichtet, dass die Anwesenheit von N_t -koordiniertem Stickstoff die Leitfähigkeit von Li^+ -Ionen herabsetzt, was gleichzeitig mit einem zunehmendem Kristallisationsgrad des LiPONs verbunden sein könnte [267]. Verglichen zu kristallinem LiPON erzeugt nach Lacivita et al. ein zunehmender Grad der Amorphizität kantenteilende polyedrische Verbindungen zwischen $Li(O,N)_4$ und $P(O,N)_4$ und kreiert unter- und überkoordinierte Li-Stellen [280]. Die Instabilität von kanten- und flächen-teilenden Polyedern in ionischen Verbindungen kann aufgrund der dadurch entstandenen räumlichen Nähe eine Destabilisierung der Lithium-Plätze hervorrufen, was wiederum zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit in amorphen Strukturen beitragen könnte [280].⁶

LiPON kann in einer Vielzahl unterschiedlicher Stöchiometrien vorliegen [269, 276, 278, 289–291]. Wie bereits im vorausgehenden Abschnitt angedeutet wurde, spielen die Verhältnisse der einzelnen Elemente zueinander, wie etwa N/P, Li/P oder O/P, eine zentrale Rolle welche beispielsweise von Fleutot et al. untersucht wurden [278]. Neben der Variation der Elementverhältnisse in LiPON sind weiterführende Studien durchgeführt worden, in welchen durch gezielte Element-Beimischung Mischsysteme wie etwa $Li(A,B)ON$ ($A,B=P,S,Si$) untersucht wurden.

So existieren beispielsweise für den Zusatz von Si einige voneinander unabhängige Untersuchungen [292–294]. Schon 2003 berichteten Lee et al. von gesputtertem LiSiPON, mit welchem sich ionische Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur von $1,24 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ erzielen ließen [292]. In einer weiteren Untersuchung konnten sie das Verhalten einer Dünnschicht-Feststoffbatterie mit genanntem Ionenleiter untersuchen. Als Kathodenmaterial wurde dabei auf $LiCoO_2$ zurückgegriffen, $Si_{0,7}V_{0,3}$ diente als Anode. Im Spannungsbereich zwischen 2 und 3,9 V wurde von einer geeigneten Zyklenstabilität berichtet [295].

Su et al. untersuchten für RF-gesputtertes (vom engl. „radio frequency“, auch Hochfrequenz-Sputterdeposition) LiSiPON gezielt den Einfluss des Si/P-Verhältnisses in den hergestellten Schichten. Hieraus ging hervor, dass der Silizium-Anteil in der Schicht die ionische Leitfähigkeit maßgebend beeinflusst. Das beste Resultat konnte hierin für ein Si/P-Verhältniss von 0,93 erzielt werden und lieferte bei Raumtemperatur eine ionische Leitfähigkeit von $9,7 \mu\text{S cm}^{-1}$, verbunden mit einer Aktivierungsenergie von etwa 0,41 eV. Gleichzeitig wurde mit steigendem Si-Anteil der Schichten die optische Bandlücke verringert und lag zwischen 2,50 und 2,94 eV [293]. Verglichen zum LiPON-System berichten Famprakis et al. für das

⁶Dritte Pauling-Regel: Teilung von Kanten und besonders von Flächen zwischen Koordinationspolyedern reduziert die Stabilität einer Struktur [288].

amorphe Phosphosilikat ebenso von verbesserten Leitfähigkeiten von $2,06 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur [294]. Vergleichbar zum LiPON geben sie ebenso an, dass für eine effiziente ionische Leitung von amorphem LiSiPO(N) ein kritischer Mindestwert für den Li-Gehalt zwingend erreicht werden muss.

Ein weiterer glasiger Elektrolyt stellt das sulfidische Material des LiSONs dar. Joo et al. stellen dieses mittels der RF-Sputterdeposition von einem Li_2SO_4 -Target her und variierten in den Untersuchungen die Zusammensetzungen des Prozessgases, bestehend aus Argon, Sauerstoff und Stickstoff. Mit einem steigenden Stickstoffgehalt in der Schicht ging eine Abnahme des Sauerstoffs einher, gepaart mit einer amorphen Mikrostruktur. Gleichzeitig konnte für Proben mit dem höchsten Stickstoffanteil (hergestellt unter einem reinen Stickstoffplasma) die beste ionische Leitfähigkeit von $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ erreicht werden [296]. Trotz der verbesserten ionischen Leitfähigkeit, welche um etwa eine Größenordnung zu der des LiPONs erhöht werden konnte, ist das Bestreben der Forschung für das Materialsystem LiSON nicht sehr hoch, was sich in der geringen Anzahl publizierter Artikel widerspiegelt. Ein Grund hierfür könnten die Probleme der Stabilität für sulfidische Materialien darstellen, wie eingangs in Unterabschnitt 2.1.6 erwähnt.

Ergänzend zu den vorgestellten Systemen wurde die Materialkombination der beiden Lithiumhaltigen Schwefel-Oxynitrid- beziehungsweise Phosphor-Oxinitrid-Feststoffe untersucht. Dabei stellt LiPSON das resultierende Material dar und könnte die geeignete Stabilität von LiPON sowie die verbesserte ionische Leitfähigkeit von LiSON in dieser Materialkombination vereinen. Mascaraque et al. stellten LiPSON unter anderem durch einen zweistufigen Schmelzprozess her [284]. Dabei konnte die Verarbeitung ohne Zersetzung an der Luft geschehen. Gestützt auf den Resultaten der 1D ^{31}P MAS-Kernspinresonanz (kurz MAS-NMR, vom engl. „magic-angle spinning nuclear magnetic resonance,“) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Analysen (engl. „X-ray photoelectron spectroscopy“, kurz XPS) bestätigen sie die Substitution von Sauerstoff durch Schwefel und Stickstoff. Weiterhin zeigt das 2D ^{31}P DQ-SQ MAS NMR-Experiment („double quantum-single quantum NMR,“), dass S-haltige Phosphatgruppen in das globale Phosphatnetzwerk integriert sind und keine Cluster ausgebildet werden [297]. Für die ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur berichten sie von einem Wert von $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$. Neben einer weiteren Publikation von Mascaraque et al. [298] wurde die Idee von Michel et al. aufgegriffen und gesputtertes LiPSON untersucht [299, 300]. Hierfür wurde auf Targets mit unterschiedlicher Li_3PO_4 - Li_2SO_4 -Zusammensetzung zurückgegriffen. Unter anderem wurden Serien von Schichten erstellt, welche bei unterschiedlichen Prozessgaszusammensetzungen (Ar und N) abgeschieden wurden. Im weiteren Verlauf erfolgte eine detaillierte Charakterisierung der entsprechenden Schichtzusammensetzungen. Wie eingangs bei den LiPON-Schichten erwähnt, konnten auch in den LiPSON-Proben zwei Stickstoff-Spezies (hier trotz kontroverser Meinungen als N_d und N_t bezeichnet) anhand von XPS-Analysen nachgewiesen werden. Ein besonderes Augenmerk lag zusätzlich darin, abhängig von der Zusammensetzung des Prozessgases und des eingebrachten Schwefelanteils in der jeweils resultierenden Schicht, den Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit zu evaluieren. Als Ergebnis konnte gezeigt werden, dass ein erhöhter Stickstoff-Anteil im Prozessgas sowie ein erhöhter Schwefelanteil in der Schicht zu einer gesteigerten ionischen Leitfähigkeit führen. Die beste Probe weist hierfür einen Wert von $1,58 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ auf und übertrifft damit die

Leitfähigkeit von reinem LiPON. Zu erwähnen bleibt, dass bei allen untersuchten Proben der Schwefelanteil deutlich unterhalb von 1,3at% liegt. Eine zusätzliche Steigerung dieses Anteils könnte sich zunehmend positiv auf die ionische Leitfähigkeit des LiPSONs auswirken und stellt eine Stellschraube für eine weitere Optimierung dieses Materialsystems dar.

In einem darauf aufbauendem Experiment wurde die SEI zwischen LiPSON und aufgesputtertem Lithium untersucht. Hierbei konnte die Ausbildung der Phasen Li_2S und Li_2O nachgewiesen werden [300]. Beide Phasen wirken sich limitierend auf die ionische Leitfähigkeit aus und es bedarf daher weiterer Ansätze, etwa durch eine zusätzliche Schutzschicht, um einer Einschränkung vorzubeugen. Dennoch bleibt festzuhalten, dass LiPSON ein geeigneter Kandidat für eine elektrochrome Feststoffzelle darstellen kann, da in dieser kein Kontakt zu metallischem Lithium besteht. Aus den Ergebnissen von Michel et al. konnten hierfür geeignete optische Transmissionseigenschaften gewonnen werden [299]. Ein erstes Modellsystem wurde bereits von Lupó et al. untersucht [301]. Hierbei wurden neben LiPSON als Festelektrolyt die Elektrodenmaterialien Wolframoxid sowie Titanvanadiumoxid verwendet, wodurch eine Zyklenstabilität (> 1000) ohne signifikante Verschlechterung der spektro-elektrochemischen Eigenschaften erzielt werden konnte. Dennoch weist der gebleichte Zustand des Systems über weite Bereiche des sichtbaren Spektralbereichs hinweg lediglich Werte von $< 40\%$ auf, weshalb zunächst eine potentielle Anwendung in einem Smart Window nicht in Betracht gezogen werden kann. Eine Begründung für die stark limitierte Transmission ist eventuell auf die verwendete Titanvanadiumoxid-Gegenelektrode zurückzuführen. Wie vorangehend für das binäre V_2O_5 berichtet, deutet der mangelnde Grad der Transmission möglicherweise auf die an anderer Stelle bereits beobachtete kathodisch elektrochrome Schaltcharakteristik hin [262].

KAPITEL 3

Publikationen

Nachfolgend sind alle innerhalb der Promotionszeit entstandenen Publikationen aufgelistet. Im Wesentlichen ist der Fokus auf Elektrodenmaterialien für den Einsatz in elektrochromen Bauteilen gesetzt. Neben den Veröffentlichungen zum elektrochrom-aktiven Material des Wolframoxids liegt ein weiterer Schwerpunkt auf der Untersuchung des Tantalvanadiumoxids, welches für den Einsatz als Gegenelektrode dienen soll. Weiterhin wird ein Ausblick über die Kombination der Elektrodenmaterialien mit dem Feststoffelektrolyt LiPSON dargelegt. Die Untersuchungen über das Zusammenspiel von LiPSON mit gesputterten Wolframoxid-Schichten findet sich dabei in keiner der nachfolgenden Veröffentlichungen wieder und ist daher in Abschnitt A.1 des Anhangs nachzulesen.

3.1 Publikation I: *Electrochromic switching of tungsten oxide films grown by reactive ion-beam sputter deposition*

In der nachfolgend angehängten Veröffentlichung „*Electrochromic switching of tungsten oxide films grown by reactive ion-beam sputter deposition*“ werden mittels der Ionenstrahlsputterdeposition hergestellte Wolframoxid-Dünnschichten untersucht. Verglichen zur konventionellen RF-Sputterdeposition ermöglicht die Methode der Ionenstrahlsputterdeposition, aufgrund der räumlichen Trennung von Plasmaquelle und Substrat (vergleiche Abschnitt B.1), eine genauere Kontrolle der Proben temperatur und damit der Schichteigenschaften. Dies kann die Abscheidung von amorphen Wolframoxidschichten begünstigen, da andernfalls der Plasma-Kontakt der Substratoberfläche die Temperatur erhöht, die Atomwanderung fördert und in der Folge zur Kristallisation des Materials führen kann. Die grundlegenden Eigenschaften von ionenstrahlgesputterten Wolframoxidschichten sowie die Möglichkeiten zur Verbesserung der Schichteigenschaften durch Variation der Abscheideparameter, wie Gasgemisch und Wachs-

tumstemperatur, werden beschrieben. Zudem sind an mit Wasserstoff-dotierten Schichten, hergestellt durch den Einsatz eines zusätzlichen Reaktivgases während des Wachstumsprozesses, weitergehende Untersuchungen durchgeführt worden. Die abgeschiedenen Proben werden auf ihre grundlegenden Charakteristika, wie die optischen, strukturellen, oder kompositorischen Eigenschaften analysiert. Anschließend werden anhand von spektro-elektrochemischen Messungen die elektrochromen Eigenschaften dieser Proben betrachtet.

Die Konzeption und Durchführung der Forschungsarbeit, welche für die nachfolgend publizierten Ergebnisse angewandt wurden, hat bereits während der Zeit des Masterstudiums des Autors begonnen. Das Konzept des Projekts sowie dessen Zielsetzung wurden in der Zusammenarbeit mit Angelika Polity, Derck Schlettwein, Martin Becker sowie meiner Person herausgearbeitet. Für die Veröffentlichung wurden die Daten, im Speziellen der Teil der XPS-Analyse, grundlegend überarbeitet und deren Darstellung neu strukturiert. Das Manuskript wurde vom Autor dieser Arbeit verfasst und nach Begutachtung der Co-Autoren für die Veröffentlichung in Betracht gezogen.

Der Artikel wurde mit Genehmigung der folgenden Quelle nachgedruckt:

Mario Gies, Fabian Michel, Christian Lupó, Derck Schlettwein, Martin Becker, and Angelika Polity. *Electrochromic switching of tungsten oxide films grown by reactive ion-beam sputter deposition*. Journal of Materials Science, 56(1):615–628, 2021.

(DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05321-y>)

Copyright © Die Autoren, 2020.

J Mater Sci (2021) 56:615–628**Electronic materials****Electrochromic switching of tungsten oxide films grown by reactive ion-beam sputter deposition**Mario Gies^{1,3,*} , Fabian Michel^{1,3}, Christian Lupó^{2,3}, Derck Schlettwein^{2,3}, Martin Becker^{1,3}, and Angelika Polity^{1,3}¹*Institute for Exp. Physics I, Justus-Liebig-University Giessen, 35392 Giessen, Germany*²*Institute of Applied Physics, Justus-Liebig-University Giessen, 35392 Giessen, Germany*³*Center for Materials Research (LaMa), Justus-Liebig-University Giessen, 35392 Giessen, Germany***Received:** 26 June 2020**Accepted:** 8 September 2020**Published online:**

6 October 2020

© The Author(s) 2020

ABSTRACT

Chromogenic thin films are crucial building blocks in *smart windows* to modulate the flux of visible light and heat radiation into buildings. Electrochromic materials such as tungsten oxide are well established in those devices. Sputter deposition offers a well-suited method for the production of such layers, which can also be used on an industrial scale. Tungsten oxide films were prepared by means of reactive ion-beam sputter deposition. The choice of distinct gas mixtures as well as the growth temperature during the sputtering process allows to tune the properties of the resulting layers. Especially, the variation in the growth temperatures was found to have an impact on the structure of the resulting samples and, as a consequence, on their optical and electrochemical properties. By specific choice of the reactive gas, the deposition of colorless transparent as well as blue films of different composition is possible. The optical transmittance in the visible spectral range was up to 75% for as-deposited oxygen-rich layers. Additionally, hydrogen-doped tungsten oxide samples were grown. Superior electrochromic switching was observed for H⁺-doped layers, probably by some kind of preconditioning. This resulted in a value for the standardized optical coloration efficiency of 26.5 cm²/C.

Introduction

Because of the global climate change, energy-saving and sustainable technologies are becoming more and more important. Therefore, the demands on

technologies for the conversion, storage and use of renewable energies are constantly growing [1]. The building sector plays an important role in terms of energy saving potential. For example, this sector consumes 23% of global primary energy and 30% of global electricity demand [2]. The further

Handling Editor: Kevin Jones.

Address correspondence to E-mail: Mario.Gies@exp1.physik.uni-giessen.de

<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05321-y>

Springer

development of technologies that enable energy to be used efficiently and economically is, therefore, of foremost interest. In particular, the class of so-called *smart windows* offers an approach to save energy in the building sector by efficiently regulating incident light [3]. This can be achieved by the use of electrochromic (EC) thin films. Electrochromism denotes the reversible change of optical absorbance driven by an externally applied voltage; thus, EC materials allow for the modulation of the incident light.

The mostly studied EC materials include conjugated conducting polymers, transition metal oxides as well as metal coordination complexes [4–9]. Due to their diversity in composition and structure as well as their superior performance, electrochromism based on thin film transition metal oxides has become increasingly important in the last decade. Exemplarily, there has been significant progress in terms of new materials [10–15] as well as novel designs and concepts [14, 16–19]. Among the various transition metal oxides, tungsten oxide is the most intensively studied material and has been established as material of choice in this field, especially with regard to its extraordinary EC properties like high color efficiencies, high cyclability and high environmental stability, among others [20, 21]. The underlying process of electrochromism is widely accepted as a result of simultaneous injection/extraction of electrons and cations [22] and complies with the following reaction

$$[\text{WO}_3 + x\text{M}^+ + xe^-]_{\text{bleached}} \rightleftharpoons [\text{M}_x\text{WO}_3]_{\text{colored}}, \quad (1)$$

where x describes the number of incorporated ions and electrons, respectively. The type of ions, such as H^+ , Li^+ or Na^+ , is represented by M^+ . The intercalation reaction of electrons and ions into the film can cause a reduction of the W^{6+} -states to W^{5+} - or W^{4+} -states [6]. This leads to a modification of the electronic structure of the material, whereby photons in the visible range of the electromagnetic spectrum can be absorbed. Simultaneously, the color impression of the tungsten oxide layer changes. The untreated tungsten oxide layer appears colorless transparent, whereas a blue coloration occurs upon electrochemical reduction with simultaneous incorporation of charge-neutralizing ions. A reversal of this process, i.e., the removal of ions (deintercalation), results in a decolorization of the layer.

Tungsten and its oxides are, further, of great interest because of their high availability, low price factor and high chemical stability. The special

properties result from the different level of oxygen deficit in phases of WO_x , which were investigated by Magnéli and are thus known as Magnéli phases [23, 24]. In addition to their EC characteristics, tungsten oxides can be successfully applied in, e.g., gas sensors, catalysts or electrode materials in lithium-ion batteries [25–29].

The EC properties of tungsten oxide layers depend on the composition, the crystal structure and the morphology [8, 30–32]. Compared to crystalline films, amorphous WO_3 exhibits more rapid coloration and improved efficiency but inferior stability [30, 31]. Hence, using low-dimensional nanostructures has been proven effective to achieve faster switching, increased reversibility and enhanced durability [30, 32]. This is due to the higher surface accessibility and shorter diffusion path length versus the bulk counterpart [30]. The film characteristics are strongly dependent on the growth technique. A multitude of different techniques were used, metal organic chemical vapor deposition [33], the sol–gel process [34, 35], pulsed laser deposition [36–38] or sputter deposition [39, 40], among others. Especially, sputter-deposited coatings show some intrinsic advantages, such as a strong layer adhesion, a constant film thickness of homogeneous structure, high growth rates and a high degree of reproducibility, which trigger their dominance in industrial scale. Nevertheless, there are drawbacks in conventional setups such as the contact between the substrate and the plasma during deposition. Therefore, the temperature of the substrate surface can rise significantly. In this article, ion-beam sputter deposition (IBSD) was used for the synthesis of tungsten oxide films to achieve a more precise control of the sample temperature and, thus, the layer properties [41]. This favors the deposition of amorphous tungsten oxide films, since otherwise plasma irradiation of the substrate surface raises the temperature, promotes atom migration and, as a consequence, can lead to crystallization of the material. For the same reason, films already present on the substrate, e.g., for stack preparation, can be spared the harsh conditions of a contact to the plasma. Besides, smooth and compact surfaces can be realized, which is in contrast to conventionally sputtered thin films being rather rough and porous. The basic characteristics of ion-beam sputtered tungsten oxide coatings as well as the possibilities to improve the coating properties due to variation in synthesis parameters like gas mixture and growth temperature will be

described. As-grown samples are investigated by means of their optical, compositional and EC characteristics.

Experimental

Tungsten oxide (WO_x) films were prepared by ion-beam sputter deposition. The sputtering setup consists of the vessel of radio frequency (RF) ion source, which incorporates the plasma, and the main process chamber in which the sputter target and the substrate are mounted. The ion beam extracted from the ion source is directed onto the target, where the material of the target is atomized. In comparison with conventional sputtering systems such as direct current (DC) or RF sputtering, in IBSD systems obviously there is no direct contact between plasma and substrate and, as a consequence, the temperature of the substrate surface will not rise significantly. Further details concerning the IBSD setup can be found in reference [41].

The films were deposited from a metallic tungsten target of Kurt J. Lesker Company (purity of 99.95%) by reactive sputtering in an argon–oxygen mixture. For some layers, hydrogen was used as additional reactive gas to deposit hydrogen-doped films. All gases got a purity of 99.999%. A fixed argon flux of 2 sccm was used for all samples. The ion source was operated at an RF power of 220 W. To influence the degree of crystallization of the layers, films were deposited under ambient as well as elevated growth temperatures. K GlassTM coated with fluorine-doped tin oxide (FTO) with a thickness of 300 nm was used as substrate in order to establish an electrical contact for electrochemical measurements.

X-ray diffraction (XRD) was carried out with a diffractometer type D5000 of Siemens company using the Cu-K_α emission line. The measurements were taken in Bragg–Brentano geometry with a rate of $2^\circ/\text{min}$. A Lambda 900 spectrometer from PerkinElmer Instruments was used to measure the optical properties of the layers. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) were conducted to analyze the crystallite surface structure. The SEM measurements were taken using a Zeiss–Merlin setup. For the AFM investigations in air, a Smart SPM 1000 (AIST-NT) was used, utilizing *NanoWorld Pointprobe SEIHR-20* AFM probes designed for non-contact mode imaging. Raman

spectroscopy was carried out with a 633 nm laser in a range between 100 and 1500 cm^{-1} . Additionally, a colored sample was examined for analysis by Raman spectroscopy. This sample was intercalated with Li^+ ions by means of a cyclic voltammetry measurement. As electrolyte, a 1 M solved lithium perchlorate (LiClO_4) in propylene carbonate was used. The potential was varied with a rate of 10 mV/s until -0.7 V were reached. Further details about the electrochemical measurement setup are described below. To gain more precise information about the composition of the film and the chemical bonds, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted. The PHI VersaProbe system utilizes an Al anode ($\text{Al-K}_\alpha = 1486.6\text{ eV}$). Measurements were taken with a source angle of 45° and with charge neutralization on the sample surface. All resulting spectra were referenced to the carbon signal ($\text{C } 1s$) at 284.8 eV . Depth profiles of the films were studied via in situ argon ion etching with an acceleration voltage of 0.5 or 1 kV. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra were measured at 4 K with a microwave power of 201.17 mW and a microwave frequency of 9.49 GHz. For these investigations, tungsten oxide was deposited on polytetrafluoroethylene (PTFE) foil. The use of PTFE foil allows to remove the deposited layer from the substrate so that the remaining powder can be examined in a quartz ampule. Selected samples were examined for their EC properties. Cyclic voltammetry was conducted in an IviumStat potentiostat between -0.7 and 1.5 V with potential sweeps of 10 mV/s . The electrochemical half-cell consisted of a platinum wire (counter electrode), a leak-free Ag/AgCl reference electrode and a tungsten oxide layer (working electrode). The electrolyte used was 0.1 M sulfuric acid. During the cyclic voltammetry measurements, UV–Vis spectroscopy was simultaneously performed with a TEC5 spectrometer at the reversal points of the potential. These reversal points can be considered as the state of the intercalated and deintercalated layer. Due to the sweep rate of the potential, this would result in a switching time of 220 s. For the classification of the optical switching performance of the investigated layers, the electrochromic characteristics listed in the following were used. For building glazing, the European standard EN 4102 [42] serves as the basis for calculating the optical characteristics. The standardized transmission T_{vis} is of special importance with respect to the use as

window coating. This takes into consideration the spectral sensitivity of the human eye $V(\lambda)$. The corresponding values can be found in reference [43]. Here the spectral range from 380 to 780 nm is examined, with the strongest weighting at about 555 nm. Furthermore, the intensity distribution of the incident light is taken into account. For the calculation, the CIE (International Commission on Illumination) Standard Illuminant D65 is used as the reference light source. This can be found in the ISO 11664-2 standard [44]. From these values, the standardized transmission T_{vis} is calculated as follows:

$$T_{\text{vis}} = \frac{\sum_{\lambda=380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} D65(\lambda) \cdot V(\lambda) \cdot T(\lambda)}{\sum_{\lambda=380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} D65(\lambda) \cdot V(\lambda)}. \quad (2)$$

This results in the standardized optical coloration efficiency:

$$CE_{\text{vis}} = \frac{\log_{10} \frac{T_{\text{vis}}(b)}{T_{\text{vis}}(c)}}{\Delta Q}, \quad (3)$$

in which the bleached (b) and colored (c) state of the standardized transmission and the charge involved is taken into account.

Tungsten oxide thin films were grown by ion-beam sputter deposition, a less common sputtering variant. We showed the possibility of influencing technologically relevant samples characteristics by using different preparation parameters (e.g., gas mixture or growth temperature). This allows to tune the elemental composition, optical properties or to influence the structure and the degree of crystallization in the resulting thin films. Variation in these properties allows for a positive selection of parameters guaranteeing layers with beneficial EC characteristics. Exemplarily, layers of a significantly altered morphology and a much more compact structure can be produced. Additional *in operando* doping with hydrogen allows to further optimize the cycling behavior. The high reproducibility as well as the high purity of IBSD-grown layers render ion-beam sputter deposition a suitable candidate for growth of tungsten oxide and, most likely, other chromogenic materials.

Results and discussion

Figure 1a shows the transmittance in dependence on wavelength for pristine tungsten oxide films deposited at room temperature and varied O_2 flux up to 10 sccm. The corresponding photographs are shown as well with the O_2 flux during the deposition decreasing from left to right. Obviously, layers produced under high O_2 flux are highly transparent. Below a certain threshold in the O_2 flux, however, a blue coloration of the layers occurs. This points at partial presence of W^{5+} - and W^{4+} -states and, hence, an oxygen deficit of the samples.

Taking a look at the optical transmission of the layers in the spectral range between 300 and 650 nm, this tendency is also well established. As opposed a measurement of the substrate (FTO layer on glass) for which absorption occurs up to 310 nm, the films of tungsten oxide absorb up to about 370 nm, well in line with their colored appearance. Oxygen-rich tungsten oxide samples deposited with an O_2 flux of 6 sccm and above reach a transmittance in the visible spectral range of up to 75%, close to the 80% of the substrate. The general transmission profile of these samples is comparable. However, for samples produced under lower O_2 flux a decrease in the measured transmittance can be seen. In particular, an O_2 flux of 5.15 sccm was found to be the lowest O_2 flux which reproducibly yields widely colorless transparent samples. Additionally, the sample shows the highest transmittance for the violet and blue spectral range. Samples grown with higher oxygen deficit (deposited at an O_2 flux of 5 sccm and less) show a bluish color impression accompanied by a shift in the onset of absorption toward higher wavelengths and increased absorption in the longer wavelength range. Figure 1b depicts the transmittance series for films prepared at a constant substrate temperature of 400 °C. Again, the upper part of the figure shows photographs of the samples. In general, the transmission measurements of these samples also show the decrease in the transmittance for oxygen-poor samples as well as the shift of the onset of absorption. Compared to the previous series, however, the O_2 flux below which blue coloring occurs shifts to higher values. This is clearly visible for the sample deposited under an O_2 flux of 5.15 sccm. Here, the sample grown at a growth temperature of 400 °C exhibits a dark blue color impression, while the one deposited

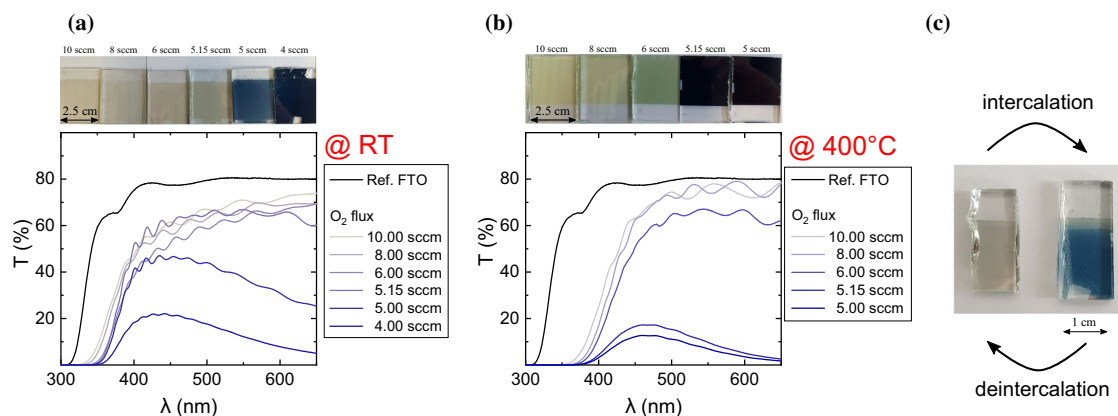


Figure 1 Optical transmittance curves and photographs of tungsten oxide samples IBSD-grown at room temperature (a) and 400 °C (b) under variation of the O₂ flux superimposed to the fixed 2 sccm of Ar. The bluish coloration of some samples stems from tungsten excess and is not to be confused with the bluish

coloration of tungsten oxide when reduced in an electrochemical cell at a potential of -0.7 V versus Ag/AgCl (intercalated state) or 1.5 V versus Ag/AgCl (deintercalated state) in contact to 0.1 M sulfuric acid (c).

at RT was colorless. Thus, different compositions can be obtained for samples deposited under the same O₂ flux but at different growth temperatures. Consequently, the different color impression allows an assessment of the composition of the films. This is in accordance with the literature, where a ratio of O/W > 2.5 is reported to show a transparent widely colorless aspect, while for O/W $\approx$ 2.5 a bluish color and for O/W < 2.5 a metallic character of the films was observed [45]. It should be noted that the coloration discussed in the previous paragraph is not to be mistaken for the coloration which results from de- and intercalation processes, cf. Fig. 1c.

Figure 2a shows X-ray diffractograms of samples deposited under different growth temperatures and with a varying composition. Herein, the films grown at RT without additional heating of the substrate do not reveal any reflexes besides those to be assigned of SnO₂ (marked in the upper scale [46]), which belong to the FTO substrate. Thus, no crystalline WO₃ was grown at room temperature. In order to be able to produce crystalline samples, an increase in the growth temperature is necessary. Accordingly, the samples deposited at a growth temperature of 400 °C show reflexes of WO₃ phases. A dominant signal arises in the region of 20°–25°. However, since the reflection appears rather broad, a clear assignment to a single lattice plane is not possible. A comparison with the predicted reflexes for monoclinic WO₃ (blue squares in Fig. 2a) indicates that a superposition of

(002), (020) and (200) reflexes might be present [47]. It should be noted that these signals might be as well assigned to the presence of a triclinic phase [48]. Furthermore, Fig. 2a comprises an additional marked area at 45°–55° with two broad signals for which a clear assignment is not possible and a superposition of different reflexes is most likely. Additionally, around the (101) reflection of FTO further low-intensity signals seem to be overlaid, apparent in a significant broadening of the FTO-related signal. Again, reflections of the monoclinic tungsten oxide are the obvious cause. In conclusion, it is seen that polycrystalline tungsten oxide films were prepared in the 400 °C-series and an influence of the chosen O₂ flux during the deposition can be seen. The highest degree of crystallinity is observed for the sample sputtered at an O₂ flux of 8 sccm.

The morphology of the layers was investigated in SEM and AFM measurements. Smooth and compact films of WO₃ were realized. In Fig. 2b–e, SEM images of films deposited under different O₂ flux and without additional heating of the substrate during deposition are shown. For O₂ flux up to 8 sccm, compact films without any pronounced grain structure are formed. The sample deposited at an O₂ flux of 10 sccm shows a similar morphology with some protrusions of 0.2–0.3 μ m size without, however, any distinct orientation, in a line with the findings of X-ray diffraction. In Fig. 2f, the influence of the growth temperature on the surface structure at a fixed O₂

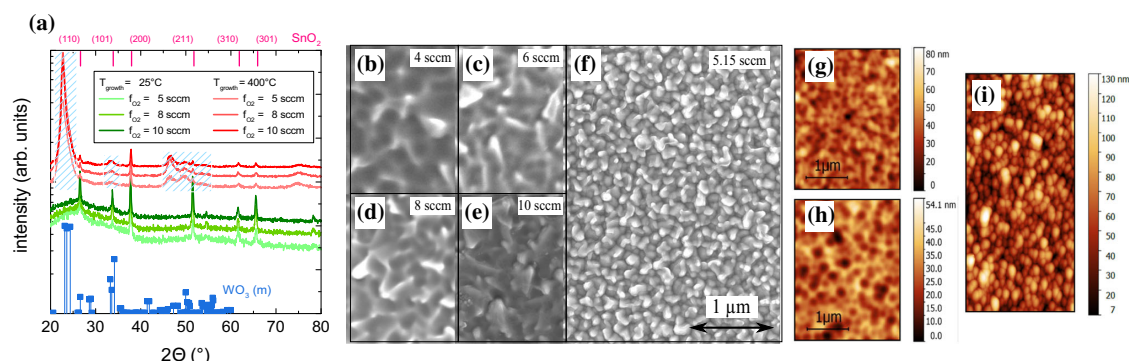


Figure 2 X-ray diffractograms of samples of varying composition, deposited at RT (green) or at 400 °C (red) compared to reference values of SnO₂ (red bars on top) and monoclinic WO₃ (shown by blue squares) (a). SEM images of films deposited under different O₂ flux at RT (b)–(e) or at 400 °C,

cf. (f) and AFM images of samples, deposited at room temperature under a moderate O₂ flux of 5.15 sccm (g) and under oxygen-poor conditions (h). Compared to the surface of a sample grown at 400 °C (i), the surface roughness is significantly smoother.

flux of 5.15 sccm during deposition is shown. A morphology different from the samples shown in Fig. 2b–e should be emphasized. Unlike those samples, the film in Fig. 2f shows well-separated grains with a size up to 0.3 μm but less pronounced crystal facets. In Fig. 2g, the surface of a sample deposited at RT and a moderate O₂ flux of 5.15 sccm is shown as analyzed by AFM. Individual grains of about 0.2 μm size appear interconnected without sharply defined grain boundaries. The root-mean-square surface roughness was determined to be around 9 nm. In comparison, Fig. 2h shows the morphology of a sample synthesized at RT under oxygen-poor conditions. Again, no sharply defined grains are recognizable. However, the grains seem to be a bit more extended. The determined roughness of the surface is approximately 7 nm. At an increased deposition temperature of 400 °C, larger round-shaped grains of about 0.5 μm lateral expansion were obtained, cf. Fig. 2i, leading to an increased roughness of around 20 nm, much higher than for the unheated samples.

Figure 3 shows Raman spectra obtained for samples with different optical impression (colorless transparent or blue) as well as for samples synthesized at different growth temperature. The amorphous samples deposited under an O₂ flux ≥ 5.15 sccm at room temperature show two broad signals of higher intensity in the region of 770 and 950 cm^{−1}. According to the literature, the first one is due to the W⁶⁺–O-bond [49] and is caused by a superposition of the two strongest peaks at 719 and

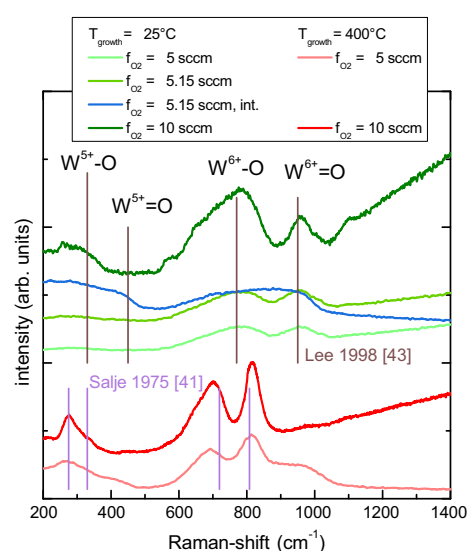


Figure 3 Raman spectra of tungsten oxide thin films deposited at different growth temperatures and O₂ fluxes as well as a spectrum of a Li⁺-intercalated sample (blue) with band assignments indicated as vertical lines. Bluish WO_x layers display a higher intensity especially in the range of about 330 and 450 cm^{−1} attributed to W⁵⁺–O and W⁵⁺=O bonds, whereas in colorless transparent samples W⁶⁺-related Raman modes dominate.

808 cm^{−1} [50]. The second peak resulting from the W⁶⁺=O stretching mode of terminal oxygen atoms [51]. With respect to amorphous tungsten oxide, the basic structure can be described by the formation of WO₆-octahedra. These consist of short W⁶⁺=O-bonds

and longer W^{6+} -O-bonds leading to clusters of deformed octahedra, where the W^{6+} =O-bonds are expected at the outermost surface of the clusters [51, 52]. The bluish samples (oxygen poor and Li^+ -intercalated) yield spectra with a weaker intensity in the region of the W^{6+} -states. The colorless transparent sample (deposited under an O_2 flux of 5.15 sccm) shows a significant increase in intensity in the range of about 330–450 cm^{-1} after the intercalation of Li^+ -ions. These signals are assigned to the W^{5+} -O and W^{5+} =O bonds [52]. Following the model of small polaron transitions by Schirmer et al. [53], the W^{5+} states contribute to the mechanism that leads to optical absorption. The Raman measurements of the films therefore give an indication of the presence of these states in the stained samples.

Crystalline WO_3 films showed three Raman signals with a high intensity at about 270 cm^{-1} , 690 cm^{-1} and 810 cm^{-1} , slightly shifted relative to the reported positions 275 cm^{-1} , 719 cm^{-1} and 808 cm^{-1} [49, 50]. Beside those modes, both samples show a higher intensity in the signal around 330 cm^{-1} . At this wave number, Ozkan et al. mention the existence of a mode which occurs for crystalline samples [54]. In contrast to the amorphous films, the mode at 950 cm^{-1} only appears as a weak signal and predominantly for the film prepared at low O_2 flux. Tentatively, we assign this to a removal of doubly bonded W^{6+} for crystalline tungsten oxide. Thus, the intensity of the 950 cm^{-1} Raman mode might serve as a measure of the degree of crystallization. In conclusion, a better crystallization is observed for the oxygen-rich sample.

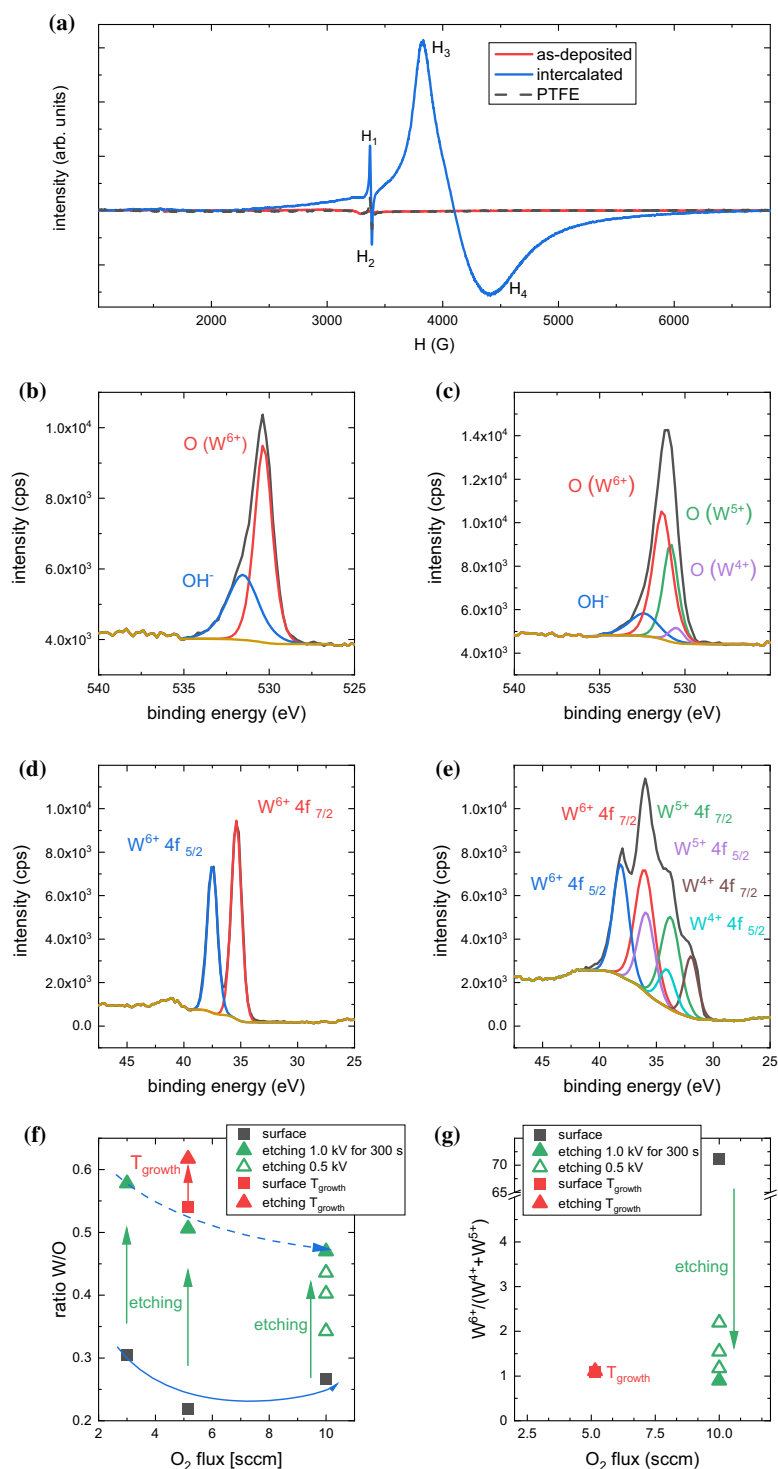
Figure 4a presents the EPR spectra of a colorless transparent as well as a bluish sample compared to a PTFE film as reference. For all examined samples, a signal can be seen at approximately $H_1 = 3370$ G and $H_2 = 3388$ G. For this, a Landé factor of $g = 2.00$ results which is characteristic for free electrons. Two more resonances are seen for the bluish sample at $H_3 = 3830$ G and $H_4 = 4412$ G. For those signals, Landé factors of $g = 1.77$ and $g = 1.54$ are calculated. These values are in good agreement with those given in the literature [51], assigned to W^{5+} ions in colored tungsten oxide films confirming the presence of W^{5+} states in our bluish samples.

XPS measurements on an oxygen-rich sample (deposited with an O_2 flux of 10 sccm) show an O 1s

signal consisting of two contributions at binding energies of 530.3 and 531.6 eV, cf. Fig. 4b. The former has been associated with O^{2-} and W^{6+} ions, whereas the latter arises from contamination at the surface, such as hydroxyl groups or oxygen as part of carbon-related impurities.

Figure 4c shows the O 1s signal after an etching time of 300 s upon which additional signals representing oxygen bound to W^{5+} (signal at 530.8 eV) and W^{4+} (signal at 530.6 eV). A detailed spectrum of the W 4f core level at the surface is given in Fig. 4d consisting of W 4f_{7/2} (at 35.4 eV) and W 4f_{5/2} (at 37.5 eV), both associated with the oxidation state W^{6+} . After an etching time of 300 s (Fig. 4e) further contributions have to be considered pointing at the presence of W^{5+} and W^{4+} oxidation states, which confirm the assignment in the corresponding O 1s region. Obviously, the surface of the sample only contains W^{6+} oxidation states. With increasing depth of layer, however, increasingly W^{5+} and W^{4+} oxidation states are present. Due to the fact that the sample considered is an oxygen-rich, colorless transparent tungsten oxide layer, a high proportion of W^{5+} and W^{4+} states, however, is unlikely. Rather, a preferential oxygen etching during the depth profiling is assumed, which does not allow an exact determination of the concentration ratio by means of XPS. Hence, we discuss the data in terms of a trend of the W/O-ratio within the series. Figure 4f shows the W/O-ratio of an oxygen-poor (blue film), a slightly substoichiometric (deposited under 5.15 sccm and at RT or with a growth temperature of 400 °C) and an oxygen-rich sample (colorless transparent film), presented in dependence of the O_2 flux during deposition. In each case, the measurement of the surface (squares) and after an etching step (triangles) is shown. The surface of the sample deposited under the lowest O_2 flux provides a nearly stoichiometric W/O ratio of about 0.31. However, due to the low oxygen content during the deposition process, an oxygen deficit can be assumed and the resulting ratio is due to surface contamination of the layer. In contrast, an etching time for 300 s with 1 kV acceleration voltages results in a W/O ratio of about 0.58. However, such a strong substoichiometry of oxygen is more than doubtful since for this ratio, a metallic character would be expected. Comparable trends are evident for the two samples prepared without growth temperatures and with an O_2 flux of 5.15 and

Figure 4 EPR spectra of a transparent (deposited with an O_2 flux of 5.5 sccm at RT) as well as a bluish sample (deposited with an O_2 flux of 3 sccm at RT) (a). W^{5+} oxidation states are only present for blue samples. $O 1s$ (b, c) and $W 4f$ core level spectra (d, e) measured by XPS at the surface of a film prepared at RT and with an O_2 flux of 10 sccm (b, d) as well as after etching the surface for 300 s at 1 kV (c, e). Features attributed to oxidation states W^{4+} and W^{5+} arise after the etching procedure. Calculated W/O -ratio (f) of the film surface or during etching at acceleration voltages of 0.5 kV (open triangles) or 1 kV (solid triangles) for samples prepared at different O_2 flux at RT compared to a film prepared at $400^\circ C$. Corresponding $W^{6+}/(W^{5+} + W^{4+})$ ratios (g) resulting from the depth profile of the oxygen-rich and crystalline samples.



10 sccm. As expected, the examination of the surfaces shows that a higher selected O_2 flux during the deposition process counteracts the deficient incorporation of O_2 . However, on the basis of the series shown, only a tendency of the decreasing ratio can be seen. It remains to be mentioned that this results in a slight superstoichiometry of oxygen. Again, it is very likely that this ratio is due to an oxygen-rich contamination of the sample surface from ambient air.

Compared to the measurements of the strongly oxygen-deficient sample, the depth measurements of the other two amorphous layers show comparable trends. Once more, conditions which would correspond to a metallic character have to be determined. A comparison of the trend of the conditions within the data points for the depth profiles provides an analogy in the development of the surface measurements of the samples. For the depth measurements, the W/O ratios are displaced to a higher W/O ratio. Although a direct influence of the oxygen content depending on the chosen O_2 flux during deposition can be seen, a quantitative analysis is hindered. To determine the influence of preferential etching during depth profiling, detailed XPS-measurements were taken under lower acceleration voltages of 0.5 kV for the argon ions. Measurements were taken after an etching time of 180, 360 and 540 s for an oxygen-rich sample and are represented in Fig. 4f as open triangles. After an etching time of 180 s, only a slight substoichiometry with an W/O ratio of 0.34 is found. Further etching resulted in a ratio of 0.4. Despite enhanced substoichiometry of oxygen in the sample for further etching steps, the W/O ratio remains below 0.47, which was measured after an etching time of 300 s at an acceleration voltage of 1 kV. The measurements suggest a less pronounced preferential etching of oxygen at this lower acceleration voltage of 0.5 kV, however, presumably also reduced erosion rates of the layer.

Furthermore, the figure shows the results of XPS measurements on a crystalline film with blue color (deposited under an O_2 flux of 5.15 sccm and at a growth temperature of 400 °C, red symbols). Compared to the above mentioned samples, a clear deviation of the O/W ratio of 0.54 at the surface is obvious (red square). Although understoichiometry can be expected due to the coloration, the result appears to be too strongly understoichiometric, as the metallic character of the layer can be assumed for this ratio. Simultaneously, it can be observed that the

influence of preferential oxygen sputtering is less pronounced here due to the less altered W/O ratio of 0.62 for depth measurement (red triangle).

Figure 4g illustrates the ratio of the oxidation states $W^{6+}/(W^{5+} + W^{4+})$ for the measurements already discussed in Fig. 4f. Only the thin film produced under the highest O_2 flux and the crystalline sample are shown. For both samples, the measurement of the surface and the depth measurement after an etching time of 300 s (with 1 kV acceleration voltages) is depicted. For the oxygen-rich sample, the additional depth profile was measured with the lower configuration of the acceleration voltage of 0.5 kV and after time steps of 180, 360 and 540 s. The corresponding $W^{6+}/(W^{5+} + W^{4+})$ ratio decreases during depth profiling. This is due to the preferential removal of oxygen. With increasing depth, the ratio saturates. We tentatively explain this as follows: At the beginning of the measurement (within the first 180 s), the W^{6+} oxidation states are reduced to W^{5+} oxidation states. Thereafter, in addition to the reduction of W^{6+} oxidation levels also W^{5+} oxidation states are reduced and thus the presence of W^{4+} oxidation levels increases. Thus, compared to the first 180 s of the etching time, the change of the $W^{6+}/(W^{5+} + W^{4+})$ ratio decreases again. In contrast, it is clear for the crystalline sample that the determined oxidation states during the measurement result in a nearly non-changing ratio. Thus, the crystalline layer shows, compared to the results of the amorphous samples, a generally deviating behavior with respect to the XPS measurements. The reason for this could be the presence of more stable bonds to oxygen or the concentration ratios being maintained despite etching during the data acquisition.

The IBSD grown amorphous as well as crystalline tungsten oxide layers with varying ratios of tungsten oxidation states were examined by means of cyclic voltammetry regarding their EC properties. Figure 5a shows nine cycles of the amorphous, colorless transparent sample deposited under an oxygen flux of 5.15 sccm. For the reduction in the film, accompanied by H^+ -intercalation (eq. 1), the current densities become increasingly negative starting at a voltage of about 0.1 V and rapidly becoming more negative at about -0.48 V. At the reversal point of -0.7 V, the recorded current densities finally reach a maximum negative value of about 0.14 mA/cm². Peaks for individual reduction reactions (such as

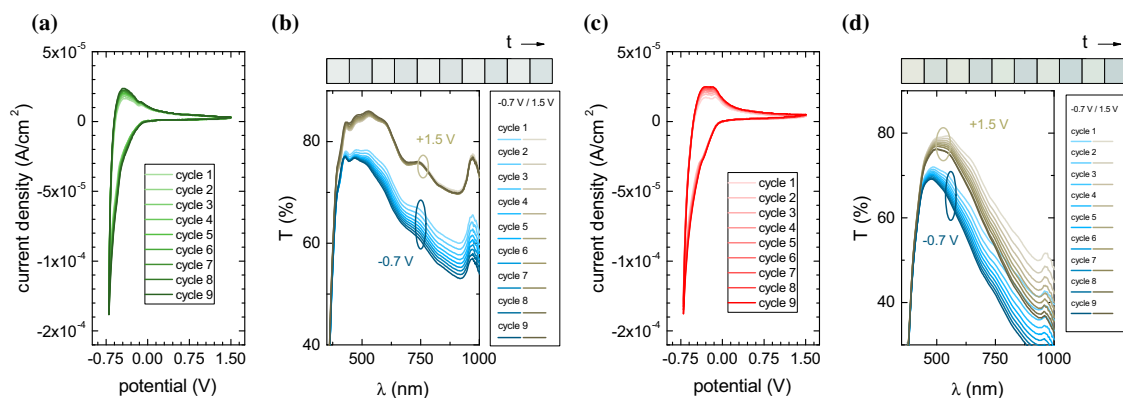


Figure 5 Cyclic voltammetry (cycles proceeding from lighter to darker color in the plots) for an amorphous (a) and a crystalline sample (c) with the corresponding optical transmission spectra

(b) and (d), respectively, measured at the reversal points -0.7 to 1.5 V. The calculated optical impression at the reversal points [55] is shown above the transmission spectra (b, d).

$W^{6+} \rightarrow W^{5+}$ or $W^{5+} \rightarrow W^{4+}$) cannot be assigned. Upon reversal of the voltage sweep, only a broad oxidation peak is seen. Accordingly, the assignment of single oxidation steps (like $W^{4+} \rightarrow W^{5+}$ or $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$) is not possible. The maximum current densities of about 2.4×10^{-2} mA/cm² occur around a voltage of -0.45 V. Toward higher voltages, the current densities decay quite quickly, indicating complete oxidation of the film. Based on the continuously increasing current densities upon successive cycling of the potential, the enclosed area of the voltammogram slightly increases with the increasing number of cycles, which suggests that an increasing charge is involved in the process. Consequently, the film is reduced and re-oxidized to an increasing extent.

The optical transmission of the sample at each reversal point of the potential, cf. Fig. 5b, represents the bleached (at $+1.5$ V) and colored (at -0.7 V) states. Rather small differences of transmission of the bleached and colored state can be seen, however, reversibly within every single cycle and increases with the increasing number of cycles, caused by increasing coloration. This is underlined by the optical color impression of the film in the different (de)intercalated conditions at the reversal points (-0.7 V or 1.5 V) shown in Fig. 5b.

Figure 5c shows nine cycles of cyclic voltammetry on a crystalline WO_x sample. The characteristics of the first cycle differ slightly from those of the subsequent cycles, in that the current density during reduction/intercalation of the first cycle increases

more steeply than for the remaining cycles and two distinct features at approximately -0.3 and -0.1 V occur re-oxidation/deintercalation. As for the amorphous film, the charge increases upon successive cycling.

Figure 5d shows the transmittance and the optical color impression for subsequent cycles. Obviously, the switching process is not completely reversible. Particularly in the near infrared range, a proceeding drop in transmittance occurs from cycle to cycle.

Both types of samples can be reduced/intercalated and re-oxidized/ deintercalated. For the crystalline sample, a certain irreversibility reveals caused by incomplete deintercalation. The irreversible switching behavior could be caused by a sweep rate of the potential which was too fast. The more densely packed atomic structure in crystalline samples could hinder the ion diffusion. As already mentioned in Sect. 1, an extended response time of the coloration in crystalline samples is a well-known phenomenon [30]. Thus, inserting protons gradually change the as-grown crystalline samples.

To suppress such behavior, an additional series of samples was grown in which hydrogen was used as additional reactive gas in the sputtering process. It is expected that hydrogen is incorporated into the deposited layers and influences the structure and, consequently, to show an influence on the EC properties.

Figure 6a illustrates photographs of the samples (above) as well as the corresponding optical transmission measurements (below). For this series, the

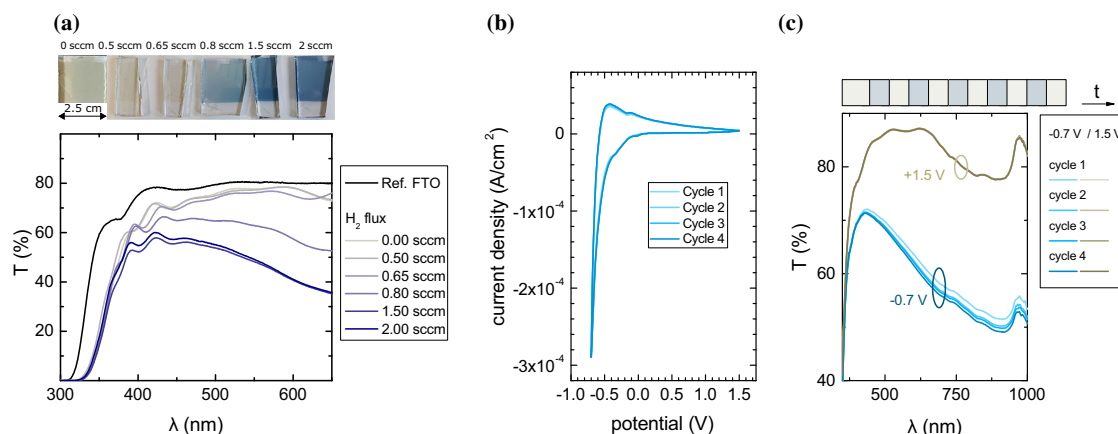


Figure 6 Optical transmission spectra and photographs (top) of tungsten oxide films deposited at RT with fluxes of 2 sccm Ar and 5.15 sccm O₂, and increasing additional flux of H₂ (a). Cyclic voltammetry (b) as well as optical transmission at the reversal

points (c) measured at a colorless transparent hydrogen-doped WO_x film (fluxes of 2 sccm Ar, 7 sccm O₂ and 10 sccm H₂) with the color impression of the film in the current switching state (above the graph).

additional H₂ flux was varied between 0.5 and 2 sccm, whereas the O₂ flux of 5.15 sccm and the growth temperature (RT) were fixed. Layers which were produced with a hydrogen flux of 0.8 sccm or above show a blue coloration indicative of partial reduction. Increasing the H₂ flux even further strengthens the coloring. The absorption edge of all samples starts at about 320 nm. In order to prevent coloration of samples due to the deficient oxygen content, the O₂ flux was increased to 7 sccm. At the same time, an H₂ flux of 10 sccm was chosen to achieve a high doping. This resulted in a colorless transparent layer.

Figure 6b shows four cyclic voltammetry cycles of such a hydrogen-doped sample. Essentially, the voltammograms resemble those shown in Fig. 5a. However, the coloration current density is more negative. Quite constant current density and charge are observed for all cycles. The transmittance spectra recorded simultaneously and the optical color impression of the layer, cf. Fig. 6c, show a widely reversible switching process of high contrast in transmission. For the reduced/intercalated layer, the transmittance reversibly drops to values as low as 50% at 800 nm as opposed to the irreversible characteristics of the samples reported in Fig. 5. It can, therefore, be proven that hydrogen, used as an additional reactive gas in the manufacturing process, yields samples which have significantly improved EC switching properties.

To compare the electrochromic characteristics of IBSD grown films, Table 1 summarizes the results of an undoped tungsten oxide sample (measurement is shown in Fig. 5a, b) as well as the high doped sample from Fig. 6b, c. A comparison shows a clear increase in the change of the standardized transmission at visible range. For the H₂-doped sample, this change is about twice as large. At the same time, compared to the undoped sample, a larger charge quantity of 2.3 mC/cm² is involved within the cycle under consideration. An improved value of 26.5 cm²/C is also obtained for the standardized optical coloration efficiency of the doped sample.

Conclusion

Tungsten oxide thin films were grown by ion-beam sputter deposition, a less common sputtering variant. We showed the possibility of influencing technologically relevant samples characteristics by using different preparation parameters (e.g., gas mixture or growth temperature). This allows to tune the elemental composition, optical properties or to influence the structure and the degree of crystallization in the resulting thin films. Variation in these properties allows for a positive selection of parameters guaranteeing layers with beneficial EC characteristics. Exemplarily, layers of a significantly altered morphology and a much more compact structure can be

Table 1 EC characteristics of an undoped tungsten oxide layer (fluxes of 2 sccm Ar and 5.15 sccm O₂) and an H₂-doped film (fluxes of 2 sccm Ar, 7 sccm O₂ and 10 sccm H₂), deposited under ambient growth temperatures

EC characteristics			
Sample	ΔT_{vis} (%)	ΔQ (mC/cm ²)	CE_{vis} (cm ² /C)
Amorphous-undoped	5.3	1.3	22.2
H ₂ -doped	10.7	2.3	26.5

For both the characteristics after the fourth cycle is given

produced. Additional *in operando* doping with hydrogen allows to further optimize the cycling behavior. The high reproducibility as well as the high purity of IBSD-grown layers render ion-beam sputter deposition a suitable candidate for growth of tungsten oxide and, most likely, other chromogenic materials.

Acknowledgements

We thank P. J. Klar and D. M. Hofmann for fruitful discussions and their constant support. The work of M. Gies and F. Michel was funded by the DFG via the RTG (Research Training Group) 2204 “Substitute Materials for Sustainable Energy Technologies”.

Funding

Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- [1] Ahmadi MH, Ghazvini M, Nazari MA, Ahmadi MA, Pourfayaz F, Lorenzini G, Ming T (2019) Renewable energy harvesting with the application of nanotechnology: a review. *Int J Energy Res* 43:1387–1410
- [2] Ürge-Vorsatz D, Cabeza LF, Serrano S, Barreneche C, Petrichenko K (2015) Heating and cooling energy trends and drivers in buildings. *Renew Sustain Energy Rev* 41:85–98
- [3] Tällberg R, Jelle BP, Loonen R, Gao T, Hamdy M (2019) Comparison of the energy saving potential of adaptive and controllable smart windows: a state-of-the-art review and simulation studies of thermochromic, photochromic and electrochromic technologies. *Sol Energy Mater Sol C* 200: 109828. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2019.02.041>
- [4] Green S, Backholm J, Georén P, Granqvist CG, Niklasson GA (2009) Electrochromism in nickel oxide and tungsten oxide thin films: ion intercalation from different electrolytes. *Sol Energy Mater Sol Cells* 93:2050–2055
- [5] Mortimer RJ (2011) Electrochromic materials. *Annu Rev Mater Res* 41:241–268
- [6] Granqvist CG (2014) Electrochromics for smart windows: oxide-based thin films and devices. *Thin Solid Films* 564:1–38
- [7] Lahav M, Boom ME (2018) Polypyridyl metallo-organic assemblies for electrochromic applications. *Adv Mater* 30: 1706641. <https://doi.org/10.1002/adma.201706641>
- [8] Wu W, Wang M, Ma J, Cao Y, Deng Y (2018) Electrochromic metal oxides: recent progress and prospect. *Adv Electron Mater* 4:1800185
- [9] Sadeghi K, Yoon J-Y, Seo J (2019) Chromogenic polymers and their packaging applications: a review. *Polym Rev* 60:442–492
- [10] Cai GF, Tu JP, Zhang J, Mai YJ, Lu Y, Gu CD, Wang XL (2012) An efficient route to a porous NiO/reduced graphene oxide hybrid film with highly improved electrochromic properties. *Nanoscale* 4:5724–5730
- [11] Cai G, Tu J, Zhou D, Li L, Zhang J, Wang X, Gu C (2014) Constructed TiO₂/NiO core/shell nanorod array for efficient electrochromic application. *J Phys Chem C* 118:6690–6696

- [12] Zhang JH, Cai GF, Zhou D, Tang H, Wang XI, Gu CD, Tu JP (2014) Co-doped NiO nanoflake array films with enhanced electrochromic properties. *J Mater Chem C* 2:7013–7021
- [13] Zhang JH, Tu JP, Zhou D, Tang H, Li L, Wang XI, Gu CD (2014) Hierarchical SnO₂@NiO core/shell nanoflake arrays as energy-saving electrochromic materials. *J Mater Chem C* 2:10409–10417
- [14] Kim J, Ong GK, Wang Y, LeBlanc G, Williams TE, Mattox TM, Helms BA, Milliron DJ (2015) Nanocomposite architecture for rapid, spectrally-selective electrochromic modulation of solar transmittance. *Nano Lett* 15:5574–5579
- [15] Zhou D, Shi F, Xie D, Wang DH, Xia XH, Wang XL, Gu CD, Tu JP (2016) Bi-functional Mo-doped WO₃ nanowire array electrochromism-plus electrochemical energy storage. *J Colloid Interface Sci* 465:112–120
- [16] Wei D, Scherer MR, Bower C, Andrew P, Ryhanen T, Steiner U (2012) A nanostructured electrochromic supercapacitor. *Nano Lett* 12:1857–1862
- [17] Llordés A, Garcia G, Gazquez J, Milliron DJ (2013) Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystalline-glass composites. *Nature* 500:323–326
- [18] Cong S, Tian Y, Li Q, Zhao Z, Geng F (2014) Single-crystalline tungsten oxide quantum dots for fast pseudocapacitor and electrochromic applications. *Adv Mater* 26:4260–4267
- [19] Wang JL, Lu YR, Li HH, Liu JW, Yu SH (2017) Large area co-assembly of nanowires for flexible transparent smart windows. *J Am Chem Soc* 139:9921–9926
- [20] Niklasson GA, Granqvist CG (2007) Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *J Mater Chem* 17:127–156
- [21] Mardare CC, Hassel AW (2019) Review on the versatility of tungsten oxide coatings. *Phys Status Solidi A* 216:190004–7. <https://doi.org/10.1002/pssa.201900047>
- [22] Granqvist CG (2000) Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993–1998. *Sol Energy Mater Sol C* 60:201–262
- [23] Magnéli AA (1950) Structure of β -tungsten oxide. *Nature* 165:356–357
- [24] Magnéli G, Andersson B, Blomberg L, Kihlberg L (1952) Identification of molybdenum and tungsten oxides by X-ray powder patterns. *Anal Chem* 24:1998–2000
- [25] Zhang L, Wang H, Liu J, Zhang Q, Yan H (2020) Nonstoichiometric tungsten oxide: structure, synthesis, and applications. *J Mater Sci Mater Electron* 31:861–873
- [26] Wang L, Wang Y, Cheng Y, Liu Z, Guo Q, Ha MN, Zhao Z (2016) Hydrogen-treated mesoporous WO₃ as a reducing agent of CO₂ to fuels (CH₄ and CH₃OH) with enhanced photothermal catalytic performance. *J Mater Chem A* 4:5314–5322
- [27] Solis JL, Saukko S, Kish L, Granqvist CG, Lantto V (2001) Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide. *Thin Solid Films* 391:255–260
- [28] Yoon S, Jo C, Noh SY, Lee CW, Songc JH, Lee J (2011) Development of a high-performance anode for lithium ion batteries using novel ordered mesoporous tungsten oxide materials with high electrical conductivity. *Phys Chem Chem Phys* 13:11060–11066
- [29] Yoon S, Woo S-G, Jung K-N, Song H (2014) Conductive surface modification of cauliflower-like WO₃ and its electrochemical properties for lithium-ion batteries. *J Alloys Compd* 613:187–192
- [30] Cong S, Geng F, Zhao Z (2016) Tungsten oxide materials for optoelectronic applications. *Adv Mater* 28:10518–10528
- [31] Wang Y, Runnerstrom EL, Milliron DJ (2016) Switchable materials for smart windows. *Annu Rev Chem Biomol Eng* 7:283–304
- [32] Zhou D, Xie D, Xia X, Wang X, Gu C, Tu J (2017) All-solid-state electrochromic devices based on WO₃|| NiO films: material developments and future applications. *Sci. China Chem* 60:3–12
- [33] Cruz-Leal M, Goiz O, Chávez F, Pérez-Sánchez GF, Hernández-Como N, Santes V, Felipe C (2019) Study of the thermal annealing on structural and morphological properties of high-porosity A-WO₃ films synthesized by HFCVD. *Nanomaterials* 9:1298. <https://doi.org/10.3390/nano9091298>
- [34] Cronin JP, Tarico DJ, Tonazzi JCL, Agrawal A, Kennedy SR (1993) Microstructure and properties of sol-gel deposited WO₃ coatings for large area electrochromic windows. *Sol Energy Mater Sol C* 29:371–386
- [35] Wen-Cheun AB, Chan K-Y, Knipp V (2019) Effect of film thickness on electrochromic performance of sol-gel deposited tungsten oxide (WO₃). *Opt Mater* 94:387–392
- [36] Rougier A, Portemer F, Quédé A, El Marssi M (1999) Characterization of pulsed laser deposited WO₃ thin films for electrochromic devices. *Appl. Appl Surf Sci* 153:1–9
- [37] Dinca V, Sucheai M (2019) Functional nanostructured interfaces for environmental and biomedical applications, vol 363. Elsevier, Amsterdam
- [38] Parshina LS, Novodvorsky OA, Khramova OD, Lotin AA, Shchur PA (2019) PLD of thin WO₃ films for solid-state electrochromic cells. *J Phys Conf Ser* 1164:012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1164/1/012003>
- [39] Berggren L, Niklasson GA (2003) Optical absorption and durability of sputtered amorphous tungsten oxide films. *Solid State Ionics* 165:51–58
- [40] Kumar KU, Bhat SD, Subrahmanyam A (2019) Electrochromic device with magnetron sputtered tungsten oxide

- (WO₃) and nafion membrane: performance with varying tungsten oxide thickness—a report. *Mater Res Express* 6:045513. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafef1>
- [41] Becker M, Gies M, Polity A, Chatterjee S, Klar PJ (2019) Materials processing using radio-frequency ion-sources: ion-beam sputter-deposition and surface treatment. *Rev Sci Instrum* 90:023901. <https://doi.org/10.1063/1.5063976>
- [42] DIN EN 410:2011-04, Glas im Bauwesen - Bestimmung der lichttechnischen und strahlungsphysikalischen Kenngrößen von Verglasungen
- [43] DIN 5031-1:1982-03, Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Größen, Formelzeichen und Einheiten der Strahlungsphysik
- [44] ISO 11664-2:2008-02, Colorimetry—part 2: CIE standard illuminants
- [45] Gerard P, Deneuve A, Hollinger G, Minh Duc T (1977) Color in “tungsten trioxide” thin films. *J Appl Phys* 48:4252–4255
- [46] McCarthy G, Welton J (1989) X-ray diffraction data for SnO₂. An illustration of the new powder data evaluation methods. *Powder Diffract* 4:156–159
- [47] Grier D, McCarthy G (1991) North Dakota State University. ICDD Grant-in-Aid, Fargo, North Dakota, USA
- [48] Diehl R, Brandt G, Salje E (1978) The crystal structure of triclinic WO₃. *Acta Crystallogr B* 34:1105–1111
- [49] Shigesato Y, Murayama A, Kamimori T, Matsuhiro K (1988) Characterization of evaporated amorphous WO₃ films by Raman and FTIR spectroscopies. *Appl Surf Sci* 33–34:804–811
- [50] Salje E (1975) Lattice dynamics of WO₃. *Acta Crystallogr* 31:360–363
- [51] Gabrusenoks JV, Cikmach PD, Lusi AR, Kleperis JJ, Ramans GM (1984) Electrochromic colour centres in amorphous tungsten trioxide thin films. *Solid State Ionics* 14:25–30
- [52] Lee SH, Cheong HM, Tracy CE, Mascarenhas A, Benson DK, Deb SK (1999) Raman spectroscopic studies of electrochromic A-WO₃. *Electrochim Acta* 44:3111–3115
- [53] Schirmer OF (1980) Small polaron aspects of defects in oxide materials. *J Phys Coll* 41:479–484
- [54] Ozkan E, Lee S-H, Tracy CE, Pitts JR, Deb SK (2003) Comparison of electrochromic amorphous and crystalline tungsten oxide films. *Sol Energy Mater Sol C* 79:439–448
- [55] Lupó C, Eberheim F, Schlettwein D (2020) Facile low-temperature synthesis of nickel oxide by an internal combustion reaction for applications in electrochromic devices. *J Mater Sci* 55:14401–14414. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04995-8>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

3.2 Publikation II: *Ultrathin Al_2O_3 Protective Layer to Stabilize the Electrochromic Switching Performance of Amorphous WO_x Thin Films*

In der Studie „*Ultrathin Al_2O_3 Protective Layer to Stabilize the Electrochromic Switching Performance of Amorphous WO_x Thin Films*“ wird das elektrochrome Schaltverhalten von gesputterten, amorphen Wolframoxid-Dünnschichten anhand von Cyclovoltammetrie-Untersuchungen bewertet. Gleichzeitig soll der Aspekt einer zusätzlichen, ultra-dünnen Aluminiumoxid-Schicht, hergestellt mittels der Atomlagenabscheidung und deren Einfluss auf die Stabilität der elektrochromen Schaltleistung des Wolframoxids betrachtet werden. Der aus

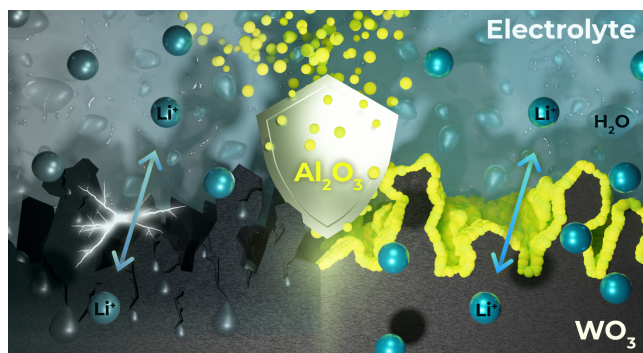


Abbildung 3.1: Grafische Zusammenfassung der Publikation II.

dem Mehrschichtsystem resultierende Vorteil für die Zyklenstabilität wurde zunächst im Vergleich zum Schaltverhalten einer reinen WO_x -Schicht unter Verwendung eines nicht-wässrigen Elektrolyten demonstriert. Im weiteren Verlauf wird die elektrochrome Schaltleistung von WO_x durch die Anwesenheit von Wasser (10 Vol.-%) im Elektrolyten untersucht. Bei der elektrochemischen Behandlung mit einem wasserhaltigen Elektrolyten kann eine rasche Degradation der reinen WO_x -Schicht beobachtet werden, welche sich vor allem in einer zunehmenden Verschlechterung des aufgehellten Zustands zeigt. Im Gegensatz dazu können die schützende Wirkung der Al_2O_3 -Schicht und die Aufrechterhaltung der elektrochromen Leistung des Mehrschichtsystems im wässrigen Elektrolyten nachgewiesen werden. In der nachfolgenden Veröffentlichung wird somit eine Möglichkeit aufgezeigt, durch die gezielte Kombination eines funktionalen, anorganischen Mehrschichtsystems Degradationsprozesse an der Oberfläche der Wolframoxid-Schicht oder der Bildung einer für die elektrochrome Schaltleistung limitierenden Grenzfläche entgegenzuwirken. Daher bieten die Forschungsergebnisse einen hohen anwendungsorientierten Mehrwert.

Die Zielsetzung des Projekts wurde von Angelika Polity, Martin Becker, Derck Schlettwein sowie meiner Person herausgearbeitet. Die folgenden Daten entstanden durch die Betreuung der Masterthesis von M. M. Pradja meinerseits und der daraus resultierenden, engen Zusammenarbeit. Neben dem Vorgehen, welches zur Untersuchung der gesputterten Proben gewählt wurde, durfte ich insbesondere über die detaillierte Projektgestaltung, neben der Weisung von Angelika Polity und Martin Becker, maßgebend mitentscheiden. Die Interpretation der Daten wurde von mir durchgeführt und im Anschluss wurde das Manuskript von mir verfasst. Nach Begutachtung der Co-Autoren konnte es für die Veröffentlichung in Betracht gezogen werden.

Der Artikel wurde mit Genehmigung der folgenden Quelle nachgedruckt:

Mario Gies, Sebastian L. Benz, Mark M. Pradja, Derck Schlettwein, Sangam Chatterjee, Martin Becker, and Angelika Polity. *Ultrathin Al_2O_3 Protective Layer to Stabilize the Electrochromic Switching Performance of Amorphous WO_x Thin Films*. Advanced Materials Interfaces, 2202422, 2023.

(DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.202202422>)

Copyright © WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2023.

RESEARCH ARTICLE

Ultrathin Al₂O₃ Protective Layer to Stabilize the Electrochromic Switching Performance of Amorphous WO_x Thin Films

Mario Gies,* Sebastian L. Benz, Mark M. Pradja, Derck Schlettwein, Sangam Chatterjee, Martin Becker,* and Angelika Polity

Electrochromic materials play a key role in smart windows, displays or anti-glare rear-view mirrors. Tungsten oxide is an intensely studied representative due to its extraordinary coloring performance. For commercial use, however, further optimization of the general cycle stability as well as the protection against external factors, such as moisture, is a still ongoing focus of research. In this study, the stabilization of the electrochromic switching performance of tungsten oxide is investigated using an ultrathin optimized Al₂O₃ protective coating, grown by atomic layer deposition. Amorphous tungsten oxide (a-WO_x) thin films are prepared by reactive radio-frequency sputtering. The composition as well as electronic structure of the pure a-WO_x films is studied by X-ray photoelectron spectroscopy. The electrochromic properties of the multilayer system are investigated in a nonaqueous electrolyte as well as in an electrolyte containing 10 vol% water. On the basis of these results, the stabilizing effect on the electrochromic switching characteristics of a-WO_x by the use of the additional thin Al₂O₃ protective layer is evident. It is shown that degradation and ageing of a-WO_x due to moisture can be prevented and coloration efficiencies of 50.4 cm² C⁻¹ can be achieved at 630 nm.

1. Introduction

The need for energy saving and sustainable technologies is of increasing priority in order to counteract global climate change despite a growing population and the associated increase in primary energy demand.^[1,2] Due to their diversity and versatility, transition metal oxides play a central role in energy-related applications,^[3–7] such as lithium-ion batteries, supercapacitors, photo- and electrocatalysts or electrochromic (EC) devices.^[8–17] In order to stabilize the oxides against undesired side reactions, thin inert protective layers can be used as shown, e.g., for cathode materials in lithium-ion batteries.^[18–21] EC devices have the potential to play a key role in energy saving in the building sector, which accounts for 42 % of the European energy consumption.^[22,23] For this purpose, the electrochromic effect is used in so-called smart windows. Electrochromism is based on

the reversible change of optical absorption stimulated by an external voltage, which causes a redox reaction by (de-)intercalation of adequate ions (e.g., H⁺, Li⁺ or Na⁺) of an electrolyte into the EC material. As a consequence, coloration or bleaching processes in the material occur. In general, EC materials can be categorized into two different types. One type is represented by so-called anodic EC materials, in which the deintercalation of ions causes the coloration. These include, among others, the oxides of Ni or Ir.^[24] The other type is represented by cathodic EC materials. They exhibit coloration upon intercalation of ions. Typical representatives are MoO₃, or WO₃. Tungsten oxide can be considered the most established EC material, as was already mentioned by Deb in 1969 and it has been subject to intensive research ever since.^[25–27] Its cathodic EC mechanism yields strong coloration upon ion intercalation. Thereby, the optical state modulates from colorless transparent to a deep blue color. This process results in the reversible formation of a tungsten bronze M_iWO₃, according to



M. Gies, S. L. Benz, M. M. Pradja, S. Chatterjee, M. Becker, A. Polity
 Institute for Experimental Physics I
 Justus Liebig University
 35392 Giessen, Germany

E-mail: mario.gies@expl.physik.uni-giessen.de;
 Martin.Becker@expl.physik.uni-giessen.de

M. Gies, S. L. Benz, M. M. Pradja, D. Schlettwein, S. Chatterjee,
 M. Becker, A. Polity
 Center for Materials Research (ZfM/LaMa)
 Justus Liebig University
 35392 Giessen, Germany

D. Schlettwein
 Institute of Applied Physics
 Justus Liebig University
 35392 Giessen, Germany

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/admi.202202422>.

© 2023 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/admi.202202422

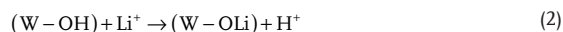
Here, γ represents the respective injected quantity of ions and electrons. As ion M^+ often H^+ , Li^+ or Na^+ are intercalated.^[28]

A variety of different methods can be used for the preparation of tungsten oxide. These include wet chemical synthesis methods as well as gas-phase techniques.^[29–38] Depending on synthesis method and preparation parameters, the composition, crystal structure or morphology can be specifically adjusted to ensure proper function for the desired application. In terms of composition, sputter-deposited samples of near-stoichiometric tungsten oxide have a lower coloration efficiency than sub-stoichiometric tungsten oxide (WO_x , $x < 3$).^[39] Sub-stoichiometric WO_x exists in a large number of stable, so-called Magnéli phases.^[40] Thereby, WO_x with a ratio of $O/W > 2.5$ appears transparent and largely colorless, $O/W \approx 2.5$ blue, and $O/W < 2.5$ shows a metallic character in color.^[41] Irreversible charge transfer and coloration in the first cycle is reported for super-stoichiometric samples.^[42–44] Thus, especially concerning sputtering techniques, the O_2/Ar gas flux ratio is the main adjustment screw to obtain thin films with improved electrochromism.^[45–47] Just recently, Atak and co-workers addressed the variation of O_2/Ar gas flux ratio and, to a lesser extent, total pressure in DC magnetron sputtering to open up a parameter space to demonstrate WO_x thin films with suitable EC characteristics upon cycling in an 1 M lithium perchlorate ($LiClO_4$, 98%) / propylene carbonate (PC, 99%) electrolyte.^[47] However, even their best samples showed degradation upon extended cycling in terms of decrease in charge capacity and higher dark-state transmittance implying lower optical modulation.

Compared to crystalline tungsten oxide, a more efficient and faster coloration mechanism is reported for amorphous tungsten oxide (a- WO_x). The less densely packed atomic structure in a- WO_x promotes ion mobility and, thus, has a beneficial effect on the coloration rate. A disadvantage, however, appears to be a reduced long-term stability as compared to the crystalline counterpart.^[40] Hence, in amorphous layers there is even more need to mitigate degradation to improve the long-term cycling capabilities of devices employing such layers. Nanostructured WO_x can achieve a faster response time and good durability due to an increased surface area.^[48,49] Additionally, specific improvement of the electrochromic properties can be achieved by doping. For this purpose, a variety of dopants have been reported.^[36,50–61]

Besides the specific adaptation of the properties through the selected preparation method, external factors can also influence the electrochromic characteristics. For example, water can adsorb on the surface of a thin film or even diffuse into the layer structure. The influence of water is reported as the main reason for the shortening of the lifetime of WO_x due to the dissolution of the material.^[62] At the same time, a water content of at least 50 ppm is required for the use of organic electrolytes in order to be able to reversibly switch evaporated WO_3 .^[63] Reichman and Bard demonstrated that water is incorporated into the film during electrochemical measurement and, thus, its composition is altered.^[64] In particular, hydrous samples showed a significant decrease in current over the measurement period. Yoshiike et al. studied aging effects due to sample storage in humid atmosphere using an organic electrolyte.^[65,66] They report a negative shift in the cathodic reaction due to hydroxylation and hydrolysis. Leftheriotis et al.^[67] and Judeinstein et al.^[68] found the same for tungsten oxide prepared in

an aqueous sol-gel process. Here, the decreased cycle stability and faster degradation are attributed to irreversible Li^+ trapping according to the reaction^[69]



The influence of moisture and the resulting material aging is relevant for various fields of applications.^[70,71] Additional coatings are used to stabilize the material and prevent aging. Among those applications, Al_2O_3 coatings are often being investigated as moisture barriers in solar cells or to improve the surface passivation of components for metal-oxide semiconductor capacitors.^[20,72–76] Especially in lithium ion batteries the beneficial impact of an Al_2O_3 protective layer is ascribed to the build-up a Li–Al–O glass instead of any undesired interaction with carbonate-based electrolytes.^[76–80] Realizing the close comparability of battery applications in terms of the type of ions to be transferred across the interface, Al_2O_3 is a most likely candidate as suitable protection layer.

In the present study, we evaluate the effect of an Al_2O_3 protective layer prepared by atomic layer deposition (ALD) on the electrochromic switching characteristics of a- WO_x . In the present case, the ultrathin Al_2O_3 layer prevents surface degradation of the tungsten oxide and the related loss of electrochromic switching performance as well as general electrochemical stability. Thus, we avoid the direct contact of the tungsten oxide layer with the electrolyte and bypass undesirable side reactions such as corrosion at the surface and maintain facile operation of the layers.

2. Results and Discussion

Prior to this work, WO_x samples have been prepared by radio-frequency (RF)-magnetron sputtering employing different sputter parameters, particularly different O_2/Ar gas flux ratios. In accordance to our previous work on ion-beam sputtering of WO_x ,^[36] layers produced under high O_2/Ar flux ratio were highly transparent, whereas below a certain threshold in the O_2/Ar flux ratio, a blue coloration of the layers occurred, implying a relatively strong oxygen deficit. Here, we restrict ourselves to the discussion of as-deposited films, grown with an O_2 -gas flux of 20 sccm and an Ar flux of 30 sccm. Those layers are oxygen-deficient, yet appear still transparent.

On the basis of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements, pristine layers show no unexpected elements apart from some surficial carbon (*cf.* XPS survey spectrum in Figure S1, Supporting Information). In-depth analysis is performed using the regions set for the W 4f and O 1s core levels (*cf.* Supporting Information, Figure S2) in the XP spectra. Figure 1a shows the W 4f core spectra of differently treated a- WO_x layers. In addition to the XPS signal of a sample in the as-deposited state, we compare samples with Li^+ intercalated at charge densities of 10, 20, 40, and 60 mC cm^{−2}, respectively. In each case, the charge is inserted by chronopotentiometry (CP). Additionally, we show the W 4f spectrum of a sample that has been subsequently discharged in an additional chronoamperometry (CA) step (1.5 V for 10 min) after an intercalation of 60 mC cm^{−2}. In all cases, the doublet formed by W 4f_{7/2} and W 4f_{5/2} of the W⁶⁺ oxidation states dominates the W 4f signal.

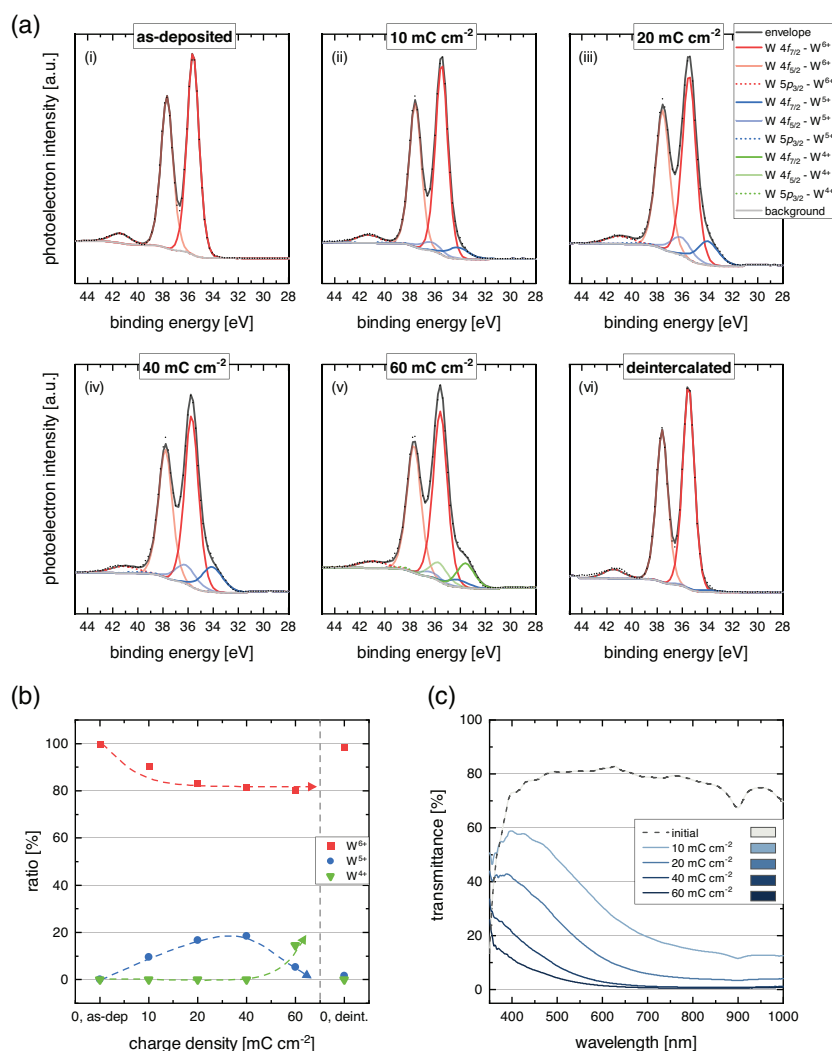


Figure 1. a-i) W 4f core level spectra of an as-deposited sample, as well as ii-v) Li⁺ intercalated samples with amounts of 10, 20, 40, and 60 mC cm⁻², as well as vi) a final deintercalated sample. b) The shares of the oxidation states derived from the peak areas at different intercalated charge density. c) Simultaneously, the respective transmittance as well as the resulting calculated color impression (color fields in legend).

For the as-deposited sample, the former has a binding energy (BE) of about 35.6 eV.^[81–84] For all presented XP spectra, the difference in spin-orbit separation of the W 4f corresponds to the expected $\Delta BE(W 4f_{5/2} - W 4f_{7/2}) = 2.1$ eV.^[84]

In addition to the main signal of the doublet, the W 5p_{3/2} signal appears at higher binding energies (about 41.2 eV). However, we do not include the split signal of the W 5p_{1/2} in our fit due to the weakness of the W 5p signals. The intensity ratio of $I(W 5p_{3/2})/I(W 4f_{7/2})$ corresponds to a value of 0.08 for all species considered, as is also reported by Xie et al.^[84] The corresponding positions of the W 4f and W 5p signals are given in Table 1. All fits of the tungsten species shown are performed with a mixed Gaussian/Lorentzian line-shape (%L–G = 50).

After Li⁺ intercalation of 10 mC cm⁻², the W 4f signal shows an additional weak signal at lower binding energies, cf. Figure 1a-ii. This can be attributed to the presence of the W⁵⁺ species. It is formed by the reduction that takes place during the

Table 1. XPS fit parameters of different oxidation levels for the W 4f_{7/2} as well as for the W 5p_{3/2} signal.

Tungsten oxidation states	W 4f _{7/2} BE [eV]	W 5p _{3/2} BE [eV]
W ⁶⁺	35.6 ± 0.1	41.2 ± 0.2
W ⁵⁺	34.1 ± 0.1	39.7 ± 0.1
W ⁴⁺	33.6 ± 0.2	38.5 ± 0.2

intercalation process and accounts for about 9.5% of the total W 4f signal. Upon further Li^+ intercalation with charge densities of 20 and 40 mC cm^{-2} , the fraction of W^{5+} species increases to 16.7 and 18.5%, respectively. For an intercalated charge density as high as 60 mC cm^{-2} , we observe the additional signal of the W^{4+} . With a share of 14.6%, it even exceeds the W^{5+} species, which account for only 5.2%. Thus, it is reasonable to assume that reduction predominantly occurs according to $\text{W}^{5+} \rightarrow \text{W}^{4+}$ at high degrees of intercalation. For an intercalated charge density of about 20 mC cm^{-2} and above, the decreasing signal of W^{6+} shows saturation. Thus, the fraction of this species at the sample surface decreases only slightly for introduced charge densities $\geq 20 \text{ mC cm}^{-2}$. However, all procedures have in common, that the initial state can be almost completely restored by a subsequent deintercalation process carried out by CA at 1.5 V. Only a small fraction of remaining W^{5+} states appears from the W 4f spectrum, cf. Figure 1a–vi,b. Figure 1c shows the electrochromic coloration characteristics of the a- WO_x film in dependence on the charge densities. In addition to the transmittance, the optical color impression of the layer is shown as color boxes in the legend. For the untreated sample, this shows a colorless state. Accordingly, the transmittance is almost 80% across the entire visible spectral range. After an injected charge density of 10 mC cm^{-2} , a significant coloration of the sample is already visible. Here, coloration appears much stronger in the range of longer wavelengths. Hence, the maximum transmittance of less than 60% is found in the violet-blue spectral range. Further Li^+ intercalation of 20 to 40 mC cm^{-2} results in a constant decrease of the maximum transmittance (from about 15 to 20%), so that one obtains a dark blue color impression for the layer. At an intercalation level of 60 mC cm^{-2} , the transmittance is about 2.5 and 1.2% at wavelengths of 550 and 630 nm, respectively. In the subsequently presented studies of electrochromic switching performance the charge density was fixed at about $\leq 40 \text{ mC cm}^{-2}$ to focus on the first reduction step of W, to study the most relevant range of transmittance changes and to safely stay in the chemically reversible range.

Figure 2a shows an SEM image of the surface of the fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate consisting of an arbitrarily arranged, fine-grained structure consisting of increasingly sharply pointed, angular grains with an extension of up to 170 nm. For the pure a- WO_x layer, cf. Figure 2b, we obtain a grainy structure despite the absence of reflections in X-ray diffraction. Indicated by a rather similar number of grains per area, it can be assumed that the a- WO_x layer is influenced in its growth by the crystalline properties of the FTO substrate. However, in contrast to the morphology of the FTO substrate, the grains are round and up to 240 nm in size; some smaller grains of less than 100 nm diameter are also present. The arrangement of the grains is again arbitrary, resulting in multiple of voids. An additional, finer structure is observed on the surface of some grains.

Next, we investigate the influence of the Al_2O_3 coating on the surface morphology. Figure 2c shows the SEM image of the sample's surface with additional Al_2O_3 protective layer. The sample morphology is reproduced. Even the sub-structure of grains is still seen, showing almost perfect conformal coating of a- WO_x by an 0.75 nm thick Al_2O_3 . This results in a completely comparable morphology to that of a pure a- WO_x layer.

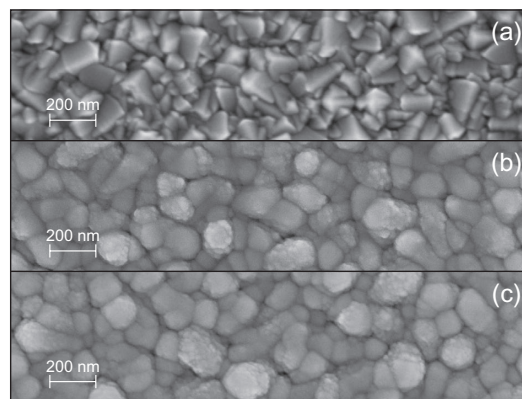


Figure 2. SEM images of a) the FTO substrate, b) a pure a- WO_x layer as well as c) the layer system $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-}\text{WO}_x/\text{FTO}$.

In the following, we will investigate the electrochromic switching performance in order to evaluate the impact of the additional Al_2O_3 barrier. Accordingly, Figure 3 shows the spectro-electrochemical data of a pure a- WO_x layer (a) and the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-}\text{WO}_x$ layer system (b). Here, we use 0.75 nm of ALD-grown Al_2O_3 . This thickness was chosen based on a preceding analysis of different thicknesses (not shown here), where Al_2O_3 coatings of larger thickness showed less favorable performance. Most likely there exists a critical parameter above which the additional layer significantly limits the Li^+ ion transfer into the functional WO_x layer.

All samples shown are analyzed on the basis of 100 cyclic voltammetry (CV) cycles in the voltage range between -1.0 and 1.5 V , cf. Figure 3i. The arrows mark the direction of the voltage sweep. The electrochemical behavior of a pure a- WO_x sample is quite stable for the complete measurement procedure. All curves are smooth, indicating that no well-defined phase changes occur. Only the initial cycle differs significantly from the subsequent cycles, typical for conditioning during the first cycle. For the intercalation process, the highest current density of about -1.19 mA cm^{-2} is obtained at the reversal of the voltage sweep at -1.0 V .

After reaching the scan reversal point, the decrease of the intercalation current starts immediately. From about -0.81 V the deintercalation current starts. This results in a fast increase of the current density to a maximum value of almost 0.17 mA cm^{-2} . No measurable current flow is registered at the positive reversal point of the voltage sweep and the redox cycle is completed. The reversibly transferred charge density during the first cycle of measurement is 19.3 mC cm^{-2} , cf. Figure 3a–iv. Subsequent cycles show a slightly modified voltammogram. Here, the maximum current density of the intercalation process is -0.95 mA cm^{-2} . The deintercalation process has a maximum current density of about 0.34 mA cm^{-2} . However, the current density is not completely zero at the positive scan reversal point. Therefore, the deintercalation reaction is not completed. The constant pattern of the CV measurements infers a high degree of stability. This is corroborated by the constant charge density of about 41 mC cm^{-2} across the whole measurement procedure, cf. Figure 3a–iv, even higher than in the initial cycle.

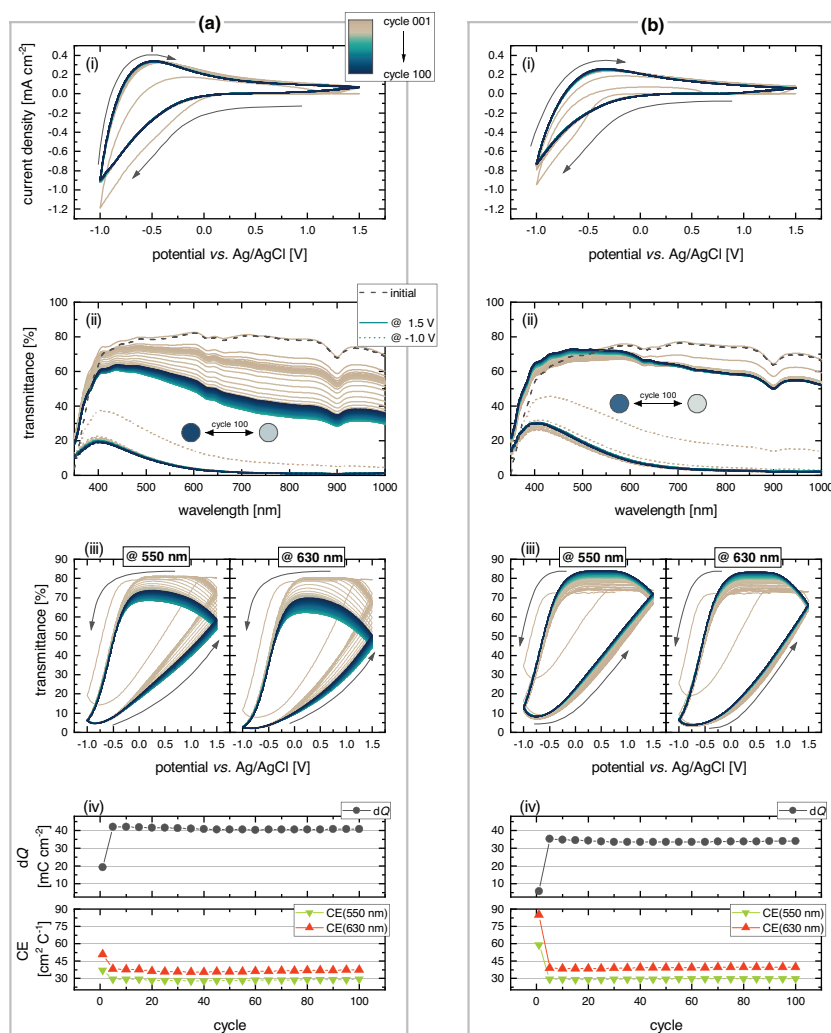


Figure 3. Spectro-electrochemical investigation on a) a pure a-WO₃ sample and b) for the Al₂O₃/a-WO₃ layer system in contact to 1 M LiClO₄ in PC. i) The electrochemical properties are investigated using 100 CV cycles between −1 and 1.5 V. ii) The optical transmittance is shown for the initial state (dashed line) as well as for the intercalated (dotted line, at −1 V) and the deintercalated state (solid line, at 1.5 V). iii) Simultaneously, the transmittance hysteresis at 550 and 630 nm is given for the entire measurement. iv) The charge density involved in the CV (upper plot) and the resulting coloration efficiency at 550 and 630 nm are shown for every fifth cycle (bottom plot).

The layer system of Al₂O₃/a-WO₃ shows a comparable behavior for the electrochemical treatment, cf. Figure 3b-i. Generally, a slightly reduced current density is evident. The first and the second cycle again deviate slightly from the subsequent ones. The latter show a maximum current density in the range of −0.8 to −0.7 mC cm^{−2} during the intercalation process, while the deintercalation process yields a maximum current density of about 0.26 mC cm^{−2}. Compared to the pure a-WO₃ sample, the layer system of Al₂O₃/a-WO₃ results in a somewhat reduced charge density per cycle of about 34 mC cm^{−2}, cf. Figure 3b-iv. However, the Al₂O₃/a-WO₃ sample shows superior stability upon electrochemical cycling. This is particularly evident

when considering the transmittance behavior between 350 and 1000 nm, cf. Figure 3-ii. For both samples, the transmittance of their initial state (dashed line), as well as in their intercalated (dotted line, at −1 V) and in their deintercalated states (solid line, 1.5 V) is shown. Prior to measurement, both samples show a transmittance of 70 to 80% across the visible spectral range. The transmittance of the intercalated state also shows high stability for both samples. Here, the transmittance for the pure a-WO₃ sample is less than 20%, whereas slightly higher values result for the Al₂O₃/a-WO₃ layer system. The more intense coloration of the pure a-WO₃ layer is due to the higher intercalated charge density mentioned above.

However, a significant deviation in the completeness of deintercalation of both samples is observed for transmittance measurements at a potential of 1.5 V. The initial state of the pure a-WO_x sample by far cannot be restored during electrochemical cycling. As the number of cycles increases, the transmittance of the deintercalated state continuously degrades. In particular, the first 50 cycles result in a reduction of transmittance to about 35 to 60%. Subsequent cycles result in a slight brightening; nevertheless, the final state in the visible spectral range is only about 40 to 65%. Accordingly, the optical impression changes between dark blue (at -1.0 V) and a bleached, slightly blue state (at 1.5 V), shown in Figure 3a-ii.

The transmittance of the Al₂O₃/a-WO_x layer system recorded at a potential of 1.5 V shows an opposite trend. Even though the initial state of the sample cannot be fully restored, the transmittance in the spectral range between 350 and 675 nm even improves over the measurement time. A comparison of the fourth and the last cycle shows a brightening of about 8% for the considered range. The transmittance drops only slightly (2 to 3%) with increasing number of cycles for wavelength above 675 nm. The color impression of this film is consequently modulated between a blue to a colorless light gray state for the final cycle as shown in Figure 3b-ii. Thus, the Al₂O₃/a-WO_x film system clearly demonstrates superior switching behavior compared to the pure a-WO_x sample.

To underline this finding, Figure 3iii illustrates the cyclic change of the optical transmittance at a wavelength of 550 and 630 nm in dependence of applied voltage for both types of samples. For the pure a-WO_x, the curves obtained for both wavelengths are comparable. Upon scan reversal at -1.0 V, the maximum coloration is not yet completely achieved. This occurs at a potential of -0.85 V. Here, for 550 and 630 nm, the transmittance is less than 5 or 2%, respectively. The coloration is fully reproducible for all subsequent cycles. During deintercalation, a considerably slower change of transmittance is seen than during coloration. Even at 1.5 V, bleaching of the sample is not completed yet. After passing the positive scan reversal, the first cycles show an ongoing increase in transmittance until they reach saturation at about 1 V. We end up with a transmittance of about 81%. However, a decrease in brightening is evident for later cycles. Thus, the transmittance curves are still increasing up to about 0 V, when the next intercalation starts. Consequently, the sample can no longer be fully bleached under the present cycling conditions. Notably, the samples can be regenerated by subsequent chronoamperometry, cf. Figure S3 (Supporting Information). Thus, only the switching rate of the layer decreases. As a result, the time of deintercalation during present cyclic voltammetry is not sufficient, so that the intercalated ions cannot be completely removed from the layer.

For the layer system of Al₂O₃/a-WO_x, a comparable transmittance profile is observed in the direction of intercalation. Again, the maximum coloration or decolorization occurs considerably later than the scan reversal. The most colored states at 550 and 630 nm have a transmittance of about 8 and 4%, respectively, for all cycles and occur at about -0.75 V. For deintercalation, however, we observe distinct differences compared to the pure a-WO_x layer. First, the saturated transmittance range is clearly evident in all cycles. Moreover, the values of maximum transmittance increase with cycle number and finally reach a value

of almost 85% at both 550 and 630 nm at the latest at 0.5 V. A comparison of the completely colored and completely bleached states of the films as well as a discussion of underlying kinetics is provided in cf. Figure S4 (Supporting Information).

Figure 3iv gives the coloration efficiency (CE) resulting from the spectro-electrochemical measurements for every fifth cycle for 550 and 630 nm, respectively in addition to the charge density involved per cycle. The coloration efficiencies develop almost identically for both samples and indicate good operation of the films throughout this electrochemical analysis. The high stability of the determined values should be emphasized. The coloration efficiency of a pure a-WO_x after passing the 100th cycle is $\approx 29.1 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (at 550 nm) or $37.3 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ (at 630 nm). The combined Al₂O₃/a-WO_x layer system yields slightly higher values of $\text{CE}(550 \text{ nm}) = 29.7 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ and $\text{CE}(630 \text{ nm}) = 39.5 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, both calculated for the 100th cycle. This observation is in line with literature, although the overall values slightly differ as Li et al. evaluate CE at 670 nm.^[85]

As our cycling experiment does not show any decline in charge capacity in the first 100 cycles, we are quite optimistic that an additional layer of Al₂O₃ of optimized thickness does indeed not degrade the electrochromic performance of a-WO_x. Apart from a somewhat weaker and slower coloration, the Al₂O₃/a-WO_x sample demonstrates identical coloration efficiency and faster bleaching, leading to more balanced charging-discharging kinetics and improved cycling stability under the chosen conditions. However, in the future more extended cycling has to be performed to further support our findings.

The degradation of oxides caused by external factors is often studied with the help of environmental chambers.^[86,87] Here, the samples are exposed to particular conditions (e.g., relative humidity, temperature, etc.) for a predefined period of time. Based on this approach, the influence of different levels of external factors on the aging process of the sample can be evaluated. For our approach, we choose a high moisture content of our electrolyte to simulate extremely harsh conditions. However, in the smart window application, this case may occur over a longer period of time even with small leakages. If an additional Al₂O₃ layer shows a stabilizing effect under these conditions, we are rather confident that degradation of the tungsten oxide layer can be prevented even under moderate moisture conditions.

The effect of moisture is investigated to fully exploit the advantage of the Al₂O₃/a-WO_x layer system compared to a pure a-WO_x sample. Figure 4 shows a set of spectro-electrochemical data comparable to that in Figure 3, however, with water (10 vol%) added to the organic electrolyte. In order to prevent possible decomposition of the water component, the CV measurements are carried out in a potential range, between -0.6 and 1.0 V.

The CV of the pure a-WO_x sample shows a significantly increased cathodic current density of about -1.29 mA cm^{-2} for the initial cycle, even before reaching the reversal voltage, cf. Figure 4a-i. For the following anodic current, on the other hand, the maximum current density achieved is comparable to the values obtained for the subsequent cycles in the range of 0.25 mA cm^{-2} . This difference in current densities within the first cycle points at a strongly irreversible process. Con-

sequently, only a small charge density of about 7 mC cm^{-2} can be reversibly (de-)intercalated within the first cycle, cf. Figure 4a-iv. Subsequent cycles yield largely comparable voltammograms for both shape and recorded current densities. The maximum current density of the intercalation process is -0.47 mA cm^{-2} , measured at scan reversal. Deintercalation current densities remain in the range of the initial cycle. However, the peak position shifts towards a more negative voltage. A rather constant charge density of about 12 mC cm^{-2} is obtained for the remaining cycles, cf. Figure 4a-iv.

In contrast, the CV of the layer system of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-WO}_x$ exhibits more constant characteristics. The sample shows a quite similar shape of CV data as measured in the electrolyte without additional water, cf. Figure 4b-i versus Figure 3b-i. Maximum current densities of -0.4 mA cm^{-2} and 0.18 mA cm^{-2} are found for the intercalation and deintercalation process, respectively. The charge density increases slightly from cycle to cycle, leading to about 10 mC cm^{-2} reversibly transferred in the final cycle, cf. Figure 4b-iv. It should be noted that smaller charge densities are involved in the measurements in contact to the water-containing electrolyte, caused mainly by the adapted voltage range and in part perhaps by a slightly decreased Li^+ concentration.

The transmittance characteristics of the pure a-WO_x film displays a mild coloration at -0.6 V for the initial cycles, which, however, is deepened in subsequent cycles, cf. Figure 4a-ii. Simultaneously, the transmittance of the deintercalated state at 1.0 V switches back to the initial state or even slightly higher for the first 15 cycles. In later cycles, however, the transmittance in the bleached state continuously decreases. A similar trend is seen for the transmittance of the intercalated state, leading to a color change from gray-blue at -0.6 V to beige-brown at 1.0 V in the final cycle.

In contrast, the layer system of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-WO}_x$ shows considerably more stable optical switching characteristics over all cycles, cf. Figure 4b-ii. In particular, the bleached state shows a quite constant transmittance of about 80%. Very weak coloration is obtained at -0.6 V for the initial cycles. The contrast increases significantly in the subsequent cycles. During the final cycle, the color impression of the sample changes between light blue at -0.6 V and colorless-transparent at 1.0 V , cf. Figure 4b-ii.

Coloration of the pure a-WO_x film intensifies cycle by cycle as shown for the transmittance at 550 and 630 nm. The transmittance decreases to about 23% at 550 nm and 15% at 630 nm, cf. Figure 4a-iii. The transmittance in the bleached state, however, continuously decreases, leading to 51% at 550 nm and 59% at 630 nm in the final cycle. Overall, a strong degradation of the sample leading to a small contrast between bleached and colored state is evident.

The $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-WO}_x$ layer system, on the other hand, shows an increase in optical contrast between the two states over the entire course of the measurements stemming from quite constant transmittance of the bleached state and progressively smaller transmittance in the colored state that results in a transmittance of about 38% at 550 nm and 25% at 630 nm in the final cycle, cf. Figure 4b-iii. The minimum transmittance is reached slightly after scan reversal, indicating slightly smaller intercalation through the Al_2O_3 layer. In contrast, the bleaching process is largely completed even before the respective scan

reversal. For both wavelengths considered, a transmittance of more than 85% can be observed over all cycles.

The calculated coloration efficiencies shown in Figure 4iv are very similar for both samples. The switching is even more efficient for both samples compared to the previous measurement in the purely organic electrolyte, cf. Figure 3iv. This is due to the relatively small charge density involved, which, nevertheless, ensures a comparably intense optical switching as reflected in the higher coloration efficiency. Constancy of the coloration efficiency is especially outstanding for the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-WO}_x$ layer system. Although the charge density increases constantly over the time of measurement for this sample, the coloration efficiency stays at a constant level of $\text{CE}(550 \text{ nm}) = 34.3 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ and $\text{CE}(630 \text{ nm}) = 50.4 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ in the 100th cycle.

The coloration efficiency obtained for the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-WO}_x$ sample and, in particular, the high degree of reversibility reached in the switching characteristics of this layer system in the water-containing electrolyte indicate the superior stability of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-WO}_x$ over pure a-WO_x . We emphasize that the sample with the additional Al_2O_3 protective layer does not show any signs of degradation under these conditions. In contrast, the pure a-WO_x film irreversibly degrades upon extended cycling in the presence of water, and a recovery of a bleached state with suitable color neutrality cannot be achieved.

3. Conclusion

We deposit widely amorphous tungsten oxide films using RF-magnetron sputtering and investigate the fundamental electronic properties. Despite their sub-stoichiometry, we obtained colorless, transparent samples. Films with different degrees of electrochemically intercalated Li^+ ions are investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. Reduced tungsten species W^{5+} and W^{4+} produced during the electrochemical treatment can be identified. Furthermore, the general electrochromic switching performance of the a-WO_x films is investigated using cyclic voltammetry and chronoamperometric measurements. Over 100 CV cycles, a decrease in the transmittance in the bleached state is observed. To stabilize the electrochromic properties, an additional, ultrathin Al_2O_3 layer is deposited by ALD on top the a-WO_x films. This $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-WO}_x$ layer system exhibits significantly improved stability to the electrochemical treatment. We obtain a charge density of about 34 mC cm^{-2} per cycle combined with a coloration efficiency of around $29.7 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ at 550 nm and $39.5 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ at 630 nm. Additionally, we emphasize a beneficial effect against the influence of water. For this purpose, a water content of 10 vol% was added to the electrolyte. In general, a rapid degradation of pure a-WO_x is observed during the electrochemical treatment in CV with such water-containing electrolyte, which is mainly evident in an increasing deterioration of the bleached state. In contrast, the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-WO}_x$ layer system shows its superiority in a stable electrochromic switching performance. We obtain a coloration efficiency of $34.3 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ at 550 nm and $50.4 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ at 630 nm for the 100th cycle, respectively. The superiority of such combined $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-WO}_x$ layer system and its stabilizing effect concerning long-term electrochromic switching may become a key factor for future concepts of electrochromic devices.

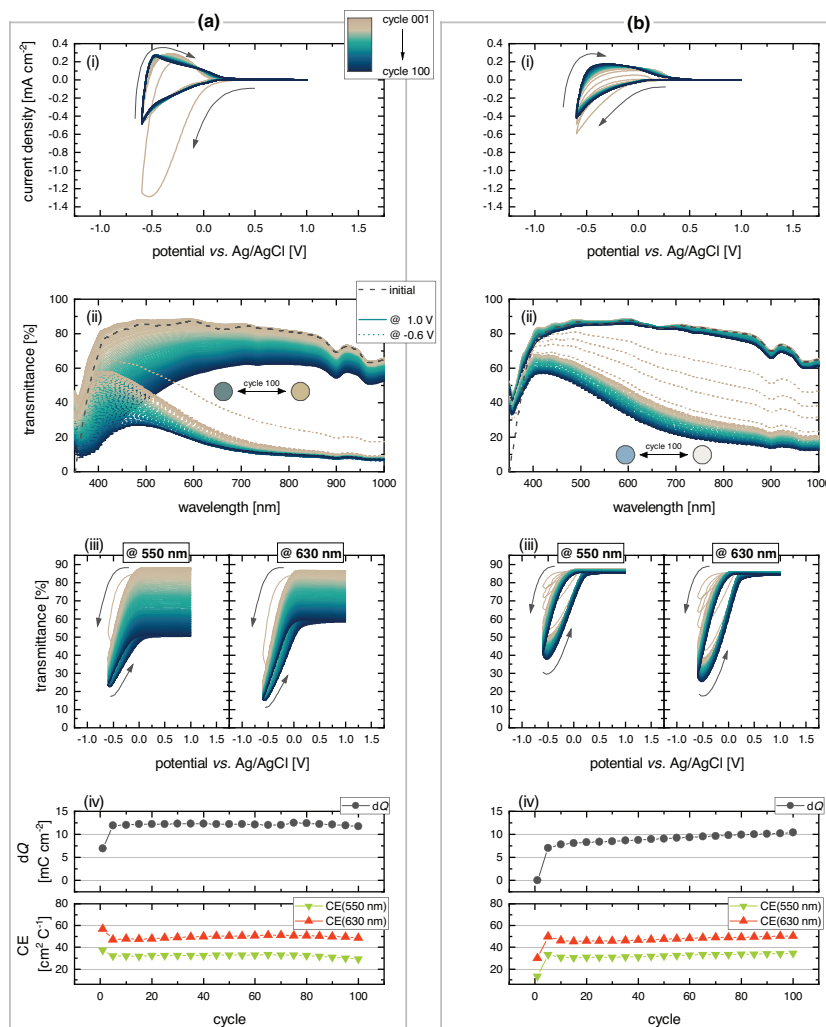


Figure 4. Spectro-electrochemical investigation on a) a pure a- WO_3 sample and b) on the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-WO}_3$ layer system, using 1 M LiClO_4 in PC with 10 vol% water as an electrolyte. i) The electrochemical properties are investigated over 100 CV cycles between -0.6 and 1.0 V. ii) The optical transmittance of the samples is shown for the initial state (dashed line) as well as for the intercalated (dotted line, at -0.6 V) and deintercalated state (solid line, at 1.0 V). iii) Simultaneously, the transmittance hysteresis at 550 and 630 nm is given for the entire measurement. iv) The charge density involved in the CV (upper plot) and the resulting coloration efficiency at 550 and 630 nm are shown for every 5th cycle (bottom plot).

4. Experimental Section

Tungsten oxide films were deposited by RF magnetron sputter deposition using a 4 in. W target from Kurt J. Lesker Company with a purity of 99.95%. The base pressure of the chamber was in the order of 10^{-7} mbar. The processes were performed with a power density of 1.2 W cm^{-2} . Reactive sputtering was performed using an argon–oxygen gas mixture. All a- WO_3 samples shown here were grown with an O_2 -gas flow of 20 sccm and an Ar-gas flow of 30 sccm. The purity of both gases was 99.999%. FTO (Zhuhai Kaiwo Optoelectronic Technology Co., Ltd.) coated glass was used as substrate to ensure electrical contact for the electrochemical measurements.

The Al_2O_3 layers were prepared by atomic layer deposition using a Picosun R200 Standard system of hot-wall design. Trimethylaluminum

(TMA) and water were used as precursors without additional heating. The substrate temperature was set to 100°C . In the first half cycle of the deposition process, a 0.5 s TMA pulse was introduced followed by a 0.5 s N_2 flush. Subsequently, water was introduced for 3 s and removed from the chamber by a 1 s N_2 flush. After performing 5 ALD cycles, Al_2O_3 films of about 0.75 nm thickness were obtained. The growth rate was determined by X-ray reflectometry measurements. The layer thickness was optimized in advance to ensure charge transfer of the ions used in the electrochemical treatment.

XPS (PHI VersaProbe II, Al $K_{\alpha} = 1486.6 \text{ eV}$) was used to study the material composition and obtain information on the electronic structure. The measurements are performed at a source angle of 45° . All electrochemically treated samples were pre-cleaned with anhydrous isopropanol before the XPS measurement. Charge neutralization

was achieved by a combination of an Ar⁺- and an e⁻-gun. A common procedure of postcalibration referred to the use of the C 1s signal. At the same time, this was quite controversial, as there was often no accurate knowledge about the exact nature of this signal.^[88–91] In this study, the postcalibration of the as-deposited sample was performed using the W 4f_{7/2} signal fixed at 35.6 eV, according to literature.^[81–84] For electrochemically pretreated samples, two etching steps, each of 240 s, were performed in situ after studying the sample surface. Here, depth profiling was performed by argon ion etching with an accelerating voltage of 1 kV. In this process, the etching step induced preferential removal of oxygen and simultaneously produced reduced W species, as had already been reported for various metal oxides.^[84,92,93] Therefore, formation of a metallic component could be observed already after two etching steps in the W 4f signal. The metallic W 4f_{7/2} component was used to set the postcalibration to 31.0 eV for electrochemically pretreated samples.

Spectro- and electrochemical analyses were performed using an IviumStat potentiostat from IviumTechnologies. For the electrochemical measurements, a PECC-2 type cell from Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG was used in a three-electrode configuration. Here, the investigated layer system acted as the working electrode and a platinum wire served as the counter electrode. In addition, an Ag/AgCl reference electrode from Innovative Instruments, Inc. was used to which all voltages were referred to. The electrolyte used consisted of 1 M lithium perchlorate (LiClO₄, purity of 99.99%, Sigma-Aldrich Chemie GmbH) dissolved in propylene carbonate (PC, anhydrous, Th. Geyer GmbH & Co. KG). To study the influence of water on the electrochromic switching characteristic, a deionized water content of 10 vol% was admixed to the electrolyte. The CP was used for the insertion of a specific charge density into the working electrode by applying a constant cathodic current density of −0.65 mA cm^{−2} for a defined time. The deintercalation step, on the other hand, was performed using CA, in which a predefined voltage (here 1.5 V) was applied for a specified time. In this study, CV was used as the standard procedure for evaluating the electrochromic switching performance. The studies in nonaqueous electrolyte were performed using a potential range between −1.0 and 1.5 V. Using the aqueous electrolyte, the range under consideration was adjusted to −0.6 and 1.0 V. In both cases, the measurements were carried out using a sweep rate of 10 mV s^{−1}. To evaluate the electrochromic properties, optical measurements were carried out in operando using a MultiSpec SC-MCS CCD spectrometer (tec5 AG). The color impression of the electrochromic films shown here corresponded to the real optical color and was calculated from the measurement data of the spectrometer to RGB values using the D65 standard illumination according to reference.^[94] To calculate the coloration efficiency CE, the wavelength-dependent transmittance of the intercalated (colored, T_c) and deintercalated (bleached, T_b) states yielded the optical density (ΔOD) divided by the charge density dQ involved per cycle:

$$CE = \frac{\Delta OD}{dQ} = \frac{\log_{10}\left(\frac{T_b}{T_c}\right)}{dQ} \quad (3)$$

Thus, a high coloration efficiency provided a large optical modulation with small charge transfer. Here, the coloration efficiency at wavelengths of 550 and 630 nm was evaluated.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors thank T.H.Q. Nguyen and S. Göbel for fruitful discussions and valuable help in the experimental setup. The authors are grateful to E. Monte for the design and implementation of the graphical abstract. The work of M.G. and S.L.B. was funded by the DFG via the RTG

(Research Training Group) 2204 “Substitute Materials for Sustainable Energy Technologies.”

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Keywords

atomic layer deposition, electrochromic device, protective layer, radio-frequency magnetron sputtering, tungsten oxide, X-ray photoelectron spectroscopy

Received: December 1, 2022

Revised: January 23, 2023

Published online:

- [1] bp, *Statistical Review of World Energy*, 70th ed. 2021.
- [2] *World population prospects*, United Nations, New York, NY, 2019.
- [3] C. Yuan, H. B. Wu, Y. Xie, X. W. D. Lou, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 1488.
- [4] S. Yuan, X. Duan, J. Liu, Y. Ye, F. Lv, T. Liu, Q. Wang, X. Zhang, *Energy Storage Mater.* **2021**, *42*, 317.
- [5] Z. Lei, J. M. Lee, G. Singh, C. I. Sathish, X. Chu, A. H. Al-Muhtaseb, A. Vinu, J. Yi, *Energy Storage Mater.* **2021**, *36*, 514.
- [6] W. Han, Q. Shi, R. Hu, *Nanomaterials* **2021**, *11*, 692.
- [7] V. Rai, R. S. Singh, D. J. Blackwood, D. Zhili, *Adv. Eng. Mater.* **2020**, *22*, 2000082.
- [8] A. S. Lakhnot, T. Gupta, Y. Singh, P. Hundekar, R. Jain, F. Han, N. Koratkar, *Energy Storage Mater.* **2020**, *27*, 506.
- [9] D. Becker, M. Börner, R. Nölle, M. Diehl, S. Klein, U. Rodehorst, R. Schmich, M. Winter, T. Placke, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 18404.
- [10] M. Li, H. Yan, H. Ning, X. Li, J. Zhong, X. Fu, T. Qiu, D. Luo, R. Yao, J. Peng, *Appl. Syst. Innovation* **2022**, *5*, 60.
- [11] J. Bentley, S. Desai, B. P. Bastakoti, *Chemistry* **2021**, *27*, 9241.
- [12] X. Chen, J. Yang, Y. Cao, L. Kong, J. Huang, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 4427.
- [13] W. Wu, M. Wang, J. Ma, Y. Cao, Y. Deng, *Adv. Electron. Mater.* **2018**, *4*, 1800185.
- [14] C. G. Granqvist, M. A. Arvizu, İ. Bayrak Pehlivan, H.-Y. Qu, R.-T. Wen, G. A. Niklasson, *Electrochim. Acta* **2018**, *259*, 1170.
- [15] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 127.
- [16] Y. Ke, J. Chen, G. Lin, S. Wang, Y. Zhou, J. Yin, P. S. Lee, Y. Long, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1902066.
- [17] P. Dong, G. Hou, X. Xi, R. Shao, F. Dong, *Environ. Sci.: Nano* **2017**, *4*, 539.
- [18] H. Hemmelmann, J. K. Dinter, M. T. Elm, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2002074.
- [19] D. H. Jackson, T. F. Kuech, *J. Power Sources* **2017**, *365*, 61.
- [20] J.-T. Lee, F.-M. Wang, C.-S. Cheng, C.-C. Li, C.-H. Lin, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4002.

- [21] J. Y. Seok, A. S. Cavanagh, Y. Yan, S. M. George, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, A1298.
- [22] Architecture 2030, Why the building sector? <https://architecture2030.org/why-the-building-sector/> (accessed: January 2023).
- [23] Energy efficiency in buildings. Greater focus on cost-effectiveness still needed. Special report, No 11, 2020. Publications Office of the European Union, Luxembourg, **2020**.
- [24] C. G. Granqvist, *Thin Solid Films* **2014**, 564, 1.
- [25] S. K. Deb, *Appl. Opt.* **1969**, 8, 192.
- [26] S. K. Deb, *Philos. Mag.* **1973**, 27, 801.
- [27] C. Granqvist, *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 3005.
- [28] C. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 60, 201.
- [29] T. van Nguyen, K. A. Huynh, Q. van Le, H. Kim, S. H. Ahn, S. Y. Kim, *Int. J. Energy Res.* **2021**, 45, 8061.
- [30] T. H. Q. Nguyen, F. Eberheim, S. Göbel, P. Cop, M. Eckert, T. P. Schneider, L. Gumbel, B. M. Smarsly, D. Schlottwein, *Appl. Sci.* **2022**, 12, 2327.
- [31] W. Cheng, E. Baudrin, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 92.
- [32] Y. Wang, Z. Meng, H. Chen, T. Li, D. Zheng, Q. Xu, H. Wang, X. Y. Liu, W. Guo, *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 1966.
- [33] C. S. Blackman, I. P. Parkin, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1583.
- [34] A. Rougier, F. Portemer, A. Quédé, M. El Marssi, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 153, 1.
- [35] Y. S. Zou, Y. C. Zhang, D. Lou, H. P. Wang, L. Gu, Y. H. Dong, K. Dou, X. F. Song, H. B. Zeng, *J. Alloys Compd.* **2014**, 583, 465.
- [36] M. Gies, F. Michel, C. Luo, D. Schlottwein, M. Becker, A. Polity, *J. Mater. Sci.* **2021**, 56, 615.
- [37] Y. Shi, M. Sun, Y. Zhang, J. Cui, X. Shu, Y. Wang, Y. Qin, J. Liu, H. H. Tan, Y. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 32658.
- [38] S. S. Kalagi, S. S. Mali, D. S. Dalavi, A. I. Inamdar, H. Im, P. S. Patil, *Electrochim. Acta* **2012**, 85, 501.
- [39] S.-H. Lee, H. M. Cheong, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, A. W. Czanderna, S. K. Deb, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 1541.
- [40] S. Cong, F. Geng, Z. Zhao, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 10518.
- [41] P. Gerard, A. Deneuville, G. Hollinger, T. M. Duc, *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 4252.
- [42] G. A. Niklasson, L. Berggren, A.-L. Larsson, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 84, 315.
- [43] T. J. Vink, E. P. Boonekamp, R. Verbeek, Y. Tamminga, *J. Appl. Phys.* **1999**, 85, 1540.
- [44] M. S. Burdis, J. R. Siddle, *Thin Solid Films* **1994**, 237, 320.
- [45] H.-H. Lu, *J. Alloys Compd.* **2008**, 465, 429.
- [46] Y.-S. Lin, Y.-L. Chiang, J.-Y. Lai, *Solid State Ionics* **2009**, 180, 99.
- [47] G. Atak, İ. Bayrak Pehlivan, J. Montero, C. G. Granqvist, G. A. Niklasson, *Electrochim. Acta* **2021**, 367, 137233.
- [48] A. V. Shchegolkov, S.-H. Jang, A. V. Shchegolkov, Y. V. Rodionov, A. O. Sukhova, M. S. Lipkin, *Nanomaterials* **2021**, 11, 2376.
- [49] J. Zhang, J. Tu, X. Xia, X. Wang, C. Gu, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 5492.
- [50] C. Kim, V. Lokhande, D. Youn, T. Ji, *J. Solid State Electrochem.* **2022**, 26, 1557.
- [51] G. Atak, İ. Bayrak Pehlivan, J. Montero, D. Primetzhofer, C. G. Granqvist, G. A. Niklasson, *Mater. Today Proc.* **2020**, 33, 2434.
- [52] B.-R. Koo, K.-H. Kim, H.-J. Ahn, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 453, 238.
- [53] C.-T. Lee, D. Chiang, P.-K. Chiu, C.-M. Chang, C.-C. Jaing, S.-L. Ou, K.-S. Kao, *IEEE Trans. Magn.* **2014**, 50, 1.
- [54] G. Luo, L. Shen, J. Zheng, C. Xu, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 3488.
- [55] H. Najafi-Ashtiani, A. Bahari, S. Gholipour, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2018**, 29, 5820.
- [56] M.-D. Peng, Y.-Z. Zhang, L.-X. Song, L.-N. Wu, Y.-L. Zhang, X.-F. Hu, *Surf. Eng.* **2017**, 33, 305.
- [57] K. Shen, K. Sheng, Z. Wang, J. Zheng, C. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 501, 144003.
- [58] J. Zhou, Y. Wei, G. Luo, J. Zheng, C. Xu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 1613.
- [59] L. J. O.-R. de, A. DR, U. Pal, L. Castañeda, *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 2599.
- [60] V. Madhavi, P. J. Kumar, P. Kondaiah, O. M. Hussain, S. Uthanna, *Ionics* **2014**, 20, 1737.
- [61] S. Xie, Z. Bi, Y. Chen, X. He, X. Guo, X. Gao, X. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 459, 774.
- [62] T. C. Arnoldussen, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 117.
- [63] O. Bohnke, C. Bohnke, G. Robert, B. Carquille, *Solid State Ionics* **1982**, 6, 121.
- [64] B. Reichman, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 583.
- [65] N. Yoshiike, S. Kondo, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 2283.
- [66] N. Yoshiike, S. Kondo, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, 131, 809.
- [67] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, 83, 115.
- [68] P. Judeinstein, R. Morineau, J. Livage, *Solid State Ionics* **1992**, 51, 239.
- [69] J.-G. Zhang, E. C. Tracy, D. K. Benson, S. K. Deb, *J. Mater. Res.* **1993**, 8, 2649.
- [70] J. S. Yun, J. Kim, T. Young, R. J. Patterson, D. Kim, J. Seidel, S. Lim, M. A. Green, S. Huang, A. Ho-Baillie, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1705363.
- [71] L. Zhang, M. G. EA, C.-W. Tai, K. Ł, H. Sommer, P. Novák, M. El Kazzi, S. Trabesinger, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 13240.
- [72] G. He, J. Gao, H. Chen, J. Cui, Z. Sun, X. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 22013.
- [73] J. Kim, J. W. Lim, G. Kim, M. Shin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 4968.
- [74] J.-H. Kim, E. Y. Choi, B.-J. Kim, E. Han, N. Park, *Vacuum* **2019**, 162, 47.
- [75] M. D. Groner, S. M. George, R. S. McLean, P. F. Carcia, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 051907.
- [76] K. Leung, Y. Qi, K. R. Zavadil, Y. S. Jung, A. C. Dillon, A. S. Cavanagh, S.-H. Lee, S. M. George, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14741.
- [77] H. T. Nguyen, M. R. Zamfir, L. D. Duong, Y. H. Lee, P. Bondavalli, D. Pribat, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 24618.
- [78] Y. Liu, N. S. Hudak, D. L. Huber, S. J. Limmer, J. P. Sullivan, J. Y. Huang, *Nano Lett.* **2011**, 11, 4188.
- [79] S. C. Jung, Y.-K. Han, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 2681.
- [80] Z. Zhang, L. Wu, D. Zhou, W. Weng, X. Yao, *Nano Lett.* **2021**, 21, 5233.
- [81] A. P. Shpak, A. M. Korduban, M. M. Medvedskij, V. O. Kandyba, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2007**, 156–158, 172.
- [82] J. C. Dupin, D. Gonbeau, I. Martin-Litas, P. Vinatier, A. Levasseur, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, 120, 55.
- [83] V. I. Shapovalov, A. E. Lapshin, A. G. Gagarin, L. P. Efimenko, *Glass Phys. Chem.* **2014**, 40, 553.
- [84] F. Y. Xie, L. Gong, X. Liu, Y. T. Tao, W. H. Zhang, S. H. Chen, H. Meng, J. Chen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2012**, 185, 112.
- [85] C.-P. Li, R. C. Tenent, A. C. Dillon, R. M. Morrish, C. A. Wolden, *ECS Electrochem. Lett.* **2012**, 1, H24.
- [86] V. Raja, K. Hadiyah, A. K. Nath, L. R. Viannie, P. Sonar, J. Molina-Reyes, R. Thamankar, *Mater. Sci. Eng., B* **2021**, 264, 114968.
- [87] W. J. Lee, T.-Y. Cho, S.-H. Choa, S.-K. Cho, *Thin Solid Films* **2021**, 720, 138524.
- [88] G. Johansson, J. Hedman, A. Berndtsson, M. Klasson, R. Nilsson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1973**, 2, 295.
- [89] G. Greczynski, L. Hultman, *ChemPhysChem* **2017**, 18, 1507.
- [90] G. Greczynski, L. Hultman, *Prog. Mater. Sci.* **2020**, 107, 100591.
- [91] G. Greczynski, L. Hultman, *Angew Chem Int Ed Engl* **2020**, 59, 5002.
- [92] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, G. R. de, *Surf. Sci.* **2006**, 600, 3512.
- [93] R. Simpson, R. G. White, J. F. Watts, M. A. Baker, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 405, 79.
- [94] C. Lupo, F. Eberheim, D. Schlottwein, *J. Mater. Sci.* **2020**, 55, 14401.



Supporting Information

for *Adv. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1002/admi.202202422

Ultrathin Al₂O₃ Protective Layer to Stabilize the
Electrochromic Switching Performance of Amorphous
WO_x Thin Films

Mario Gies, Sebastian L. Benz, Mark M. Pradja, Derck
Schlettwein, Sangam Chatterjee, Martin Becker,* and
Angelika Polity*

Supporting Information

Figure S1 shows the XPS survey spectrum of an a-WO_x sample. The formation of the C 1s signal is attributed to the presence of carbon compounds at the surface. Otherwise, only signals related to tungsten or oxygen are present.

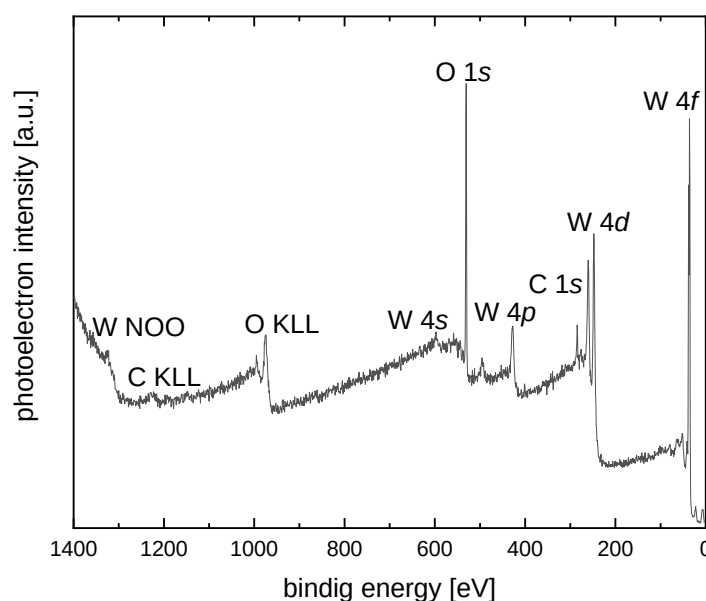


Figure S1 XPS survey spectrum of the a-WO_x sample surface.

Figure S2 shows the XP spectra at the surface of an a-WO_x sample in its as-deposited state. The composition is determined based on the defined regions of the (a) W 4f- and the (b) O 1s- signal and corresponds approximately to WO_{2.58}. The W 4f signal is discussed in the main paper. The dominant component for the O 1s signal represents the binding of oxygen to the metal (W–O) and is found at 530.5 eV. At higher binding energies of 531.8 eV, an additional component is present, originating in hydroxyl groups [83].

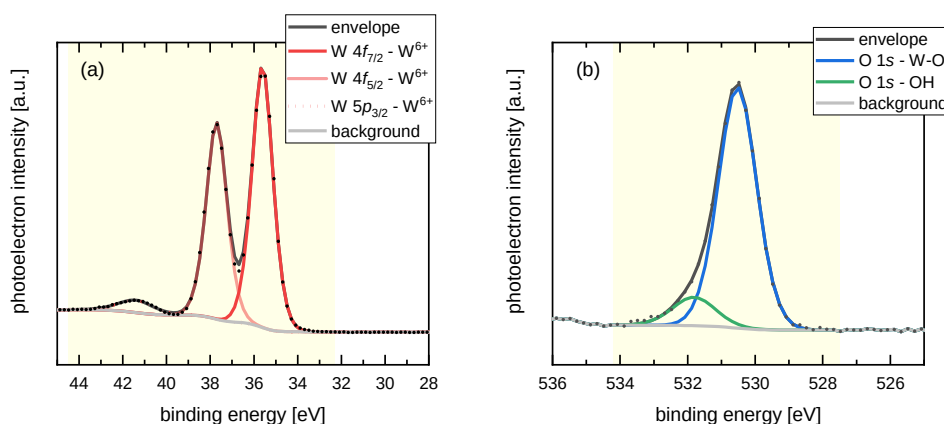


Figure S2 XPS detail spectra of the W 4f (a) and O 1s (b) of a tungsten oxide sample in the as-deposited state. The defined regions are highlighted in color.

In the main manuscript, the electrochromic switching behavior of a pure a-WO_x sample is investigated by means of cyclic voltammetry, *cf.* Figure 3a. Here, the original optical condition cannot be fully restored after 100 cycles. In order to exclude an irreversible switching behavior of the layer, for example due to Li⁺ ion trapping, a chronoamperometry measurement is carried out following the cyclic voltammetry measurement, *cf.* **Figure S3a**. To verify whether the material can be bleached further to restore the initial optical state, a positive voltage of 1.5 V is applied for 7 min. Another complete cycle of chronoamperometry follows this deintercalation procedure. A negative voltage of –1.0 V is applied for 3 min to initiate Li⁺ intercalation. Finally, another deintercalation process takes place, which again lasts for 7 min.

During the first deintercalation step, very low current densities are involved. Within the first 20 s, these are between 10 to 20 $\mu\text{A cm}^{-2}$, but drop to a few $\mu\text{A cm}^{-2}$ thereafter. This can be attributed to only a small amount of Li⁺ ions remaining after the previously CV run. The optical data confirms this. The time development of the transmittance during the CA measurement is shown in Figure S3b and c at a wavelength of 550 and 630 nm, respectively. Further bleaching is evident for both. This process is already completed after 50 s, so that a saturation is achieved for the remaining time of measurement. Figure S3d shows the decolorization to be present over the whole visible spectral range. In addition to the initial state, which represents the state after 100 cyclic voltammograms, the transmittance at the end

of the CA half cycles is shown. The color fields in the diagram represent the corresponding optical color impression, and underline the enhanced brightening of the layer after the initial deintercalation. The subsequent CA cycle shows a deep blue coloration of the sample in its intercalated state, *cf.* Figure S3d.

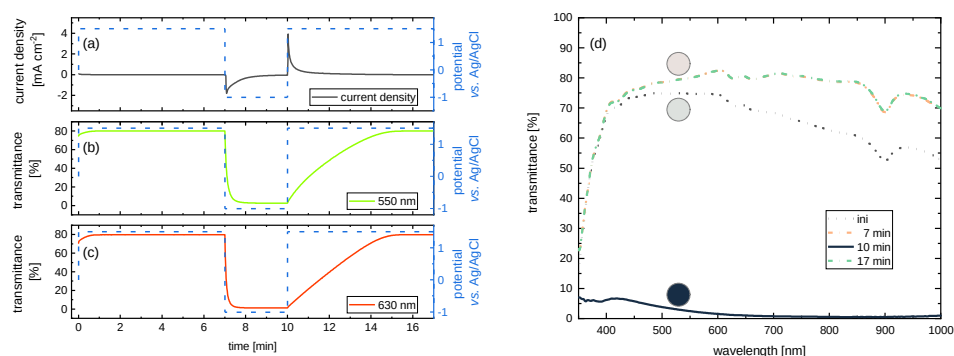


Figure S3 CA measurement with a voltage per half cycle of 1.5 or -1.0 V on a pure a-WO_x film after passing 100 cycles of a voltammetry measurement (a). The time-dependent transmittance is shown for wavelengths of 550 (b) and 630 nm (c), respectively. In addition, a full transmittance spectrum for characteristic switching states is shown, as well as the respective optical color impression (d).

The time-dependent characteristic of the transmittance shows a fast coloration. The switching time of the coloration, defined as the time to reach 90 % of the total transmittance change, is $\tau_{c,90\%}(550 \text{ nm}) = 19 \text{ s}$ and $\tau_{c,90\%}(630 \text{ nm}) = 13 \text{ s}$, respectively. In contrast, with $\tau_{b,90\%}(550 \text{ nm}) = 233 \text{ s}$ and $\tau_{b,90\%}(630 \text{ nm}) = 252 \text{ s}$ we obtain significantly longer switching times for bleaching, respectively. Moreover, the CA studies yield coloration efficiencies of $CE(550 \text{ nm}) = 24.9 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ and $CE(630 \text{ nm}) = 30.2 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$. The CA results illustrate that the pure a-WO_x sample is not permanently damaged after 100 cycles of CV, but that its switching rate decreases.

Figure S4 shows the transmittance of an a-WO_x sample (a) as well as that of the Al₂O₃/a-WO_x layer system (b) in its maximum (de-)coloration. The data was taken from the 100th cycle of a CV measurement, *cf.* Figure 3a,b. In addition, the corresponding initial state before the electrochemical measurement is shown (dashed line). For a pure a-WO_x sample, the initial

state within the CV measurement cannot be completely restored after coloration. In contrast, the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-WO}_x$ layer system even shows an improved transmittance after the measurement procedure of 100 CV cycles. Apart from the insignificantly lower coloration of the system with protective layer, its superiority compared to pure a-WO_x is directly seen.

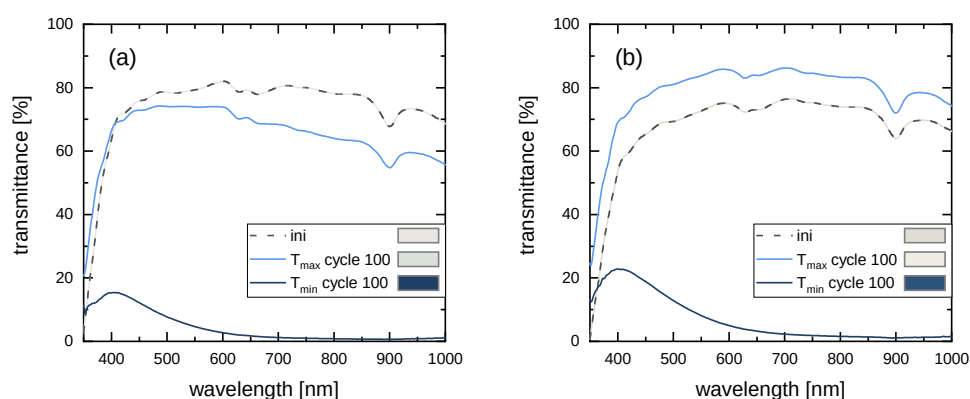


Figure S4 Transmittance of the maximum switched states of an a-WO_x sample (a) as well as the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-WO}_x$ layer system (b), each taken in the 100th cycle of a CV measurement. Additionally, the initial state is shown for comparison (dashed line). The color fields in the legend show the respective color impression.

3.3 Publikation III: *Advantageous optical characteristics of tantalum vanadium oxide as counter electrode in electrochromic devices*

In der Publikation „*Advantageous optical characteristics of tantalum vanadium oxide as counter electrode in electrochromic devices*“ wird die Deposition von Tantalvanadiumoxid-Dünnschichten, hergestellt mittels reaktivem RF-Magnetron-Sputtern, vorgestellt. Dieses ternäre Materialsystem wird im Hinblick auf seine elektrochromen Eigenschaften untersucht. Insbesondere soll die Eignung der Schichten hinsichtlich ihrer mögliche Verwendung als Gegenelektrode einer elektrochromen Vorrichtung bewertet werden. Für reines Vanadiumpentoxid kann eine geeignete theoretische Ladekapazität für dieses Anwendungsfeld erwartet werden. Dieses Material weist jedoch Einschränkungen in Bezug auf die Zyklenstabilität auf und zeigt gleichzeitig einen Mangel an optischen Eigenschaften für den Einsatz als Gegenelektrode. Letzteres wird in den das Manuskript ergänzenden Informationen demonstriert. In dieser Studie soll gezeigt werden, dass eine Tantal-Vanadium-Legierung auf Oxid-Basis ein möglicher Ansatz zur Lösung der mit reinem Vanadiumpentoxid verbundenen Mängel darstellt. Hierin werden Tantalvanadiumoxid-Schichten bei unterschiedlichen O₂/Ar-Zusammensetzungen des Prozessgases abgeschieden. Die grundlegenden Merkmale der resultierenden, röntgen-amorphen Tantalvanadiumoxid-Proben werden anhand ihrer optischen Eigenschaften sowie ihrer Morphologie untersucht. Im weiteren Verlauf werden die zugrundeliegenden elektrochromen Eigenschaften analysiert. Zur Verbesserung der elektrochromen Leistung wird neben der Abhängigkeit vom O₂/Ar-Verhältnis des Prozessgases auch die Variation der Schichtdicke berücksichtigt. Abschließend soll das elektrochrome Schaltverhalten über 100 Zyklen die ausreichende Zyklenstabilität dieses Materials belegen.

Die Projektgestaltung wurde von Angelika Polity, Martin Becker sowie meiner Person herausgearbeitet. Im Verlauf der Untersuchungen wurde parallel von T. Rempel die Thematik im Rahmen eines Vertiefungsmoduls behandelt, welches ich mitbetreuen durfte. Die Einordnung der Daten sowie das Verfassen des Manuskripts wurde von mir vorgenommen. Nach einer Begutachtung der Co-Autoren wurde sich für eine Veröffentlichung der Ergebnisse ausgesprochen.

Der Artikel wurde mit Genehmigung der folgenden Quelle nachgedruckt:

Mario Gies, Thomas Rempel, Martin Becker, and Angelika Polity. *Advantageous optical characteristics of tantalum vanadium oxide as counter electrode in electrochromic devices*. Journal of Materials Science, 57(27):12810–12823, 2022.
(DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07408-0>)

Copyright © Die Autoren, 2022.

J Mater Sci (2022) 57:12810–12823

Chemical routes to materials



Advantageous optical characteristics of tantalum vanadium oxide as counter electrode in electrochromic devices

Mario Gies^{1,2,*} , Thomas Rempel^{1,2}, Martin Becker^{1,2} , and Angelika Polity^{1,2} ¹Institute for Experimental Physics I, Justus Liebig University, 35392 Giessen, Germany²Center for Materials Research (LaMa), Justus Liebig University, 35392 Giessen, Germany

Received: 14 March 2022

Accepted: 2 June 2022

Published online:

5 July 2022

© The Author(s) 2022

ABSTRACT

Smart windows are an important technology in terms of energy saving potential in the building sector due to their ability to control visible light and thermal radiation. The essential component of this type of window glazing is an electrochromic thin film. In addition to the widely established tungsten oxide as the optically active material, in particular the counter electrode offers significant potential for improving the overall device performance. In this study, tantalum vanadium oxide films are prepared by reactive radio-frequency sputtering on fluorine-doped tin oxide substrates and optimized in terms of their spectro-electrochemical properties as ion storage layer. We show that an oxide-based tantalum-vanadium alloy is a promising approach to address the open challenges of pure vanadium pentoxide. The coatings exhibit color neutrality in combination with a high transmittance of up to 80% in the as-prepared state and suitable optical transmittance switching. Additionally, we find both a sufficient stability upon cycling and a suitable charge density of about 35 mC cm^{-2} . Thus, the presented oxide-based alloy offers a beneficial performance as an ion storage layer in electrochromic devices.

Introduction

Global population growth and the associated increase in energy demand over the last decades amplify the need for rising energy production [1]. At the same time, global climate change raises the question of an

alternative, sustainable energy generation and its efficient use and conservation. This requires perpetual improvement of existing techniques and the simultaneous development of new technologies. In this context, the building sector represents a significant sphere of action towards energy saving [2, 3]. One way to save energy in this sector is the

Handling Editor: Pedro Camargo.

Address correspondence to E-mail: Mario.Gies@exp1.physik.uni-giessen.de

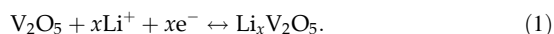
technology of electrochromic smart windows. These allow the control of light and heat radiation entering the building, adapted to the particular needs. The basic component of such window glazing consists of a specific system of thin layers, namely two electrodes, separated from each other by an ion conducting electrolyte. Typically, the latter either consists of an organic liquid or polymer gel or is given by an oxide layer [4–7]. An electrochromic material is used as the optically active electrode. In combination with an external voltage source, it is able to modulate its optical state depending on the applied electrical voltage. By selectively changing the electrical voltage, ions are inserted (intercalated) into the electrochromic layer through the adjacent electrolyte layer and change the optical state of this material. Tungsten oxide is by far the most widely established electrochromic electrode material, as it exhibits strong coloration during ion intercalation, *i.e.*, cathodic electrochromism [8–10]. Studies on this material started as early as in the late 1960s by S. K. Deb [11, 12]. The general reversible electrochromic behavior is due to the formation of M_xWO_{3-y} , where M corresponds to H, Li, etc., and where metal ion insertion and electron injection result in an intense blue color with low x value due to photoaffected intervalence charge transfer. Extensive studies show that the intercalation–deintercalation-based electrochromic performance depends mainly on the ion intercalation reaction, which itself is determined by the material's crystallinity, doping level and microstructure, among others [13–16]. Increasing the color tunability of WO_{3-y} -based electrochromic devices is another key issue, which is of growing interest over the last few years. Here, different approaches are pursued to combine functional materials to yield multifunctional and tunable electrochromism [17–20].

Besides tungsten oxide, there are plenty other electrochromic materials [20, 21]. Among them, transition metal oxides play a special role, as there are those like WO_{3-y} , which exhibit cathodic electrochromism, and those like Ni oxide and Ir oxide are anodic electrochromic materials, thus showing a change in their optical state from transparent to a neutral colored state upon extraction of H, Li, etc. [10, 22–24]. Naturally, to achieve the highest possible electrochromic efficiency, high optical modulation, as well as good cyclic reversibility of the entire layer system, it is advantageous if such an anodic electrochromic material is complemented with the

cathodic WO_{3-y} film [25, 26]. However, the anodic oxide film may suffer severe charge capacity degradation on extended electrochemical cycling in WO_{3-y} -based device. Hence, over the last decades, investigations on counter electrodes have been extensive to overcome this issue. As already mentioned, the counter electrode may exhibit electrochromic properties; however, it serves primarily as an ion storage layer. Thus, another feasible strategy is to use an optically passive counter electrode acting as a pure ion storage layer. Here, in addition to beneficial optical properties, the ability of storing a sufficient amount of charge is also required. This amount of charge is, of course, highly dependent on the optically active electrode used in the overall electrochromic device. For example, if it has a high coloration efficiency, the amount of charge involved in the (de-)coloration will be reduced. In case of tungsten oxide as the electrochromic cathode, the required amount of charge may differ significantly and, in optimized systems, will be in the order of $15\text{--}35\text{ mC cm}^{-2}$ [27, 28]. Therefore, an ideal counter-electrode for tungsten oxide should combine an ion storage capacity above 35 mC cm^{-2} , an optical transmittance in the discharge state of at least 80% and only small variation in the optical transmittance of the film with charging.

The relationship between microscopic and macroscopic properties, materials and deposition parameters provides an important guidance to optimize characteristics for a given application. This is especially true for vanadium oxides, since these films may exhibit very different electrical and optical properties depending on the deposition technique used. Vanadium oxide can be present in different phases according to V_nO_{2n+1} (Magnéli phases) or V_nO_{2n-1} (Wadsley phases) [29], in which the oxidation states V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} or V^{5+} are found. In terms of electrochromism, of particular interest is the vanadium pentoxide (V_2O_5). This material contains the highest oxidation state V^{5+} , which is associated with a yellowish color of the pristine material. V_2O_5 films can be deposited by several techniques, such as chemical vapor deposition [30–32], solgel process [33, 34], atomic layer deposition [35, 36], pulsed laser deposition [37] or sputter deposition [38–40], among others. Several studies have already been performed on sputtered V_2O_5 coatings, investigating the effects of different growth parameters, such as varying the oxygen content in the process gas or the growth

temperatures, on the electrochromic characteristics of thin films [41–43]. Due to its layered structure, V_2O_5 is a typical compound for intercalation mechanisms [44]. The electrochemical reaction in V_2O_5 thin films is described as a double injection of electrons and Li^+ cations into a V_2O_5 matrix, which takes place according to the following scheme [44, 45]:



In this reaction, V_2O_5 undergoes several structural modifications, depending on the amount of intercalated Li^+ [46, 47]. Because of its suitable intercalation mechanism, V_2O_5 films have attracted considerable attention in recent decades and are considered as both, cathode or anode materials, for rechargeable lithium-ion batteries [36, 48–50]. Nevertheless, the limited long-term stability of such electrodes is a major challenge, which has been met by using different dopants [51–53].

In detail, V_2O_5 shows mixed anodic/cathodic (near UV range/near IR range) electrochromic behavior upon the intercalation process [54, 55]. The anodic electrochromic behavior is explained by a Burstein–Moss shift of the absorption edge, whereas the cathodic electrochromic behavior is rooted in the absorption of small polarons formed by changing V^{4+} valences [54]. In particular, the cathodic electrochromic switching characteristic, which dominates in the visible spectral range, counteracts the straightforward use of V_2O_5 as counter electrodes material. In this context, the optical impression of V_2O_5 changes from its yellow initial state to a bluish coloration; occasionally, a green or green-gray color impression is also reported [55–57]. Thus, changing the optical transmittance towards an increased color neutrality is of foremost interest. Additionally, however, the long-term stability of the material in terms of electrochemical cyclability must not be compromised. In order to achieve this aim, various studies have considered doping V_2O_5 . Elements used include Ce [58–60], Cr [61], Fe [62], Mo [63–66], Nb [61, 67–70], Ta [68–72], Ti [38, 59, 73–75], or W [76]. Especially, the studies by Avellaneda et al. concerning the fundamental suitability of V_2O_5 :Ta for use as counter electrodes are striking, as only small amounts of tantalum (2.5 und 5 mol%) were found to yield better long-term stability and higher charging capacity as compared to pure V_2O_5 [71, 72].

Here, we improve the ion storage capacity and stability of V_2O_5 by adding tantalum. In contrast to previous studies, we discuss samples sputtered from an Ta/V alloy target and, thus, the impact of higher amounts of tantalum. Aside from the required electrochemical stability, the optical properties are of primary interest. We evaluate the suitability of ternary tantalum vanadium oxide ($TaVO_x$) as counter electrode in an electrochromic device and show the superiority as compared with binary V_2O_5 .

Experimental

The ternary $TaVO_x$ films are prepared by radio-frequency (rf) magnetron sputtering. The base pressure of the sputtering chamber is in the upper range of 10^{-7} mbar. We use a 4 in. V/Ta alloy target (V/Ta ratio of 50 at%/50 at%) with a purity of 99.5% from Kurt J. Lesker Company. Reactive sputtering is performed using a power density of 1.2 W cm^{-2} and an argon–oxygen gas mixture under a total gas flow of 50 sccm. In this work, we compare $TaVO_x$ thin films deposited with O_2 /Ar ratios of 10/40 (20% O_2), 25/25 (50% O_2) and 40/10 (80% O_2). Both gases have a purity of 99.999%. K-GlassTM is used as substrate. To provide electrical contact for electrochemical measurements, the substrates are coated with a 300 nm thick fluorine-doped tin oxide (FTO) layer.

A Lambda 900 spectrometer from PerkinElmer Instruments is used to study the optical properties of the films in the as-deposited state. The surface structure is observed by scanning electron microscopy (SEM) using a Zeiss-Merlin setup.

The electrochromic properties of the coatings are investigated spectro-electrochemically. Electrochemical analyses are performed using an IviumStat potentiostat from Ivium Technologies. For electrochromic characterization, cyclic voltammetry (CV) measurements are recorded in a potential range between -1.2 and 1.5 V with a potential sweep of 10 mV s^{-1} . Chronoamperometry (CA) is performed at a potential of -1 or 1 V , applied for 10 min each. All electrochemical measurements are performed in the three-electrode configuration with a PECC-2 type cell of Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG. Here, the as-deposited $TaVO_x$ layer serves as the working electrode. In addition, a platinum wire (counter electrode) and a leak-free Ag/AgCl reference electrode from Innovative Instruments, Inc. are used. The

electrolyte consists of 1 M dissolved lithium perchlorate (LiClO_4 , purity of 99.99%, Sigma-Aldrich Chemie GmbH) in propylene carbonate (PC, anhydrous, Th. Geyer GmbH & Co. KG). In order to draw conclusions regarding the electrochromic properties, *in operando* optical measurements were realized with a spectrometer (tec5). The coloration efficiency (CE) serves as key measure to evaluate the electrochromic performance of the coatings:

$$\text{CE} = \frac{\log_{10} \frac{T(b)}{T(c)}}{dQ}, \quad (2)$$

here, the transmittance T in the bleached (b) and colored (c) states and the total charge density dQ involved are considered. We evaluate the coloration efficiency at a wavelength of 550 nm, as in this spectral range a very high sensitivity of the human eye is given.

Results and discussion

Optical and structural properties

Figure 1a shows transmittance measurements of rf-sputtered TaVO_x thin films in the spectral range between 270 and 1000 nm. All samples were deposited under a total gas flow of 50 sccm of O_2/Ar mixture. They differ in the amount of reactive gas admixed to the gas flux. Here, the oxygen content

varies between 20, 50 and 80%. To be comparable, all samples have a thickness of 100 nm. For the TaVO_x samples studied, the overall transmittance obviously is independent of the gas composition during TaVO_x deposition. However, compared to the pristine FTO-coated glass substrate (cf. gray curve in Fig. 1a), an additional absorption in the spectral range between 300 and 700 nm is observed. The absorption caused by the FTO substrate extends to a wavelength of 310 nm, whereas significant transmittance begins only at about 330 nm with an additional TaVO_x layer. Hence, the overall transmittance in the violet spectral range is limited. For higher wavelengths, the transmittance rises to about 75% in the blue spectral range and finally above 75% in the remaining part of the visible spectrum. Furthermore, the transmittance only drops rather slowly in the near-infrared spectral range and stays above 70% for wavelengths up to 1000 nm. Overall, the deposited samples are not totally neutral in color and exhibit a pale yellowish color. The color fields in the legend of Fig. 1a illustrate the color impression of the respective sample. Note that there may exist different approaches to enhance the transmittance in the lower wavelength regime and, thus, yield a more neutral color impression, i.e., post-growth thermal annealing (cf. Figure S1 in the Supporting Information).

Next, we will discuss the structural properties of our as-deposited TaVO_x thin films. Note that the samples were grown without using an additional

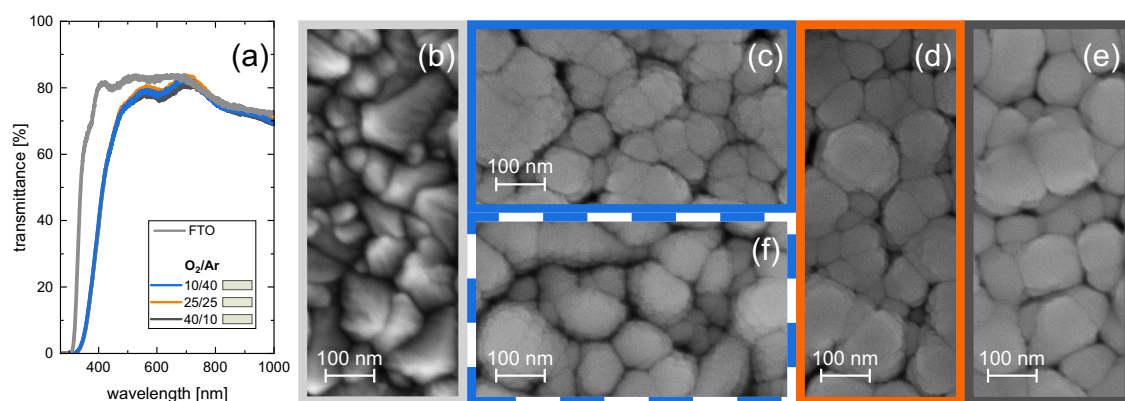


Figure 1 Transmittance measurements of 100 nm thick TaVO_x samples prepared using different gas compositions during deposition (a). SEM images of the corresponding samples prepared under oxygen flux content of 20, 50 and 80% in the

total process gas (c–e) in comparison with the pristine FTO coated glass substrate (b) and the 20% O_2 sample after 101 cycles of cyclic voltammetry (f).

substrate heating. Thus, all samples were amorphous, at least what can be deduced from X-ray diffraction (not shown here). Hence, we will restrict ourselves on discussing the samples' morphology observed by SEM measurements (*cf.* Fig. 1b–e). Fig. 1b provides information on the morphology of the FTO substrate used. Here, a fine-grained structure of arbitrary arrangement can be seen. Besides single grains of small size, the largest ones extend to a length of about 100–200 nm. Figure 1c–e illustrates the surfaces of TaVO_x samples deposited under 20, 50 and 80% oxygen in the total gas mixture. The overall surface morphology of all TaVO_x specimens is comparable. We find roundish grains of comparable size. The expansion of those grains is about 100 nm. Due to the grainy surface texture, some voids are visible and indicate a certain degree of porosity. This increase in material's surface allows for a pronounced ability to intercalate ions, which is required for the electrochromic application sought for. Furthermore, a decrease in oxygen content in the process gas leads to a certain roughening of the grainy structure, perceptibly by smaller features on top of the 100 nm sized grains. This is particularly evident for the sample with an oxygen content of 20% in the sputter gas (*cf.* Fig. 1c). Due to the missing reflections in X-ray diffraction and, thus, crystallinity of our TaVO_x layer, we tentatively attribute the presence of the grains to the structure of the FTO substrate. Thus, the amorphous TaVO_x may just adopt the crystalline features of the subjacent FTO.

Figure 1f shows the morphology of a TaVO_x layer produced under oxygen-deficient conditions (20% oxygen), which has additionally passed the electrochemical test procedure consistent of 101 cycles of cyclic voltammetry followed by another intercalation step during chronoamperometry. Thus, the sample shown is intercalated with Li⁺-ions. Compared to the as-prepared sample (*cf.* Fig. 1c), there are no significant changes in morphology to be seen. Hence, in the first instance, this suggests sufficient and suitable stability with regard to the cyclability of rf-sputtered TaVO_x layer.

Electrochemical investigations

In the following, we investigate the switching behavior of the TaVO_x samples and the corresponding electrochromic properties using cyclic voltammetry. In a first step, we analyze three samples of

100 nm thickness prepared with different process gas compositions: 20, 50 and 80% O₂ in the total gas flux, respectively. The measurement includes a total of eleven cycles and takes place in a potential range between −1.2 and 1.5 V *vs.* Ag/AgCl. To prevent irreversible phase transitions to occur at high intercalated amounts of Li⁺ [46], the lower limit of the potential was fixed at the specified value of −1.2 V. Figure 2a shows the evolution of the current density in the eleventh cycle of a voltammetry measurement of such samples. The cathodic current of the reduction starts at a potential between 0.5 and 0.6 V *vs.* Ag/AgCl for all samples shown. It can be seen that the initiation of this current drifts towards a lower potential for samples prepared with a higher oxygen content in the process gas. After the onset of the reduction current, it increases rapidly and leads to the formation of a first reduction peak. Again, a displacement of position can be observed in all samples. For samples prepared with a higher oxygen content in the process gas, this potential shifts towards a more negative value and is in the range of −0.1 to 0.1 V *vs.* Ag/AgCl. An additional reduction peak can be seen at the lower end of the potential range. For the sample prepared under the lowest oxygen flow, the position is about −1.1 V *vs.* Ag/AgCl. Due to the aforementioned drift of the reduction current, no fully developed reduction signal is evident for the other two thin films. Their second reduction feature is obviously outside the potential range chosen in this work. After reaching the reversal point of the potential at −1.2 V *vs.* Ag/AgCl, a rapid increase into the positive range of the current density occurs. This indicates suitable switching kinetics of the TaVO_x layers, since the accumulation of Li⁺-ions starts immediately. Here, for samples prepared with low O₂/Ar ratio, the current density increases more rapidly in the low potential region. Nevertheless, an oxidation peak, corresponding to the reduction peak at −1.1 V *vs.* Ag/AgCl, cannot be found due to the overlapping and smearing current signals. Note that the sample prepared under the highest oxygen flux clearly shows the lowest associated deintercalation current density in this particular potential range. However, this is attributed to the fact that the second reduction step was passed to the least extent in the potential range investigated. In contrast, the oxidation peak associated with the first reduction peak is evident for all samples. It is located between 0.1 and 0.2 V *vs.* Ag/AgCl and rapidly decreases with

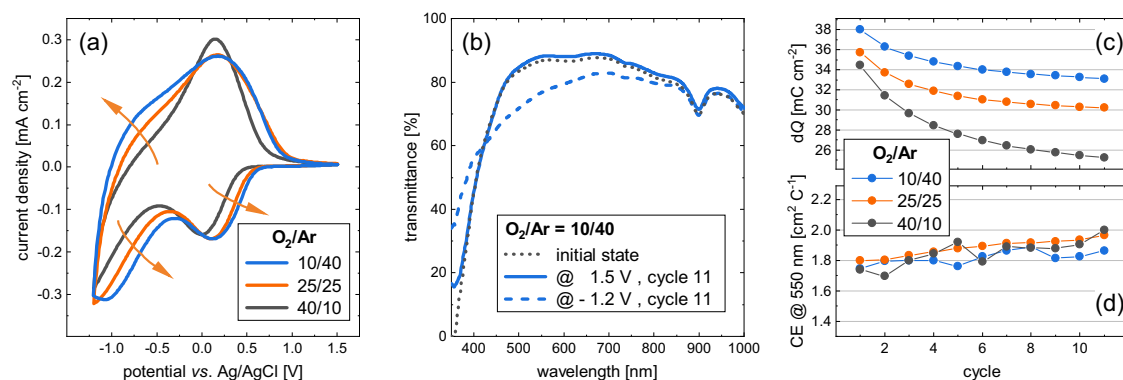


Figure 2 Eleventh cycle of CV measurements between -1.2 and 1.5 V *vs.* Ag/AgCl performed on 100 nm thick TaVO_x films prepared at different O₂/Ar flux ratios in the process gas (a). Arrows in (a) indicate significant changes. Transmittance measurements of the initial state as well as the respective switching states at the reversal points of the potential in the

eleventh CV cycle underline a good reproducibility for the sample with 20% O₂ (b). The charge density (dQ), involved within a cycle, and the associated coloration efficiency, referred to 550 nm at the maximally reduced/oxidized switching points, are shown in (c) and (d), respectively.

increasing positive potential. Finally, at the reversal potential of 1.5 V *vs.* Ag/AgCl the current density is almost infinitesimally small for all samples. In general, the cyclic voltammetry measurements shown in Fig. 2a emphasize that the sample prepared under the lowest oxygen flux shows the most suitable cyclic behavior, since both reduction steps are included in the potential range chosen. This indicates suitable stability with respect to their cyclability and switching kinetics. Note that a two-step reaction is also observed in the cyclization of pure V₂O₅, indicating different phase transitions in each case [45]. However, due to the lack of crystalline structure of the present TaVO_x films, the reaction steps evident from the CV are not defined as sharp as compared to studies on crystalline V₂O₅ and are only present based on quite broad reduction and oxidation signals.

Figure 2b shows the transmittance measurements of the sample prepared under a low oxygen flux of 10 sccm (20% O₂) at different charge states with respect to Li⁺ ions. Depicted are the intercalated state at -1.2 V *vs.* Ag/AgCl (dashed blue line) and the deintercalated state at 1.5 V *vs.* Ag/AgCl (solid blue line) of the eleventh cycle in comparison with the initial state after deposition (dotted gray line). With respect to the general switching properties, we find an electrochromic switching behavior, both anodic (between 350 and 420 nm) and cathodic (420 to 1000 nm). As mentioned before, this mixed anodic/cathodic electrochromic behavior is already

known to exist from V₂O₅ [54, 55]. Thus, TaVO_x exhibits an electrochromic switching behavior superior to that of V₂O₅ (*cf.* reference data in Figure S2 in the Supporting Information). In particular, in the deintercalated state we observe a striking transmittance as high as 85–90% across a large spectral range of the visible light. A disadvantage, however, is the relatively low transmittance in the violet and blue spectral range, which leaves a light beige color impression of our TaVO_x layers. In this region, the Li⁺ ion intercalated state also exhibits increased transmittance due to anodic electrochromic switching. In most of the visible spectral range, however, one loses transmittance due to cathodic electrochromic switching. In this case, the optical transmittance is about 70–80% and the layer is given a slightly brownish color appearance. Nevertheless, the TaVO_x layers exhibit neither a greenish nor a bluish coloration, as one might expect for pure V₂O₅ coatings [55–57]. Therefore, a significant improvement in color neutrality of the intercalated optical state can be observed for our TaVO_x samples. Finally, we need to compare the deintercalated state after eleven cycles with the initial optical state of the layer, i.e., before the actual CV measurement (dotted gray line). It is evident that both states show strong resemblance, indicating a suitable cyclability. If any, the transmittance of the Li⁺ ion deintercalated state even exceeds that of the as-deposited sample. Thus, the layer was even slightly bleached in the course of the CV

measurement. We tentatively assign this effect to a certain degree of atomic rearrangement or healing of surface defects upon cycling.

In order to quantitatively study our TaVO_x samples in terms of suitable electrochromic properties, we will assess two main key measures. These are the charge density dQ per cycle and the coloration efficiency CE with respect to 550 nm, as shown in Fig. 2c and d, respectively. The data points shown correspond to each out of eleven cycles of CV measurements performed in a potential range between -1.2 and 1.5 V *vs.* Ag/AgCl as discussed in context with Fig. 2a.

First, we will discuss the charge density per cycle shown in Fig. 2c. For the material system under consideration and its application as an ion storage layer in an electrochromic cell, we aim at the highest possible capacity in terms of Li⁺ ion storage capability. Based on the compared samples, it is evident that the ion storage capacity increases for samples grown with decreasing O₂ content in the process gas. Exemplarily, after the eleventh voltammetry cycle the corresponding charge density dQ for the sample prepared with an O₂/Ar ratio of 10/40 is about 33.1 mC cm^{-2} . In contrast, the charge density in the sample deposited with an O₂/Ar ratio of 40/10 is only 25.3 mC cm^{-2} . Previously, an increasing charge capacity has been observed in sputtered V₂O₅ films deposited under low-oxygen conditions [41]. The dependence of the capacity on the respective number of cycles passed and the associated curve is comparable for all three samples. The amount of charge involved in cycling is highest in the first cycle and decreases upon subsequent cycling. For the subsequent cycles, however, the capacity reduction decreases and a flattening of the curves can be seen. So we observe a saturation behavior and, thus, stabilization of the electrochromic properties. To emphasize this effect, we compare the ratio of the eleventh cycle capacity to that of the first cycle. The observed decrease in capacity is smaller for samples produced with low oxygen content in the process gas. Thus, after the eleventh cycle, the sample deposited with an O₂/Ar ratio of 40/10 has a capacity remaining of only 73.3%. In contrast, after the eleventh cycle, the sample prepared under low oxygen conditions (O₂/Ar ratio = 10/40) has a capacity remaining of 87.1%, which yields a charge density of 33.1 mC cm^{-2} in the eleventh cycle. Hence, we conclude that our TaVO_x samples prepared with low

oxygen flux gain stable switching characteristics after only a few cycles.

As the TaVO_x layer is designed to act as a counter electrode or ion storage layer and exhibits cathodic electrochromic coloration over a broad visible spectral range, not only a suitable charge transfer is needed, but also distinct coloration efficiency requirements. Figure 2d shows the dependence of the coloration efficiency measured at a wavelength of 550 nm on the cycle number. Comparing the different samples, no trend is observed. In general, the coloration efficiencies range from 1.7 to $2.0 \text{ cm}^2 \text{ Q}^{-1}$. A slight increase in coloration efficiency can be seen simultaneously with cycling; however, the coloration efficiency for all samples stays rather low. Due to the cathodic electrochromic switching characteristic in the spectral range considered, small values of the coloration efficiency are preferable for the material of TaVO_x. Thus, based on the charge density dQ per cycle and the coloration efficiency CE with respect to 550 nm, we select an O₂/Ar ratio of 10/40 for further studies, as we obtain the highest charge density dQ per cycle and the fastest stabilization of the switching characteristics for such layers.

Next, we vary the thickness of the TaVO_x layer deposited with an O₂/Ar ratio of 10/40. We chose thicknesses between 75 and 300 nm on one hand to assure a closed layer without pinholes and to avoid large parts of TaVO_x not participating in the electrochromic switching on the other hand. Figure 3a shows the current density transferred during cycling for the TaVO_x layers of different thickness. We observe reduction features in the range of -0.1 to 0.1 V *vs.* Ag/AgCl and at the lower end of the potential range at -1.2 V *vs.* Ag/AgCl, as well as an oxidation peak associated with the first reduction peak between 0.1 and 0.5 V *vs.* Ag/AgCl. Thus, in general we observe the same features already discussed in context with Fig. 2a. However, there are significant changes connected with the different thickness of the TaVO_x layer. The behavior of the samples with a film thickness of 75 and 100 nm, respectively, is quite comparable and has already been described in some detail before. Due to the increasing ability to store charge, the corresponding area increases with increasing layer thickness. However, the voltammograms of the two thicker samples differ in shape compared to the thinner ones. It can be seen that both reduction signals are shifted towards lower potentials. The corresponding oxidation

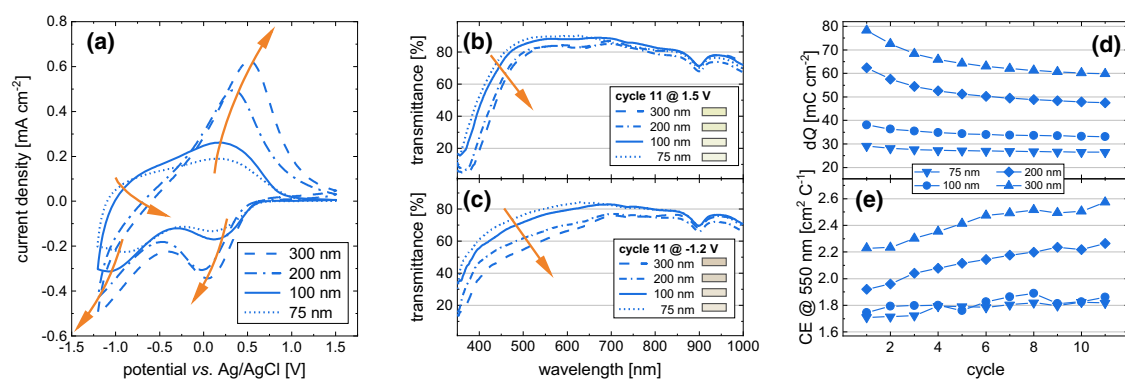


Figure 3 Eleventh cycle of CV measurements between -1.2 and 1.5 V vs. Ag/AgCl performed on TaVO_x films of different thickness (a) and the corresponding transmittance measurements performed at the reversal points of the potential in the eleventh CV cycle (b,c). All films were deposited with an O₂/Ar ratio of 10/40.

signals shift with respect to their position to higher potentials. For both shifts, cf. arrows in Fig. 3a. In addition, the shift causes that the second reduction signal is no longer completely in the region of consideration and thus to be partially cut off. At the reversal point of the negative potential, the current density increases relatively slowly. This is based on the oxidation not taking place due to the missing second reduction step as described earlier. Accordingly, we observe a very low associated deintercalation current in the negative potential range for samples of 200 nm thickness and above and, thus, poorer switching kinetics. On the one hand, the chosen potential range is not large enough to sufficiently pass through both reduction states. On the other hand, for the deintercalation step, we observe a delayed oxidation process. Consequently, the samples with a thickness of 75 or 100 nm seem to be more suitable due to their better switching properties.

An additional drawback of an increased thickness of the TaVO_x layer is apparent when it comes to the transmittance of the layer system TaVO_x||FTO||glass. Thus, an increased overall thickness will intrinsically lower the transmittance. This holds true for both switching states, cf. Fig. 3b and c. Especially, the range of low wavelengths is affected, increasing the beige-to-brownish color impression (cf. the color fields in the legend of Fig. 3b and c). Thus, the thickness of the TaVO_x layer should be reduced as long as no negative impact on the charge transfer and

the overall electrochemical switching characteristic is observed. Arrows in (a–c) indicate significant changes induced by an increase in thickness. Charge density (d) and the associated coloration efficiency at 550 nm (e) in dependence on the cycle number and the TaVO_x film thickness (different symbols).

the overall electrochemical switching characteristic is observed.

As for the key measures introduced before, the samples with varying layer thicknesses basically show a comparable trend in the charge density as function of the cycle number (cf. Fig. 3d). All films exhibit a decrease in capacity upon cycling. However, in comparison, this decrease is significantly more pronounced for the 200 and 300 nm thickness samples. This can be illustrated by the amount of charge density involved in the last cycle. For the 300 nm sample, we find a value of about 59.8 mC cm^{-2} in the eleventh cycle, which is only 76.4% of the initial cycle. This is comparable with the 200-nm layer, where the capacity remaining is 76% after the eleventh cycle. As mentioned before, the 100-nm-thick TaVO_x layer retained 87.1% of its initial charge density. Further improvement may be made reducing the thickness to 75 nm. Here, the charge density is 26.5 mC cm^{-2} after the eleventh cycle, which is 90.8% compared to the first cycle. Thus, in terms of charge density, thinner TaVO_x films may be preferred, as they exhibit better cycling stability. Taking a look at the coloration efficiency (cf. Fig. 3e), thinner layers seem superior as well. Here, for the samples with a thickness of 200 and 300 nm, respectively, the coloration efficiency increases significantly in the course of CV measurements. We observe an increase of approximately $0.3 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ for both samples during the measurement. For the 75 and 100 nm thick films, respectively, a much less pronounced increase in the coloration

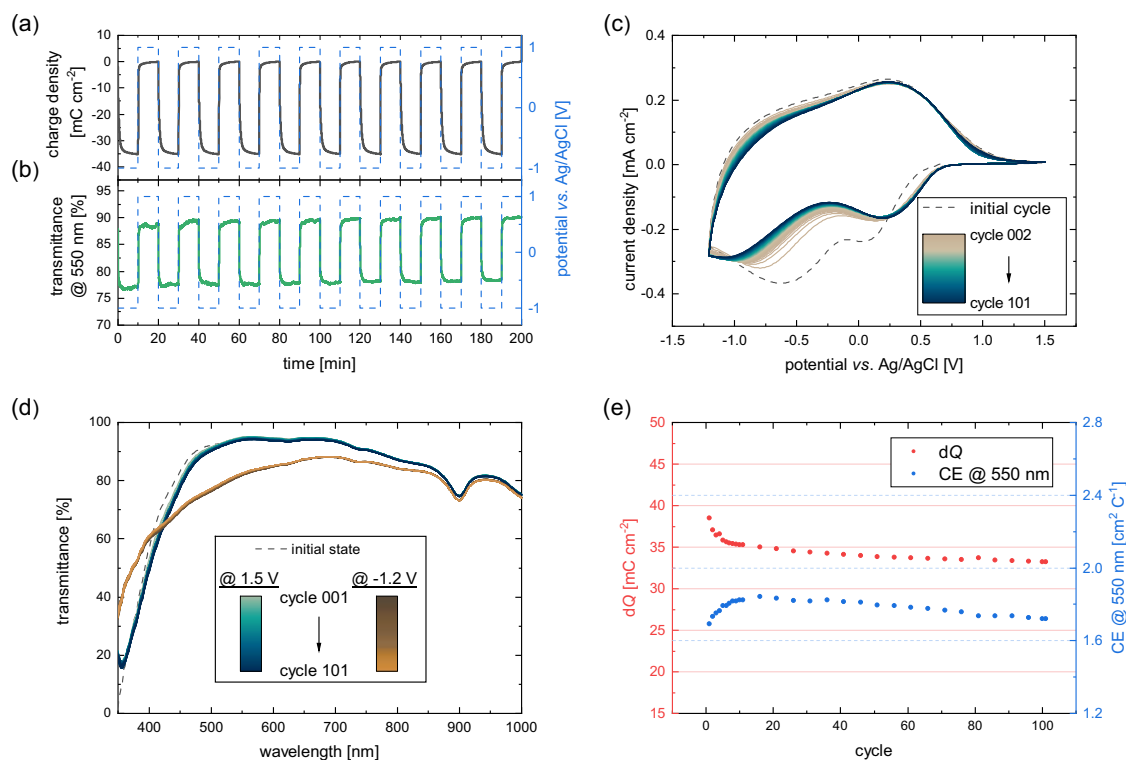


Figure 4 Time dependence of the charge density (a) and the transmittance at 550 nm (b) during ten cycles of a chronoamperometry measurement performed between the potentials of -1 and 1 V vs. Ag/AgCl, each applied for 10 min.

efficiency is observed. Here, a typical change is only $0.1 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ after completion of the entire measurement.

Taking into account switching kinetics and transmittance behavior, we conclude that TaVO_x layers with thicknesses around 100 nm are suitable candidates for electrochromic applications.

Finally, we will discuss the suitability of rf-sputtered TaVO_x layers in terms of switching times and long-term stability. Figure 4a shows a chronoamperometry (CA) measurement consisting of ten cycles. For every cycle, a voltage of -1 or 1 V vs. Ag/AgCl was applied for ten minutes each (cf. the ordinate to the right). The measurement was performed using a 100 nm thick TaVO_x layer prepared with an O₂/Ar gas ratio of 10/40. Prior to the CA measurement, the coating has already passed eleven cycles of a CV measurement between -1.2 and 1.5 V vs. Ag/AgCl. The resulting (de-)intercalation steps of the charge

Long-term study of 101 cyclic voltammograms (c) and the corresponding transmittance measurements at the potential reversal points (d). In addition, the determined charge density dQ and coloration efficiency CE at 550 nm are given (e).

density display a saturated profile at the end of the respective half cycles. A constant amount of charge density involved in the process results during the ten cycles. This corresponding value is about 35 mC cm^{-2} , consistent with what was observed in the CV (cf. Fig. 3d). Fig. 4b shows the optical transmittance at a wavelength of 550 nm and, thus, the cathodic electrochromic switching behavior as function of time. Within a cycle, there is a transmittance variation of about 12% between the states of maximum (de-)intercalation. The respective switching time for coloring and bleaching, which represents the time required for the system to complete 90% of the total switching step, is about 30 s in each case. This represents a suitable response time for the system.

As for the long-term cycling stability, we compare the results of 101 CV cycles in a potential range between -1.2 and 1.5 V vs. Ag/AgCl (cf. Fig. 4c–e). Fig. 4c shows the recorded voltammograms. Apart

from the initial cycle, the traces of the remaining voltammograms are analogous to the eleventh cycle discussed in context of Fig. 2a. Both the positions of the reduction and oxidation steps present and the current density at these potentials show good agreement. With increasing cycle number, however, a shift of the reduction signals is evident. Thus, the minimum of the first reduction step (between 0.1 and 0.2 V *vs.* Ag/AgCl) shifts towards a somewhat more positive potential. For the second reduction step (between −0.8 and −1.1 V *vs.* Ag/AgCl), the behavior is reversed and it shifts towards a more negative potential. As a result, the second reduction minimum approaches more and more the lower potential limit chosen in this work. Consequently, the last cycles of the measurement do not exhibit the complete reduction minimum and the current density of Li⁺ deintercalation in the range between −0.5 and −1.0 V *vs.* Ag/AgCl decreases noticeably. The oxidation step at about 0.2 V *vs.* Ag/AgCl, however, has an almost constant potential position throughout all cycles. Figure 4d displays the transmittance at the potential reversal points corresponding to all CV measurements. In general, it can be observed that the initial state can be restored almost over the whole spectral range even after more than 100 cycles (*cf.* transmittance curves at 1.5 V *vs.* Ag/AgCl). Additionally, the optical transmittance in the intercalated state (at a potential of −1.2 V *vs.* Ag/AgCl) is also fully reproducible after each cycle. In terms of optical switching properties, the material therefore exhibits a high degree of stability within the first 100 cycles. This is also reflected in the key measures dQ and CE (*cf.* Fig. 4e). Since the enclosed area of the voltammograms is reduced upon cycling, the charge density involved per cycle decreases slightly as well. In the first cycle, we observe a charge density of 38.5 mC cm^{-2} . After 101 cycles, it is only 33.2 mC cm^{-2} , which represents 86.2%. However, since the strongest decrease in charge density occurs within the first ten cycles, cycle 101 still exhibits 94.1% of the charge density of the tenth cycle. Thus, after a first loss of performance, a high reversibility over all further cycles is evident with regard to optical switching. The corresponding coloration

efficiency at 550 nm stays between 1.7 and $1.8 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ over the wide range of the measurement.

Conclusion

We deposit tantalum vanadium oxide films by rf-magnetron sputtering at different O₂/Ar compositions of the process gas. All samples exhibit the mixed anodic/cathodic electrochromic behaviour, known from binary V₂O₅. However, our ternary TaVO_x films are more suitable for use as a counter electrode in a smart window due to a higher color neutrality. Furthermore, we find low oxygen sputter conditions to yield layers with improved electrochemical properties. We state an optimized thickness of approximately 100 nm, as those layers combine suitable electrochemical switching kinetics with adequate optical properties, and determine optical switching times for coloring/bleaching of less than 30 s. Simultaneously, a total charge density of about 35 mC cm^{-2} per cycle is achieved. Electrochemical stability as well as optical reversibility is given even after more than 100 cycles. Nevertheless, the exact composition as well as the structure of the ternary mixture remains unclear. Similarly, there is a lack of knowledge of the metal species present in the (de-)intercalated states. This has prompted us to plan further investigations, focusing on X-ray photoelectron spectroscopic studies. Based on the results presented here, sputtered TaVO_x may be an alternative to common ion storage layer materials and pave the way for obtaining beneficial performance in future electrochromic devices.

Acknowledgements

We thank D. Schlettwein and T. H. Q. Nguyen for fruitful discussions and valuable help in the experimental setup. The work of M. Gies was funded by the DFG via the RTG (Research Training Group) 2204 “Substitute Materials for Sustainable Energy Technologies.”

Funding

Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Declarations

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

Supplementary Information: The online version contains supplementary material available at <http://doi.org/10.1007/s10853-022-07408-0>.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- [1] bp (2021) Statistical Review of World Energy, 70th edition.
- [2] Architecture 2030 (2022) Why the building sector? <https://architecture2030.org/why-the-building-sector/>. Accessed 10 Mar 2022.
- [3] International Energy Agency (2022) Cooling–analysis–IEA. <https://www.iea.org/reports/cooling>. Accessed 10 Mar 2022.
- [4] Sequeira CAC, Santos DMF (2010) Tungsten oxide electrochromic windows with lithium polymer electrolytes. *J Electrochem Soc* 157(6):J202. <https://doi.org/10.1149/1.3364865>
- [5] Panero S, Scrosati B, Baret M, Cecchini B, Masetti E (1995) Electrochromic windows based on polyaniline, tungsten oxide and gel electrolytes. *Sol Energy Mater Sol Cells* 39(2–4):239–246. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00042-9](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00042-9)
- [6] Granqvist CG (2014) Electrochromics for smart windows: oxide-based thin films and devices. *Thin Solid Films* 564:1–38. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.002>
- [7] Gies M, Michel F, Lupó C, Schlettwein D, Becker M, Polity A (2021) Electrochromic switching of tungsten oxide films grown by reactive ion-beam sputter deposition. *J Mater Sci* 56(1):615–628. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05321-y>
- [8] Granqvist C (1999) Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited. *Electrochim Acta* 44(18):3005–3015. [http://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00016-X](http://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00016-X)
- [9] Granqvist C (2000) Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993–1998. *Sol Energy Mater Sol Cells* 60(3):201–262. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00088-4)
- [10] Niklasson GA, Granqvist CG (2007) Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *J Mater Chem* 17(2):127–156. <https://doi.org/10.1039/B612174H>
- [11] Deb SK (1969) A novel electrophotographic system. *Appl Opt* 8(S1):192. <https://doi.org/10.1364/AO.8.S1.000192>
- [12] Deb SK (1973) Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Phil Mag* 27(4):801–822. <https://doi.org/10.1080/14786437308227562>
- [13] Wu W, Wang M, Ma J, Cao Y, Deng Y (2018) Electrochromic metal oxides: recent progress and prospect. *Adv Electron Mater* 4(8):1800185. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800185>
- [14] Gupta J, Shaik H, Kumar KN (2021) A review on the prominence of porosity in tungsten oxide thin films for electrochromism. *Ionics* 27(6):2307–2334. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04035-8>
- [15] Zeb S, Sun G, Nie Y, Xu H, Cui Y, Jiang X (2021) Advanced developments in nonstoichiometric tungsten oxides for electrochromic applications. *Mater Adv* 2(21):6839–6884. <https://doi.org/10.1039/d1ma00418b>
- [16] Mehmood A, Long X, Haidry AA, Zhang X (2020) Trends in sputter deposited tungsten oxide structures for electrochromic applications: a review. *Ceram Int* 46(15):23295–23313. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.035>
- [17] Tang K, Zhang Y, Shi Y, Cui J, Shu X, Wang Y, Liu J, Wang J, Tan HH, Wu Y (2018) Preparation of V₂O₅ dot-decorated WO₃ nanorod arrays for high performance multi-color electrochromic devices. *J Mater Chem C* 6(45):12206–12216. <https://doi.org/10.1039/C8TC04247K>
- [18] Lee SJ, Choi DS, Kang SH, Yang WS, Nahm S, Han SH, Kim T (2019) VO₂/WO₃-Based hybrid smart windows with thermochromic and electrochromic properties. *ACS*

- Sustain Chem Eng 7(7):7111–7117. <https://doi.org/10.1021/acsschemeng.9b00052>
- [19] Guo Q, Zhao X, Li Z, Wang B, Wang D, Nie G (2020) High performance multicolor intelligent supercapacitor and its quantitative monitoring of energy storage level by electrochromic parameters. *ACS Appl Energy Mater* 3(3):2727–2736. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02392>
- [20] Wang J-L, Liu J-W, Sheng S-Z, He Z, Gao J, Yu S-H (2021) Manipulating nanowire assemblies toward multicolor transparent electrochromic device. *Nano Lett* 21(21):9203–9209. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c03061>
- [21] Rai V, Singh RS, Blackwood DJ, Zhili D (2020) A review on recent advances in electrochromic devices: a material approach. *Adv Eng Mater* 22(8):2000082. <https://doi.org/10.1002/adem.202000082>
- [22] Bogati S, Basnet R, Georg A (2019) Iridium oxide catalyst for hybrid electrochromic device based on tetramethylthiourea (TMTU) redox electrolyte. *Sol Energy Mater Sol Cells* 189:206–213. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.09.026>
- [23] Ito S, Abe Y, Kawamura M, Kim KH (2015) Electrochromic properties of iridium oxide thin films prepared by reactive sputtering in O₂ or H₂O atmosphere. *J Vac Sci Technol, B: Nanotechnol Microelectron: Mater, Process, Meas, Phenom* 33(4):41204. <https://doi.org/10.1116/1.4923227>
- [24] Zhang H, Liu S, Xu T, Xie W, Chen G, Liang L, Gao J, Cao H (2021) Aluminum-ion-intercalation nickel oxide thin films for high-performance electrochromic energy storage devices. *J Mater Chem C* 9(48):17427–17436. <https://doi.org/10.1039/d1tc04240h>
- [25] Patel KJ, Bhatt GG, Ray JR, Suryavanshi P, Panchal CJ (2017) All-inorganic solid-state electrochromic devices: a review. *J Solid State Electrochem* 21(2):337–347. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3408-z>
- [26] Dong D, Wang W, Rougier A, Dong G, Da Rocha M, Presmanes L, Zrikem K, Song G, Diao X, Barnabé A (2018) Life-cycling and uncovering cation-trapping evidence of a monolithic inorganic electrochromic device: glass/ITO/WO₃/LiTaO₃/NiO/ITO. *Nanoscale* 10(35):16521–16530. <https://doi.org/10.1039/C8NR02267D>
- [27] Arvizu MA, Qu H-Y, Cindemir U, Qiu Z, Rojas-González EA, Primetzhofer D, Granqvist CG, Österlund L, Niklasson GA (2019) Electrochromic WO₃ thin films attain unprecedented durability by potentiostatic pretreatment. *J Mater Chem A* 7(6):2908–2918. <https://doi.org/10.1039/C8TA09621J>
- [28] Wen-Cheun AuB, Chan K-Y, Knipp D (2019) Effect of film thickness on electrochromic performance of sol-gel deposited tungsten oxide (WO₃). *Opt Mater* 94:387–392. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.051>
- [29] Bahlawane N, Lenoble D (2014) Vanadium oxide compounds: structure, properties, and growth from the gas phase. *Chem Vap Deposition* 20(7–9):299–311. <https://doi.org/10.1002/cvde.201400057>
- [30] Crociani L, Carta G, Natali M, Rigato V, Rossetto G (2011) MOCVD of vanadium oxide films with a novel vanadium(III) precursor. *Chem Vap Deposition* 17(1–3):6–8. <https://doi.org/10.1002/cvde.201004291>
- [31] Drosos C, Jia C, Mathew S, Palgrave RG, Moss B, Kafizas A, Vernardou D (2018) Aerosol-assisted chemical vapor deposition of V₂O₅ cathodes with high rate capabilities for magnesium-ion batteries. *J Power Sources* 384:355–359. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.074>
- [32] Louloudakis D, Vernardou D, Spanakis E, Katsarakis N, Koudoumas E (2013) Electrochemical properties of vanadium oxide coatings grown by APCVD on glass substrates. *Surf Coat Technol* 230:186–189. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.054>
- [33] Partlow DP, Gurkovich SR, Radford KC, Denes LJ (1991) Switchable vanadium oxide films by a sol-gel process. *J Appl Phys* 70(1):443–452. <https://doi.org/10.1063/1.350272>
- [34] Liberatore M, Decker F, Šurca Vuk A, Orel B, Dražič G (2006) Effect of the organic–inorganic template ICS-PPG on sol–gel deposited V₂O₅ electrochromic thin film. *Sol Energy Mater Sol Cells* 90(4):434–443. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.035>
- [35] Song GY, Oh C, Sinha S, Son J, Heo J (2017) Facile phase control of multivalent vanadium oxide thin films (V₂O₅ and VO₂) by atomic layer deposition and postdeposition annealing. *ACS Appl Mater Interfaces* 9(28):23909–23917. <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b03398>
- [36] Mattelaer F, Geryl K, Rampelberg G, Dobbelaere T, Dendooven J, Detavernier C (2016) Atomic layer deposition of vanadium oxides for thin-film lithium-ion battery applications. *RSC Adv* 6(115):114658–114665. <https://doi.org/10.1039/C6RA25742A>
- [37] Bhardwaj D, Singh DK, Krupanidhi SB, Umarji AM (2020) Fabrication of smooth thin film of vanadium oxides (VO_x) using pulsed laser deposition. *Appl Phys A*. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3310-5>
- [38] Burdis MS (1997) Properties of sputtered thin films of vanadium–titanium oxide for use in electrochromic windows. *Thin Solid Films* 311(1–2):286–298. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00724-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00724-4)
- [39] Benmoussa M, Outzourhit A, Bennouna A, Ameziane E (2002) Electrochromism in sputtered V₂O₅ thin films: structural and optical studies. *Thin Solid Films* 405(1–2):11–16. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01734-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01734-5)

- [40] Lim JW, Yoo SJ, Park SH, Yun SU, Sung Y-E (2009) High electrochromic performance of co-sputtered vanadium–titanium oxide as a counter electrode. *Sol Energy Mater Sol Cells* 93(12):2069–2074. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.03.008>
- [41] Ottaviano L, Pennisi A, Simone F, Salvi AM (2004) RF sputtered electrochromic V_2O_5 films. *Opt Mater* 27(2):307–313. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.04.001>
- [42] Panagopoulou M, Vernardou D, Koudoumas E, Tsoukalas D, Raptis YS (2017) Oxygen and temperature effects on the electrochemical and electrochromic properties of rf-sputtered V_2O_5 thin films. *Electrochim Acta* 232:54–63. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.128>
- [43] Miyazaki H (1999) Electrochemical evaluation of oriented vanadium oxide films deposited by reactive rf magnetron sputtering. *Solid State Ionics* 122(1–4):223–229. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00022-3)
- [44] Wang Y, Cao G (2006) Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides. *Chem Mater* 18(12):2787–2804. <https://doi.org/10.1021/cm052765h>
- [45] Lindström R, Maurice V, Groult H, Perrigaud L, Zanna S, Cohen C, Marcus P (2006) Li-intercalation behaviour of vanadium oxide thin film prepared by thermal oxidation of vanadium metal. *Electrochim Acta* 51(23):5001–5011. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.049>
- [46] Delmas C, Brèthes S, Ménétrier M (1991) ω - $Li_xV_2O_5$ —a new electrode material for rechargeable lithium batteries. *J Power Sources* 34(2):113–118. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(91\)85030-Z](https://doi.org/10.1016/0378-7753(91)85030-Z)
- [47] Delmas C, Cognac-Auradou H, Cocciantelli J, Ménétrier M, Doumerc J (1994) The $Li_xV_2O_5$ system: an overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation. *Solid State Ionics* 69(3–4):257–264. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90414-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90414-6)
- [48] Yan B, Li X, Fu X, Zhang L, Bai Z, Yang X (2020) An elaborate insight of lithiation behavior of V_2O_5 anode. *Nano Energy* 78:105233. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105233>
- [49] Mattelaer F, Geryl K, Rampelberg G, Dendooven J, Detavernier C (2017) Amorphous and crystalline vanadium oxides as high-energy and high-power cathodes for three-dimensional thin-film lithium ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 9(15):13121–13131. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16473>
- [50] Liu Y, Clark M, Zhang Q, Yu D, Liu D, Liu J, Cao G (2011) V_2O_5 Nano-electrodes with high power and energy densities for thin film Li-Ion batteries. *Adv Energy Mater* 1(2):194–202. <https://doi.org/10.1002/aenm.201000037>
- [51] Gies A, Pecquenard B, Benayad A, Martinez H, Gonbeau D, Fuess H, Levasseur A (2008) Effect of silver co-sputtering on V_2O_5 thin films for lithium microbatteries. *Thin Solid Films* 516(21):7271–7281. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.165>
- [52] Chen P, Zheng G, Guo G, Wang Z, Tang J, Li S, Wen Z, Ji S, Sun J (2019) Ce-doped V_2O_5 microspheres with improved electrochemical performance for high-power rechargeable lithium ion batteries. *J Alloy Compd* 784:574–583. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.373>
- [53] Zeng H, Liu D, Zhang Y, See KA, Jun Y-S, Wu G, Gerbec JA, Ji X, Stucky GD (2015) Nanostructured Mn-Doped V_2O_5 cathode material fabricated from Layered vanadium jarosite. *Chem Mater* 27(21):7331–7336. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02840>
- [54] Wu G, Du K, Xia C, Kun X, Shen J, Zhou B, Wang J (2005) Optical absorption edge evolution of vanadium pentoxide films during lithium intercalation. *Thin Solid Films* 485(1–2):284–289. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.03.039>
- [55] Cogan SF, Nguyen NM, Perrotti SJ, Rauh RD (1989) Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide. *J Appl Phys* 66(3):1333–1337. <https://doi.org/10.1063/1.344432>
- [56] Fujita Y, Miyazaki K, Tatsuyama C (1985) On the electrochromism of evaporated V_2O_5 Films. *Jpn J Appl Phys* 24:1082–1086. <https://doi.org/10.1143/JJAP.24.1082>
- [57] Colton RJ, Guzman AM, Rabalais JW (1978) Electrochromism in some thin-film transition-metal oxides characterized by x-ray electron spectroscopy. *J Appl Phys* 49(1):409–416. <https://doi.org/10.1063/1.324349>
- [58] Picardi G, Varsano F, Decker F, Opara-Krasovec U, Surca A, Orel B (1999) Electrochemical characterization of optically passive $CeVO_4$ counterelectrodes. *Electrochim Acta* 44(18):3157–3164. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00033-X)
- [59] Šurca A, Benčič S, Orel B, Pihlar B (1999) Spectroelectrochemical studies of V/Ti-, V/Ti/Zr- and V/Ti/Ce-oxide counter-electrode films. *Electrochim Acta* 44(18):3075–3084. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00023-7)
- [60] Dalavi DS, Bhosale AK, Desai RS, Patil PS (2021) Energy efficient electrochromic smart windows based on highly stable CeO_2 - V_2O_5 optically passive counter electrode. *Mater Today: Proc* 43:2702–2706. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.146>
- [61] Cogan SF, Rauh RD, Nguyen NM, Plante TD, Westwood JD (1993) Electrochromism in Nb-V and Cr-V mixed-oxides. *J Electrochem Soc* 140(1):112–115. <https://doi.org/10.1149/1.2056069>
- [62] Bae J-W, Koo B-R, Ahn H-J (2019) Fe doping effect of vanadium oxide films for enhanced switching electrochromic

- performances. *Ceram Int* 45(6):7137–7142. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.219>
- [63] Jin A, Chen W, Zhu Q, Yang Y, Volkov VL, Zakharova GS (2009) Structural and electrochromic properties of molybdenum doped vanadium pentoxide thin films by sol–gel and hydrothermal synthesis. *Thin Solid Films* 517(6):2023–2028. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.10.001>
- [64] Li Y-M, Kudo T (1995) Properties of mixed-oxide $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ electrochromic films coated from peroxo-polymolybdoanadate solutions. *Sol Energy Mater Sol Cells* 39(2–4):179–190. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00050-X](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00050-X)
- [65] Li Y-M, Kudo T (1996) Lithium intercalation dynamics of spin-coated amorphous $\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ thin film. *Solid State Ionics* 86–88:1295–1299. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00304-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00304-9)
- [66] Mjejri I, Gaudon M, Rougier A (2019) Mo addition for improved electrochromic properties of V_2O_5 thick films. *Sol Energy Mater Sol Cells* 198:19–25. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.04.010>
- [67] Westphal TM, Cholangt CM, Azevedo CF, Moura EA, Da Silva DL, Lemos RM, Pawlicka A, Gündel A, Flores WH, Avellaneda CO (2017) Influence of the Nb_2O_5 doping on the electrochemical properties of V_2O_5 thin films. *J Electroanal Chem* 790:50–56. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.02.014>
- [68] Wang S, Goonetilleke D, Sharma N (2018) Electrochemical modification of negative thermal expansion materials in the $\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x}\text{VO}_5$ series. *Inorg Chem* 57(17):10633–10639. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01280>
- [69] Amarilla JM, Casal B, Galván JC, Ruiz-Hitzky E (1992) Lithium intercalation in $\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x}\text{VO}_5$ mixed oxides. *MSF* 91–93:153–158. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.91-93.153>
- [70] Amarilla JM, Casal B, Galván JC, Ruiz-Hitzky E (1992) Lithium-niobium vanadium oxide and lithium-tantalum vanadium oxide, MVO_5 , bronzes. *Chem Mater* 4(1):62–67. <https://doi.org/10.1021/cm00019a015>
- [71] Avellaneda CO (2007) Electrochromic performance of sol–gel deposited V_2O_5 : Ta films. *Mater Sci Eng, B* 138(2):118–122. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.06.007>
- [72] Avellaneda CO, Bulhões LO (2006) Optical and electrochemical properties of V_2O_5 : Ta Sol-Gel thin films. *Sol Energy Mater Sol Cells* 90(4):444–451. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.04.031>
- [73] Burdis M, Siddle J, Batchelor R, Gallego J (1998) $\text{V}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_x$ thin films as counterelectrodes for electrochromic devices. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 54(1–4):93–98. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00059-2](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00059-2)
- [74] Kumar A, Sahay PP (2020) Influence of Ti doping on the microstructural and electrochromic properties of dip-coated nanocrystalline V_2O_5 thin films. *J Sol-Gel Sci Technol* 95(1):34–51. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05298-9>
- [75] Nagase K, Shimizu Y, Miura N, Yamazoe N (1992) Electrochromism of vanadium-titanium oxide thin films prepared by spin-coating method. *Appl Phys Lett* 61(3):243–245. <https://doi.org/10.1063/1.107956>
- [76] Panagopoulou M, Vernardou D, Koudoumas E, Tsoukalas D, Raptis YS (2019) Tungsten doping effect on V_2O_5 thin film electrochromic performance. *Electrochim Acta* 321:134743. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134743>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Supporting Information

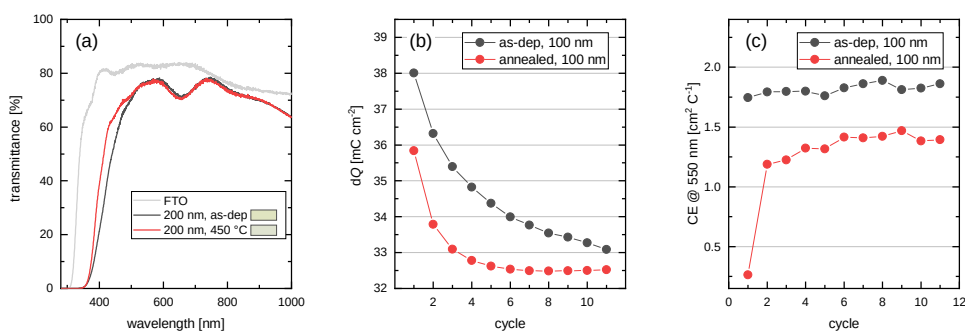


Figure S1 Transmittance of a 200 nm thick TaVO_x layer before and after post-thermal treatment in comparison with the bare FTO||glass substrate (a). Charge density dQ intercalated per cycle (b) and coloration efficiency at 550 nm (c) for a non-treated and an additionally heat-treated TaVO_x layer of 100 nm thickness.

In order to enhance the optical properties of the TaVO_x coatings further, a post-thermal heat treatment might be pursued. Here, we show an effect of such a treatment for a 200 nm TaVO_x sample to emphasize the influence on the optical transmittance, *cf.* Figure Sa. The proportion of oxygen flow in the total flow of the process gas corresponds to 20 %. The initial state of this sample is compared with the state after additional temperature treatment. Annealing is performed for 4 h at 450°C in air. In comparison with the untreated TaVO_x thin film, the transmittance curve of the additionally heat-treated sample exhibits a clear shift of the optical band edge towards lower wavelengths. This higher transmittance in the blue and violet spectral range results in an enhanced color neutrality of the layer, *cf.* the legend of Figure Sa. Figure Sb shows the charge density of the first eleven cycles of a CV measurement for the sample prepared under low oxygen conditions (data points in gray) and a corresponding layer, which was additionally annealed for 4 h at 450°C in air (red data points). Both samples exhibit basically a comparable dependence on the cycle number, however, the charge density of the annealed sample is lower by about 2 mC cm⁻². Furthermore, the curve decreases more rapidly upon the first five cycles. Consequently, the charge density reaches its saturation value of 32.5 mC cm⁻² also more rapidly. Considering the amount of charge involved in the eleventh cycle, it is about 90.8 % of that of the first cycle. As discussed in more detail in the main manuscript, the value of the untreated sample after the eleventh cycle is 87.1% of that of the initial cycle. Although the absolute value of the non-treated sample is superior to that of the post-treated sample, the faster settling to stable long-term performance may be beneficial in terms of devices. With

respect to the optical characteristic, Figure S2 shows the coloration efficiency at 550 nm. It is evident that the thin film additionally annealed after deposition shows a lower coloration efficiency ($\approx 1.5 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ after the eleventh cycle) compared to the untreated layer (0.3 to $0.5 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ lower). The characteristics shown in Figure Sb and c suggest that an additional heat treatment of the film may another adjustment screw worth elaborating.

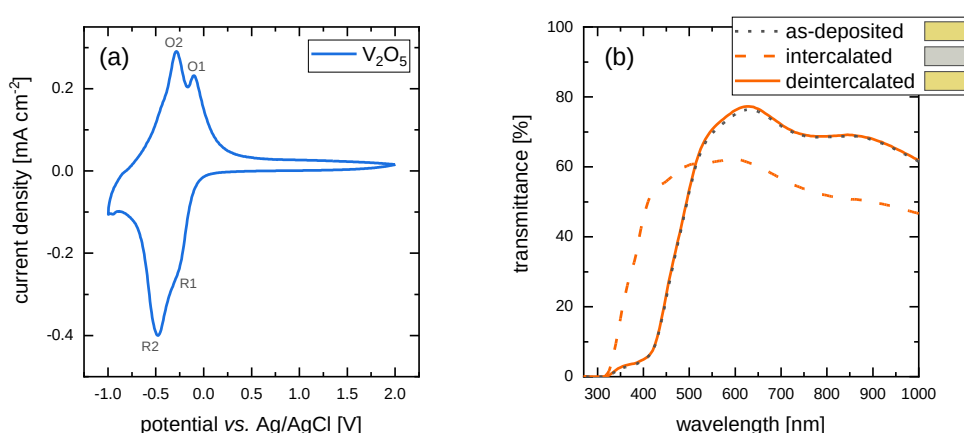


Figure S2 Cyclic voltammogram of a pure V_2O_5 sample measured in a potential range between -1 and 2 V (a) as well as the corresponding optical transmittance in the different states (b). The color fields in the legend illustrate the optical impression of the sample in the respective state.

Figure S2 shows a cyclic voltammogram and the corresponding optical transmittance spectra in the different switching states of an rf-sputtered thin film of pure V_2O_5 . This layer was prepared using a 4 in. vanadium target with a purity of 99.5 % from Kurt J. Lesker Company. A power density of 1.6 W cm^{-2} was used for the growth process. The argon-oxygen gas mixture was adjusted under a total gas flow of 40 sccm, with an oxygen content of 20 %. The sample has a film thickness of 115 nm.

Figure Sa shows the cyclic voltammetry measurement recorded in a potential range between -1 to 2 V with a potential sweep rate of 10 mV s^{-1} . We increase the upper potential compared to the measurements on the TaVO_x samples due to the fact, that the current density of oxidation does not completely decrease and thus a reaction-free range is not reached. At the same time, the reversal point in the negative potential range was set to -1.0 V. Two redox pairs result from

the general form of the voltammogram. Due to the strong increase in current density, the cathodic reaction steps are less clearly separated from each other, but still evident. The first reduction step occurs at about -0.29 V (R1), the second at -0.48 V (R2). The corresponding oxidation steps can be found at -0.09 V (O1) and -0.28 V (O2). This results in a separation of -0.19 V. The signals show a phase transition according to α - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ toward ε - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ and ε - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ toward δ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, for the first and second reduction steps, respectively [50]. Within this cycle, a charge density of about 19.3 mC cm^{-2} is involved in the process, which is lower than the charge involved in the TaVO_x films discussed in the main manuscript.

Figure Sb illustrates the optical transmittance measurements of V_2O_5 in its different switching states. For all measurements shown, the transmittance starts at 325 nm. In the as-deposited state (gray short dashed line), a very flat increase in optical transmittance can be seen up to a wavelength of 420 nm. Here, an optical transmittance of about 7 % is reached. For wavelengths above 420 nm a significant increase in transmittance sets in, which reaches a maximum of 76 % around 620 nm. Above this maximum, the transmittance decreases slightly to around 70 % in the near-IR spectral range. Compared to the ternary system of TaVO_x , pure V_2O_5 is clearly inferior in terms of optical transmittance in the lower part of the visible spectral region. This lack of transmittance results in a significant yellow color impression of as-deposited V_2O_5 . For the intercalated state (dashed line in orange), the well-known mixed electrochromic behavior of V_2O_5 can be observed. In particular, the anodic electrochromic behavior is evident due to the poor optical transmittance of the as-deposited state discussed before. This results in a strong increase in transmittance in the intercalated state starting from 325 nm. The anodic electrochromic behavior extends to a wavelength of 510 nm, at which an optical transmittance of 60 % is achieved. For higher wavelengths, on the other hand, a cathodic electrochromic reaction is evident. As a consequence, compared to the as-deposited state, the maximum transmittance is reduced to 60 %. The shift of the optical band edge towards lower wavelengths causes a decrease to the yellow color impression of the layer. On the other hand, the general lack of transmittance over the complete spectral range ensures that the layer has a gray color impression in the deintercalated state. In the following deintercalation step the as-deposited state can be fully re-established. However, especially the yellow color impression in the deintercalated state is disadvantageous in terms of smart window applications and, thus, emphasizes the superiority of our TaVO_x ternary material as compared to pure V_2O_5 .

3.4 Publikation IV: *Assessing the Electronic Structure of TaVO_x and Its Electrochromic Performance in Combination with LiPSON*

Die Veröffentlichung „*Assessing the Electronic Structure of TaVO_x and Its Electrochromic Performance in Combination with LiPSON*“ stellt die Weiterführung der vorausgehenden Untersuchungen zum Materialsystem des Tantalvanadiumoxids dar. In diesem Manuskript wird die elektronische Struktur von Tantalvanadiumoxid-Dünnschichten, hergestellt mittels der RF-Magnetron-Sputterdeposition, untersucht. Hierin erfolgt durch detaillierte XPS-Analysen die Bestimmung der Schichtzusammensetzung sowie der resultierenden elektronischen Struktur des Materials. Diese Eigenschaften werden zunächst anhand einer Probe im Herstellungszustand untersucht, um ein grundlegendes Verständnis für das Materialsystem zu erlangen. Im weiteren Verlauf der Studie werden elektrochemisch vorbehandelte Proben mit unterschiedlichem Grad der Li⁺-Ionen-Einlagerung analysiert. Hierdurch können Erkenntnisse darüber gewonnen werden, welche reduzierten Oxidationsstufen des Materials am elektrochromen Mechanismus beteiligt sind. Zusätzlich wird die Realisierung des Schichtsystems, bestehend aus einer Tantalvanadiumoxid-Schicht und einer zusätzlichen Feststoffelektrolyt-Schicht, gebildet aus LiPSON, anhand eines XPS-Tiefenprofils bewertet. Dabei wurde die LiPSON-Schicht ebenfalls mittels der Methode der RF-Magnetron-Sputterdeposition abgeschieden. Basierend auf der XPS-Analyse soll sichergestellt werden, dass sich bei der Herstellung dieser Halbzelle keine potenziell störende Zwischenphase bildet. Abschließend wird die elektrochrome Leistung einer solchen Halbzelle mit Hilfe einer Chronoamperometrie-Untersuchung bewertet.

Die Bestimmung der Zusammensetzung sowie der elektronischen Eigenschaften des Tantalvanadiumoxid-Systems ist ein wichtiger Schritt zu einem tieferen Verständnis des Materials. Darüber hinaus stellt die Kombination mit LiPSON eine weitere wichtige Aufgabe für die Realisierung eines elektrochromen Feststoffbauteils dar.

Die Zielsetzung und der Verlauf der Studie wurden von Angelika Polity, Martin Becker sowie meiner Person herausgearbeitet. Die Einordnung der Daten sowie das Verfassen des Manuskripts wurden von mir vorgenommen. Nach einer Begutachtung der Co-Autoren wurde sich für eine Veröffentlichung der Ergebnisse ausgesprochen.

Der Artikel wurde mit Genehmigung der folgenden Quelle nachgedruckt:

Mario Gies, Sebastian L. Benz, Mark M. Pradja, Sangam Chatterjee, Martin Becker, and Angelika Polity. *Assessing the Electronic Structure of TaVO_x and Its Electrochromic Performance in Combination with LiPSON*. ACS Applied Energy Materials, 6(6):3200–3212, 2023.

(DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c03590>)

Copyright © Die Autoren, 2023. Veröffentlicht von der American Chemical Society.

Assessing the Electronic Structure of TaVO_x and Its Electrochromic Performance in Combination with LiPSON

Mario Gies,* Sebastian L. Benz, Mark M. Pradja, Sangam Chatterjee, Martin Becker,* and Angelika Polity



Cite This: *ACS Appl. Energy Mater.* 2023, 6, 3200–3212



Read Online

ACCESS |

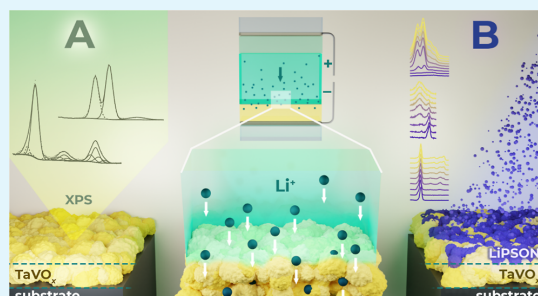
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: In this study, radio-frequency sputtered tantalum vanadium oxide (TaVO_x) films are investigated as a promising material for the ion storage layer in an electrochromic device. Using spectroelectrochemical measurements by cyclic voltammetry, the electrochromic switching properties of the material are presented. The intercalation and deintercalation mechanisms of Li⁺ ions into TaVO_x thin films have been studied by X-ray photoelectron spectroscopy. To obtain information about the composition and electronic structure of the material, films with different degrees of intercalation levels of Li⁺ ions are studied. The results clarify which species are involved in the electrochromic mechanism. In order to be able to evaluate the stability of electrochemically treated samples, films in the final deintercalated state are also analyzed. It is shown that only vanadium is actively involved in the investigated redox reaction. Finally, TaVO_x is integrated with the solid-state electrolyte lithium phosphorus sulfuric oxynitride into a model electrochromic switching cell. Chronoamperometry shows a stable charge transfer of about 27 mC cm⁻² combined with suitable values for optical transmittance of more than 70% (at 550 nm). Based on the high stability in terms of charge density and suitable color neutrality, we confirm the general suitability of this material combination for use in electrochromic applications.

KEYWORDS: tantalum vanadium oxide, solid-state electrolyte, electrochromic device, radio-frequency magnetron sputtering, X-ray photoelectron spectroscopy



1. INTRODUCTION

The global population trend recorded an increase of 26.9% between 2000 and 2020.¹ According to some prognoses, a decrease of the population growth is expected at the earliest from 2100 onward, with the total population then reaching approximately 10.9 billion.² In addition to the increase in global population, the maintenance as well as the enhancement of the quality of life play a major role. Such developments necessarily imply the need for the efficient and sustainable use of energy. In this context, the building sector exhibits major potential for energy savings. In Europe, the energy consumption of the building sector accounts for a share of 42%.³

One technique allowing for energy savings in buildings is so-called smart windows. These enable the regulation of the transfer of both light and heat radiation into the buildings. Such window coatings are constructed from multilayer systems consisting of typically two electrode materials (a working electrode and another layer acting as an ion storage) separated by an ion-conducting electrolyte. These electrolytes are often realized in the form of organic liquids or polymer gels.^{4,5} In contrast, the electrolytes are oxide-based layers in so-called all-

solid-state devices.⁶ The working electrode is then usually based on an electrochromic material and acts as a switching layer. Electrochromic materials are able to reversibly regulate their optical transmittance by electrical stimulation by an external voltage (potential) and the subsequent injection of ions, i.e., their intercalation into this layer. As a result, the optical impression of such layers can be transformed from colorless transparency virtually continuously to a strongly attenuating, darkened state. Voltage reversal and the corresponding deintercalation of the ions restore the initial state. Tungsten oxide is a well-established electrochromic material and has already been mentioned as early as 1969 by Deb.^{7,8} It exhibits strong coloration due to ion intercalation, i.e., cathodic electrochromism.^{9–11} Electrochromic devices are completed by an ion storage layer, which needs to fulfill two

Received: November 4, 2022

Accepted: February 13, 2023

Published: March 9, 2023



major requirements. First, a suitable storage capacity has to be available for the ions involved in the electrochromic switching process. Second, appropriate optical properties are essential. Both can be realized, e.g., by an optically passive ion storage layer. Simultaneously, the counter electrode may additionally exhibit electrochromic behavior. In this case, care must be taken for the overall electrochromic cell system to ensure that the counter electrode has complementary electrochromic switching characteristics compared to the working electrode in order to achieve a large optical switching range. This can be realized by using anodic electrochromic materials, which exhibit brightening during ion intercalation. These counter electrodes are less studied to date compared to the materials for the working electrode, like, in particular, tungsten oxide.

Nickel oxide is one of the most prominent materials for counter electrodes.^{12,13} However, its lack of color neutrality in the bleached state is detrimental. Vanadium oxide is another candidate material as a counter electrode. It occurs in a variety of different phases, including V_nO_{2n-1} (Magnéli phases) or V_nO_{2n+1} (Wadsley phases). All these cover a plethora of different applications depending on the respective phase. V_2O_5 is a suitable compound for intercalation mechanisms due to its layered structure.¹⁴ Hence, the material has been investigated extensively as a component in rechargeable lithium-ion batteries.^{15–17} However, its limited long-term stability remains a challenge. It is tackled, for example, by including suitable dopants.¹⁹ Vanadium oxides in the phases, vanadium pentoxide (V_2O_5) as well as vanadium dioxide (VO_2), are of particular interest for their chromogenic properties. In this context, the focus of VO_2 is specifically on the investigations of thermochromic properties.¹⁸ Its electrochromic properties, on the other hand, are much less studied and are being investigated, for example, in terms of infrared selective behavior.¹⁹ V_2O_5 , on the other hand, is an interesting material for electrochromics not only because of its layer structure but also because of its mixed anodic/cathodic (near-UV range/near-IR range) electrochromic behavior.^{20,21} Especially the cathodic electrochromic characteristics, which also occur in the visible light range, pose a challenge for the use of V_2O_5 as a counter electrode of a smart window. During the electrochromic process, V_2O_5 can change from an initial optically yellow state to a blue or green/green-gray color state.^{21–23} Attempts are being made to improve the optical as well as electrochemical properties of V_2O_5 by admixing various elements, such as Ce,²⁴ Cr,²⁵ Mo,²⁶ Nb,^{25,27} Ti,^{24,28,29} or W.³⁰ Isostructural tantalum (Ta) oxide, however, is not well studied, as only a few reports exist on its cathodic electrochromic properties.^{31,32} Much more frequently, Ta_2O_5 is used as a proton-conducting solid electrolyte in electrochromic devices.^{33–35}

The combination of Ta and V has already been investigated by Avellaneda et al. with respect to the basic suitability of the V_2O_5 :Ta system in terms of possible use as the counter electrode in an electrochromic device.^{36,37} Compared to pure V_2O_5 , the addition of Ta (2.5 and 5 mol %) resulted in better long-term stability and higher charging capacity. Furthermore, advantageous color neutrality could be achieved for rf-magnetron sputtered tantalum vanadium oxide ($TaVO_x$) films.³⁸

With regard to the production of smart windows on an industrial scale, the implementation with an all-solid-state electrolyte is of great advantage. Such electrolytes have also attracted great attention for the realization of all-solid-state

lithium-ion batteries, for which a wide variety of systems have already been studied in detail.³⁹ For all-solid-state electrochromic devices, the glassy inorganic lithium phosphorus oxynitride (LiPON)-based electrolytes are suitable candidates. Due to the lack of crystallinity, these amorphous electrolytes have less challenging requirements for the growth process. This is a major advantage in preparation of the layer stacking. In addition, inorganic solid electrolytes offer significantly better electrochemical stability compared to organic liquid electrolytes and polymer electrolytes.³⁹ Besides the intensive research on pure LiPON,^{40–42} additional modifications are reported by selectively admixing extra elements, such as Si or S.^{43,44} Exemplarily, lithium phosphorus sulfur oxynitride (LiPSO) offers the possibility of increased ionic conductivity without loss of transparency compared to pure LiPON, which makes the system interesting for further investigations.⁴⁴

Recently, we have reported the electrochromic properties of sputtered $TaVO_x$ thin films for use as an optically passive ion storage layer.³⁸ Compared to pure V_2O_5 , we were able to show an improved color neutrality of the $TaVO_x$ system based on this study. Optimized films in terms of electrochemical properties were deposited under low-oxygen sputtering conditions. The resulting electrochemical stability and optical reversibility make this system suitable as an optically neutral ion storage layer in electrochromic devices. Nevertheless, the exact composition as well as the electronic structure of this system have not been determined. In this work, we provide detailed information on the electronic structural properties and extensively study the oxidation states generated during the electrochemical process by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Therefore, $TaVO_x$ films in the as-deposited state as well as in different Li^+ intercalated states are considered. Moreover, we prepare a stack of a $TaVO_x$ layer with the solid-state electrolyte LiPSO. This layered system is analyzed using XPS depth profiling. Subsequently, the electrochromic properties of the half-cell are investigated to highlight the potential for its application in devices.

2. EXPERIMENTAL SECTION

$TaVO_x$ thin films are deposited by radio-frequency (rf) magnetron sputtering using a 4 in. V/Ta (50 at %/50 at %) alloy target from Kurt J. Lesker Company with a purity of 99.5%. The base pressure is in the order of 10^{-7} mbar. The processes are carried out with a power density of 1.2 W cm^{-2} . An argon–oxygen gas mixture is used for the reactive sputtering process. All $TaVO_x$ samples shown here are grown with an O_2 -flow of 10 sccm and an Ar-flow of 40 sccm and have a layer thickness of 100 nm. Both gases have a purity of 99.999%. The substrate used is K-Glass, which is additionally coated with a 300 nm thick fluorine-doped tin oxide layer. The latter provides for the electrical contact needed for the electrochemical measurements. The binary system of tantalum oxide (cf. Supporting Information) is grown from a 3 in. Ta target from Kurt J. Lesker Company with an O_2 -flow of 10 sccm and an Ar-flow of 40 sccm at a power density of 1.1 W cm^{-2} . We also investigate a layered system consisting of $TaVO_x$ and the solid-state electrolyte LiPSO. The 40 nm LiPSO layer is subsequently deposited on top of the $TaVO_x$ layer. Here, a target from Sindlehauser Materials GmbH with a composition of 50 wt % Li_3PO_4 and 50 wt % Li_2SO_4 is used. The deposition is performed under a gas mixture of 70 sccm Ar-flow and 8 sccm N_2 -gas flow at a power density of 1.1 W cm^{-2} . Under these preparation conditions, LiPSO yields an ionic conductivity of about $2.4 \mu\text{S cm}^{-1}$ at room temperature.⁴⁴

The spectroelectrochemical analysis is carried out with an IviumStat potentiostat by Ivium Technologies using a PECC-2 type cell of Zahner-Elektrik GmbH&Co. KG in a three-electrode

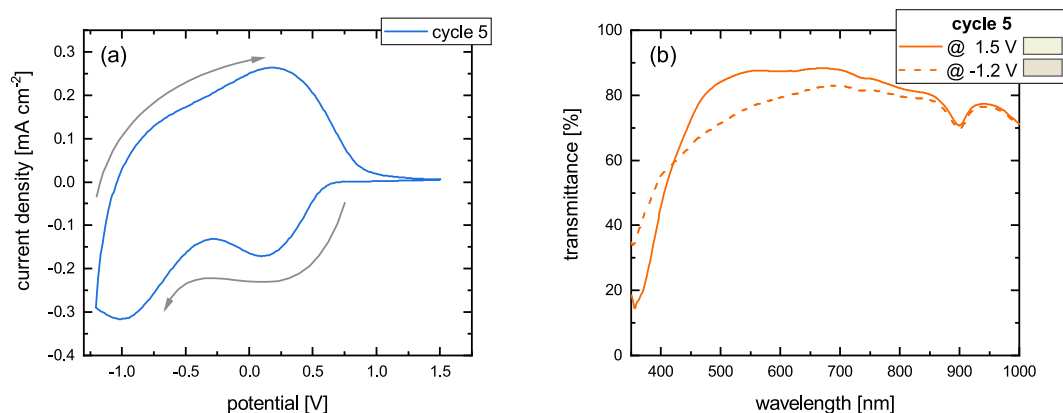


Figure 1. Fifth cycle of a CV measurement of a TaVO_x layer (arrows indicate the direction in which the CV is passed) (a) as well as the simultaneous measurement of the optical transmittance in different states intercalated with Li^+ ions (b). The corresponding calculated color impression of the layer is given in the legend of (b).

configuration. Therein, the as-deposited layer acts as the working electrode. In addition, a platinum wire (counter electrode) as well as a leak-free Ag/AgCl reference electrode from *Innovative Instruments, Inc.* are used. The 1 M electrolyte solution is prepared from lithium perchlorate (LiClO_4 , purity of 99.99%, *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*) dissolved in propylene carbonate (anhydrous, *Th. Geyer GmbH & Co. KG*). Cyclic voltammetry (CV) measurements are performed using a potential sweep of 10 mV s^{-1} varying the potential between -1.2 and 1.5 V , unless mentioned otherwise. Selected samples are investigated by chronoamperometry (CA) measurements with a half-cycle period of 10 min and a fixed potential of $\pm 1 \text{ V}$. In order to evaluate the electrochromic properties, optical measurements are carried out in operando using a MultiSpec SC-MCS CCD spectrometer (*tec5 AG*). The color impression of the electrochromic system corresponds to the real optical color measured with the spectrometer and calculated to RGB (red, green, blue) values using the D65 standard illumination according to ref 45.

An X-ray photoelectron spectrometer (*PHI VersaProbe II*, Al K_{α} = 1486.6 eV) is used to investigate the composition of the material and gain electronic structural information. All samples are pre-cleaned before the XPS measurements using anhydrous isopropanol. The measurements are performed at a source angle (arrangement of the source with respect to the analyzer) as well as a take-off angle (includes the angle of the electrons moving toward the analyzer with respect to the sample surface) of 45° . Charge neutralization is achieved by a combination of an Ar^{+} and an e^- -gun. The depth profiles are measured by in situ argon ion etching with an accelerating voltage of 1 kV . For the single TaVO_x and TaO_x layers, this procedure is only performed for the samples discussed in the [Supporting Information](#), as it leads to preferential O_2 sputtering and reduces the sample surface material. This phenomenon is also known to occur for vanadium oxide.^{46,47} The postcalibration is performed using the O 1s signal (fixed at 530.0 eV) rather than on the basis of the C 1s signal. The latter is not recommended for vanadium-based systems, despite it being a popular approach for postcalibration.⁴⁸ It is controversial, as often there is a lack of knowledge concerning the exact nature of the contamination present.^{49–52} The described postcalibration using the O 1s signal is also suitable for the binary material system of TaO_x , cf. Figure S1 in [Supporting Information](#). Silversmit et al. give a suitable set of fitting parameters on the basis of the phases V_2O_5 , VO_2 , as well as V_2O_3 ,^{46,47} on which this study is also based.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Basis of This Study. Figure 1a shows the fifth cycle of a typical CV measurement of a TaVO_x thin film recorded at a potential of -1.2 to 1.5 V vs Ag/AgCl with a potential sweep

of 10 mV s^{-1} . The maximum current densities resulting in the direction of the reduction are -0.32 mA cm^{-2} . In addition, we observe two minima in the reduction process during intercalation, located at about 0.1 and -1.0 V , respectively. However, these appear not as a sharp signal but as rather broad features. In the direction of the resulting oxidation, current densities of about 0.26 mA cm^{-2} are obtained. Again, two oxidation peaks are present, corresponding to the respective reversal process of the preceding reduction. Their exact position, however, cannot be clearly assigned. Approximately, the oxidation peak corresponding to the first reduction step is at about 0.2 V , the one associated with the second reduction peak is around -0.7 V . As this kind of sample is amorphous, as was shown in a previous study,³⁸ this may be the cause of the broadened nature of the peaks in the CV. However, overall, a two-step reduction/oxidation scheme is identified. This could indicate an electrochemical reaction dominated by V_2O_5 , which also exhibits a two-step reduction involving single phase transitions.⁵³ Information on the occurring oxidation states of Ta or V involved in the redox reaction taking place is provided based on the XPS data.

Figure 1b shows the optical transmittance behavior of the TaVO_x layer during CV measurement in a spectral range between 350 and 1000 nm . Here, we distinguish between the layer in its intercalated state at -1.2 V (dashed line) and in the final state after deintercalation of the Li^+ ions at 1.5 V (solid line). The colors in the legend of Figure 1b denote the corresponding calculated optical impression. Obviously, the TaVO_x layer exhibits mixed electrochromic behavior, depending on the spectral range. Anodic electrochromic behavior is present in the near UV range, whereas cathodic electrochromic behavior is found in the visible and near IR ranges. This behavior is similar to that of pure V_2O_5 and indicates that the electrochromic reaction in TaVO_x is dominated by V_2O_5 .^{20,21} Nevertheless, our TaVO_x layers appear to have a higher degree of color neutrality and exhibit a transmittance beyond 70% across a wide range of the visible spectrum in the intercalated state.

3.2. XPS Studies. Next, we will discuss XP spectra to identify the composition and electronic structure of the as-deposited ternary material. In addition, we study the species

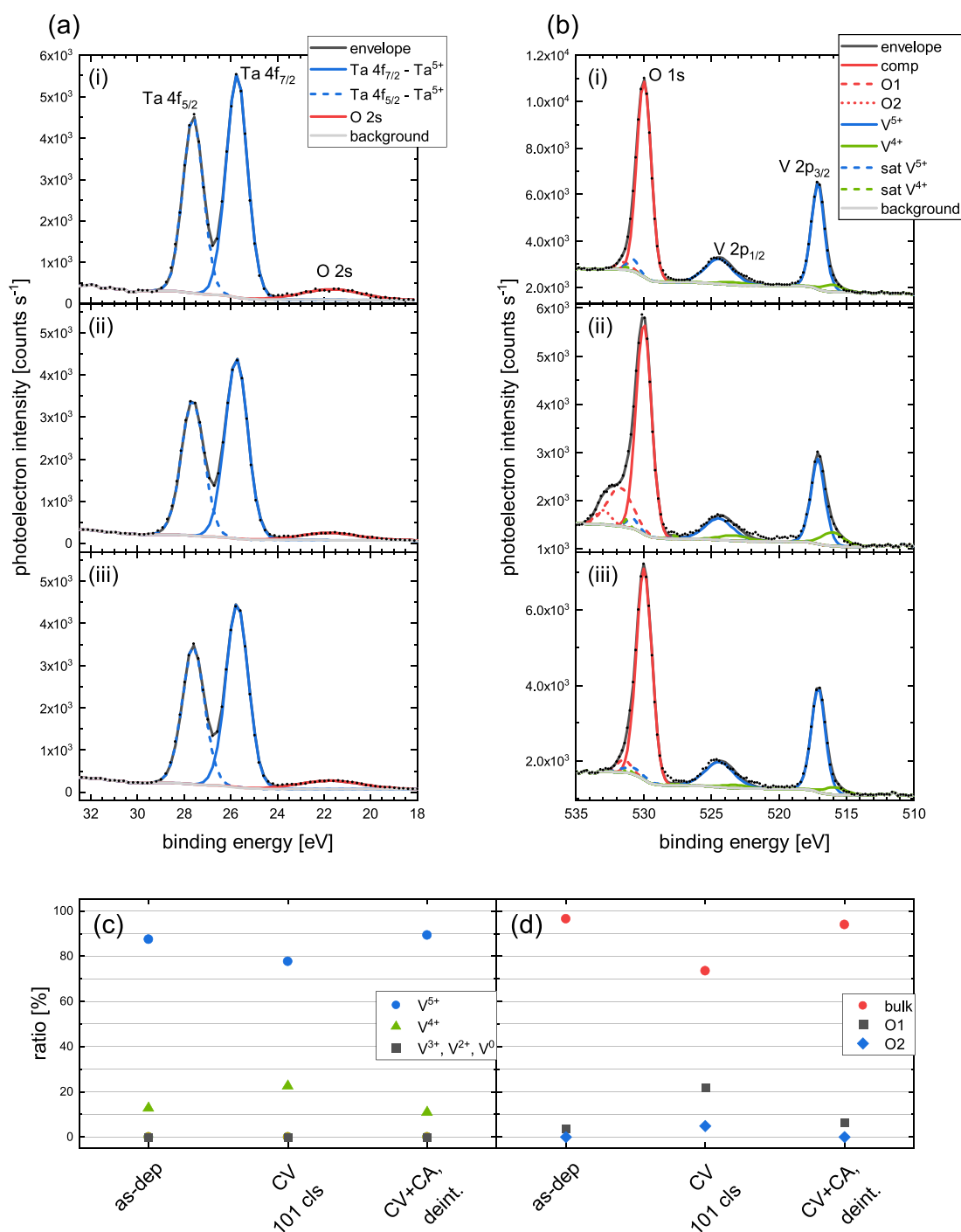


Figure 2. Surface XPS detail spectra of the Ta 4f (a) and O 1s, V 2p (b) core level of a sample in the as-deposited state (i), after 101 cycles of a CV measurement in the final deintercalated state (ii) as well as after a cyclization using CA in the final deintercalated state (iii). In addition, the corresponding ratios are determined for the V (c) and the single components of the O signal (d).

formed in the TaVO_x layers with respect to their lithium content and, thus, in different intercalation states.

In order to examine the nature of the TaVO_x film, we show the Ta 4f signal (a) and the combined O 1s/V 2p signal (b) in

Figure 2 (data points shown as black dots). We further distinguish three states, namely, the as-deposited state (i), after 101 cycles of a CV measurement in the final deintercalated state (ii), as well as after a cyclization using CA in the final deintercalated state (iii). The Ta 4f signal measured for the as-deposited state is depicted in Figure 2a(i). The spectrum in this region is dominated by the Ta 4f splitting, thus, Ta 4f_{7/2} and Ta 4f_{5/2}. Both signals arise from the Ta⁵⁺ oxidation state and are separated by 1.9 eV. Thereby, the signal of Ta 4f_{7/2} is centered around 25.6 eV. To confirm the classification of the Ta⁵⁺ species, we refer to the evaluation of the detail spectra of a pure TaO_x sample, cf. Supporting Information. In Table 1 all

Table 1. XPS Fit Parameters of the Ta 4f detail Spectra^a

tantalum oxidation states	Ta 4f _{7/2} BE [eV]	% L–G	Δ BE [eV] (Ta 4f _{5/2} –Ta 4f _{7/2})	O 2s BE [eV]
Ta ⁵⁺	25.6 ± 0.2	26	1.9	21.6 ± 0.4
sub-oxide	23.1 ± 0.2			
Ta ⁰	21.5 ± 0.1	asymmetric		

^aThe component associated with the O 2s signal is given in addition to the oxidation states of the Ta 4f signal.

Ta signals existing for the present study as well as their positions are given. Furthermore, a broad, rather weak signal is observed at low binding energies (BE) around 21.6 eV, which we attribute to the O 2s core level.

The corresponding O 1s/V 2p signal is depicted in Figure 2b(i). The regions of the V 2p and the O 1s are measured in a single spectrum to ensure that the background of the O 1s signal respects the V 2p photoemission. A mixed Gaussian/Lorentzian line shape (% L–G = 10) is used to fit the O 1s signal for all spectra shown. Obviously, the O 1s feature contains two components. Here, the predominant component (denoted as comp) is detected at 530.0 eV. It represents the bonds between V and Ta. The shoulder at larger BEs (at about 531.6 eV) is attributed to the formation of surface contaminations like C–O, O=C–O or O=C–N bonds (indicated as O1).^{54,55}

As for the V 2p core level, the signals V 2p_{1/2} and V 2p_{3/2} are clearly separated from each other. V 2p_{3/2} exhibits a dominant component at about 517.2 eV due to the presence of a species in the V⁵⁺ oxidation state. In addition, a significantly weaker component is found toward lower BEs at around 516.0 eV. It is associated with V⁴⁺ states. For both signals, a shift of 7.33 eV to higher BEs allows for the verification of the corresponding signals of V 2p_{1/2}. The signals of the V 2p_{1/2} are, in general, broader. This is due to the Coster–Kronig effect.⁴⁷ In Table 2 all XPS fitting parameters are given for the main signals of the V 2p. In addition, Table 3 summarizes the corresponding V 2p satellite signals, which appear low in intensity. The composition of the layer is determined using the components shown in Figure 2a(i),b(i). This analysis results in a Ta

Table 3. Relative Location with Respect to the Difference in BE between the V 2p Main or Satellite Signal δE_{sat} and the Corresponding Intensity Ratio $I_{\text{sat}}/I_{\text{main}}$ ^a

V 2p satellite	δE_{sat} [eV]	$I_{\text{sat}}/I_{\text{main}}$
V ⁵⁺	13.7	0.1
V ⁴⁺ –V 2p _{3/2}	11.8	0.1
V ⁴⁺ –V 2p _{1/2}	7.9	0.3
V ³⁺ –V 2p _{3/2}	11.1	0.13
V ³⁺ –V 2p _{1/2}	8.7	0.27

^aOnce Again, We Followed Ref 46.

fraction of 12.5 at %, a V fraction of 18.7 at %, and an O fraction of 68.8 at %. Nevertheless, we suspect a limited amount of V₂O₅ to be present based on the electrochromic properties shown in Figure 1. Moreover, the results of the XPS studies suggest that the structure of TaVO_x corresponds to a host lattice determined by V₂O₅. Following this line of argumentation, the vanadium lattice sites could be partially replaced by tantalum, resulting in an approximate pentoxide according to Ta₁V₁O₅. We attribute the excess oxygen concentration detected to surface contaminants. At the same time, the excess of vanadium concentration indicates that a small amount of another phase of a vanadium suboxide, such as VO₂, is present. This is confirmed by the V 2p detail spectrum, which shows a small contribution of V⁴⁺ species. A possible reason for the higher concentration of vanadium in the layers could be due to the effect of sputter yield amplification.^{56,57} In this process, increased sputtering of one species (for example, V) occurs due to the presence of another species (like Ta) in the target. For this purpose, usually only low concentrations of the extrinsic element with a higher mass (compared to the target atoms) are introduced into the target. This selective doping changes the depth and direction of the collision cascade within the target surface and promotes a stronger sputter yield of target atoms.

We now discuss possible changes in the oxidation states of electrochemically cycled samples. Figure 2a(ii) shows the Ta 4f region, whereas Figure 2b(ii) illustrates the combined O 1s/V 2p signal for a film in the deintercalated state after undergoing 101 cycles of CV measurements. There are no significant differences in the detail spectra of the metals compared to the sample in the as-deposited state. This infers a high degree of structural stability after passing the redox reaction. However, only the O 1s signal shows a more prominent shoulder toward larger BEs compared to the sample in the as-deposited state. As mentioned above, we have tentatively assigned contaminations like C–O, O=C–O or O=C–N bonds to be responsible for this. Consequently, a build-up of contaminations during cycling is likely as the signals are more intense in case of the chemically cycled sample, as well as the shift to slightly higher BEs. Biesinger et al. have summarized studies of various metal oxides and also mentioned the additional O 1s present here at

Table 2. XPS Fit Parameters of the Present Oxidation Levels of the V 2p main Signal

vanadium oxidation states	V 2p _{3/2} BE [eV]	% L–G	Δ BE [eV] (V 2p _{1/2} –V 2p _{3/2})	V 2p _{3/2,sat} BE [eV]	V 2p _{1/2,sat} BE [eV]
V ⁵⁺	517.2 ± 0.1	42	7.33	530.9 ± 0.1	
V ⁴⁺	516.0 ± 0.1	26	7.33	527.6 ± 0.2	531.2 ± 0.1
V ³⁺	515.1 ± 0.1	16	7.33	526.2 ± 0.1	531.1 ± 0.1
V ²⁺	513.7 ± 0.2	10	7.33		
V ⁰	512.0 ± 0.2	asymmetric	7.5		

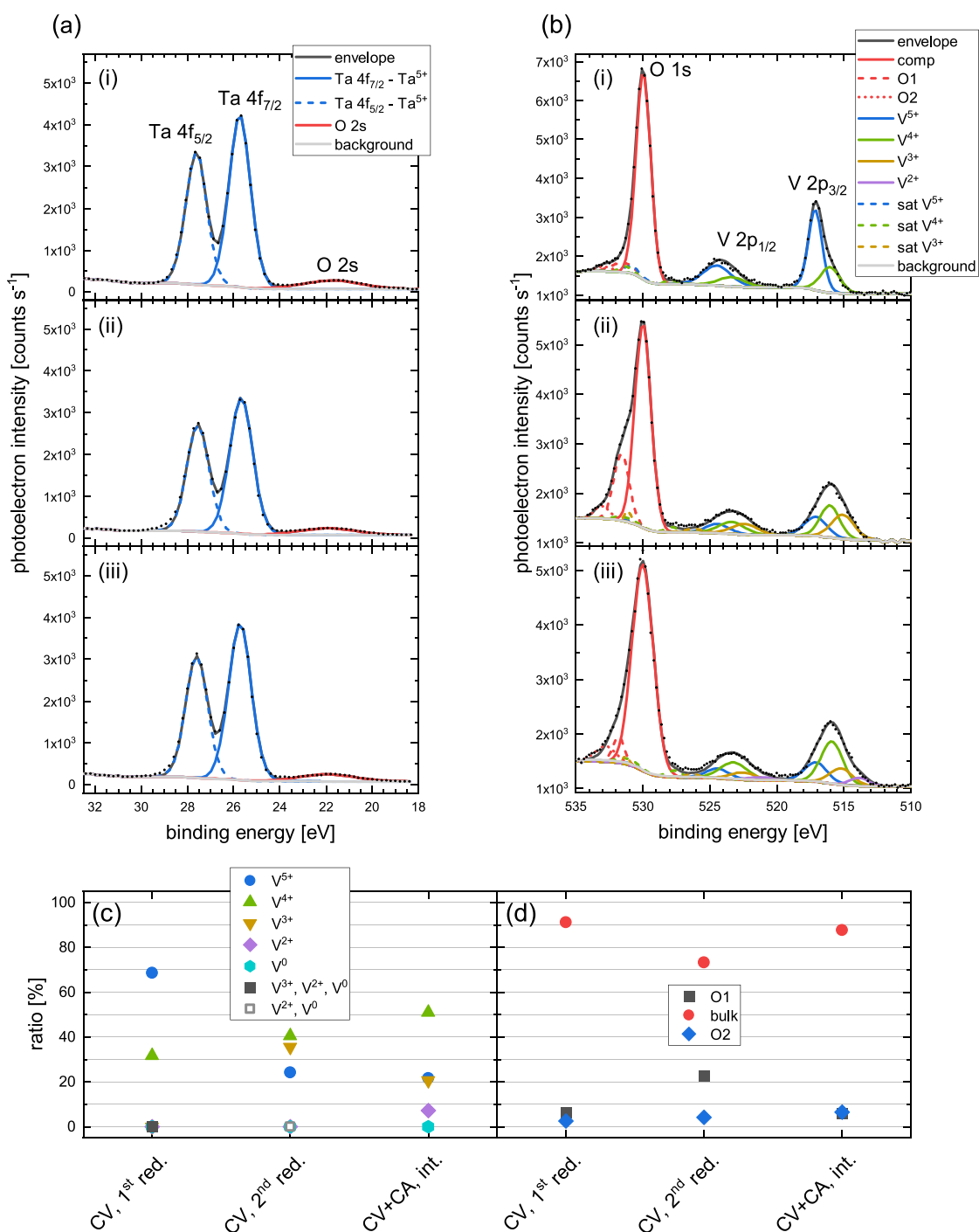


Figure 3. XPS detail spectra of the Ta 4f (a) and O 1s, V 2p signals (b), respectively, of the surface of a sample after passing through a linear change in potential to -0.2 (i), to -1.25 V (ii), and after an intercalation step using CA (iii). In addition, the respective ratios of the oxidation states of the V- (c) and the individual species of the O-components (d) are summarized.

higher BEs. It is attributed to the formation of hydroxides, hydrated or defective oxygen, or organic oxygen, among

others.⁵⁸ The formation of hydroxides cannot be excluded in the present case either, as humidity could result from potential

minute gas leakages in the electrochemical cell. Therefore, the electrolyte of the electrochemical cell may absorb moisture from the ambient air with increasing measurement time. This is subsequently transferred to the layer. It should be noted that this signal is more or less pronounced in all samples shown here and probably represents a superposition of different impurities.

In addition, a signal associated with Li_2CO_3 is reported for a BE at about 531.5 eV.^{54,59} In the present case, however, our C 1s signal does not confirm this, cf. Figure S2 in the [Supporting Information](#). Therein, the detailed spectra of the C 1s region are examined to assess a possible aging process after the electrochemical measurements. Thus, we see further evidence that the signal O1 indeed indicates the formation of a surface contamination. However, another weak signal at higher BEs, centered around 532.9 eV (indicated as O2), is obtained for this sample. Its origin may be traced back to the contact with the liquid electrolyte. At this point, an unambiguous assignment cannot be made without further investigations.

However, note that the presence of Li-alkyl carbonate (ROCO_2Li) or Li-alkoxide ($\text{R}-\text{CH}_2\text{OLi}$) is taken into account for a signal at this O 1s BE of about 533.0 eV by Światowska-Mrowiecka et al. for Li^+ intercalated V_2O_5 .⁵⁴ This correlates with a C 1s signal, which can be expected at about 288.7 eV.⁵⁴ Since we do not observe this in our C 1s signal, however, a Li-alkyl carbonate or Li-alkoxide formation seems unlikely, cf. Figure S2a in the [Supporting Information](#).

Any potential impact of a CA measurement on the sample is investigated in addition to the effects of the samples cycled by CV. The stepwise potential change in CA implies much more intense electrochemical processing of the layer compared to CV. Nevertheless, a high degree of structural stability even under these conditions is essential for use as a functional component in smart windows. The core level spectra Ta 4f, O 1s and V 2p are shown for a sample in its final deintercalated state after exposure to five CV cycles followed by one CA cycle in [Figure 2a\(iii\),b\(iii\)](#). It shows no significant difference compared to the sample in the as-deposited state in the spectra of Ta 4f and V 2p. Also, the intensity of the shoulder of the O 1s signal (O1) at high BEs is similar to the sample in the as-deposited state. Compared to the sample discussed in [Figure 2a\(ii\),b\(ii\)](#), neither a shift nor an excessively strong additional component (O2) can be observed.

Finally, we compare the respective amounts of the involved components of the corresponding element in [Figure 2c,d](#). Ta is not shown separately since only Ta^{5+} species were obtained for all three samples considered. For vanadium, the corresponding ratios of the components only deviate for the sample that has passed 101 cycles of a CV measurement. Here, about 20% of V^{4+} states are found, which is about 8 to 10% higher compared to the sample in the as-deposited state as well as the sample treated by CA. No further reduced species are present. The O 1s signal shows the most significant deviation for the sample treated by CV due to the presumed influence due to C—O, O=C—O or O=C—N bonds (component O1). Also, a fraction due to contact with the electrolyte can be verified (component O2).

Next, we consider samples differently intercalated with Li^+ . [Figure 3](#) shows the detail spectra of Ta 4f (a) and the combined O 1s/V 2p signal (b) of such samples. Graphs labeled with (i) belong to a sample that has passed the first reduction step in the CV during the initial sub-cycle, cf. [Figure 1a](#) (CV, 1st red.). Here, the potential was changed

linearly from the open circuit potential to around -0.2 V. The sample is charged with about 11.7 mC cm^{-2} . The Ta 4f signal shows no change compared to that of the untreated sample, cf. [Figure 2a\(i\)](#). Thus, intercalated Li^+ ions seem to cause only a reduction of vanadium, cf. V 2p signal in [Figure 3b\(i\)](#). Here, the initially dominant proportion of V^{5+} states is reduced, and consequently, a significant increase of V^{4+} states can be observed. However, there is no further reduction or formation of a species of even lower valence. After passing the first reduction step, the V^{4+} states are present in a proportion of more than 31%, cf. [Figure 3c](#).

Graphs labeled (ii) show spectra of a sample passing both reduction steps by linear potential change (CV, 2nd red.). Here, the potential range is extended to -1.25 V instead of the standard limit of -1.20 V to ensure the second reduction step is fully passed. A charge quantity of 44.3 mC cm^{-2} is used. It should be mentioned that the electrochemical preparation of both samples (CV, 1st red. and CV, 2nd red.) is the initial electrochemical step in each case. In this initial half-cycle, larger amounts of charge are transferred. This fact, as well as the minor increase of the potential range, leads to a larger amount of intercalated charge compared to that of the samples presented in previous studies.³⁸ Based on the Ta 4f detail spectrum, Ta is still not involved in the electrochemical reaction after the insertion of Li^+ ions, as there are no significant features of lower valences than Ta^{5+} . As for the V 2p signal, however, the increasing reduction generates V^{3+} in addition to the V^{4+} species, which occupy a fraction of about 35%. After passing this electrochemical process, V^{5+} still accounts for 24% of the total. In the O 1s spectrum, the respective components O1 and O2 are enhanced in the direction of higher BE and together contribute to a total fraction of over 26% of the O 1s signal, cf. [Figure 3d](#).

Finally, a fully intercalated sample is considered (CV + CA, int.) after five CV cycles followed by an intercalation step using CA at a potential of -1 V for 10 min. Here, a charge density of about 33.1 mC cm^{-2} is introduced into the layer. The graphs labeled (iii) illustrate the spectra of this sample. The Ta 4f signal and, thus, the constituent species are unchanged compared to the other samples. The V 2p signal, however, contains V^{4+} states (almost 51%), V^{3+} states (approximately 20%), as well as a considerable amount of V^{2+} states (approximately 7%). Compared to the samples already discussed, the remaining proportion of V^{5+} species is only 21.5%. In general, it remains to be noted that the less cautious method of CA and the comparatively long time of keeping the potential of -1 V additionally promote the formation of reduced vanadium states. Studies on Li^+ -intercalated V_2O_5 were considered to show the presence of the reduced V^{4+} or V^{3+} species.^{54,55} A higher level of reduction for vanadium, as observed in our sample based on the V^{2+} state, is not generated in these studies. Nevertheless, partially irreversible reactions are reported in the references mentioned, as demonstrated mainly by the remaining amount of V^{4+} species in the deintercalated state. The presence of different degrees of reduced oxidation states depends on the electrochemical analysis chosen and the potential range used. This hampers a direct comparison with our results. However, it should be emphasized that adequate stability can be demonstrated, especially for the samples treated by CA. Despite the heavy reduction and the presence of V^{2+} species, it is possible to restore the initial state, as shown above, cf. [Figure 2b\(iii\)](#).

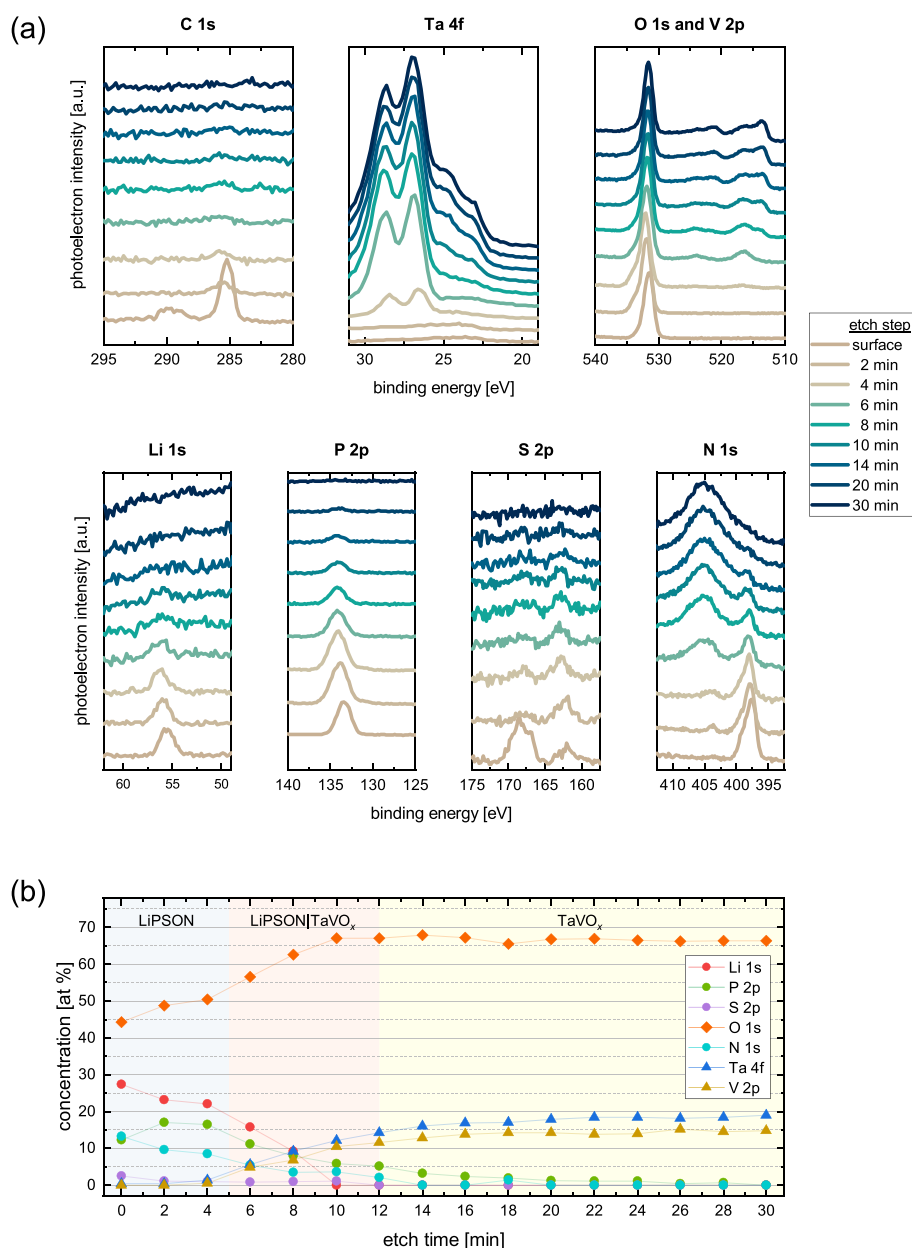


Figure 4. Detail spectra of individual elements of the measurement taken of the XPS depth profile for the layer system $\text{TaVO}_x/\text{LiPSON}$, including the C 1s signal (a) as well as the atomic concentration of those components in the coating system as a function of the etching time (b).

Summarizing, the +5 species dominate the vanadium and tantalum signals for all the as-deposited samples. However, the intercalation reaction of Li^+ shows only a reduction of vanadium, whereas for tantalum only the species Ta^{5+} are still detected. This may be attributed to the increasing stability of compounds with oxidation number +5 within the 5th group, thus, increasing from vanadium to tantalum, where the largest change in stability between the first two rows of the d-block is.⁶⁰ Although the electronegativities of the two metals only

differ marginally by a value of 0.1, the electron configuration is very different. Also, they feature a clear difference in ionic radii (Ta^{5+} : 64 pm, V^{5+} : 54 pm) due to the significantly higher electron number of tantalum compared to vanadium. Accordingly, the charge of the Ta ion is distributed over a larger volume, allowing for more effective stabilization. This is confirmed by the electrochemical series, which shows that the 5+ species of pure Ta_2O_5 is reduced at more negative potentials compared to that of V_2O_5 .⁶¹

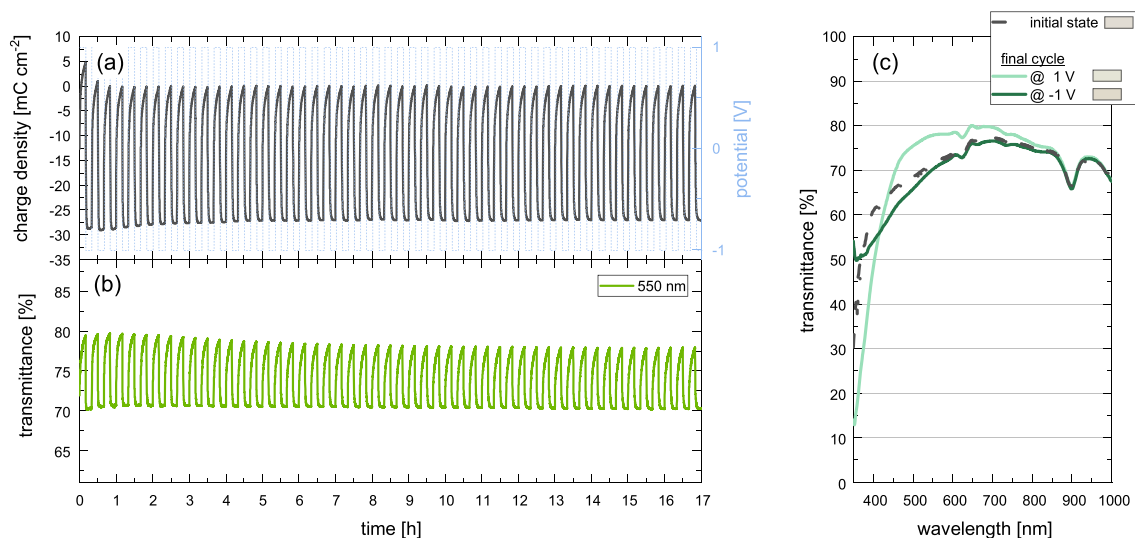


Figure 5. Charge density as well as the corresponding transmittance at 550 nm measured by the CA of 51 cycles between ± 1 V (a,b) and the transmittance in the initial as well as the fully (de-)intercalated state as well as the corresponding calculated color impression (c).

3.3. Electrochromic Properties of TaVO_x Combined with LiPSON. In the following, we investigate the performance of a TaVO_x thin film in combination with a Li-based solid-state electrolyte, LiPSON. For more information on this distinct kind of electrolyte, see, e.g., ref 44. Now, we discuss the detailed spectra of the constituent elements obtained by XPS depth profiling, cf. Figure 4a. The carbon C 1s signal is shown in addition to the individual components of the LiPSON and TaVO_x layers. It comprises a relatively intense signal at about 285.2 eV and a much weaker signal at higher BEs of 289.6 eV, which are assigned to carbon impurities (C—C) occurring at the outermost surface and to O=C—O bonds, respectively. Postcalibration is performed on the basis of the N 1s signal of the first etch step, which is set to 397.8 eV.

The Li 1s signal is centred in the near-surface region at a BE of about 56.0 eV, which is attributed to lithium atoms in Li₃PO₄.^{62,63} The symmetrical nature of this signal indicates that only one species within the LiPSON layer acts as a binding partner for lithium. The intensity of the signal decreases rapidly with increasing etching time. It already loses considerable intensity after the third etching step, which corresponds to 6 min of total etching time. The composition profile as a function of depth shown in Figure 4b visualizes this tendency even more clearly. Therein, the atomic proportions were determined based on the regions made in the XPS spectra of the single elements. Here, the areas of the different layers are color-coded as follows: LiPSON = pale blue, the TaVO_x/LiPSON interface region = pale orange, TaVO_x layer = pale yellow. The Li 1s signal rapidly decreases in the interface region, such that lithium can no longer be detected in the subjacent TaVO_x layer. The P 2p signal is somewhat broader due to the spin orbit splitting. Its maximum is at a BE of about 134.2 eV, which we assign to the PO₄³⁻ environment.^{63–65} At the same time, a weak signal is observed toward lower BEs at about 131.3 eV indicating the reduced phosphor species.⁶⁴ In contrast to the previously discussed Li 1s signal, the intensity of the P 2p signal decreases much slower with depth and can

even be detected in the region of the TaVO_x layer. However, the nature of the different bonds of phosphor within the TaVO_x layer cannot be determined unambiguously due to the insufficient signal-to-noise ratio. As for the sulfur, we observe two separate signals with weak intensities. We assign the signal at 168 eV to the LiPSON and the signal at 161.5 eV to P⁻—S—Li⁺ bonds.⁶⁶

An asymmetric signal of high intensity is found for N 1s. This is typical of LiPON-based materials and is caused by differently coordinated nitrogen. There will be either a double bond (N_D, double bridging) or a triple coordinated bond (N_T, triple bridging) to the phosphorus. Here, the shoulder at higher BEs around 399.2 eV is assigned to the N_T configuration. In contrast, the dominant signal at lower BEs, at about 397.8 eV, is attributed to the N_D configuration.^{62,65,67} Moreover, after the initial depth step, a weak signal is observed in the detail spectra at about 403.9 eV, which corresponds to the binding species of the NO₂⁻ groups.⁶⁵ Also, a broad signal is obtained at a BE of about 404.6 eV for the region of the TaVO_x layer that is assigned to Ta 4p.⁶⁸ We observe a continuous decrease in the nitrogen concentration in the interface region. However, nitrogen is also detected in the region of the pure TaVO_x layer in low concentrations. Nevertheless, the concentration within the TaVO_x layer is significantly lower compared to the phosphor found here. It should be noted that the additional presence of the Ta 4p signal overlaps with the actual N 1s signal, which makes a more accurate quantification challenging. The O 1s peak also exhibits an asymmetric shape for the near-surface region of the LiPSON layer. In this case, the shoulder at higher BEs of about 533.5 eV is assigned to the P—O—P bonds (bridging oxygen, O_b). On the other hand, a signal due to binding according to P—O—Li and P—O (nonbridging oxygen, O_{nb}) is found at a BE of about 531.9 eV.^{62,65,67} Overall, the features observed in the XPS measurements agree very well with previous studies on glassy LiPON-related materials.^{62–65,67,69,70}

The chosen postcalibration renders no significant residual shift of the main O 1s signal for all XPS depth measurement points. Nevertheless, the position of 530 eV selected for measurements of the pure TaVO_x layers differs. However, this is not critical, as this procedure is used primarily for the analysis of the vanadium species, where only the position relative to the O 1s is considered for assignment. The LiPSON layer, the interface region, and the pure TaVO_x layer are distinguished based on their respective oxygen concentrations. Within the LiPSON layer, the oxygen content corresponds to 45–50 at %. It increases linearly with the etch time in the interface region to a value of 67 at % and then remains constant in the TaVO_x layer. A similar behavior is found for vanadium. It is not present at all on the surface (i.e., in the LiPSON layer), and its concentration increases linearly with etch time within the interface region up to a concentration of 11.5 at %. Starting from this value, it further then increases up to about 15 at % in the TaVO_x layer. Here, the dominant vanadium species is V⁵⁺ and the species of suboxides as well as the metallic component begin to dominate with increasing depth. A comparable behavior over the measured depth steps is found for the Ta 4f signal. Here, the signals from the suboxides of Ta found at lower BEs are more intense with increasing depth. We attribute this to the preferential etching of oxygen throughout the XPS depth profiling in both cases, cf. measurements of a pure TaVO_x sample in Figure S3 in the [Supporting Information](#). In contrast to the mentioned composition of a pure TaVO_x layer, which was carried out on the sample surface, it is evident from the XPS depth profile that a somewhat higher Ta content can be determined. However, we attribute this to the etching process of the depth steps, which changes the material, cf. Figure S4 in the [Supporting Information](#).

In general, the detail spectra recorded in different depths do not indicate the formation of any undesirable interphase. Therefore, we tentatively assume that the TaVO_x/LiPSON layer system does not exhibit any growth-related challenges, complications or pit falls. Next, the switching behavior is analyzed using a CA measurement to study the electrochromic performance of this combined layer system. Figure 5 shows the charge density (a) and the optical switching characteristic at 550 nm (b) of a TaVO_x/LiPSON film system during 51 cycles of CA. Each half cycle consists of 10 min at a potential of ± 1 V. For the initial half cycle of this measurement, a positive voltage of +1 V is applied, which ensures deintercalation of unintentionally intercalated lithium. Although this is the first electrochemical measurement step for the TaVO_x/LiPSON system, an increase in the charge density is found. This indicates that a limited amount of lithium has to be deintercalated from the TaVO_x layer. A direct comparison with the optical data of this half cycle independently confirms this interpretation, as the transmittance slightly rises to about 79% as compared to an initial 72%. Tentatively, we assume this initial Li⁺ incorporation will occur during the growth of LiPSON. Thus, a small portion of lithium is not available for the growth of the LiPSON layer but is instead intercalated into the TaVO_x layer. It should be noted that no lithium was detected within the TaVO_x layer by XPS depth profiling; however, this may be due to the small cross-section of the photoionization of the Li 1s orbital. This is also corroborated by the quantification of the XP spectrum: the relative sensitivity factor of the O 1s core level is a factor more than 26 times higher compared to that of the Li 1s core level.

In the following, we focus on long-term performance. The transferred charge density stays very constant, as shown in Figure 5. Here, 27 mC cm⁻² are still involved in the final cycle after 51 cycles, whereas only 2 mC cm⁻² of additional charge intercalate during the first cycles. The overall process is entirely reversible. A similar behavior is inferred from the time dependence of the transmittance at 550 nm, cf. Figure 5b. Initial cycles show a maximum transmission of about 79% in the deintercalated state. This decreases by about one percentage point to 78% for later cycles. In the intercalated state, however, the transmittance is slightly above 70% during the entire measurement time. Thus, the optical transmittance at 550 nm is modulated by less than 10%. This represents a suitable value for a counter electrode that acts as passively as possible due to the adequately high transmittance in the fully intercalated state.

To clarify the overall performance, the optical transmittance in the spectral range between 350 and 1000 nm is shown in Figure 5c for different switching states. Besides the as-deposited state (dashed line), the intercalated state (dark solid line), and the deintercalated state (light solid line) are given. We clearly observe the mixed anodic/cathodic (near UV range/visible and near IR range) optical switching characteristics of TaVO_x. However, an increased transmittance in the near UV region is evident for the as-deposited state. This is not fully retained after electrochemical treatment. Nevertheless, the anodic electrochromic switching property is maintained even in the last cycle. The as-deposited sample can be further bleached/colored by appropriate Li⁺ deintercalation/intercalation in both, the visible and near-IR spectral regions. The corresponding box in the legend of Figure 5c shows the optical color impression of the sample resulting in the initial state. It appears very neutral in color, with only a slight brownish/grayish tint. The switched states of the 51st cycle indicate comparably good transmittance characteristics. Here, the high transmission in the visible spectral range for the deintercalated state can be maintained for the intercalated state. Thus, it can be inferred that the layer system at the corresponding deintercalation additionally brightens compared to the initial state. At the same time, the sample exhibits only a slightly tinted optical impression throughout cycling.

4. CONCLUSIONS

TaVO_x films are deposited by rf-magnetron sputtering and characterized with respect to their applicability as the optically passive ion storage layer for an electrochromic device. Concerning the optical modulation, a mixed anodic/cathodic switching characteristic results. Simultaneously, a high level of color neutrality is maintained. In addition, XPS measurements determine the electronic structure of the TaVO_x layer in the as-deposited state as well as in different Li⁺ intercalated states. Apparently, only vanadium is actively involved in the studied redox reaction. By the same analysis, a composition of approximate Ta₁V₁O₅ is revealed. Furthermore, LiPSON is grown on top of the TaVO_x layer by rf-sputtering to realize a half cell. No significant indications for the formation of any undesired phases in the interfacial region are detected in an XPS depth profile. CA confirms the stable charge transfer of about 27 mC cm⁻² for the half cell. At the same time, the optical modulation between the (de-)intercalated states is low, ensuring a high level of transmittance combined with adequate color neutrality. These results confirm the general suitability of TaVO_x as an ion storage layer and allow a deeper

understanding of the electronic structure of the material. In addition, the stack TaVO_x/LiPSON exhibits a suitable electrochromic performance. Thus, the results of this fundamental study offer great potential for the development of an all-oxide solid-state electrochromic device.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.2c03590>.

Ta 4f and O 1s XPS detail spectra and EDX measurement of a tantalum oxide thin film, C 1s XPS detail spectra of as-deposited as well as electrochemically treated samples, XPS detail spectra of a TaVO_x thin film, and atomic concentration of TaVO_x components as a function of etching time (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Mario Gies – Institute for Exp. Physics I and Center for Materials Research (LaMa), Justus Liebig University, Giessen 35392, Germany; orcid.org/0000-0003-2509-7745; Phone: +49-641-9933116; Email: Mario.Gies@exp1.physik.uni-giessen.de; Fax: +49-641-9933109

Martin Becker – Institute for Exp. Physics I and Center for Materials Research (LaMa), Justus Liebig University, Giessen 35392, Germany; orcid.org/0000-0002-1199-7892; Phone: +49-641-9933103; Email: Martin.Becker@exp1.physik.uni-giessen.de; Fax: +49-641-9933109

Authors

Sebastian L. Benz – Institute for Exp. Physics I and Center for Materials Research (LaMa), Justus Liebig University, Giessen 35392, Germany

Mark M. Pradja – Institute for Exp. Physics I and Center for Materials Research (LaMa), Justus Liebig University, Giessen 35392, Germany

Sangam Chatterjee – Institute for Exp. Physics I and Center for Materials Research (LaMa), Justus Liebig University, Giessen 35392, Germany; orcid.org/0000-0002-0237-5880

Angelika Polity – Institute for Exp. Physics I and Center for Materials Research (LaMa), Justus Liebig University, Giessen 35392, Germany; orcid.org/0000-0002-4325-6597

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.2c03590>

Author Contributions

M.G. and M.M.P. synthesized the thin films; M.G. and S.L.B. performed the experiments; and M.G. and M.B. primarily wrote the main manuscript text. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding

The work of M.G. and S.L.B. is funded by the DFG via the RTG (Research Training Group) 2204 "Substitute Materials for Sustainable Energy Technologies".

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank D. Schlettwein and T. H. Q. Nguyen for fruitful discussions and valuable assistance in some of the experiments

performed. We are grateful to E. Monte for the design and implementation of the graphical abstract.

■ REFERENCES

- (1) Sohani, A.; Hoseinzadeh, S.; Berenjkari, K. Experimental analysis of innovative designs for solar still desalination technologies; An in-depth technical and economic assessment. *J. Energy Storage* **2021**, *33*, 101862.
- (2) *World Population Prospects*. United Nations, New York, NY, 2019.
- (3) *2020 Energy Efficiency in Buildings: Greater Focus on Cost-Effectiveness Still Needed Special Report*, No 11; Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2020.
- (4) Sequeira, C. A. C.; Santos, D. M. F. Tungsten Oxide Electrochromic Windows with Lithium Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, J202.
- (5) Panero, S.; Scrosati, B.; Baret, M.; Cecchini, B.; Masetti, E. Electrochromic windows based on polyaniline, tungsten oxide and gel electrolytes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, *39*, 239–246.
- (6) Granqvist, C. G. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices. *Thin Solid Films* **2014**, *S64*, 1–38.
- (7) Deb, S. K. A Novel Electrophotographic System. *Appl. Opt.* **1969**, *8*, 192.
- (8) Deb, S. K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Philos. Mag.* **1973**, *27*, 801–822.
- (9) Granqvist, C. Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited. *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3005–3015.
- (10) Granqvist, C. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *60*, 201–262.
- (11) Gies, M.; Michel, F.; Lupó, C.; Schlettwein, D.; Becker, M.; Polity, A. Electrochromic switching of tungsten oxide films grown by reactive ion-beam sputter deposition. *J. Mater. Sci.* **2021**, *S6*, 615–628.
- (12) Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 127–156.
- (13) Zhu, Y.; Xie, L.; Chang, T.; Bell, J.; Huang, A.; Jin, P.; Bao, S. High performance all-solid-state electrochromic device based on Li_xNiO_y layer with gradient Li distribution. *Electrochim. Acta* **2019**, *317*, 10–16.
- (14) Wang, Y.; Cao, G. Synthesis and Enhanced Intercalation Properties of Nanostructured Vanadium Oxides. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2787–2804.
- (15) Mattelaer, F.; Geryl, K.; Rampelberg, G.; Dendooven, J.; Detavernier, C. Amorphous and Crystalline Vanadium Oxides as High-Energy and High-Power Cathodes for Three-Dimensional Thin-Film Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 13121–13131.
- (16) Yao, J.; Li, Y.; Massé, R. C.; Uchaker, E.; Cao, G. Revitalized interest in vanadium pentoxide as cathode material for lithium-ion batteries and beyond. *Energy Storage Mater.* **2018**, *11*, 205–259.
- (17) Zhang, X.; Sun, X.; Li, X.; Hu, X.; Cai, S.; Zheng, C. Recent progress in rate and cycling performance modifications of vanadium oxides cathode for lithium-ion batteries. *J. Energy Chem.* **2021**, *59*, 343–363.
- (18) Kuhl, F.; Becker, M.; Benz, S. L.; Hauptmann, J.; Kessler, J.; Chatterjee, S.; Polity, A.; Klar, P. J. Embedding Quaternary V_{1-x-y}Sr_xW_yO₂ into Multilayer Systems to Enhance Its Thermochromic Properties for Smart Glass Applications. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2022**, *4*, 513–520.
- (19) Nakano, M.; Shibuya, K.; Ogawa, N.; Hatano, T.; Kawasaki, M.; Iwasa, Y.; Tokura, Y. Infrared-sensitive electrochromic device based on VO₂. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 153503.
- (20) Wu, G.; Du, K.; Xia, C.; Kun, X.; Shen, J.; Zhou, B.; Wang, J. Optical absorption edge evolution of vanadium pentoxide films during lithium intercalation. *Thin Solid Films* **2005**, *485*, 284–289.

- (21) Cogan, S. F.; Nguyen, N. M.; Perrotti, S. J.; Rauh, R. D. Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide. *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 1333–1337.
- (22) Fujita, Y.; Miyazaki, K.; Tatsuyama, C. On the Electrochromism of Evaporated V_2O_5 Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1985**, *24*, 1082–1086.
- (23) Colton, R. J.; Guzman, A. M.; Rabalais, J. W. Electrochromism in some thin-film transition-metal oxides characterized by x-ray electron spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 409–416.
- (24) Šurca, A.; Benčić, S.; Orel, B.; Pihlar, B. Spectroelectrochemical studies of V/Ti-, V/Ti/Zr- and V/Ti/Ce-oxide counter-electrode films. *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3075–3084.
- (25) Cogan, S. F.; Rauh, R. D.; Nguyen, N. M.; Plante, T. D.; Westwood, J. D. Electrochromism in Nb-V and Cr-V Mixed-Oxides. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 112–115.
- (26) Mjeiri, I.; Gaudon, M.; Rougier, A. Mo addition for improved electrochromic properties of V_2O_5 thick films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, *198*, 19–25.
- (27) Westphal, T. M.; Cholang, C. M.; Azevedo, C. F.; Moura, E. A.; da Silva, D. L.; Lemos, R. M.; Pawlicka, A.; Gündel, A.; Flores, W. H.; Avellaneda, C. O. Influence of the Nb_2O_5 doping on the electrochemical properties of V_2O_5 thin films. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *790*, 50–56.
- (28) Burdis, M. S. Properties of sputtered thin films of vanadium–titanium oxide for use in electrochromic windows. *Thin Solid Films* **1997**, *311*, 286–298.
- (29) Burdis, M. S.; Siddle, J. R.; Batchelor, R. A.; Gallego, J. $V_{0.50}Ti_{0.50}O_x$ thin films as counterelectrodes for electrochromic devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1998**, *54*, 93–98.
- (30) Panagopoulou, M.; Vernardou, D.; Koudoumas, E.; Tsoukalas, D.; Raptis, Y. S. Tungsten doping effect on V_2O_5 thin film electrochromic performance. *Electrochim. Acta* **2019**, *321*, 134743.
- (31) Granqvist, C. G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier, 1995.
- (32) Fu, Z.-W.; Huang, F.; Chu, Y.-Q.; Zhang, Y.; Qin, Q.-Z. Characterization of Amorphous Ta_2O_5 Film as a Novel Anode Material. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A776.
- (33) Subrahmanyam, A.; Suresh Kumar, C.; Muthu Karuppasamy, K. A note on fast protonic solid state electrochromic device: NiO_x/WO_3 . *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 62–66.
- (34) Lee, S. J.; Choi, D. S.; Kang, S. H.; Yang, W. S.; Nahm, S.; Han, S. H.; Kim, T. VO_2/WO_3 -Based Hybrid Smart Windows with Thermochemical and Electrochromic Properties. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 7111–7117.
- (35) Chen, P.-W.; Chang, C.-T.; Ali, M. M.; Wu, J.-Y.; Li, Y.-C.; Chen, M.-H.; Jan, D.-J.; Yuan, C.-T. Tantalum oxide film deposited by vacuum cathodic arc plasma with improved electrochromic performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2018**, *182*, 188–195.
- (36) Avellaneda, C. O.; Bulhões, L. O. Optical and electrochemical properties of V_2O_5 :Ta Sol-Gel thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 444–451.
- (37) Avellaneda, C. O. Electrochromic performance of sol-gel deposited V_2O_5 :Ta films. *Mater. Sci. Eng., B* **2007**, *138*, 118–122.
- (38) Gies, M.; Rempel, T.; Becker, M.; Polity, A. Advantageous optical characteristics of tantalum vanadium oxide as counter electrode in electrochromic devices. *J. Mater. Sci.* **2022**, *57*, 12810–12823.
- (39) Zheng, F.; Kotobuki, M.; Song, S.; Lai, M. O.; Lu, L. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2018**, *389*, 198–213.
- (40) LaCoste, J. D.; Zakutayev, A.; Fei, L. A Review on Lithium Phosphorus Oxynitride. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 3651–3667.
- (41) Su, Y.; Falgenhauer, J.; Polity, A.; Leichtweiß, T.; Kronenberger, A.; Obel, J.; Zhou, S.; Schlettwein, D.; Janek, J.; Meyer, B. K. LiPON thin films with high nitrogen content for application in lithium batteries and electrochromic devices prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ionics* **2015**, *282*, 63–69.
- (42) Su, Y.; Zhang, J.; Shokhovets, S.; Polity, A.; Meyer, B. K. Spectroscopic ellipsometry and optical transmission study of LiPON thin films prepared by RF sputtering. *Phys. Status Solidi B* **2017**, *254*, 1600424.
- (43) Su, Y.; Falgenhauer, J.; Leichtweiß, T.; Geiß, M.; Lupó, C.; Polity, A.; Zhou, S.; Obel, J.; Schlettwein, D.; Janek, J.; Meyer, B. K. Electrochemical properties and optical transmission of high Li^+ conducting LiSiPON electrolyte films. *Phys. Status Solidi B* **2017**, *254*, 1600088.
- (44) Michel, F.; Kuhl, F.; Becker, M.; Janek, J.; Polity, A. Electrochemical and Optical Properties of Lithium Ion Conducting LiPSiPON Solid Electrolyte Films. *Phys. Status Solidi B* **2019**, *256*, 1900047.
- (45) Lupo, C.; Eberheim, F.; Schlettwein, D. Facile low-temperature synthesis of nickel oxide by an internal combustion reaction for applications in electrochromic devices. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 14401–14414.
- (46) Silversmit, G.; Depla, D.; Poelman, H.; Marin, G. B.; De Gryse, R. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{3+} to V^{0+}). *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2004**, *135*, 167–175.
- (47) Silversmit, G.; Depla, D.; Poelman, H.; Marin, G. B.; De Gryse, R. de An XPS study on the surface reduction of $V_2O_5(001)$ induced by Ar^+ ion bombardment. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 3512–3517.
- (48) Mendialdua, J.; Casanova, R.; Barbaux, Y. XPS studies of V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 and V_2O_3 . *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, *71*, 249–261.
- (49) Johansson, G.; Hedman, J.; Berndtsson, A.; Klasson, M.; Nilsson, R. Calibration of electron spectra. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1973**, *2*, 295–317.
- (50) Greczynski, G.; Hultman, L. C 1s Peak of Adventitious Carbon Aligns to the Vacuum Level: Dire Consequences for Material's Bonding Assignment by Photoelectron Spectroscopy. *Chemphyschem* **2017**, *18*, 1507–1512.
- (51) Greczynski, G.; Hultman, L. Compromising Science by Ignorant Instrument Calibration-Need to Revisit Half a Century of Published XPS Data. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2020**, *59*, 5002–5006.
- (52) Greczynski, G.; Hultman, L. X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. *Progress in Materials Science* **2020**, *107*, 100591.
- (53) Lindström, R.; Maurice, V.; Groult, H.; Perrigaud, L.; Zanna, S.; Cohen, C.; Marcus, P. Li-intercalation behaviour of vanadium oxide thin film prepared by thermal oxidation of vanadium metal. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, S001–S011.
- (54) Świątowska-Mrowiecka, J.; Maurice, V.; Zanna, S.; Klein, L.; Marcus, P. XPS study of Li ion intercalation in V_2O_5 thin films prepared by thermal oxidation of vanadium metal. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, S644–S653.
- (55) Benayad, A.; Martinez, H.; Gies, A.; Pecquenard, B.; Levasseur, A.; Gonbeau, D. XPS investigations achieved on the first cycle of V_2O_5 thin films used in lithium microbatteries. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2006**, *150*, 1–10.
- (56) Berg, S.; Barklund, A. M.; Gelin, B.; Nender, C.; Katardjiev, I. Atom assisted sputtering yield amplification. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **1992**, *10*, 1592–1596.
- (57) Berg, S.; Katardjiev, I. Resputtering effects during ion beam assisted deposition and the sputter yield amplification effect. *Surf. Coat. Technol.* **1996**, *84*, 353–362.
- (58) Biesinger, M. C.; Lau, L. W.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *257*, 887–898.
- (59) Herstedt, M.; Andersson, A. M.; Rensmo, H.; Siegbahn, H.; Edström, K. Characterisation of the SEI formed on natural graphite in PC-based electrolytes. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4939–4947.
- (60) Shriver, D. F.; Atkins, P. W. *Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Oxford University Press, 2009.
- (61) Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed.; CRC Press: Milton, 2016.

(62) Fleutot, B.; Pecquenard, B.; Martinez, H.; Levasseur, A. Thorough study of the local structure of LiPON thin films to better understand the influence of a solder-reflow type thermal treatment on their performances. *Solid State Ionics* **2012**, *206*, 72–77.

(63) Kozen, A. C.; Pearce, A. J.; Lin, C.-F.; Noked, M.; Rubloff, G. W. Atomic Layer Deposition of the Solid Electrolyte LiPON. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5324–5331.

(64) Mani, P. D.; Saraf, S.; Singh, V.; Real-Robert, M.; Vijayakumar, A.; Duranceau, S. J.; Seal, S.; Coffey, K. R. Ionic conductivity of bias sputtered lithium phosphorus oxy-nitride thin films. *Solid State Ionics* **2016**, *287*, 48–59.

(65) Siculo, S.; Fingerle, M.; Hausbrand, R.; Albe, K. Interfacial instability of amorphous LiPON against lithium: A combined Density Functional Theory and spectroscopic study. *J. Power Sources* **2017**, *354*, 124–133.

(66) Michel, F.; Becker, M.; Janek, J.; Polity, A. Investigations of the Solid Electrolyte Interphase Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy In situ Experiment on the Lithium-Based Solid Electrolyte LiPON. *Phys. Status Solidi B* **2020**, *257*, 1900336.

(67) Fleutot, B.; Pecquenard, B.; Martinez, H.; Letellier, M.; Levasseur, A. Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance. *Solid State Ionics* **2011**, *186*, 29–36.

(68) Sarma, D. D.; Rao, C. XPES studies of oxides of second- and third-row transition metals including rare earths. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, *20*, 25–45.

(69) Jacke, S.; Song, J.; Cherkashinin, G.; Dimesso, L.; Jaegermann, W. Investigation of the solid-state electrolyte/cathode LiPON/LiCoO₂ interface by photoelectron spectroscopy. *Ionics* **2010**, *16*, 769–775.

(70) Suzuki, N.; Shirai, S.; Takahashi, N.; Inaba, T.; Shiga, T. A lithium phosphorous oxynitride (LiPON) film sputtered from unsintered Li₃PO₄ powder target. *Solid State Ionics* **2011**, *191*, 49–54.

Recommended by ACS

Formation of Carbon-Incorporated NiO@Co₃O₄ Nanostructures via a Direct Calcination Method and Their Application as Battery-Type Electrodes for Hybrid Super...

Lichen Zhao, Boxiang Ma, *et al.*

MARCH 07, 2023
ACS OMEGA

READ 

Enhancement of Energy Storage Density and Efficiency of PbHfO₃ Doped with La Antiferroelectric Thin Films

Jia Hu, Xiaobin Guo, *et al.*

DECEMBER 20, 2022
ACS APPLIED ENERGY MATERIALS

READ 

Effect of Potassium Chloride on the Nanostructure and Reactivity of Soot Particles from Combustion of Municipal Solid Waste

Junjie He, Jisheng Long, *et al.*

JANUARY 02, 2023
ENERGY & FUELS

READ 

Interface Engineering by Intermediate Hydrogen Plasma Treatment Using Dc-PECVD for Silicon Heterojunction Solar Cells

Anishkumar Soman, Steven S. Hegedus, *et al.*

JANUARY 24, 2023
ACS APPLIED ELECTRONIC MATERIALS

READ 

Get More Suggestions >

Supporting Information

Assessing the Electronic Structure of TaVO_x and Its Electrochromic Performance in Combination with LiPSON

Mario Gies^{*,1,2}, Sebastian L. Benz^{1,2}, Mark M. Pradja^{1,2}, Sangam Chatterjee^{1,2}, Martin Becker^{*,1,2}, Angelika Polity^{1,2}

* E-mail-address of corresponding authors: Mario.Gies@exp1.physik.uni-giessen.de, Phone: +49-641-9933116,
Martin.Becker@exp1.physik.uni-giessen.de, Phone: +49-641-9933103.

¹ Institute for Exp. Physics I, Justus Liebig University, 35392 Giessen, Germany.

² Center for Materials Research (LaMa), Justus Liebig University, 35392 Giessen, Germany.

In order to examine the suitability of the XPS peak fitting model used in the main part of the manuscript, we analyze the XPS detail spectra of an as-prepared TaO_x and TaVO_x sample recorded at different depths.

In the main manuscript, the charge correction is performed using the O 1s signal, which is set to 530 eV. This approach is recommended for vanadium oxides. To verify the suitability for this approach with respect to the ternary system with additional Ta, the binary system of tantalum oxide is also evaluated. **Figure S1** illustrates the Ta 4f (a) and the O 1s (b) detail spectra, respectively. Due to the suitable signal-to-noise ratio, the charge correction is performed on the Ta 4f_{7/2} signal, which is set to 25.6 eV, corresponding to the position of the Ta 4f_{7/2} – Ta⁵⁺ species. Only Ta⁵⁺ species are present at the surface, *cf.* Figure S1a(i). Simultaneously, the main O 1s signal can be attributed to the bond to Ta at 530.0 eV. Hence, with respect to the charge correction procedure performed in the main body of the manuscript for TaVO_x the location of the O 1s signal shows a very good agreement. Thus, the suitability of the curve fitting used can also be confirmed after the depth step (ii).

Finally, we validate the assumption that the fits of the Ta 4f signal on the surface (for both the TaVO_x samples and the TaO_x layer) include only the Ta⁵⁺ species. For this, we determine the composition of the O 1s - comp as well as the Ta 4f_{7/2} – Ta⁵⁺ signal, using the TaO_x sample, *cf.* Figure S1a(i) and b(i). The O/Ta ratio takes a value of 2.58, which is close to Ta₂O₅, in which the highest oxidation state Ta⁵⁺ is present. We attribute the observed excess oxygen to the presence of surface contaminants.

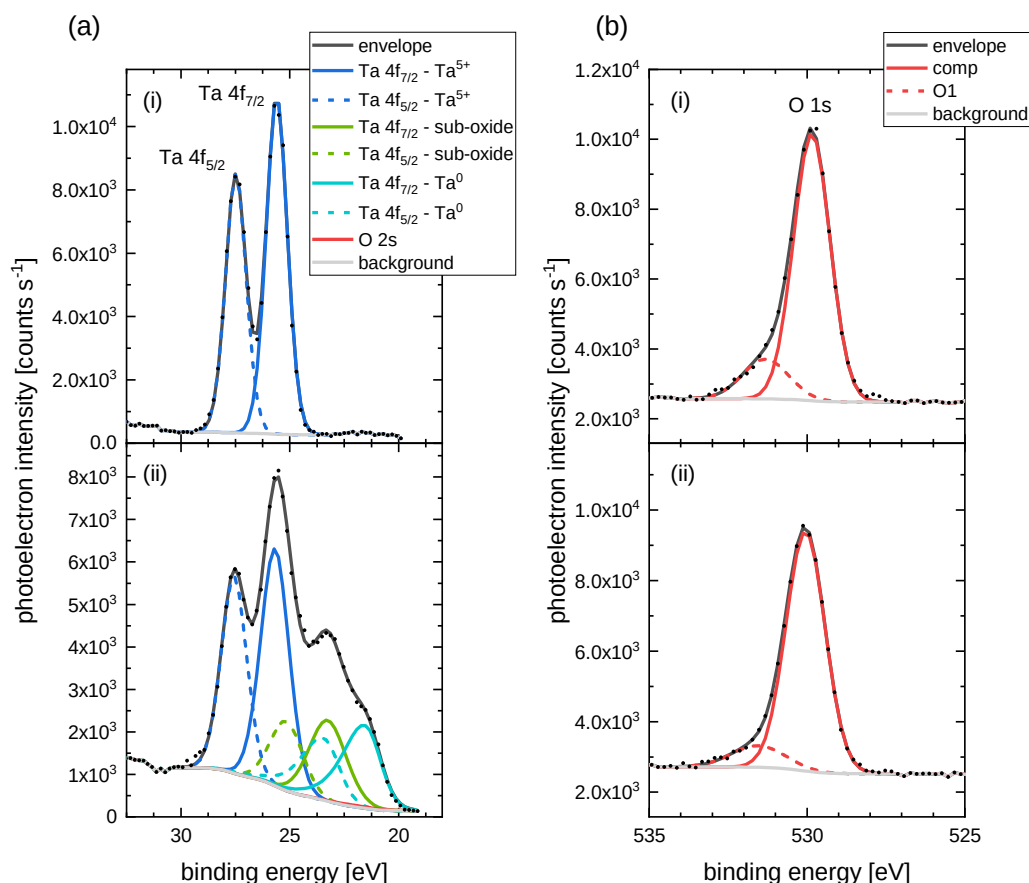


Figure S1 Ta 4f (a) and O 1s (b) XPS detail spectra at the surface (i) and after an etching time of 320 s (ii) of a TaO_x sample.

Furthermore, the composition corresponding to the pure tantalum pentoxide is confirmed by an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) measurement with a Zeiss-Merlin setup in combination with an X-Max 50 mm² EDX detector (Oxford Instruments, Abingdon, UK), *cf.* **Table S1**. The measurement was performed at an emission current of 2000 pA and an accelerating voltage of 9 kV. Quantification of the elements Ta, O, Sn, and C was performed using Aztec 4.3 software (Oxford Instruments, Abingdon, UK).

Table S1: Elemental composition of the pure TaO_x thin film as well as the O/Ta ratio, determined via EDX measurement.

Material	Ta [at %]	O [at %]	Sn [at %]	C [at %]	O/Ta
TaO _x	11.5	63.1	17.7	7.1	2.4

Herein, a composition according to SnO_2 was assumed for the FTO substrate. Taking this into account, the composition of the tantalum oxide layer is pretty close to an O/Ta ratio of 2.5. Thus, the assumption made in the XPS studies, in which only the Ta^{5+} species are present at the surface can be further confirmed.

We examine the detail spectra of the C 1s region in more detail in order to assess any possible aging processes after passing through the electrochemical measurements, *cf.* **Figure S2**. Herein, samples in the as-deposited or final deintercalated state (a) as well as in differently intercalated levels (b) are considered. The three spectra shown in (a) correspond to the samples already discussed in context of Figure 2 (*cf.* manuscript). In contrast, three differently intercalated samples are shown in (b), which are considered in Figure 3 of the manuscript. First, a sample which has passed the first reduction step in the CV during the initial sub-cycle (CV, 1st red.) is shown. Here, only the first reduction minimum is passed through during the initial sub-cycle, *cf.* CV shown in Figure 1a of the manuscript. Second, a sample which has undergone both reduction steps by linear potential change (CV, 2nd red.). Additionally, a fully intercalated sample is considered (CV+CA, int.).

All samples possess a high intensity component labeled C1, which is centered at about 284.7 eV and shifts slightly in position depending on the sample. Commonly, this signal is associated with a carbon impurity (C–C) that occurs at the outermost surface of the material [54, 55]. Similarly, a component C2 is observed in varying intensity. This component is attributed to C–O bonds and, thus, reflects the corresponding counterpart to the O 1s signal denoted as O1 [54]. As a common feature, all electrochemically treated samples show a pronounced C2 component. Accordingly, the sample that has been exposed to the electrochemical treatment for the longest time (passing 101 CV cycles) shows the most intense signal. The strong increase in the proportion of C–O bonds on the surface suggests the formation of a solid-electrolyte interface layer (SEI). The formation of such a passivating layer may significantly hamper the electrochemical performance of the sample [54]. However, in a previous study, no major limitations were observed with respect to the electrochromic performance [38].

As for the intercalated samples, one observes an additional line in the C 1s detail spectrum at about 289.0 eV (C3), *cf.* Figure S2b. This is sometimes attributed to O=C–O bonds [54, 55]. Alternatively, a correlation of the signal to Li-alkyl carbonates or Li-alkoxides is reported for

S3

cycled samples [54, 59]. However, this assignment cannot be clearly made based on the data shown and without further investigations. Other groups suggest the presence of Li_2CO_3 being responsible for a signal at 290.2 eV found in Li^+ intercalated samples. However, this seems unlikely for the present case due to the large shift in binding energy.

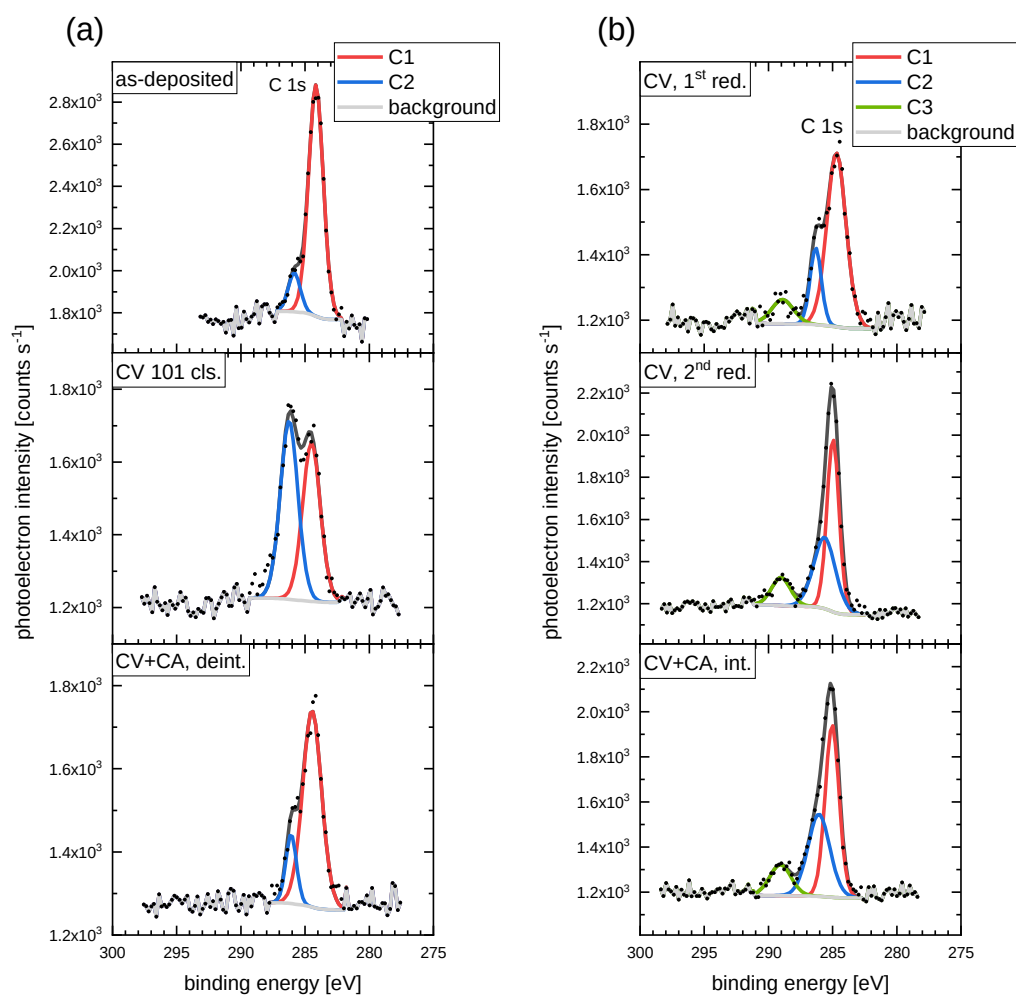


Figure S2 C 1s XPS detail spectra in the as-deposited state, deintercalated after 101 cycles of a CV have been run or after a CA measurement (a). Intercalated samples after the first or second reduction step and after a final CA measurement (b) are compared.

In our case, quantification of single components does not appear to be useful, since the samples have been exposed to the electrolyte under different electrochemical conditions as well as different durations. Furthermore, all samples have been cleaned with anhydrous isopropanol between the electrochemical measurement and the XPS measurement.

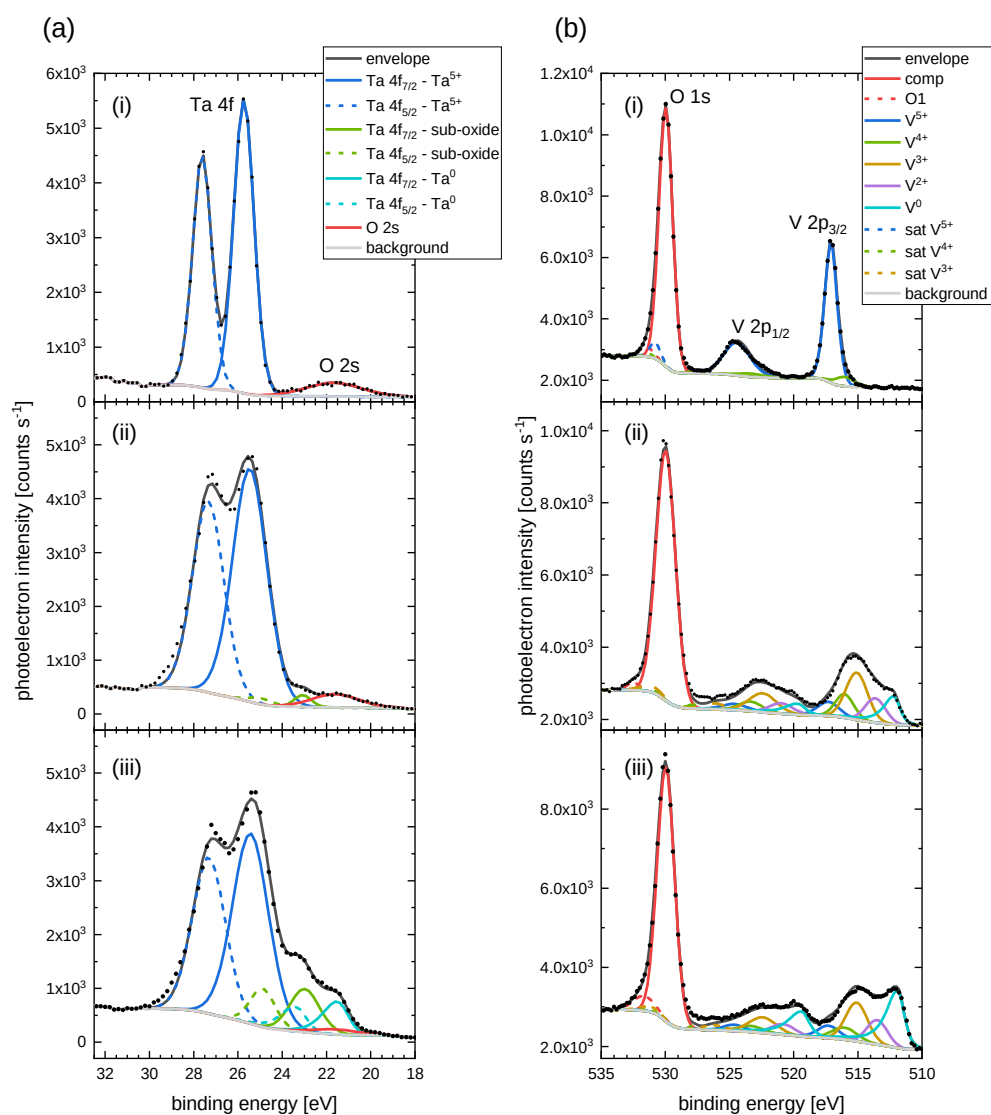


Figure S3 XPS detail spectra of the single Ta- (a) and V- and O-components (b) at the surface (i), respectively after an etching time of 120 s (ii) and 360 s (iii) of a TaVO_x sample in the as-deposited state.

Figure S3 shows the Ta 4f (a) and the combined O 1s / V 2p signal (b) at the sample surface (i), after 120 s (ii) and after 360 s of etching (iii), respectively. The spectra obtained at the surface have already been discussed in the main part of the manuscript and are shown here only for sake of comparison.

After the first etching step, a clear change in the composition can already be seen on the basis of the Ta 4f signal, *cf.* Figure S3a(ii). The proportion of Ta⁵⁺ states decreases significantly and the proportion of a sub-oxide species increases. Similarly, the V 2p detail spectrum in Figure S3b(ii) also shows a significant deviation compared to the measurement at the sample surface. Here, the dominant surficial V⁵⁺ species has already been significantly reduced. As a result, manifold oxidation states of lower valence, such as V⁴⁺, V³⁺ and V²⁺, occur. Even a remarkable proportion of metallic vanadium (V⁰) is present. In general, a substantial compositional change is evident for the TaVO_x layers under consideration. However, we do not attribute this to a general structural change of the material etching deeper into its “bulk”, but rather to the etching procedure itself. Obviously, the pristine composition of the material is changed due to preferential removal of oxygen, which, as in the present case, causes the proportion of reduced species to rise with increasing etching time [46, 47]. This assumption is supported, when considering the corresponding detail spectra of Ta 4f as well as V 2p after another etching step of 240 s, as further changes with respect to composition can be seen (*cf.* Figure S3(iii)) The higher-valence oxidation state Ta⁵⁺ is present in even lower proportion, whereas even the metallic component (Ta⁰) be identified with an asymmetric signal nature shape. The proportion of the individual vanadium components, however, appear to be quite constant. Only the V³⁺ species is represented to a lower degree, whereas the metallic component increases significantly after the additional etching step.

Based on the results obtained from the measurements of the depth profile, the effect of preferential oxygen etching is evident. Even after a short etching time, there are already significant changes in the material composition. Therefore, depth measurements by XPS are not used in the main part of the manuscript. In general, however, Figure S3 confirms the suitability of the peak-fitting models used for the TaVO_x material.

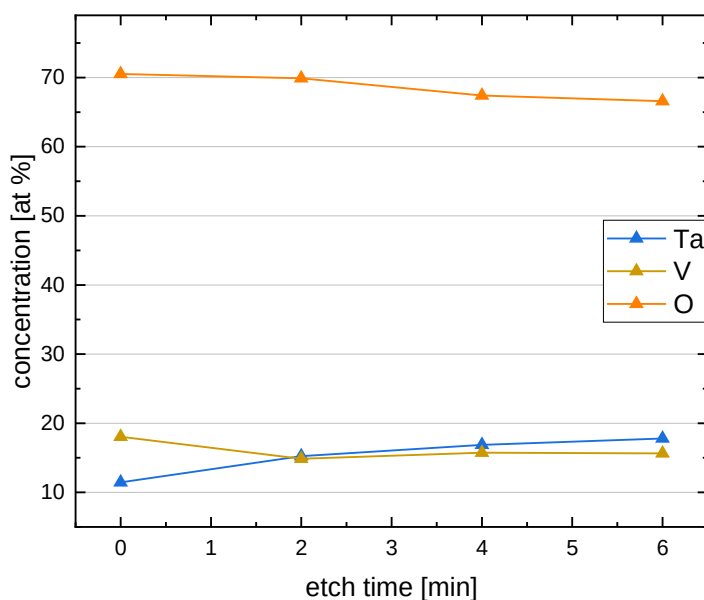


Figure S4 Atomic concentration of TaVO_x components as a function of etching time, recorded by an XPS depth profile.

Figure S4 shows the atomic percentages of a TaVO_x layer on which an XPS depth profile is performed. The atomic proportions were quantified using the regions set for the individual elements from the XPS spectra. This results in a comparable composition at the sample surface to the procedure used in the main body of the manuscript, in which the atomic amount was determined based on the components. After a depth step, it can be seen that the ratio of Ta to V is changing. A further depth step continues this trend, so that the Ta content obtained is larger than that of the V. However, we do not attribute this to a general change in composition. It appears to be more likely that this is an effect of the etching procedure for the depth profiling. Preferential etching effects may be responsible for this.

KAPITEL 4

Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Dissertation präsentierten Ergebnisse verknüpfen die Aspekte der Grundlagenforschung an elektrochromen Materialien mit den technologisch relevanten, auf den anwendungsbezogenen Einsatz fokussierten Gesichtspunkten dieser funktionalen Dünnschichten. Dabei konnten für die Forschungsebene relevante Herangehensweisen, wie beispielsweise der Einsatz neuer Abscheidemethoden, etwa die Ionenstrahlsputterdeposition, gewählt und das Schichtwachstum erfolgreich umgesetzt werden. Gleichzeitig wurden für die Technologie elektrochromer Bauteile Faktoren untersucht, welche hinsichtlich des kommerziellen Einsatzes Gesichtspunkte aufweisen, die für eine Verbesserung bereits bestehender Systeme von hoher Relevanz sein können.

Das Material des Wolframoxids, welches bereits auf industrieller Ebene mittels der Sputterdeposition hergestellt und kommerziell vertrieben wird, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgreich mittels der Methode der Ionenstrahlsputterdeposition abgeschieden werden. Für diese weniger verbreitete Variante der Sputterdeposition bieten sich auf der Ebene der Grundlagenforschung weitere Möglichkeiten für die Entwicklung von Modellsystemen. Diese können in weiteren Schritten auf andere Abscheidemethoden, welche sich für die Hochskalierung der Probenfläche und somit einen anwendungsbezogenen Einsatz anbieten, übertragen werden. Es konnte gezeigt werden, dass technologisch relevante Eigenschaften der Proben durch die Verwendung verschiedener Präparationsparameter, etwa der Zusammensetzung des Prozessgas-Gemischs oder der gewählten Wachstumstemperatur, gezielt beeinflussbar sind. Beispiele hierfür sind die entsprechende Komposition, die optischen Eigenschaften oder die strukturelle Charakteristik und somit der Kristallisationsgrad. Weiterhin können hieraus etwa Schichten mit einer deutlich veränderten Morphologie und von wesentlich kompakterer Struktur, beispielsweise im Vergleich zu konventionell gesputterten Proben, hergestellt werden. Im Hinblick auf die elektrochromen Eigenschaften ermöglicht eine zielori-

enterte Auswahl der Parameter die Herstellung von Dünnschichten, welche ein vorteilhaftes Schaltverhalten garantieren. Ebenso konnte anhand der zusätzlichen *in-operando*-Dotierung mittels Wasserstoff die positive Beeinflussung des elektrochromen Schaltverhaltens demonstriert und somit eine weitere Stellschraube dargelegt werden, auf welche zur Optimierung des Materials zurückgegriffen werden kann.

Weiterhin konnte die Abscheidung von Wolframoxid-Schichten unter Verwendung der konventionellen RF-Sputterdeposition erfolgreich umgesetzt werden. Hieraus wurden Proben ausgewählt, welche anschließend für die gewählten Bedingungen der elektrochemischen Behandlung eine unzureichende Zyklenstabilität und somit eine verringerte elektrochrome Schaltleistung zeigten. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse sollte das Konzept der Schutzschicht, welches bereits in der Batterieforschung eingesetzt wird, aufgegriffen und dessen Auswirkung auf die Zyklenstabilität überprüft werden. Als Material der Wahl wurde hierbei eine ultradünne, mittels der ALD abgeschiedene Aluminiumoxid-Schicht, deponiert mit direktem Kontakt zur Wolframoxid-Oberfläche, eingesetzt. In der Batterieforschung wird die positive Wirkung einer Al_2O_3 -Schutzschicht auf die Bildung eines Li–Al–O-Glas zurückgeführt, welches unerwünschte Verbindungen mit dem Elektrolyten, basierend auf Carbonaten, verhindert. Entgegen der mangelnden Zyklenstabilität der reinen Wolframoxid-Schicht konnte in der Untersuchung des $\text{Al}_2\text{O}_3|\text{WO}_x$ -Schichtsystems eine erhebliche Verbesserung erzielt werden. Im Zusammenhang mit der Optimierung der Zyklenstabilität ist, speziell für die Anwendung und den kommerziellen Einsatz in einem elektrochromen Bauteil, die Schaltleistung unter Anwesenheit externer Faktoren von zentraler Bedeutung. Hierbei kann beispielsweise das ungewollte Eindringen von Feuchtigkeit die elektrochemische Stabilität des Materials beeinflussen. Für die Untersuchung dieses externen Einflusses wurde dem verwendeten Elektrolyten ein Wassergehalt von 10 Vol.-% zugegeben. Für das System einer reinen Wolframoxid-Schicht ist während der elektrochemischen Behandlung mit solch einem wasserhaltigen Elektrolyten eine rasche Degradation, insbesondere bezüglich des aufgehellten Zustands, erkennbar. Im Gegensatz dazu konnte die Überlegenheit des $\text{Al}_2\text{O}_3|\text{WO}_x$ -Schichtsystems anhand der stabilen elektrochromen Schaltleistung untermauert werden. Die Vorzüge eines derart kombinierten Schichtsystems gegen äußere Einflüsse, insbesondere seine stabilisierende Wirkung in Bezug auf das langfristige elektrochrome Schalten, könnte eine Schlüsselrolle für zukünftige Konzepte elektrochromer Geräte darstellen.

Neben der intensiven Forschung an der elektrochrom aktiven Elektrode, für die Wolframoxid ein etabliertes Material darstellt, bietet für ein elektrochromenes Bauteil vor allem die Gegenelektrode erhebliches Potenzial zur Verbesserung der Gesamtleistung. Abhängig von dem Einsatzfeld sind an diese unterschiedliche Anforderungen hinsichtlich der optischen Charakteristika gegeben. So sollte beispielsweise bei der Technologie des Smart Windows die Gegenelektrode im interkalierten Zustand eine hinreichend hohe optische Durchlässigkeit und gleichzeitig einen weitestgehend farbneutralen Zustand aufweisen, um eine maximale Aufhellung der Fenstervorrichtung zu erzielen. Gleichzeitig ist eine geeignete elektrochemische Stabilität vonnöten, welche eine hohe Zyklenstabilität sowie die Fähigkeit der Interkalation geeigneter Ionen voraussetzt. Neben der generellen Eignung für den Ladungstransfer ist

schließlich auch der Aspekt der Speicherfähigkeit für die eingesetzten Ionen von Relevanz. Als Gegenelektrode eignen sich prinzipiell auch Materialien, welche als reine Ionenspeicher fungieren, jedoch, eine hohe Farbneutralität im (de-) interkalierten Zustand vorausgesetzt, lediglich schwach ausgeprägte elektrochrome Eigenschaften aufweisen.

Ein für den Einsatz als Gegenelektrode häufig in Betracht gezogenes Material stellt das Vanadiumpentoxid dar, welches aufgrund seiner Lagenstruktur die Möglichkeit zur Ioneneinlagerung und daher einen geeigneten Ladungstransfer mit sich bringt. Jedoch ergeben sich hierfür, speziell im Li^+ -interkalierten Fall, mangelnde optische Merkmale, welche sich in einer unzureichenden Farbneutralität bemerkbar machen. Diese Problematik konnte im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen werden. Dabei ist es gelungen, Tantalvanadiumoxid-Schichten mittels der RF-Sputterdeposition unter Verwendung unterschiedlicher O_2/Ar -Verhältnisse im Prozessgas herzustellen. Hierin zeigten alle Proben in anschließenden spektro-elektrochemischen Untersuchungen eine anodisch/kathodisch-elektrochrome Schaltcharakteristik, welche bereits anhand des reinen Vanadiumpentoxids beobachtet werden konnte. Dennoch resultierte für das Material des Tantalvanadiumoxids eine erhöhte Farbneutralität des interkalierten Zustands, was für einen Einsatz dieses Materials etwa als Gegenelektrode in einem Smart Window spricht.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit konnte ein tiefergehendes Verständnis des Tantalvanadiumoxids, im Speziellen über dessen elektronische Struktur und deren Veränderung bei der elektrochemischen Analyse, erzielt werden. Die Untersuchung des Materialsystems des Tantalvanadiumoxids zeigte somit einen in Frage kommenden Lösungsansatz, um die mangelnden optischen Eigenschaften des reinen Vanadiumoxids zu umgehen, gleichzeitig jedoch geeignete elektrochemische Eigenschaften zu erlangen.

Aufbauend auf den Resultaten zum Tantalvanadiumoxid konnten erste Bemühungen unternommen werden, um den Weg hin zu einem elektrochromen Feststoff-Bauteil zu ebnen. Dabei wurde die Kombination dieses Materials mit dem Feststoff-Elektrolyten LiPSON, hergestellt mittels der Sputterdeposition, in einer Modellzelle erprobt. Anhand einer XPS-Tiefenprofil-Analyse, welche Auskunft über die Schnittstelle des LiPSON|TaVO_x-Schichtsystems geben sollte, konnte kein signifikanter Hinweis auf die Bildung unerwünschter Phasen im Grenzflächenbereich erfolgen. Weiterhin sollten anhand einer Chronoamperometrie-Untersuchung die elektrochemische Zyklisierbarkeit sowie die resultierenden elektrochromen Eigenschaften des Schichtsystems betrachtet werden. Daraus ging ein stabiler Ladungstransfer, einhergehend mit einer geringen optischen Modulation zwischen den (de-) interkalierten Zuständen, hervor, so dass eine hohe Transmission in Verbindung mit ausreichender Farbneutralität gewährleistet ist. Somit ist es gelungen die generelle Eignung des Tantalvanadiumoxids als Ionenspeicherschicht auch in Verbindung mit LiPSON zu demonstrieren und das Potenzial dieser Materialkombination für die Entwicklung eines elektrochromen Feststoff-Bauteils hervorzuheben.

Um die Brücke hin zum elektrochromen Feststoff-Bauteil zu schlagen, wurde ebenso auf die Kombination von Wolframoxid mit LiPSON, beides jeweils hergestellt mittels der Sputterdeposition, eingegangen. Dabei handelt es sich um unveröffentlichte Untersuchungen, welche

auf das Wachstum von LiPSON auf unterschiedlich vorbehandelten Wolframoxidschichten eingehen. Für die betrachteten Schichtsysteme konnte eine prinzipielle Umsetzung nachgewiesen und ein reversibles, elektrochromes Schaltverhalten gezeigt werden. Als besonders erfolgversprechend für weitergehende Analysen kann das Schichtsystem, welches auf dem in Publikation II vorgestellten Wolframoxid basiert, bewertet werden.

Dennoch decken die Resultate dieser Arbeit einige Herausforderungen auf, welche ein tiefergehendes Verständnis in der Konstruktion eines elektrochromen Feststoff-Bauteils erfordern. Vor allem das Auftreten der Abscheidungsprozess-bedingten Blaufärbung des LiPSON|WO_x-Schichtsystems beziehungsweise das Ausbleiben dieser muss verstanden werden und für eine Optimierung des resultierenden elektrochromen Gesamtsystems kontrollierbar sein. Dies erfordert weitere Strategien für die Konstruktion des angestrebten Bauteils. Beispielsweise könnte das Konzept der Schutzschichten aufgegriffen werden, um eine LiPSON-Abscheidung ohne eine Blaufärbung des resultierenden LiPSON|WO_x-Schichtsystems umzusetzen. Weiterhin könnte damit eine verbesserte elektrochemische Stabilität, gerade im Hinblick auf äußere Faktoren, gegeben sein.

Erfreulicher Weise zeigen die ersten Resultate des LiPSON|TaVO_x-Schichtsystems eine mögliche Umsetzung mittels der Sputterdeposition, einhergehend mit geeigneten elektrochemischen Eigenschaften. Somit könnte ein nächster Schritt darin bestehen, dass Feststoffbauteil nicht auf dem Wolframoxid aufzubauen, sondern das Schichtsystem aus entgegengesetzter Richtung, ausgehend von der Tantalvanadiumoxid-Schicht, herzustellen. Vorab sollten hierzu auch weitere Untersuchungen in Anlehnung an das betrachtete LiPSON|WO_x-Schichtsystem stattfinden, für welche die LiPSON|TaVO_x-Schichtsysteme auf Tantalvanadiumoxid-Proben mit unterschiedlichem Grad der Li⁺-Interkalation basieren. Im weiteren Verlauf ist neben dem Wachstum der LiPSON-Schicht auf einem Elektroden-Material auch der umgekehrte Fall und somit das Wachstum des Elektroden-Materials auf der LiPSON-Schicht von entscheidender Bedeutung. Dies stellt schließlich einen notwendigen Herstellungsschritt für das elektrochrome Bauteil dar, dessen Aspekte in der vorliegenden Arbeit noch nicht betrachtet werden konnten.

Abseits davon könnte in Anlehnung an das Konzept der „anodenfreien“ Batterie die Verwendung einer vergleichbaren Zellkonstruktion eine weitere Alternative darstellen. In der Batterieforschung wird dabei auf den Einsatz der Graphit-Anode verzichtet, sodass lediglich der direkte Metall-Kontakt zur Elektrode verbleibt, an dem sich die Lithium-Ionen entladen können. Im Falle der elektrochromen Zelle würde hierzu anstelle einer Metallelektrode, eine TCO-Schicht zum Einsatz kommen. Um eine solche Zelle für den elektrochromen Einsatz zu realisieren, sollte jedoch die transferierte Ladungsmenge gering sein, da im deinterkalierten Fall der elektrochrom aktiven Elektrode die Li⁺-Ionen an der TCO-Gegenelektrode entladen und die dabei einsetzende, elektrochemische Abscheidung von Lithium eine rasche Verschlechterung des optischen Zustands zur Folge haben könnte. Um den Betrieb eines elektrochromen Bauteils mit geringen Ladungsmengen zu ermöglichen, ist jedoch eine hinreichend hohe Einfärbefeffizienz für die elektrochrom aktive Schicht vonnöten, um weiterhin einen möglichst großen Kontrast zu erzielen.

Um im Konzept der anodenfreien Zellkonstruktion die mögliche Problematik des verschlechterten optischen Zustands bei der elektrochemischen Abscheidung von Lithium zu umgehen, könnte ein modifiziertes Zelldesign eine weitere Option darstellen. Anstatt der Lagenstruktur ist hierfür eine seitlich orientierte Anordnung der Elektrolyt- und TCO-Schicht, angrenzend an die elektrochrom aktive Elektrode, denkbar. Alternativ könnte entsprechend des nicht-anodenfreien Konzepts zusätzlich die Ionenspeicherschicht in die seitliche Anordnung integriert werden. Für dieses Zelldesign ist jedoch eine geeignete laterale Diffusion der Ionen durch die elektrochrom aktive Elektrode eine zwingende Voraussetzung.

Die vorliegende Arbeit konnte eine Vielzahl geeigneter, teilweise bislang wenig erforschter Einzelsysteme vorstellen, welche die Umsetzung eines elektrochromen Bauteils, vollständig herstellbar mittels der Sputterdeposition, realisierbar erscheinen lassen. Dieser Aspekt ist speziell für die Etablierung der Herstellung auf der industriellen Ebene wertvoll, sodass auch zukünftige Forschungsbemühungen von hoher Relevanz für die Weiterentwicklung der betrachteten Technologie sind. Auf dem Weg dahin konnten anhand dieser Arbeit eine Reihe von grundlegenden Fragen geklärt und weitere Konzepte, die für den anwendungsorientierten Einsatz von großem Interesse sind, vorgestellt werden. Gleichzeitig sind Wege und Vorgehensweisen für weitere Studien aufgezeigt, sodass die Realisierung eines gesputterten, elektrochromen Bauteils auch zukünftig ein reizvolles Forschungsfeld darstellt.

ANHANG A

Weiterführende Untersuchungen

Im folgenden Kapitel soll auf weiterführende Untersuchungen an den vorausgehend vorgestellten Materialsystemen eingegangen werden. Dabei liegt der Schwerpunkt vor allem in der Materialkombination von elektrochromem Wolframoxid mit dem Feststoffelektrolyten LiPSON. Gleichzeitig soll die Untersuchung der Li^+ -Ionen-Diffusion am Materialsystem TaVO_x ergänzt werden.

A.1 Untersuchung des Schichtsystems $\text{LiPSON}|\text{WO}_x$

Im Folgenden wird ein Dünnschichtsystem bestehend aus Wolframoxid und LiPSON (welches nachfolgend auch mit $\text{LiPSON}|\text{WO}_x$ bezeichnet wird) betrachtet. Hierfür werden Röntgenamorphe WO_x -Proben verwendet, welche von der *EControl-Glas GmbH & Co. KG* zur Verfügung gestellt wurden. Dabei befindet sich die circa 630 nm dicke Wolframoxid-Schicht auf einem mit FTO-beschichtetem K-GlassTM Substrat.

Vor der weiterführenden Untersuchung, in welcher das WO_x -System mit LiPSON kombiniert wird, werden zunächst die grundsätzlichen Schalteigenschaften anhand der später eingesetzten, elektrochemischen Messroutine betrachtet. Hierfür kommt die Methode der Chronoamperometrie zum Einsatz. Diese setzt sich aus vier vollständigen Zyklen zusammen, innerhalb welcher zunächst für eine halbe Stunde eine Li^+ -Interkalation bei einem Potential von -1 V stattfindet, gefolgt von einer zweistündigen Deinterkalations-Phase bei 1 V . Abgeschlossen wird die Messung durch einen weiteren Halbzyklus, erneut bei -1 V für eine halbe Stunde. Vor dem ersten vollständigen Zyklus wird für sechs Stunden ein Potential von 1 V angelegt. Die Wahl für eine verhältnismäßig lange Zyklendauer der (De-) Interkalation wird anhand der Untersuchungen am $\text{LiPSON}|\text{WO}_x$ -Dünnschichtsystem ersichtlich, auf welches im Anschluss eingegangen wird. Die Messungen wurden mittels einer *PECC-2* Messzelle von

Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG im Drei-Elektroden-Aufbau durchgeführt. Der verwendete Elektrolyt sowie weitere technische Geräte entsprechen den in den Veröffentlichungen genannten und können in Kapitel 3 nachgelesen werden.

Anhand von Abbildung A.1 a) ist die zeitliche Entwicklung der Transmission bei einer Wellenlänge von 550 nm gezeigt. Die optische Messung der Probe findet dabei im eingebauten Zustand innerhalb der Messzelle statt, sodass das Komplettsystem, bestehend aus der Probe, dem Quarzglas-Sichtfenster der Zelle sowie dem Elektrolyten, betrachtet wird. Für die Untersuchung dieser Probe sowie für das nachfolgende LiPSON|WO_x-System wird sich stets auf diese Wellenlänge bezogen, da das menschliche Auge für diesen Bereich eine hohe Empfindlichkeit aufweist, welches als maßgebendes Kriterium dienen soll. Anhand der genannten

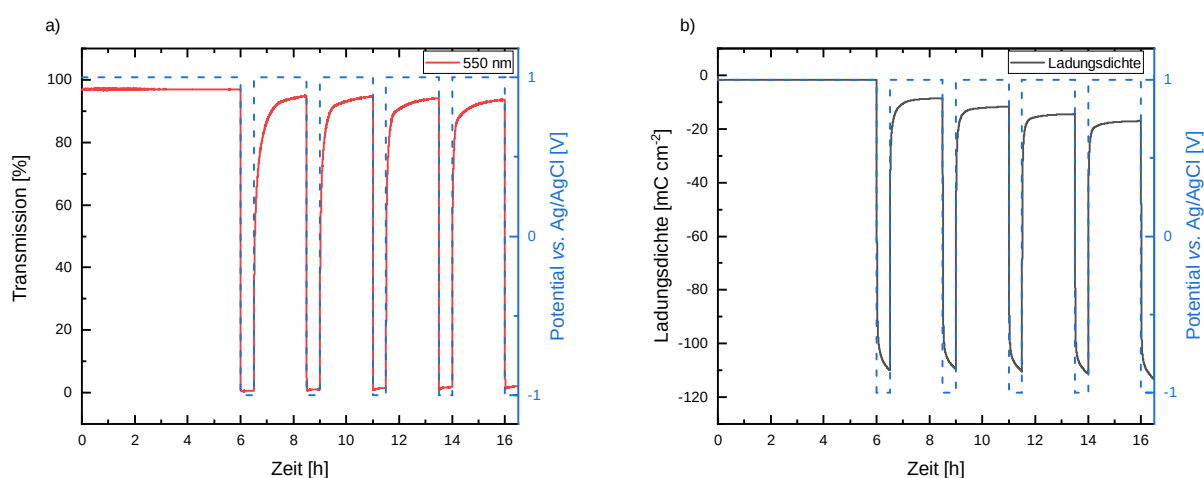


Abbildung A.1: a) Transmission bei 550 nm sowie b) die zeitliche Entwicklung der Ladungsdichte, jeweils aufgenommen während einer Chronoamperometrie-Messung (zwischen dem Potential -1 und 1 V) an einer WO_x Probe.

Abbildung ist für den initialen Zustand der Probe ein hohes Transmissionsvermögen von 97,0 % auszumachen. Für den Verlauf der Messung ist erkennbar, dass sich dieser Zustand in der gewählten Halbzyklenzeit nicht vollständig wiederherstellen lässt. Nach der initialen Einfärbung und dem darauf folgenden Entfärbe-Schritt weicht die Transmission am Ende der Deinterkalation um etwa 2,1 % vom initialen Zustand ab. Für die nachfolgenden Zyklen ist lediglich ein leichter Rückgang erkennbar, sodass für die finale Deinterkalation noch immer eine Transmission von 93,6 % erzielt werden kann. Jedoch ist hervorzuheben, dass die Phasen der Deinterkalation mit zunehmender Zyklendauer schneller eine Sättigung aufweisen, was auf eine verbesserte Schaltkinetik hindeutet. Bestätigt werden kann dies durch die Schaltzeit, welche beispielsweise bei der Entfärbung des ersten Zyklus eine Dauer von 1598 s aufweist, für den letzten Entfärbe-Zyklus dagegen bei lediglich 456 s liegt. Im Allgemeinen muss angemerkt werden, dass dies für eine Anwendung mangelhafte Schaltzeiten darstellt. Die hohen Werte ergeben sich jedoch aufgrund der für das Einzelsystem unnötig langen Interkalations-Phasen von einer halben Stunde. Generell sind aufgrund der geeigneten

Schaltzeiten der Einfärbung ≤ 15 s diese hohen Zeiten der Halbzyklen für das Einzelsystem WO_x nicht vonnöten, werden hier jedoch zwecks Vergleichbarkeit mit nachfolgenden Untersuchungen entsprechend gewählt.

Abbildung A.1 b) zeigt den zeitlichen Verlauf der Ladungsdichte, welcher sich aus der Messung ergibt. Es wird deutlich, dass eine monotone Verschiebung der Gesamtladung hin zu negativen Werten zu beobachten ist. Dies weist auf einen Hintergrundstrom bei negativ angelegtem Potential und somit auf weitere Reduktionsprozesse hin, welche an dieser Stelle nicht genauer zugeordnet werden können. Gegebenenfalls könnte es sich hierbei jedoch um Reduktionsprozesse handeln, welche auf Feuchtigkeit innerhalb der Messzelle zurückzuführen sind. Eine weitere Auffälligkeit liegt im initialen Interkalations-Schritt, für welchen sich mit etwa 108 mC cm^{-2} die größte Ladungsmenge umsetzen lässt. Dies ist für den ersten Zyklus jedoch häufig auch bei anderen Methoden wie der Cyclovoltammetrie, zu beobachten. Das Zustandekommen kann hierbei mit ablaufenden, initialen chemischen Konditionierungsprozessen begründet werden. Trotz der mit zunehmender Zyklenzahl monotonen Verschiebung der Ladung hin zu negativen Werten ist für die Folgezyklen die umgesetzte Ladung vergleichbar und liegt für den letzten Interkalationsschritt bei $96,3 \text{ mC cm}^{-2}$.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die gewählten Messbedingungen für das WO_x -Einzelsystem sicherlich nicht die besten Schalteigenschaften mit sich bringen, jedoch dieses nicht irreversibel schädigen. Trotz der geringen Zyklenzahl deutet sich bereits an, dass das System mit weiteren durchlaufenen Zyklen möglicherweise „eingefahren“ werden kann und dadurch zunehmend an Stabilität gewinnt. Untermauert wird dieser Eindruck durch die Verbesserung der Entfärbe-Schaltzeiten mit zunehmender Messdauer. Speziell für die folgende Untersuchung des Schichtsystems bleibt festzuhalten, dass die gewählten Bedingungen verwendet werden können, ohne die reine WO_x -Schicht nachhaltig zu schädigen.

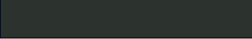
Tabelle A.1: Übersicht der unterschiedlich interkalierten Wolframoxid-Substrate.

Substrat	t [s]	Ladungsdichte [mC cm^{-2}]	$T(550 \text{ nm})$ [%]	$T(630 \text{ nm})$ [%]
unbehandelt	0	0	96,3	93,3
halb interkaliert	26,6	8,9	49,4	45,5
voll interkaliert	300	116,3	0,5	0,4

Für die weiterführende Untersuchung des $\text{LiPSON}|\text{WO}_x$ -Schichtsystems dienen neben dem unbehandelten Wolframoxid unterschiedlich vorbehandelte WO_x -Schichten als Substrate. Für diese gibt Tabelle A.1 eine Übersicht. Neben dem reinen Wolframoxid kommen zwei weitere Substrate zum Einsatz, welche zuvor einer Chronoamperometrie-Messung bei einem angelegten Potential von -1 V (für unterschiedliche Zeiten, vergleiche Tabelle A.1) ausgesetzt waren. Hieraus resultieren Proben mit einer unterschiedlichen Menge interkalierter Li^+ -Ionen. Dabei wurde der Interkalationsgrad so gewählt, dass sich, bezogen auf die Wellenlänge von 550 nm , eine Transmission von etwa 50% („halb interkaliert“, hierfür wird eine Ladungsmenge von etwa $8,9 \text{ mC cm}^{-2}$ eingebracht) sowie eine maximale Einfärbung („voll interkaliert“, wofür eine Ladungsmenge von etwa $116,3 \text{ mC cm}^{-2}$ eingebracht wird) ergeben.

Die Vorbereitung der elektrochemisch vorbehandelten Substrate wurde dabei in einer mit Argon betriebenen Glovebox durchgeführt. Nach der initialen Probenbehandlung mittels der Chronoamperometrie wurden diese mit wasserfreiem Isopropanol abgespült. Im Anschluss wurde mittels der RF-Sputterdeposition eine LiPSON-Schicht mit einer Dicke von etwa 40 nm abgeschieden. Hierfür entsprechen die gewählten Prozessparameter den in der Publikation „*Assessing the Electronic Structure of TaVO_x and Its Electrochromic Performance in Combination with LiPSON*“ genannten und können unter Kapitel 3 nachgelesen werden. Die relativ geringe Schichtdicke wurde gewählt, weil sie auf der einen Seite eine vollständig geschlossene LiPSON-Schicht gewährleistet, andererseits weitere Analysemethoden wie das Erstellen eines Tiefenprofils ermöglicht, um die Schnittstelle des LiPSON|WO_x-Schichtsystems zu untersuchen.

Tabelle A.2: Kalkulierte optische Farbeindrücke (entsprechend der jeweiligen Einfärbung der Zellen) der verwendeten WO_x-Substrate sowie der LiPSON|WO_x-Proben in unterschiedlich geschalteten Zuständen.

	WO _x (Substrat)	LiPSON WO _x (unbehandelt)	LiPSON WO _x (deinterkaliert)	LiPSON WO _x (interkaliert)
unbehandelt				
halb interkaliert				
voll interkaliert				

In Tabelle A.2 wird der optische Farbeindruck der jeweiligen Probe in der entsprechenden Zelle dargestellt. Dieser entspricht der realen optischen Farbe, die mit dem Spektrometer (innerhalb der Messzelle) gemessen und zu RGB (rot, grün, blau) -Werten, unter Berücksichtigung der D65-Standard-Beleuchtung, konvertiert wurde. In genannter Tabelle werden die Farbgebungen der verwendeten WO_x-Substrate, der LiPSON|WO_x-Schichtsysteme im Herstellungszustand, sowie weitere Schaltzustände dieses Systems, auf welche an späterer Stelle eingegangen werden soll, gezeigt. Zunächst ergeben sich die zu erwartenden Farbeindrücke der WO_x-Substrate. Dabei zeigt sich für die unbehandelte Probe ein farblos-transparenter Zustand. Das mit der Bezeichnung „halb interkaliert“ versehene Substrat zeigt eine leichte Blaufärbung, das als „voll interkaliert“ bezeichnete Substrat dagegen eine tief-blaue Einfärbung.

Nach der Abscheidung der zusätzlichen LiPSON-Schicht geht anhand der in Tabelle A.2 gezeigten optischen Farbgebungen hervor, dass sich für das LiPSON|WO_x-Schichtsystem, verglichen zum ursprünglichen Substrat, veränderte optische Eigenschaften ergeben. Beispielsweise ist für das Schichtsystem, welches auf das unbehandelte WO_x abgeschieden wurde und zunächst farblos-transparent vorliegt, eine deutliche Blaufärbung ersichtlich. Für das Schichtsystem, welches auf das elektrochemisch vorbehandelte Substrate mit leicht blauer Farbgebung, bezeichnet mit „halb interkaliert“, hergestellt wurde, ist eine weitere Verstärkung der blauen Färbung erkennbar. Die LiPSON|WO_x-Probe, die auf dem voll interkalierten Substrat hergestellt wurde, zeigt ebenso einen veränderten optischen Eindruck, welcher einer dunkel-grauen Farbgebung entspricht. Anzumerken bleibt, dass sich auf der

Probenfläche (etwa $3,14\text{ cm}^2$) für das Schichtsystem jeweils ein homogener Farbeindruck ergeben hat. In weiteren Untersuchungen konnte unter Verwendung der WO_x -Substrate von *EControl-Glas GmbH & Co. KG* bereits eine blaue Einfärbung für kurze Wachstums-Zeiten der LiPSON-Schicht von lediglich einer Minute beobachtet werden.⁷ Unter den eingesetzten Wachstumsbedingungen ergeben sich für das reine LiPSON-System optisch farbneutrale Schichten. Die veränderte Farbgebung der auf WO_x abgeschiedenen Proben könnte daher auf einen Lithium-Eintrag in das Wolframoxid zurückzuführen sein. Das Phänomen dieser prozessbedingten Lithium-Interkalation wurde ebenso anhand des TaVO_x -Systems berichtet und kann in der Publikation „*Assessing the Electronic Structure of TaVO_x and Its Electrochromic Performance in Combination with LiPSON*“ (vergleiche Kapitel 3) nachgelesen werden.

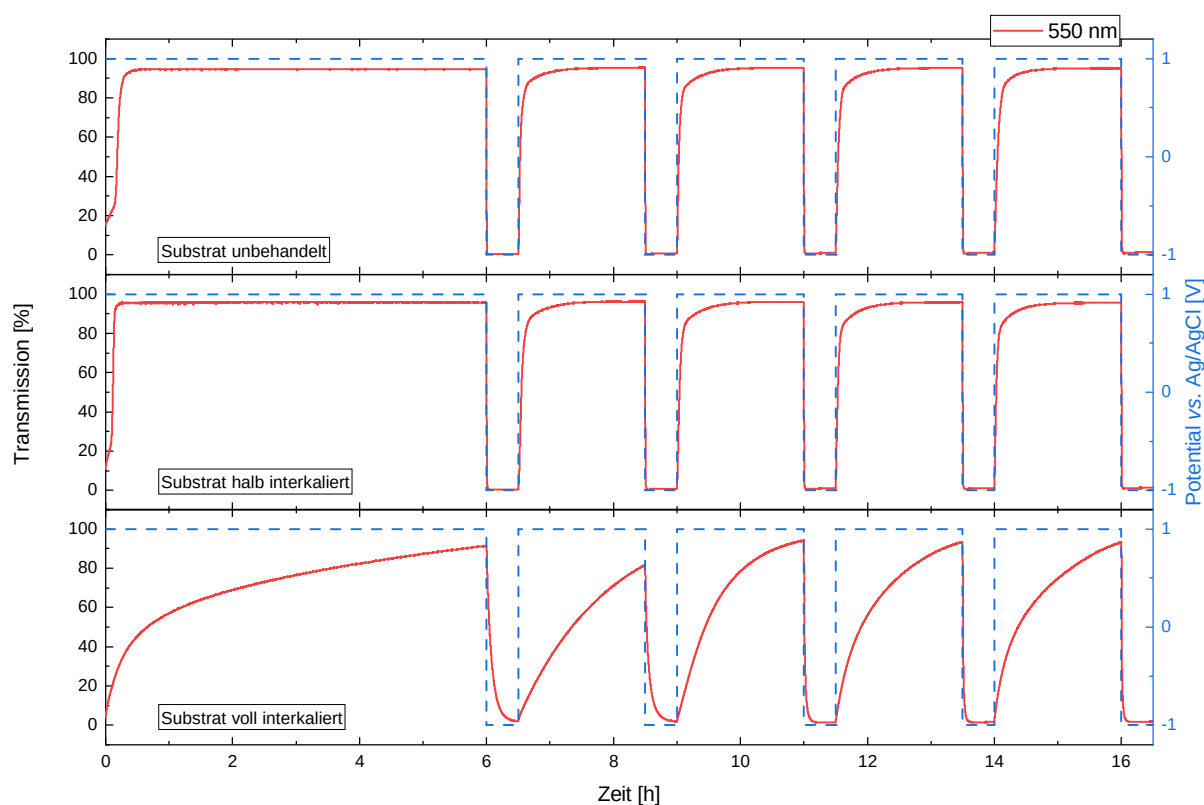


Abbildung A.2: Zeitliche Entwicklung der Transmission (bei einer Wellenlänge von 550 nm) während der durchgeführten Chronoamperometrie, jeweils zwischen den Potentialen -1 und 1 V .

⁷Unter Annahme einer gleichbleibenden Wachstumsrate und einer bereits deckenden Schicht, würde sich hierfür eine Schichtdicke von 5 nm ergeben.

Es bleibt anzumerken, dass eine veränderte Farbgebung des Wolframoxids nach einer zusätzlichen LiPON-Abscheidung bereits in früheren, unveröffentlichten Arbeiten beobachtet werden konnte. Dabei resultierten für einige Wachstumsparameter inhomogene sowie braun-gräuliche Einfärbungen des resultierenden Schichtsystems, wobei der optisch farbneutrale Zustand im Anschluss nicht vollständig wiederhergestellt werden konnte.

Im weiteren Verlauf soll anhand von Chronoamperometrie-Messungen überprüft werden, ob sich die LiPON|WO_x-Schichtsysteme nach dem Herstellungszustand entfärben lassen und welche grundlegenden Schalteigenschaften sich für diese ergeben. Für die genannten Schichtsysteme findet sich eine solche Analyse jeweils in Abbildung A.2 wieder, worin die in Tabelle A.2 vorgestellten LiPON|WO_x-Proben untersucht werden. Für die Analyse wurde die gleiche Messroutine angewendet, die zuvor für das reine WO_x anhand von Abbildung A.1 diskutiert wurde.

Zunächst soll auf die initiale Phase der Deinterkalation der Proben eingegangen werden. Für diesen ersten Entfärbe-Schritt wird für eine Dauer von sechs Stunden das positive Potential von 1 V angelegt. Für die beiden LiPON|WO_x-Systeme, welche auf dem unbehandelten beziehungsweise halb interkalierten Wolframoxid-Substrat basieren, zeigt sich eine vergleichbare Entwicklung der optischen Transmission. Erstgenanntes System startet für die gegebene Wellenlänge bei einem Transmissionsvermögen von 14,7 % und nimmt nach sechs Stunden der Deinterkalation einen Wert von 94,5 % ein. Das System, welches auf dem halb interkalierten Substrat aufbaut, weist eine initiale Transmission von 9,9 % auf und kann auf einen Wert von 95,8 % aufgehellt werden. Sowohl die Start-, als auch die Endwerte der optischen Transmission sind somit für beide Systeme vergleichbar. Lediglich die Schaltzeit unterscheidet sich, was ein Vergleich des Transmissionsverlaufs zeigt. So erreicht das System, welches auf dem halb interkalierten Substrat abgeschieden ist, schneller die Sättigung. Es ergibt sich eine Schaltzeit von 495 s. Dagegen weist die LiPON|WO_x-Probe, abgeschieden auf einem unbehandelten WO_x-Substrat, eine deutlich höhere Schaltzeit von 918 s auf. Für beide Systeme verbessert sich die Schaltcharakteristik der Entfärbung, sodass sich im finalen Deinterkalations-Prozess eine Schaltzeit von 540 s (für das System mit dem unbehandelten WO_x-Substrat) beziehungsweise 357 s (für das System mit dem halb interkalierten WO_x-Substrat) ergibt. Vor allem ersteres zeigt, verglichen zur Schaltzeit der initialen Entfärbung, eine deutliche Verbesserung. Dennoch weist die Probe, für welche ein halb interkaliertes WO_x-Substrat verwendet wird, über alle Zyklen hinweg geringere Schaltzeiten des Entfärbeprozesses auf. Generell liegen die Schaltzeiten der Einfärbung jedoch deutlich unter denen der Entfärbung und sind für beide Proben sehr vergleichbar. So ergibt sich für die initiale sowie die finale Einfärbung eine Schaltzeit von 14 s beziehungsweise 19 s (jeweils für das System mit dem unbehandelten WO_x-Substrat) und 24 s beziehungsweise 17 s (jeweils für das System mit dem halb interkalierten WO_x-Substrat).

Abschließend sei auf die zeitliche Entwicklung der Transmission für das LiPON|WO_x-System eingegangen, welches auf der Basis eines voll interkalierten WO_x-Substrates deponiert wurde. Ersichtlich wird, dass der einleitende Entfärbezyklus der Chronoamperometrie eine träge Schaltcharakteristik aufweist, sodass sich im gesamten Bereich kein gesättigter Verlauf der Transmission ergibt. Dieser Sachverhalt zeigt deutlich auf, weshalb für die dargestellte

Probenserie diese vergleichsweise langen Zeiten der Halbzyklen gewählt wurden. Dennoch kann die Schicht entfärbt werden, sodass die Transmission ausgehend vom Herstellungszustand (mit einem Wert von 3,3 %) nach sechsstündigem Durchlaufen des Potentials von 1 V auf einen Wert von 91,4 % aufgehellt werden kann. Jedoch ergibt sich hierfür eine ungenügende Schaltzeit von über 4 h. Für die darauf folgende Phase der Ionen-Interkalation (mit einer Schaltzeit von 671 s) ist aus dem Verlauf ebenso keine deutlich ausgeprägte Sättigung erkennbar. Dennoch scheint am Ende des genannten Halbzyklus die maximale Einfärbung erreicht zu sein, da das Transmissionsvermögen mit etwa 1,9 % einen zu den Folgezyklen vergleichbaren Wert liefert. Für diese nachfolgenden Zyklen weist die zeitliche Entwicklung der Transmission ein gesättigtes Einfärbeverhalten auf.

Die sich der ersten Interkalations-Phase anschließende Deinterkalation zeigt erneut eine mangelnde Schaltcharakteristik, sodass am Ende dieses Halbzyklus (und somit nach einer Dauer von zwei Stunden) die Probe lediglich ein Transmissionsvermögen von 81,8 % aufweist. Mit zunehmender Zyklenzahl ist jedoch eine Verbesserung der Schaltcharakteristik (sowohl im Interkalations- als auch im Deinterkalations-Prozess) erkennbar. Somit ergibt sich am Ende des abschließenden Prozesses der Entfärbung eine maximale Transmission von 93,3 % (jedoch mit einer Schaltzeit von über einer Stunde). Die abschließende Deinterkalation zeigt dagegen eine deutlich ausgeprägte Sättigung im Verlauf der Transmission und weist eine akzeptable Schaltzeit von etwa 97 s auf. Ähnlich wie für die vorausgehend diskutierten Proben, deutet sich eine Verbesserung der Schaltcharakteristik mit zunehmender Messdauer an.

Aus Tabelle A.2 lässt sich für die jeweilige Probe der entfärbte Zustand vor der finalen Deinterkalations-Phase entnehmen (nach einer gesamten Messdauer von 16 h). Hierfür zeigen alle Proben eine geeignete Farbneutralität auf. Weiterhin kann Tabelle A.2 der finale Farbeindruck der Proben, welcher nach dem abschließenden Prozess der Interkalation (und einer gesamten Messdauer von 16,5 h) vorliegt, entnommen werden, welcher in einer tief blauen, teils gräulichen Einfärbung resultiert.

In Abbildung A.3 ist für die jeweiligen Proben der Verlauf der Ladungsdichte während der durchgeführten Chronoamperometrie dargestellt. Analog zur zeitlichen Entwicklung der optischen Transmission aus Abbildung A.2 ergibt sich für das Schichtsystem, welches auf ein unbehandeltes WO_x - beziehungsweise auf ein halb interkaliertes WO_x -Substrat abgeschieden wurde, ein über die Messdauer vergleichbarer Verlauf. Hierin ist für die Deinterkalationsphase eine deutlich gesättigte Ausprägung der Ladungsmengendichte gegeben. Innerhalb des ersten Entfärbe-Prozesses ist erkennbar, dass für beide Systeme ein Ladungsausbau von etwa 30 mC cm^{-2} erfolgt. Dies deutet darauf hin, dass beide Schichtsysteme im Herstellungszustand eine vergleichbare, eingebrachte Ladungsmenge besitzen, was bereits anhand des optischen Farbeindrucks durch Tabelle A.2 sowie der vergleichbaren optischen Transmission aus Abbildung A.2 zu vermuten war. Nach der initialen Deinterkalation lässt sich für den anschließenden Zyklus beider Proben ein Ladungstransfer von etwa 102 mC cm^{-2} verzeichnen. Für den abschließenden Zyklus ist jeweils ein leichter Rückgang auf circa 95 mC cm^{-2} festzustellen. Generell ergibt sich in der zeitlichen Entwicklung für beide Proben ein stabiler Transfer der umgesetzten Ladung.

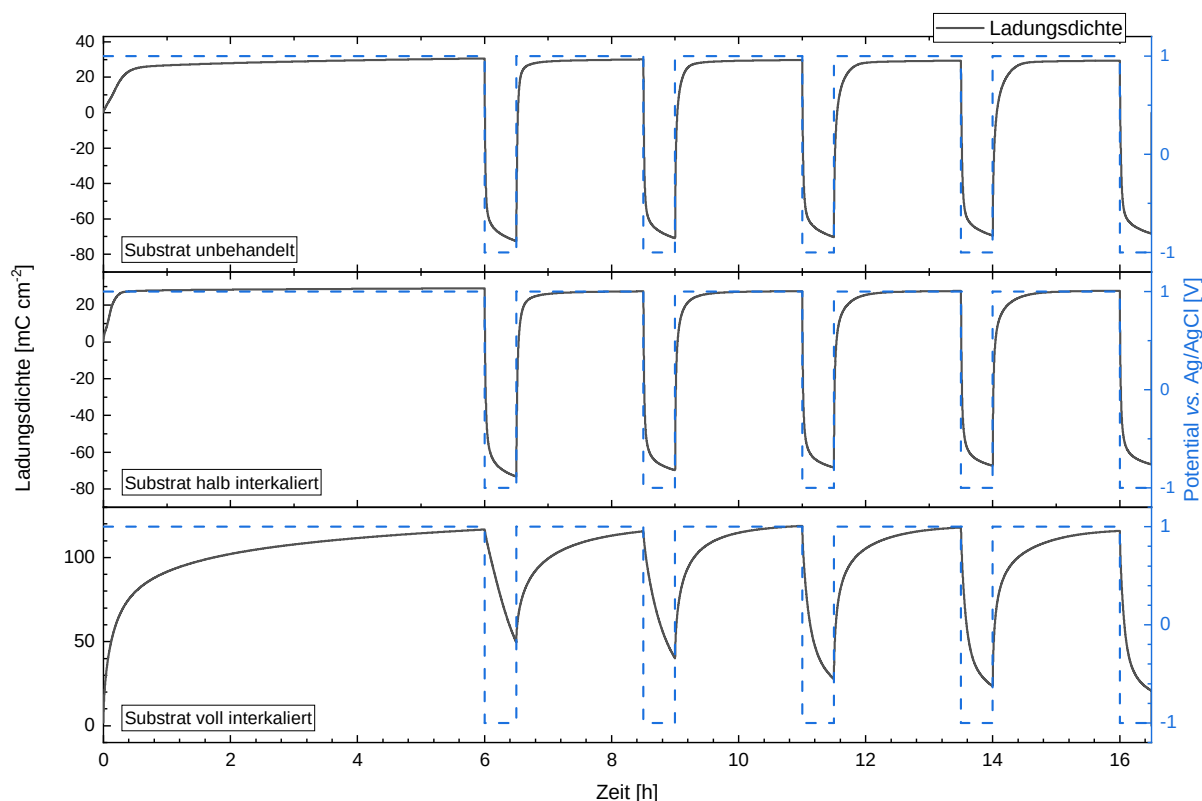


Abbildung A.3: Zeitliche Entwicklung der umgesetzten Ladung während der durchgeführten Chronoamperometrie, jeweils zwischen den Potentialen -1 und 1 V.

Vergleichbar zu den optischen Resultaten aus Abbildung A.2 zeigt sich für das LiPSON|WO_x-System, welches auf der Basis eines voll interkalierten Substrats aufbaut, eine etwas träge Schaltcharakteristik. Diese ist vor allem für die ersten Zyklen in einem Verlauf einer schwach ausgeprägter Sättigung erkennbar. Im initialen Deinterkalations-Prozess wird aus der Probe eine Ladungsmengendichte von circa $116,7 \text{ mC cm}^{-2}$ ausgebaut. In erster Näherung zeigt diese Ladungsmenge eine sehr gute Übereinstimmung zu dem in Tabelle A.1 angegebenen Wert von $116,3 \text{ mC cm}^{-2}$ und somit der Ladungsmenge, welche bei der Vorbehandlung des Substrates eingelagert wurde.

Verglichen zu den beiden zuvor diskutierten Proben (LiPSON|WO_x auf unbehandeltem beziehungsweise halb interkaliertem Substrat) scheint sich für die Abscheidung der LiPSON-Schicht deutlich weniger Lithium in das Wolframoxid-Substrat prozessbedingt einzulagern. Dies könnte darauf hindeuten, dass das Substrat bereits vollständig interkaliert ist. Dennoch ist anhand von Tabelle A.2 nach der Abscheidung der LiPSON-Schicht ein veränderter optischer Farbeindruck des LiPSON|WO_x-Systems erkennbar. Die genaue Ursache hierfür kann nicht ermittelt werden, es könnte sich aber um einen geringen Anteil an zusätzlich interkaliertem Lithium handeln, welches zu dem Wechsel des Farbeindrucks (von tief-blau für das

eingesetzte Substrat hin zu grau für das Schichtsystem nach der LiPSON-Deposition) führt. Im Allgemeinen ist für die Folgezyklen erkennbar, dass zunehmend mehr Ladung reversibel transferiert werden kann (im abschließenden Zyklus etwa 95 mC cm^{-2}) und die generelle Schaltcharakteristik mit steigender Zyklenzahl verbessert wird.

Generell lässt sich festhalten, dass sich die Einfärbung, verursacht durch den Abscheide-Prozess der LiPSON-Schicht, wieder umkehren lässt, sodass sich ein farblos-transparentes Schichtsystem ergibt. Gleichzeitig ist trotz der intensiv gewählten Messbedingungen und hohen Interkalations-Grade keine Degradation der Schichtsysteme erkennbar. Jedoch sind die vorliegenden Schaltzeiten ungenügend und es bedarf weiterer Optimierung. Im nächsten Schritt könnte beispielsweise die Anpassung der Zyklendauer (allen voran der Interkalations-Phase) sowie eine starke Erhöhung der Zyklenzahl, welche das System möglicherweise „einführt“, zum Erfolg führen.

In Abbildung A.4 sind XPS-Tiefenprofile unterschiedlicher LiPSON|WO_x-Schichtsysteme gezeigt. Darin gibt die Teilabbildung a) die Messungen an dem System im Herstellungszustand an, in Teilabbildung b) werden dagegen die vorausgehend mittels der Chronoamperometrie behandelten und diskutierten Proben untersucht. In beiden Teilabbildungen handelt es sich um Untersuchungen an einem das Schichtsystem, für welches (i) ein unbehandeltes, (ii) ein halb interkaliertes sowie (iii) ein voll interkaliertes WO_x-Substrat verwendet wurde. Die XPS-Tiefenprofile wurden durch *in-situ*-Argonionenätzen mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV erstellt, wobei alle zwei Minuten eine Aufnahme der XP-Spektren erfolgte. Die jeweils angegebenen atomaren Anteile wurden aus den Regionen der einzelnen Elemente bestimmt. Dies wurde anhand der Detailspektren des Li 1s-, O 1s-, N 1s-, P 2p-, S 2p- und W 4f-Signals durchgeführt.

Vorab sei angemerkt, dass von einer grundlegenden Anpassung der Einzelsignale sowie einer damit verknüpften Komponentenanalyse auf der Basis der erhaltenen Detailspektren abgesehen wird. Dies liegt darin begründet, dass aufgrund der verwendeten Messprozedur, speziell der Erstellung des Tiefenprofils, präferentielle Abtragungs-Effekte zu einer generellen Veränderung des Materials und somit der Signale führen können. Speziell dieses Problem wurde anhand der Publikation „*Assessing the Electronic Structure of TaVO_x and Its Electrochromic Performance in Combination with LiPSON*“ (vergleiche Kapitel 3) beschrieben und trat darin bereits ab dem ersten Ätz-Schritt auf. Für alle gezeigten Proben wurde der direkte Luftkontakt vermieden. Die Präparation für die elektrochemische Messung fand in einer mit Argon betriebenen Glovebox statt. Nach der Chronoamperometrie-Messung wurden die elektrochemisch behandelten Proben innerhalb dieser Glovebox mit wasserfreiem Isopropanol abgespült. Der Probentransfer in die XPS-Apparatur fand mittels eines Transfermoduls statt.

Zur Einordnung der auf Wolframoxid abgeschiedenen LiPSON-Schichten fasst Tabelle A.3 die aus einer XPS-Referenzmessung resultierenden Daten einer LiPSON-Probe zusammen. Genannte Probe ist, bis auf die Sputterdauer, mit gleichen Wachstumsparametern deponiert worden. Neben der Messung an der Probenoberfläche sind weitere XP-Spektren nach *in-situ*-Argonionenätzen mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV und einer Dauer von 6 min

Tabelle A.3: Zusammensetzung einer LiPSON-Referenzprobe (abgeschieden auf Kalk-Natron-Glas), ermittelt anhand einer XPS-Messung mit Tiefenprofil.

Ätz-Zeit [min]	Li [at.%]	P [at.%]	S [at.%]	O [at.%]	N [at.%]
0 (Oberfläche)	29,8	10,9	2,5	48,6	8,2
3	34,2	11,4	1,6	49,5	3,3

aufgenommen worden, um die Entwicklung des Tiefenprofils abschätzen zu können. Aus genannter Tabelle geht hervor, dass die stärksten Abweichungen in der Zunahme des Lithium- sowie der Abnahme des Stickstoff-Anteils liegen. Letzteres könnte aufgrund präferentieller Sputter-Effekte während der Tiefen-Profilierung zustande gekommen sein.

Zunächst soll anhand von Abbildung A.4 a,(i) auf das auf unbehandeltem WO_x -Substrat basierende Schichtsystem eingegangen werden. Für die Probe im Herstellungszustand ergibt sich an der Probenoberfläche (ohne einen durchgeführten Ätz-Schritt) eine sehr vergleichbare Komposition der Elemente, wie sie für die Referenz-LiPSON-Schicht in Tabelle A.3 angegeben ist. Gleichzeitig ist noch kein Wolframanteil vorhanden. Nach den ersten Tiefen-Schritten kommt es zu einer leichten Zunahme der Sauerstoff- und Phosphorkonzentration. Dagegen zeigt sich für den Lithium- und Schwefelanteil eine stetige Abnahme mit Zunahme der Tiefen-Schritte. Die Region der Schnittstelle zwischen den beiden Systemen LiPSON/ WO_x ist etwa nach einer Ätz-Zeit von 10 min erreicht (worin die Konzentration des Wolframs auf etwa 50 % des gesättigten Wertes ansteigt). Ein wesentlicher Indikator hierfür ist die Zunahme des Wolfram- beziehungsweise des Sauerstoffsignals. Nach einem weiteren Tiefen-Schritt und somit nach einer gesamten Ätz-Zeit von 10 min ist der Li-Anteil vollständig verschwunden. Da die Probe im Herstellungszustand eine deutliche Blaufärbung (vergleiche Tabelle A.2) aufweist, welche weiter oben auf eine mögliche, Wachstumsprozessbedingte Lithium-Einlagerung zurückgeführt wurde, ist dies zunächst verwunderlich. Jedoch könnte dies auf den geringen Wirkungsquerschnitt der Photoionisation des Li 1s-Orbitals zurückzuführen sein. Verdeutlicht wird dies durch die Betrachtung der Quantifizierung des XP-Spektrums: Der relative Empfindlichkeitsfaktor des O 1s-Kernniveaus beispielsweise ist um einen Faktor von mehr als 26-mal höher als der des Li 1s-Kernniveaus. Weiterhin ist ersichtlich, dass ein nicht unerheblicher Anteil an Phosphor und Stickstoff deutlich innerhalb der Wolframoxid-Schicht nachzuweisen ist. Diese sind sogar für den letzten Messpunkt nach einer Ätz-Zeit von 18 min nachweisbar. Dennoch sei hier angemerkt, dass der genaue Wert speziell für diese beiden Messpunkte aufgrund des mäßigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses relativ fehlerbehaftet ist.

Entgegen der elektrochemisch unbehandelten Probe zeigt das zyklisierte System ab der Oberfläche (ohne einen durchgeführten Ätz-Schritt), trotz finalem Interkalations-Prozess der durchgeführten Chronoamperometrie, eine nahezu um die Hälfte geringere Li-Konzentration. Möglicherweise könnte die initiale, sechsstündige Prozedur der Deinterkalation nicht alleine zu einem Austrag von Lithium aus der WO_x -Schicht, sondern darüber hinaus allmählich auch

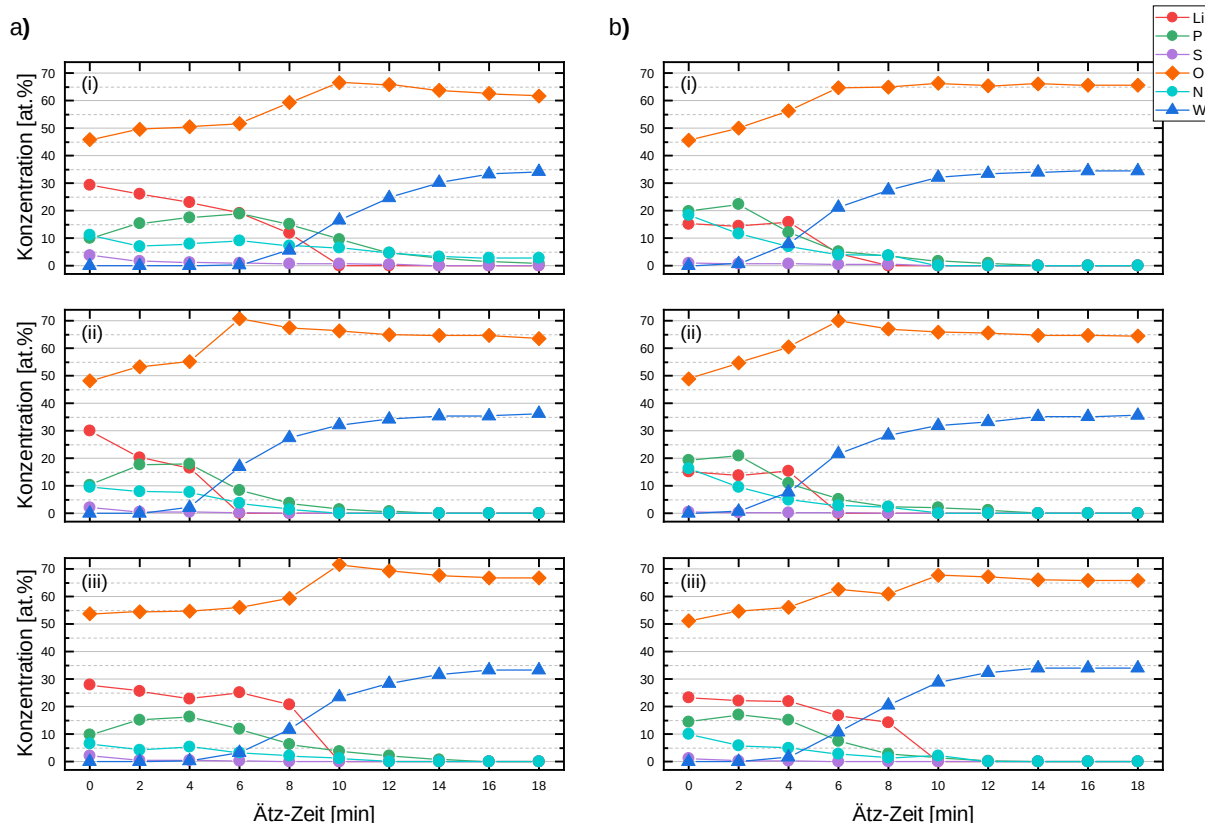


Abbildung A.4: XPS-Tiefenprofile zur Untersuchung des LiPSON|WO_x-Schichtsystems a) im Herstellungszustand sowie b) nach dem Zyklisieren mittels Chronoamperometrie. Hierbei wurden Proben untersucht, für die WO_x-Substrate im unbehandelten (i), im halb interkalierten (ii) sowie im vollständig interkalierten (iii) Zustand eingesetzt wurden.

zu einem (irreversiblen) Li-Ausbau aus der LiPSON-Wirtsstruktur geführt haben. Daneben verfügen die ersten Messpunkte ohne einen durchgeführten Ätz-Schritt, verglichen zur Probe im Herstellungszustand, über eine erhöhte Stickstoff- und Phosphor-Konzentration (18,5 at.% beziehungsweise 19,8 at.%). Ein vergleichbarer Phosphor-Anteil ist für die Probe im Herstellungszustand erst nach einigen Ätz-Schritten nachzuweisen. Weiterhin ist die Region der Schnittstelle im System LiPSON|WO_x für die elektrochemisch behandelte Probe nach einer gesamten Ätz-Zeit von etwas weniger als 6 min und somit, verglichen zur Probe im Herstellungszustand, deutlich früher erreicht. Darüber hinaus erstreckt sich der Phosphor- und Stickstoff-Nachweis über einige Messpunkte hinweg, sodass in oberflächennahen Regionen der Wolframoxid-Schicht diese Elemente vertreten sind. Gleichzeitig sind in tieferen Regionen der Wolframoxid-Schicht, speziell nach der maximalen Ätz-Zeit von 18 min, lediglich die zu erwartenden Elemente des Wolframs und Sauerstoffs nachweisbar.

Weiterhin soll auf das LiPSON|WO_x-Schichtsystem eingegangen werden, welches auf dem halb interkalierten WO_x-Substrat basiert, vergleiche Abbildung A.4 a,b(ii). Für diese beiden Proben ergeben sich vergleichbare Resultate, wie für die vorausgehend diskutierten Ergebnisse aus Abbildung A.4 (i). Lediglich die Region der Schnittstelle des LiPSON|WO_x-Systems ist für die Probe im Herstellungszustand bereits nach einer Ätz-Zeit von 6 min erreicht. Gleichzeitig scheinen weniger Phosphor und Stickstoff in die Wolframoxid-Schicht einzudringen, sodass beide Elemente für Messungen nach einer Ätz-Dauer ≥ 14 min nicht nachweisbar sind.

Abschließend sei auf das LiPSON|WO_x-Schichtsystem, welches auf dem voll interkalierten WO_x-Substrat basiert und in Abbildung A.4 a,b,(iii) dargestellt ist, eingegangen. Verglichen zu den vorausgehend diskutierten Proben zeigt sich, abgesehen von einem oberflächlich (ohne einen durchgeführten Ätz-Schritt) leicht niedrigeren Stickstoff-Anteil, eine vergleichbare Zusammensetzung wie für die Proben aus den Teilabbildungen a,(i,ii). Ebenso ist eine geringere Konzentration an Stickstoff sowie an Phosphor für die elektrochemisch behandelte Probe aus Teilabbildung b,(iii) ersichtlich (im Vergleich zu den restlichen, elektrochemisch behandelten Proben). Der größte Unterschied liegt wohl an der oberflächlich um fast 10 at.% erhöhten Li-Konzentration, die sich für den ersten Messpunkt ergibt und nach weiteren Ätz-Schritten auf einem relativ konstanten Niveau verbleibt. An vorausgehender Stelle wurde für die geringere Li-Konzentration der in Abbildung A.4 b,(i) und (ii) gezeigten Proben die elektrochemische Behandlung als Grund angeführt. Danach könnte die lange Phase der Deinterkalation der Li⁺-Ionen aus der WO_x-Schicht zusätzlich zu einem Ausbau von Lithium aus der LiPSON-Wirtsstruktur führen. Bei dem Schichtsystem aus Abbildung A.4 b,(iii), welches auf dem vollständig interkalierten Substrat basiert, ist dagegen ein Ausbau des Lithiums aus der LiPSON-Wirtsstruktur, sofern dieser stattfindet, wesentlich schwächer ausgeprägt. Begründet werden könnte dies mit der Verwendung des vollständig beladenen Substrats. Die damit einhergehende Lithium-Sättigung der Wolframoxid-Schicht könnte bei der LiPSON-Abscheidung dazu führen, dass prozessbedingt weniger Lithium in das Substrat diffundiert. Als Folge steht für das LiPSON-Schichtwachstum ausreichend Lithium zur Verfügung. Eine Bestätigung könnte der relativ gleichmäßige Verlauf der Lithium-Konzentration innerhalb der ersten Tiefenschritte sowohl für die Probe im Herstellungszustand (Abbildung A.4 a(iii)), als auch für die zyklisierte Probe (Abbildung A.4 b(iii)) liefern. Für die in den Teilabbildungen (i) und (ii) gezeigten Proben könnte der schlechtere Lithium-Einbau in die Wirtsstruktur des LiPSONS zur Folge haben, dass dieses während einer intensiven elektrochemischen Behandlung, was die lange Dauer von sechs Stunden darstellt, leichter ausgebaut werden kann. Gleichzeitig bietet das auf dem voll-interkalierten Substrat basierte Schichtsystem mit der vorbehandelten WO_x-Schicht ein gefülltes Li-Reservoir. Vorausgesetzt, dass die Deinterkalation, welche während des initialen sechstündigen Halbzyklus der Chronoamperometrie stattfindet, einen sehr langsamen Ladungstransfer (welcher nach Abbildung A.3 für das System mit dem voll beladenen Substrat nicht vollständig in eine Sättigung läuft) und somit eine geringe Diffusion der Li⁺-Ionen mit sich bringt, könnte dies mit einer über die Tiefe der LiPSON-Schicht gesehen, gleichmäßigeren Verteilung der Li⁺-Konzentration einhergehen. Die vergleichsweise hohe Ladungsmenge an ursprünglich in das WO_x interkalierten Li⁺-Ionen sowie die relativ langsame Diffusion dieser durch die LiPSON-Schicht, könnten

einer Li-Verarmung und einem Einsetzen des Li-Ausbaus aus der Wirtsstruktur vorbeugen.

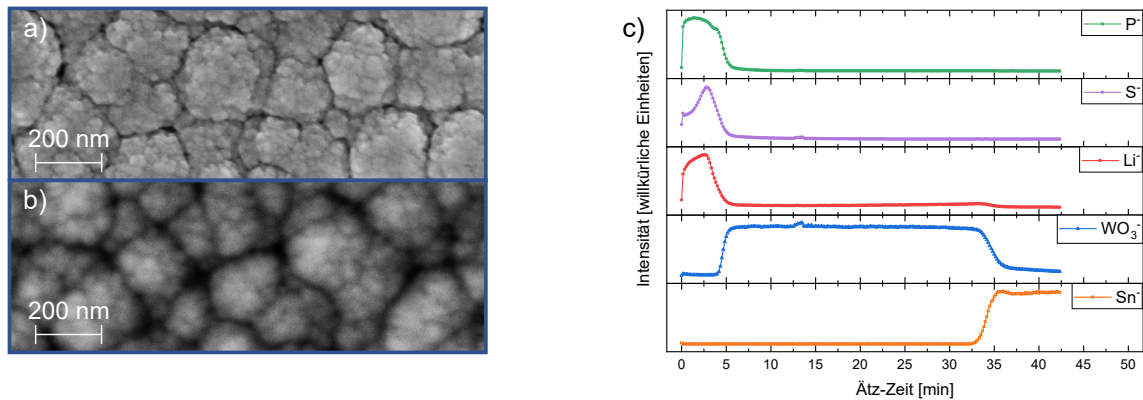


Abbildung A.5: a) REM-Aufnahme einer unbehandelten WO_x -Probe und b) des $LiPSON|WO_x$ -Schichtsystems sowie c) SIMS-Messung am $LiPSON|WO_x$ -Schichtsystem.

Um weiterhin einen Eindruck von der Morphologie des $LiPSON|WO_x$ -Schichtsystems nach der LiPSON-Abscheidung zu erhalten, ist in Abbildung A.5 a) die Morphologie einer unbehandelten Wolframoxid-Schicht sowie b) des Schichtsystems (abgeschieden auf unbehandeltem WO_x) dargestellt. Anhand der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (kurz REM) ist für die Oberfläche der reinen WO_x -Schicht eine körnige Struktur zu erkennen. Die einzelnen Körner weisen dabei eine rundliche Ausprägung mit Ausdehnungen von etwa 200 bis 280 nm auf. Oberflächlich enthalten die einzelnen Körner zusätzlich eine feine Unterstruktur. An den ausgebildeten Korngrenzen sind einige Hohlräume erkennbar. Nach der zusätzlichen Abscheidung einer LiPSON-Schicht auf das WO_x ist die beschriebene Struktur der Morphologie des Wolframoxids noch immer ersichtlich, zeigt allerdings durch die zusätzlich aufgetragene Schicht einen leicht „verwaschenen“ Eindruck, vergleiche Abbildung A.5 b). Dies liegt an der bereits bekannten Morphologie von LiPSON, welche keine nennenswerte Ausprägung aufweist. Im Allgemeinen bleibt somit festzuhalten, dass nach der Deposition der LiPSON-Schicht keine grundlegende Veränderung der WO_x -Oberfläche auszumachen ist.

Abschließend zu der Kombination von gesputtertem WO_x der Firma *EControl-Glas GmbH & Co. KG* mit einer zusätzlichen LiPSON-Schicht soll ein weiteres Tiefenprofil, aufgenommen mit der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. „time-of-flight secondary ion mass spectrometry“, kurz ToF-SIMS), betrachtet werden. Diese wurde an einem *ToF.SIMS 5* System von *IONTOF GmbH* durchgeführt. Für die Analyse wurden Bi^+ -Ionen (mit einer Energie von 25 keV, einem Strom von 0,8 pA) verwendet. Die zu untersuchende Probenfläche beträgt $100 \times 100 \mu m^2$. Die Analyse wurde im „spectrometry mode“ (256×256 pxl, 1shot/pxl/frame) durchgeführt. Für das Tiefenprofil wurde O_2 (mit einer Energie von 1 keV, einem Strom von 300 bis 350 pA) eingesetzt, womit jeweils eine Fläche von $250 \times 250 \mu m^2$ abgetragen wurde. Zwischen zwei Sputterframes erfolgte die Analyse nach einer Pause von 6 s. C^- und C_2^- fungierten zur Massenkalkulation.

Für die Untersuchung dienen die P^- - und S^- -Spezies als Indikator für die LiPSON-Schicht, WO_3^- dagegen als Signal für das Erreichen der WO_x -Schicht. Speziell anhand der Li^- -Spezies soll untersucht werden, ob ein Nachweis dieses innerhalb der Region der WO_x -Schicht erfolgen und somit ein Abscheideprozess-bedingter Lithiumeintrag nachgewiesen werden kann. Die Sn^- -Spezies soll dagegen anzeigen, wann die FTO-Schicht erreicht wird. Aus Abbildung A.5 c) wird ersichtlich, dass die Schnittstelle des LiPSON| WO_x -Schichtsystems (welches dem Punkt entspricht, ab welchem die Intensität des WO_3^- -Signals etwa 50 % entspricht) nach einer Ätz-Zeit von etwa 5 min erreicht wird. Hier ist für die Signale der Li^- -, der P^- - sowie der S^- -Spezies jeweils eine deutliche Abnahme der ursprünglichen Intensität zu erkennen. Sobald das WO_3^- -Signal die Sättigung erreicht hat, scheinen die Intensitäten der verbleibenden Signale maximal abgenommen zu haben. Ab dem Erreichen der FTO-Schicht ist entsprechend eine Abnahme des WO_3^- -Signals zu erkennen. Gleichzeitig scheint in diesem Bereich die Intensität des Li^- -Signals, welches innerhalb der WO_x -Schicht einen gesättigten Verlauf aufweist, leicht abzunehmen. Im Allgemeinen ist es sehr wahrscheinlich, dass dies auf den Materialübergang und die damit verbundene Matrixänderung zurückzuführen ist. Dennoch könnte dies ebenso auf einen prozessbedingten Eintrag von Lithium in die Wolframoxid-Schicht hindeuten, was gleichzeitig die Blaufärbung des LiPSON| WO_x -Schichtsystems erklären würde. Ermöglicht wird dies durch die körnige Struktur und die vorhandenen Hohlräume im Wolframoxid (vergleiche Abbildung A.5 a)). Ein tieferes Eindringen in die FTO-Schicht wird jedoch aufgrund der kompakteren Morphologie (vergleiche hierzu entsprechende REM-Aufnahme des FTO-Substrats in Publikation III aus Abschnitt 3.3) verhindert, wodurch der angesprochene Rückgang des Li^- -Signals begründet werden könnte. Dennoch sind anhand dieser Daten keine weiteren Schlussfolgerungen möglich und für ein tiefergehendes Verständnis bedarf es weiterer Untersuchungen.

Jedoch konnte anhand der gezeigten Serie dargelegt werden, dass das auf LiPSON basierte Schichtsystem prinzipiell realisierbar ist und nach der Herstellung und einer weiteren elektrochemischen Behandlung wieder vollkommen entfärbt werden kann. Im Vergleich zu LiPON, bei welchem in vorausgehenden Untersuchungen von braun-gräulich-gefärbten Schichtsystemen nach der Abscheidung auf Wolframoxid berichtet wurde, scheint die Deposition von LiPSON kontrollierbarer zu sein. In hierin nicht gezeigten weiteren Studien des LiPSON| WO_x -Schichtsystems an Wolframoxid-Schichten, hergestellt mittels der Ionenstrahlsputterdeposition, zeigte sich nach der Abscheidung von LiPSON ebenso die genannte Blaufärbung. An diesem System wurden bislang jedoch noch keine weiterführenden, elektrochemischen Untersuchungen unternommen. Dennoch konnte im Laufe dieses Promotionsvorhabens anhand erster Untersuchungsergebnisse eine Ausnahme für den dargelegten Sachverhalt des gesputterten LiPSON| WO_x -Schichtsystems beobachtet werden, welche nachfolgend zusammengefasst wird.

Die in der Publikation „*Ultrathin Al_2O_3 Protective Layer to Stabilize the Electrochromic Switching Performance of Amorphous WO_x Thin Films*“ (vergleiche Kapitel 3) gezeigten Wolframoxid-Proben wurden am Prozessmodul I (PMI) der *SLS Twin*-Sputteranlage des I. Physikalischen Instituts abgeschieden. Die hieraus resultierenden WO_x -Schichten zeigen

in der Kombination mit einer zusätzlich deponierten LiPSON-Schicht eine Besonderheit zu den vorangegangenen Ergebnissen dieses Abschnitts. So kann nach der zusätzlichen Sputterdeposition der LiPSON-Schicht für das erhaltene LiPSON|WO_x-Schichtsystem keine (durch den Abscheideprozess bedingte) Blaufärbung beobachtet werden. Hierfür wurden erste LiPSON|WO_x-Proben hergestellt, welche für die Schichtdicke des LiPSONs identische Dicken wie für das Mehrschichtsystem, basierend auf WO_x-Proben von *EControl-Glas GmbH & Co. KG* aufweisen. Da hieraus farblos-transparente LiPSON|WO_x-Proben resultierten, wurde im weiteren Verlauf die Dicke der LiPSON-Schicht auf etwa 120 nm erhöht. Für das daraus erhaltene Mehrschichtsystem konnte weiterhin der farblos-transparente Zustand der Proben direkt nach der Herstellung erhalten werden.

Für speziell diese LiPSON|WO_x-Kombination (mit der 120 nm dicken LiPSON-Schicht) wurde anschließend eine elektrochemische Messung durchgeführt, um eine Information über die elektrochrome Schaltleistung dieses Schichtsystems zu erhalten. Für diese Analyse wurde, entgegen den vorausgehenden Untersuchungen am LiPSON|WO_x-System, welches auf WO_x-Proben von *EControl-Glas GmbH & Co. KG* basiert, auf die Methode der Cyclovoltammetrie zurückgegriffen. Zum einen ist, da sich die LiPSON|WO_x-Proben (basierend aus WO_x-Schichten der PMI) im farblos-transparenten Zustand befinden, kein sechsständiger, initialer Deinterkalations-Prozess nötig. Zum anderen ermöglicht die Methode der Cyclovoltammetrie eine bessere Vergleichbarkeit und Einordnung der Ergebnisse zu den in der Veröffentlichung „*Ultrathin Al₂O₃ Protective Layer to Stabilize the Electrochromic Switching Performance of Amorphous WO_x Thin Films*“ untersuchten Proben. Die Messung fand in der gleichen Messzelle mit identischer Messroutine beziehungsweise Apparatur statt, wie sie in genannter Publikation beschrieben ist.

In Abbildung A.6 a) sind die 100 Zyklen (ausgehend von der offenen Klemmspannung bei 0,3 V) der durchgeführten Cyclovoltammetrie-Messung, aufgenommen zwischen einem Potential von -1 und $1,5$ V und mit einer Vorschubgeschwindigkeit des Potentials von 10 mV s^{-1} , abgebildet. Generell zeigt sich hieraus über alle Zyklen hinweg eine geeignete elektrochemische Stabilität, was aus der Vergleichbarkeit der Form der Voltammogramme einzelner Zyklen hervorgeht. Bezogen auf die Untersuchung der reinen WO_x-Probe (abgeschieden an der PMI, vergleiche die entsprechende Publikation II in Abschnitt 3.2) sind für das LiPSON|WO_x-Schichtsystem geringere maximale Stromdichten zu verzeichnen. Für den kathodischen Strom nehmen diese mit steigender Zyklenzahl von anfänglich $-0,80 \text{ mA cm}^{-2}$ auf etwa $-0,51 \text{ mA cm}^{-2}$ ab. Die maximalen anodischen Stromdichten verzeichnen mit zunehmender Zyklenzahl eine Abnahme von anfänglich $0,26 \text{ mA cm}^{-2}$ auf $0,22 \text{ mA cm}^{-2}$. Eine besondere Auffälligkeit ergibt sich für den Verlauf des Entfärbestromes nahe dem positiven Umkehrpunkt des Potentials bei $1,5$ V. Dieser verzeichnet eine rasche Abnahme auf einen Wert von nahezu Null. Mit Zunahme der Zyklenzahl verschiebt das Einsetzen dieser raschen Abnahme hin zu höheren Potentialen und findet für die finalen Zyklen unmittelbar vor dem genannten Potential-Umkehrpunkt statt.

In Abbildung A.6 b) ist die optische Transmission, gemessen an den Umkehrpunkten des Potentials gegeben. Hierin ist der entfärbte Zustand (bei $1,5$ V) als durchgehende Linie sowie der eingefärbte Zustand (bei -1 V) als gepunktete Linie gegeben. Zusätzlich kann die opti-

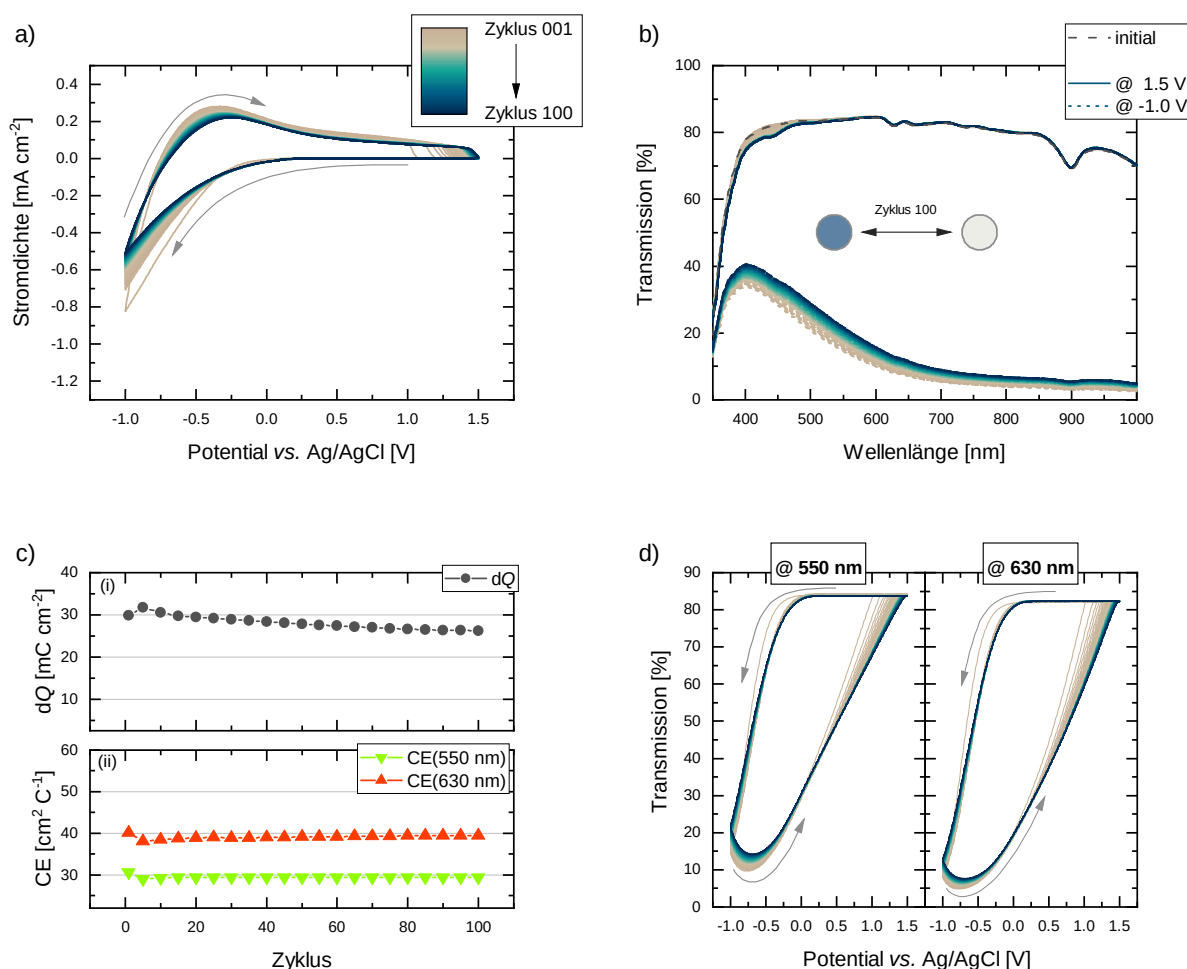


Abbildung A.6: a) 100 Zyklen der Cyclovoltammetrie-Untersuchung am LiPSON|WO_x-Schichtsystem, durchgeführt zwischen einem Potential von -1 und $1,5$ V, b) optische Transmissionsmessungen des Ausgangszustands (gestrichelte Linie) sowie für den interkalierten (gepunktete Linie, bei -1 V) und den deinterkalierten Zustand (durchgezogene Linie, bei $1,5$ V), c) die an der Messung beteiligte Ladungsdichte (i) sowie die daraus resultierende Einfärbeeinflizienz bei 550 und 630 nm für jeden fünften Zyklus (ii) und d) die sich für die gesamte Messdauer ergebende Transmissions-Hysterese bei 550 und 630 nm.

sche Transmission des Schichtsystems im Herstellungszustand (eingebaut in der Messzelle) der grau gestrichelten Linie entnommen werden. Für diesen initialen Zustand geht über nahezu den kompletten sichtbaren Spektralbereich ein hohes optisches Transmissionsvermögen hervor, welches hierin Werte zwischen 80 und 85% liefert. Für die Messung im interkalierten Zustand ist eine deutlich verminderte optische Transmission erkennbar, welche abhängig von der Zyklenzahl maximal (bei etwa 400 nm) circa zwischen $36,5$ und $40,5\%$ liegt. Deut-

lich wird jedoch, dass mit zunehmender Zyklenzahl das Einfärbevermögen der Schicht an diesem Potentialpunkt nachlässt und im Verlauf der Messung um fast 10 % einbüßt. Für die optische Transmission des deinterkalierten Zustands (gemessen bei 1,5 V) zeigt sich dagegen eine hohe Stabilität der optischen Durchlässigkeit über die gesamte Messdauer hinweg. Lediglich im Spektralbereich von 400 bis 450 nm kommt es mit zunehmender Zyklenzahl zu einer leichten Abnahme des Transmissionsvermögens von circa 3 %. Abgesehen davon lässt sich der initiale Zustand des Schichtsystems nach der Einfärbung wieder vollständig herstellen, woraus die geeigneten optischen Schalteigenschaften bestätigt werden können. Für den abschließenden Zyklus ist zusätzlich der auf der Basis der Transmissions-Messung berechnete optische Farbeindruck des interkalierten sowie des deinterkalierten Zustands gegeben. Hierfür zeigt sich ein optisches Schalten zwischen einer deutlichen Blaufärbung hin zu einem farblos-transparenten Zustand.

In Abbildung A.6 c,(i) ist die pro Zyklus umgesetzte Ladung angegeben. Hierin wird jeder fünfte Zyklus dargestellt, woraus sich ein Trend abschätzen lässt. Für die ersten 20 Zyklen gehen hieraus Ladungsdichten $\geq 30 \text{ mC cm}^{-2}$ hervor. Mit weiter steigender Zyklenzahl ergibt sich zunehmend eine Abnahme der pro Zyklus beteiligten Ladungsmengendichte, sodass diese für den finalen Zyklus auf einen Wert von etwa $26,2 \text{ mC cm}^{-2}$ gesunken ist. Die Abnahme der pro Zyklus umgesetzten Ladungsmenge geht auch anhand der bereits betrachteten Entwicklung der Voltammogramme aus Abbildung A.6 a) hervor, da diese mit zunehmender Zyklenzahl eine geringere Fläche einschließen. Verglichen zu den Resultaten an den reinen WO_x -Schichten aus der entsprechenden Publikation wird für das betrachtete Schichtsystem im generellen eine um etwa 10 mC cm^{-2} geringere Ladungsmenge umgesetzt. Gleichzeitig ist für die Untersuchung an einer reinen WO_x -Schicht eine höhere Stabilität der jeweils beteiligten Ladungsmengen gegeben, sodass für das $\text{LiPSON}|\text{WO}_x$ -Schichtsystem eine etwas geringere elektrochemische Stabilität präsent zu sein scheint.

Für die in Abbildung A.6 c,(ii) gezeigten Einfärbeeffizienzen, berechnet für eine Wellenlänge von 550 und 630 nm, ist über die Messdauer hinweg ein sehr stabiler Verlauf gegeben. Nach dem 100. Zyklus ergibt sich für die Wellenlänge von 550 beziehungsweise 630 nm eine Einfärbeeffizienz von 29,5 beziehungsweise $39,5 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, woraus sich sehr vergleichbare Werte zur reinen WO_x -Schicht ergeben.

Abschließend sollen aus Abbildung A.6 d) und der dort gezeigten Transmissions-Hysteresen bei 550 und 630 nm weitere Informationen über die optische Schaltkinetik des Schichtsystems erhalten werden. Hierin ist der generelle Verlauf für beide Wellenlängen vergleichbar. Ausgehend vom initial entfärbten Zustand setzt mit Unterschreiten des Potentials von 0 V eine rasche Einfärbung und somit eine Abnahme der Transmission ein. Nach Durchlaufen des Potential-Umkehrpunktes bei $-1,2 \text{ V}$ ist die maximale Einfärbung des Systems jedoch noch nicht erreicht. Abhängig von der Zyklenzahl liegt diese zwischen $-0,8$ und $-0,7 \text{ mV}$, wobei der Punkt der geringsten Transmission mit steigendem Zyklus etwas später erreicht wird. Nach 100 Zyklen liegt das Transmissionsvermögen bei 550 nm bei 14,5 % beziehungsweise für 630 nm bei 7,6 %. Über die gesamte Messdauer hinweg ist zu erkennen, dass die maximale Einfärbung mit steigender Zyklenzahl leicht abnimmt (um etwa 5 % für eine Wellenlänge von 550 nm beziehungsweise 3 % für eine Wellenlänge von 630 nm). Ursächlich hierfür könnte die elektrochemische Schaltcharakteristik sein, welche mit zunehmender Messdauer einen

gehemmten Ladungstransfer aufweist und somit einen geringeren Li^+ -Interkalationsgrad in die WO_x -Schicht bedingt. Die Problematik der zunehmenden Abnahme der Ladungsmenge wurde bereits anhand der Abbildung A.6 c,(i) diskutiert und könnte als Indiz für den Rückgang der maximalen Einfärbung, bedingt durch einen geringeren Ladungstransfer, dienen. Im weiteren Messverlauf schließt sich aufgrund der einsetzenden Li^+ -Deinterkalation ein rasch verlaufendes Aufhellen der Schicht ein, sodass am positiven Potential-Umkehrpunkt die maximale Entfärbung vorliegt. Wie bereits anhand von Abbildung A.6 b) erläutert, ist die initiale optische Transmission nach erfolgter Zyklisierung über alle Zyklen hinweg nahezu vollständig wieder herstellbar, was auch mittels der Transmissions-Hysteresese aus Abbildung A.6 d) bestätigt wird. Die maximale Transmission liegt für eine Wellenlänge von 550 nm etwa bei 84,0 %, für 630 nm circa bei 82,1 %. Anhand des Verlaufs der Hysteresese ist jedoch erkennbar, dass mit steigender Zyklenzahl die maximale Aufhellung verzögert einsetzt. So ist diese im initialen Zyklus für den Deinterkalations-Prozess bereits bei einem Potential von circa 1,0 V erreicht, im finalen Zyklus wird dies dagegen nahe des positiven Potential-Umschaltpunktes und somit bei 1,5 V erzielt. Ebenso wie anhand des Einfärbeprozesses diskutiert, spricht dies für einen mit steigender Messdauer zunehmend langsamer ablaufenden Ladungstransfer. Erstaunlicherweise zeigt sich für das $\text{LiPSON}|\text{WO}_x$ -Schichtsystem, verglichen zur reinen WO_x -Schicht, anhand der Transmissions-Hysteresese eine verbesserte Schaltkinetik. Dies ist vor allem an dem maximal entfärbten Zustand ersichtlich, welcher über alle Zyklen hinweg eine ausgeprägte Sättigung im Hysteresese-Verlauf liefert.

Generell zeigen die vorausgehenden Resultate, dass für das tiefergehende Verständnis des $\text{LiPSON}|\text{WO}_x$ -Schichtsystems weitere Untersuchungen vonnöten sind. Vor allem sollte hierfür die Problematik der prozessbedingten Blaufärbung während der Abscheidung, beziehungsweise das Ausbleiben dieser Färbung für die WO_x -Proben aus der PMI-Kammer, verstanden werden, um in weiteren Schritten die Optimierung der Schaltcharakteristik vornehmen zu können. Bei der Realisierung des $\text{LiPSON}|\text{WO}_x$ -Schichtsystems sollte auch der Aspekt und Einsatz von Schutzschichten nicht aus dem Auge verloren werden. Eine ausführliche Untersuchung vom Einfluss von Al_2O_3 -Schutzschichten auf das elektrochrome Schaltverhalten von Wolframoxid (unter anderem an gesputterten Proben aus der PMI-Kammer) entstand aus der Zusammenarbeit mit M.M. Pradja und den Ergebnissen, welche in seiner Masterthesis nachgelesen werden können [302]. Hierin sind auch erste Resultate für das $\text{LiPSON}|\text{Al}_2\text{O}_3|\text{WO}_x$ -Mehrschichtsystem gegeben.

A.2 Ergänzende Information über die Diffusionseigenschaften von TaVO_x

Abschließend sollen die Diffusionseigenschaften der in der Publikation „*Advantageous optical characteristics of tantalum vanadium oxide as counter electrode in electrochromic devices*“ (vergleiche Kapitel 3) vorgestellten TaVO_x -Probe, hergestellt unter einem niedrigen Sauerstoff-Gas-Fluss von 10 sccm, diskutiert werden. Diese werden anhand von Cyclovoltammetrie-Messungen, gezeigt in Abbildung A.7, untersucht. Für die apparativen Grundlagen sei

auf genannte Veröffentlichung verwiesen. Die Messungen wurden jeweils in einem Potentialbereich zwischen $-1,2$ und $1,5$ mV (gegen Ag/AgCl) für unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeiten des Potentials (zwischen 5 und 100 mV s^{-1}) durchgeführt. Für die Bestimmung

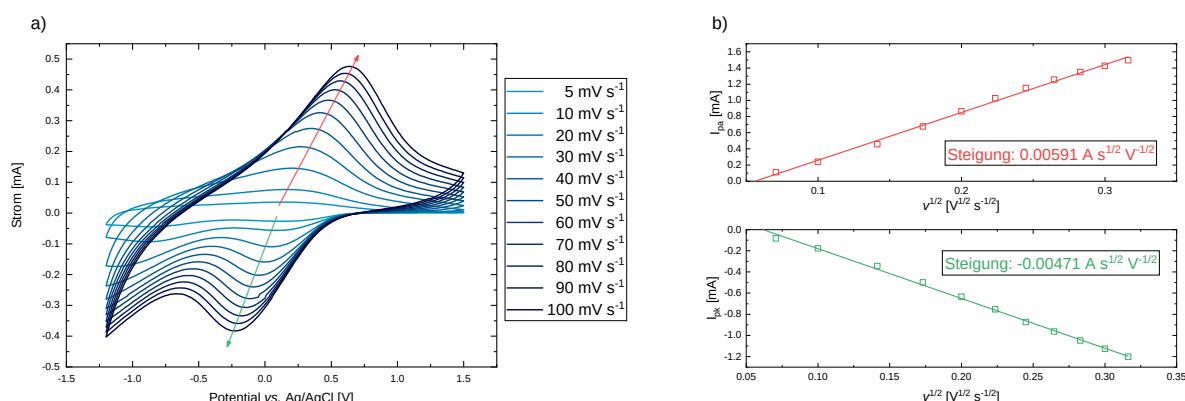


Abbildung A.7: a) Cyclovoltammetrie-Messungen einer TaVO_x -Probe, aufgenommen bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten des Potentials v (zwischen 5 und 100 mV s^{-1}) sowie die hieraus resultierende lineare Anpassung der Auftragung b) des maximalen anodischen beziehungsweise kathodischen Stromes gegen $\sqrt{v}$.

der Diffusion wurde die Randles-Ševčík-Gleichung (hierfür sei auf Abschnitt B.4 verwiesen) verwendet. Für die maximalen kathodischen (beziehungsweise anodischen) Ströme dient der in der Cyclovoltammetrie ersichtliche erste Reduktions-Peak (und sein entsprechendes anodisches Gegenstück, beide werden in der genannten Publikation thematisiert), vergleiche Abbildung A.7 a). In Abbildung A.7 b) ist die Auftragung der maximalen Ströme gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit des Potentials gegeben, aus deren Steigung sich die jeweilige Diffusionscharakteristik unter Zuhilfenahme der Randles-Ševčík-Gleichung bestimmen lässt. Dabei ergibt sich für den kathodischen Strom ein Diffusionskoeffizient von $3,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, für den anodischen Strom dagegen ein Diffusionskoeffizient von $4,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

ANHANG B

Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden

Nachfolgend sollen die Grundlagen der Herstellungsmethoden sowie die für die Publikationen fundamentalen Analyseverfahren der vorliegenden Arbeit zusammengefasst und erläutert werden. Hierbei wird zunächst auf die Dünnschichtverfahren der Kathodenzerstäubung sowie der Atomlagenabscheidung eingegangen. Im Anschluss sollen die Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie sowie der elektrochemischen Analysemethoden vorgestellt werden.

B.1 Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung, auch als Sputterdeposition bezeichnet, stellt ein Verfahren der Dünnschichtherstellung aus der Gruppe der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. „physical vapour deposition“, kurz PVD) dar. Die Realisierung dieser Methode besteht aus einer bestimmten Anordnung des verwendeten Substrates sowie des abzuscheidenden Materials (auch als Target bezeichnet) innerhalb einer Prozesskammer.⁸

Varianten der konventionellen Sputterdeposition

Bei der konventionellen Sputterdeposition werden die genannten Komponenten, Substrat und Target, gegenüberliegend angeordnet. Die wesentlichen Bestandteile einer Sputterkammer sind in Abbildung B.1 dargestellt. Diese Kammer wird auf einen Druck zwischen 10^{-6} und 10^{-5} mbar evakuiert, um unter anderem potentielle Verunreinigungen durch Restgasatome zu

⁸Das Target besteht in der Regel aus einem Feststoff, dies muss jedoch nicht zwingend der Fall sein. Vereinzelt kann es auch in Form eines Pulvers oder sogar in der Flüssigphase vorliegen. Für letzteres kann das Material beispielsweise durch Heizen in diese Phase überführt werden. Für die Flüssigphase werden wesentlich höhere Sputterraten erwartet [303].

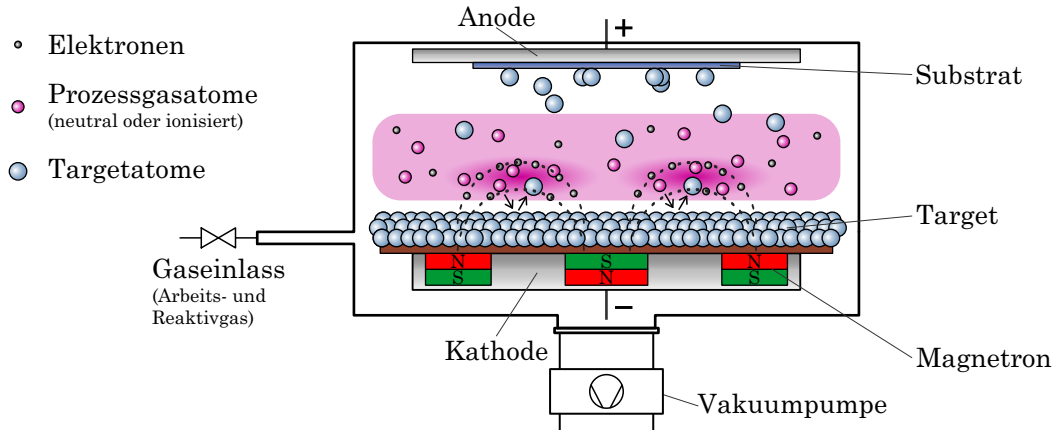


Abbildung B.1: Bestandteile einer Sputterkammer.

verhindern. Ein Gaseinlass ermöglicht die gezielte Zufuhr eines sogenannten Arbeitsgases in die Kammer, welches unter zusätzlicher Zufuhr von Energie der Erzeugung und Aufrechterhaltung eines Entladungsplasmas dient. Zur Bildung eines solchen Plasmas werden aufgrund der Reaktionsträgheit (chemisch inert) Edelgase (häufig Argon, aber generell kommen hierfür sämtliche Edelgase in Frage) verwendet. Um stabile Prozessbedingungen gewährleisten zu können, ist für konstante Druckverhältnisse zu sorgen. Somit muss die dem Pumpvolumen entsprechende Menge des Arbeitsgases kontinuierlich nachströmen. Durch das gezielte Anlegen eines elektrischen Feldes können Ionen in Richtung des Targets beschleunigt werden und auf dessen Oberfläche auftreffen. Durch die hierbei auftretenden Stoßprozesse können Atome des Targetmaterials in die Gasphase übergehen (sie werden „zerstäubt“). Nach der Überführung in die Gasphase können diese Atome nun auf das dem Target gegenüberliegend angeordnete Substrat gelangen, auf dessen Oberfläche kondensieren und zu Schichtbildung und -wachstum beitragen.

Der Prozess des beschriebenen Ionenbeschusses des Targets ist in Abbildung B.2 (a) skizziert. Hieraus geht für das einfallende Ion hervor, dass je nach Masse und Energie eine unterschiedliche Wechselwirkung zu erwarten ist. Einhergehend hiermit ist die daraus resultierende Sputterausbeute, also die Anzahl der abgetragenen Targetatome pro einfallendem Ion, eine wesentliche Prozessgröße. Neben der Zerstäubung können dabei Sekundärelektronen, Ionen oder Neutralteilchen freigesetzt werden. Zusätzlich kann es im Target auch zur Implantation der einfallenden Ionen kommen. Abbildung B.2 b) zeigt den Zusammenhang der Sputterrate in Abhängigkeit zur Ionenenergie. Um den Sputterprozess einzuleiten, muss ein gewisser Grenzwert der Energie überschritten werden. Dieser liegt typischerweise bei etwa 5 bis 40 eV [304]. Die benötigte Energie hängt unter anderem streng von der Ionenart und dem Targetmaterial ab. Ist die Target-Atommasse mehr als fünfmal so hoch wie die des einfallenden Ions, kann die Schwellwertenergie laut [305] wie folgt angegeben werden:

$$E = \frac{U}{\gamma_E(1 - \gamma_E)}. \quad (\text{B.1})$$

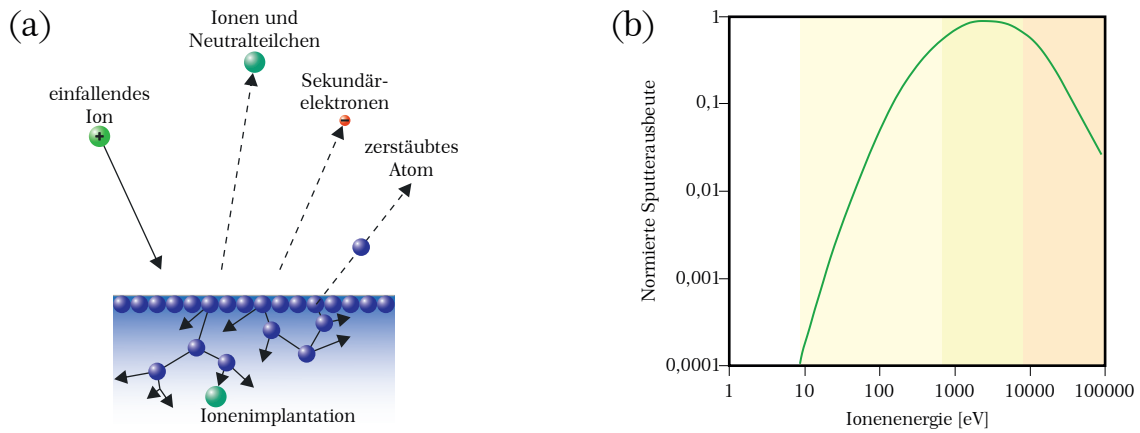


Abbildung B.2: Mögliche Wechselwirkungen eines einfallenden Ions mit der Targetoberfläche (a) sowie die normierte Sputterausbeute in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Ions (b).

In diesem Ausdruck werden die Verdampfungsenthalpie des Targetmaterials U und der Parameter des Energieübertrags γ_E berücksichtigt. Dieser ergibt sich wiederum aus den Massen M_1 und M_2 der kollidierenden Atome nach:

$$\gamma_E = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}. \quad (\text{B.2})$$

Daher erfolgt nach Gleichung B.2 für $M_1 = M_2$ der größte Energieübertrag. Gleichung B.1 lässt vermuten, dass für diesen Fall der Schwellenwert der Energie maximal wird, was anhand von experimentellen Ergebnissen jedoch keine allgemeine Gültigkeit zeigt [305]. Es lässt sich jedoch festhalten, dass für den Schwellenwert die Bindungsenergie der Atome an der Targetoberfläche von zentraler Bedeutung ist.

Nach Überschreiten des Schwellenwertes der Energie steigt der Verlauf der Sputterraten an. Als Folge kommt es zur verstärkten Verdrängung der Targetatome (beige hinterlegter Bereich in Abbildung B.2). Bei weiter erhöhten Ionenenergien werden im Target vermehrt Stoßkaskaden ausgebildet (dunkel-beige hinterlegter Bereich in entsprechender Abbildung). Für diesen Bereich ergibt sich die höchste Sputterausbeute. Bei fortschreitender Energiezunahme der einfallenden Ionen nimmt die Sputterausbeute wiederum ab. Die hohe Ionenenergie sorgt dabei für eine große Eindringtiefe in das Targetmaterial, wodurch der Stoßprozess weniger durch die Oberflächenwechselwirkung sondern durch die Streuung innerhalb des Targetvolumens dominiert wird. Die vermehrten Streuprozesse innerhalb des Targets verringern bei hohen Ionenenergien schließlich die Sputterausbeute, sodass vermehrt Ionenimplantationsprozesse auftreten.

Die Wechselwirkungsprozesse für das Stoßkaskaden-Verhalten sind durch theoretische Annahmen hinreichend modelliert worden. Ausführliche Beschreibungen des Sputterprozesses finden sich in den Arbeiten von Thompson [306–308] und Sigmund [309–311]. In beiden Formulierungen ist die grundlegende Annahme ein lineares Kollisionskaskadenmodell, bei

dem sich die Ionen durch den Festkörper ausbreiten und eine Reihe von binären Kollisionen verursachen. Die Kaskadenkollisionstheorie von Sigmund ist hierbei die am weitesten akzeptierte Formulierung [304]. Hierin setzt sich die Sputterausbeute S aus dem Produkt einer Materialkonstanten Λ und der durchschnittlich an der Oberfläche deponierten Energie F_D zusammen:

$$S = \Lambda F_D(E, \alpha). \quad (\text{B.3})$$

Hierin stellt Λ eine Materialkonstante dar, welche die Oberflächenbindungsenergie und den Wirkungsquerschnitt der Targetatome enthält, die bei niedrigen Energien miteinander kollidieren. Der zweite Parameter F_D berücksichtigt die Energie und den Einfallswinkel des auftreffenden Ions.⁹ Sigmunds Beschreibung liefert dabei die Sputterausbeute für geringe als auch hohe Energien. Für ersteres ($< 1 \text{ keV}$) lautet die Beschreibung [304]:

$$S = \frac{3\alpha}{4\pi^2 U_s} \frac{4M_1 M_2 E}{(M_1 + M_2)^2}, \quad (\text{B.4})$$

mit der Sublimationsenthalpie U_s , der eingeführten dimensionslosen Funktion α sowie der nach der Theorie des elastischen Stoßes maximal übertragbaren Energie T_m der Kollision:

$$T_m = \frac{4M_1 M_2 E}{(M_1 + M_2)^2}. \quad (\text{B.5})$$

Für Energien $> 1 \text{ keV}$ ergibt sich aufgrund von $\Lambda = 0,042/NU_s$ [304]:

$$S = 0,042 \frac{\alpha S_n(E)}{U_s}. \quad (\text{B.6})$$

Um hierfür die energieabhängige Sputterausbeute zu ermitteln, muss die Größe $S_n(E)$ berücksichtigt werden, die sich aus der folgenden Näherung ergibt [304]:

$$S_n(E) = 4\pi a \frac{Z_1 Z_2 q^2 M_1 s'_n(E)}{M_1 + M_2}. \quad (\text{B.7})$$

Darin wird die Atomzahl des Projektils Z_1 und der Targetatome Z_2 , der effektive Radius a , über den die Kernladung durch Elektronen während der Kollision abgeschirmt werden, sowie die elektronische Ladung q betrachtet. Des Weiteren handelt es sich bei $s'_n(E)$ um das reduzierte nukleare Bremsvermögen, dessen Werte nachgeschlagen werden können [304, 309]. Abschließend sei erwähnt, dass die Sputterausbeute zusätzlich von weiteren Größen abhängig ist. So resultiert beispielsweise mit steigendem Einfallswinkel der Ionen eine höhere Sputterausbeute. Für einen Winkel zwischen 60 und 80° ist die maximale Sputterausbeute zu erzielen. Gleichzeitig spielt die Oberflächenstruktur der Targetatome eine Rolle; ist dieses amorph, polykristallin oder liegt es als Einkristall vor? Des Weiteren beeinflusst die Besetzung der Atomorbitale des Targets die Sputterausbeute. Hierbei ist bei einer zunehmenden Füllung der d-Schale ein Anstieg der Ausbeute zu erwarten. Daher ergeben sich beispielsweise für Kupfer, Silber oder Gold hohe Sputterraten.

⁹Genauer: $F_D = \alpha N S_n(E)$, mit $S_n(E)$: nukleares Bremsvermögen, N : die atomare Dichte des Festkörpers und somit $N S_n(E)$: der Kernenergieverlust (dE/dz), α : dimensionslose Funktion, abhängig von den Ion- und Targetatommassen sowie vom Ioneneinfallswinkel ($0,1 \leq \alpha \leq 1,4$) [304].

Plasmaerzeugung

In diesem Einschub sollen die Grundlagen zur Erzeugung eines Plasmas erläutert werden. Bei einem Plasma handelt es sich im Allgemeinen um ein Gas, welches sich aus geladenen Teilchen (sowohl Ionen als auch Elektronen) und Neutralteilchen (Atome oder Moleküle) zusammensetzt. Es stellt ein teilweise oder vollständig ionisiertes Gas dar, welches im Mittel elektrisch neutral („quasineutral“) ist. Eine wesentliche Kenngröße eines Plasmas ist der Ionisationsgrad, also die Konzentration der Ladungsträger im Verhältnis zur gesamten Teilchendichte. Ein Plasma kann anhand der Elektronendichte beziehungsweise der Elektronenenergie charakterisiert werden. Im Durchschnitt halten sich die Elektronendichte und die Ionendichte die Waage.

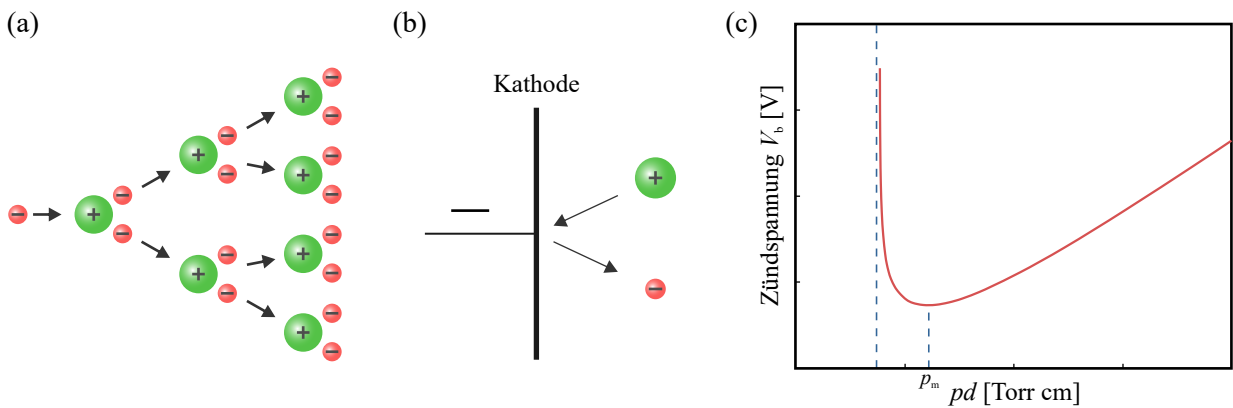


Abbildung B.3: Skizze einer Elektronenlawine (a), der Sekundärelektronenemission (b) sowie die Darstellung einer Paschen-Kurve, exemplarisch für ein beliebiges Gas (c).

Im Folgenden sei die Plasmaerzeugung anhand der Gleichstrom-Glimmentladung erläutert. Dies kann durch Anlegen eines Potentials zwischen zwei Elektroden unter einem gewissen Druck (beispielsweise in einem Niederdruckgas mit der Anwesenheit von Argon) erfolgen. In diesem Niederdruckgas können durch ein angelegtes elektrisches Feld Elektronen (beispielsweise durch kosmische Strahlung erzeugt) beschleunigt werden. Durch die damit einhergehende Energiezunahme der Elektronen können diese nach Passieren einer mittleren freien Weglänge λ (abhängig von der verwendeten Gasart sowie dem Gasdruck) mit den vorhandenen Gasatomen (A) wechselwirken.¹⁰ Bei ausreichend hoher Energie der Elektronen können die Gasatome durch ablaufende Stoßprozesse ionisiert werden, sodass gilt:



Durch diese Stoßionisation werden positiv geladene Ionen sowie weitere Elektronen erzeugt. Im weiteren Verlauf werden die neu erzeugten Elektronen sowie die ursprünglichen Primärelektronen erneut beschleunigt, sodass weitere Ionisationsprozesse ablaufen können. Die

¹⁰Muss der erste Ladungsträger durch externe Quellen, wie beispielsweise durch kosmische Strahlung, erzeugt werden, handelt es sich um eine unselbstständige Entladung. Hierbei ist somit eine ständige Zufuhr von Elektronen nötig, da die Anzahl der Ladungsträger ein Gleichgewicht aus Ladungserzeugung und Rekombination bilden.

hieraus entstandene Ladungsvervielfachung setzt eine sogenannte Elektronenlawine frei, welche in Abbildung B.3 (a) skizziert ist. Der Effekt verstärkt sich so weit, bis ein Lawinenstrom erreicht wird, der zum Zusammenbruch des Gases führt. Der hieraus resultierende Durchbruchstrom wird anhand der Townsend-Gleichung beschrieben [304]:

$$I = I_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)}. \quad (\text{B.9})$$

In dieser Gleichung wird der resultierende Strom, abhängig vom Plattenabstand d sowie den beiden Townsend-Koeffizienten α und γ (auch Sekundärelektronenemissionskoeffizient) angegeben. Die Zunahme der Elektronenanzahl dn_e pro zurückgelegter Wegstrecke dx ergibt sich aus:

$$dn_e = \alpha n_e dx, \quad (\text{B.10})$$

mit $n_e = n_0 \exp[\alpha x]$. Bei der Zündung einer sogenannten Glimmentladung ist der erste Townsend-Koeffizient α eine zentrale Größe und beschreibt die Zahl der Ionisationsprozesse pro Wegstrecke und Elektronen. Aus Gleichung B.10 und der Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der mittleren freien Weglänge (welche proportional zum Reziproken des vorhandenen Drucks ist) ergibt sich [312]:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{n_e} \frac{dn_e}{dx} \\ &= \frac{1}{\lambda_{e0}^*} \frac{p_n}{p_{norm}} \exp \left[-\frac{V_{Ion}}{\lambda_{e0}^* E} \frac{p_n}{p_{norm}} \right] \\ &= C_1 p \exp \left[-\frac{C_2 p}{E} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Dabei werden in der zweiten Zeile die mittlere freie Weglänge λ_{e0}^* unter Normaldruck p_{norm} , der Neutralgasdruck p_n , die Ionisationsspannung V_{Ion} sowie die elektrische Feldstärke E berücksichtigt. Zeile drei von Gleichung B.11 beschreibt den ersten Townsend-Koeffizienten unter Berücksichtigung der Parameter C_1 und C_2 , welche von den Eigenschaften des eingesetzten Gases abhängen.

Als Folge der Ionisation des Gases werden dessen positiv geladene Ionen zur Kathode hin beschleunigt und dort weitere Elektronen herausgelöst, was anhand von Abbildung B.3 (b) skizziert wird. Die Anzahl der Sekundärelektronen pro einfallendem Ionenstoß auf der Kathodenoberfläche wird anhand des Sekundärelektronenemissionskoeffizienten γ beschrieben. Wenn ein einzelnes Primärelektron mit m Gasmolekülen kollidiert und die Anzahl m an Elektronen und Ionen erzeugt, entsteht die selbsterhaltende Entladung gemäß:

$$m\gamma = 1. \quad (\text{B.12})$$

Ein Durchschlag findet statt, wenn der Strom in Gleichung B.9 stark ansteigt. Gilt für den Nenner die Voraussetzung $\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1$, so steigt der Strom ins Unendliche. Nach Umstellung ergibt sich:

$$\alpha d = \ln \left[1 + \frac{1}{\gamma} \right]. \quad (\text{B.13})$$

Weiterhin kann hier Gleichung B.11 eingesetzt und der Zusammenhang $E = U/d$ ausgenutzt werden. Daraus ergibt sich die Bedingung der Zündspannung V_b zu:

$$V_b = \frac{C_2 p d}{\ln [p d] + \ln \left[\frac{C_1}{\ln \left[1 + \frac{1}{\gamma} \right]} \right]}. \quad (\text{B.14})$$

Dieser Zusammenhang beschreibt die sogenannte Paschen-Kurve, die in Abbildung B.3 (c) dargestellt ist. Hierin wird gasabhängig der Zusammenhang aus Zündspannung und dem Produkt $p d$ aus Druck und Elektrodenabstand gegeben. Aus dem Kurvenverlauf geht hervor, dass die Zündspannung für einen geringen Wert des Produktes $p d$ einen steilen Abfall aufweist. Diese Region wird auch als Nahdurchschlagsbereich bezeichnet. Hier wirkt beispielsweise bei geringem Druck die Teilchenzahl limitierend, sodass eine Elektronenlawine schwer auszubilden ist und vergleichsweise höhere Spannungen notwendig sind. Gleichzeitig kann ein zu geringer Elektrodenabstand ebenso nachteilig auf die Ionisation des Gases wirken. Für große Werte des Produktes $p d$ bildet sich der Weidurchschlagsbereich aus. Hierin wird die mittlere freie Weglänge der Elektronen durch den erhöhten Druck verringert. Gleichzeitig wird die elektrische Feldstärke aufgrund eines erhöhten Plattenabstandes abgeschwächt, sodass vergleichsweise höhere Spannungen benötigt werden. Sowohl im Nah- als auch im Weidurchschlagsbereich sind die Ionisationsraten gering und hohe Spannungen für die Aufrechterhaltung des Plasmas von Nöten. Zwischen den beiden genannten Bereichen bildet sich ein Minimum für die benötigte Zündspannung (typischerweise im Bereich von einigen hundert bis tausend Volt) aus, das sogenannte Paschen-Minimum p_m . Unterhalb dieser Spannung kann keine Zündung erfolgen.

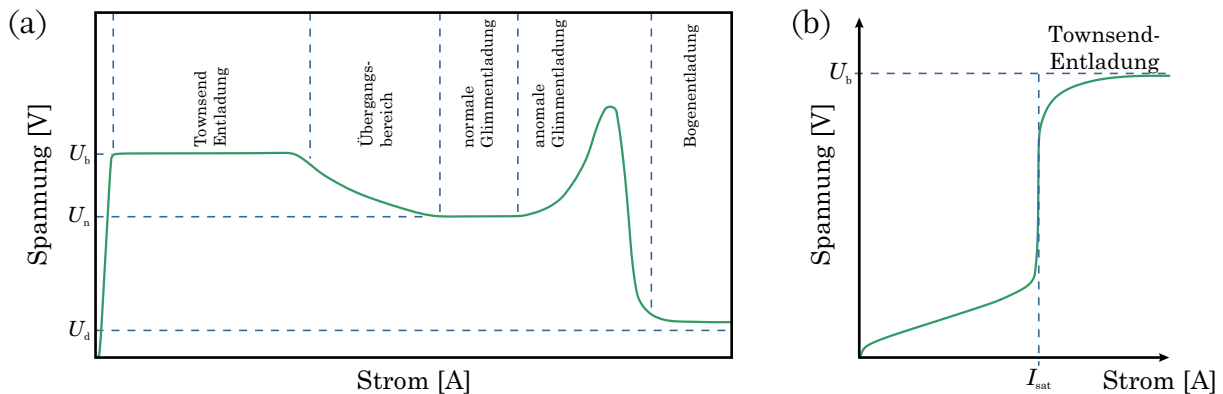


Abbildung B.4: Strom-Spannungs-Charakteristik unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Entladungstypen (a) sowie der vergrößerte Bereich geringer Ströme (b), nach [305, 312].

Anhand von Abbildung B.4 (a) ist die Strom-Spannungs-Charakteristik für verschiedene Entladungstypen gezeigt, wenn die anliegende Spannung über die Zündspannung hinaus erhöht wird. Im Allgemeinen würde gemäß Gleichung B.9 der Strom für einen verschwindenden Nenner unendlich ansteigen. In einem apparativen Aufbau sorgt jedoch ein vorgeschalteter Widerstand für das Einbrechen der Spannung in der Entladungsvorrichtung, sodass der

Strom beschränkt ist.

Zunächst nimmt der Strom bei geringen angelegten Spannungen linear zu. Für diesen Abschnitt ist die Wahrscheinlichkeit zur Rekombination umso geringer, je schneller die emittierten Elektronen (bei steigender Spannung) aus der positiven Säule abgezogen werden können. Dieser Bereich geht aus Abbildung B.4 (b) hervor. Ab einer gewissen Spannung tritt eine Sättigung des Stromes ein. Hierin gelangen alle zwischen den Elektroden erzeugten freien Elektronen zur Anode. Diese Sättigung bleibt bis zu einer Spannungserhöhung auf U_b erhalten. Ab Erreichen dieser kritischen Spannung U_b , der Durchbruchspannung, setzen die weiter oben beschriebenen, lawinenartig-ablaufenden Ionisationsprozesse ein. Der Strom steigt nun stark an und die sogenannte Townsend-Entladung bildet sich aus. Diese Entladung ist nun selbsterhaltend, weist jedoch noch keine Leuchterscheinung auf. Durch hierbei ablaufende Stoßionisations-Prozesse wächst die Stromstärke weiter an, ohne dass eine höhere Spannung nötig ist. Durch den weiteren Anstieg der Stromstärke können sich Feldveränderungen, etwa durch die Raumladung, ausbilden, welche den Stromanstieg verstärken. Hierdurch kommt es zur Ausbildung der sogenannten Glimmentladung. Diese resultiert aus dem Anstieg der Stoßprozesse, welche Licht emittieren, die für das menschliche Auge deutlich sichtbar sind. Ab einem gewissen Punkt ist die ganze Elektrodenoberfläche durch die Entladung bedeckt und die Spannung steigt mit dem Strom zunehmend an. Mit einem weiteren Stromanstieg nimmt gleichzeitig die Spannung zu, sodass sich der Bereich der anomalen Glimmentladung ausbildet. Die daraus resultierende hohe Stromdichte an der Kathode wird für den Sputterprozess genutzt, sodass diese den Arbeitsbereich für die Abscheidung darstellt. Durch einen gewissen Strom heizt sich die Elektrode stark auf, sodass dies zu einem starken Anstieg von emittierten thermischen Elektronen führt. Es entsteht eine Bogenentladung. Gleichzeitig sinkt die Spannung, da das Plasma eine erhöhte Leitfähigkeit aufweist.

Wird eine DC-Glimmentladung eines Niederdruckgases unter Verwendung einer hochohmigen Gleichstromversorgung eingeleitet, bilden sich die in Abbildung B.5 gezeigten Zonen aus. Die Elektroden erzeugen ein longitudinales elektrisches Feld. In diesem werden Elektronen beschleunigt, die durch thermische Emission oder als Sekundärelektronen durch Ionen oder Photonen freigesetzt werden. Der Nahbereich der Kathode weist den sogenannten Aston-Dunkelraum auf, in welchem die Elektronen lediglich eine geringe Energie aufweisen, welche zur Ionisation der Gasatome nicht ausreicht. Daher finden lediglich elastische Stöße statt und die kinetische Energie der Elektronen bleibt näherungsweise erhalten.¹¹ In der nachfolgend angrenzenden Kathodenschicht (auch als Kathodensaum bezeichnet) besitzen die Elektronen nun eine hinreichend hohe Energie um Anregungsprozesse zu initiieren. Je nach zurückgelegter Wegstrecke, Beschleunigung und durchgeführten Stoßprozessen weisen die Elektronen unterschiedliche Energien auf, sodass höhere Niveaus der Gasatome angeregt werden können. Gleichzeitig findet hier die Entladung der positiven Ionen, die an anderer Stelle gebildet wurden, durch Neutralisation statt. Bei weiterer Beschleunigung sinkt der Wirkungsquerschnitt drastisch und der sogenannte Hittorf-Dunkelraum (auch als Crookes- oder kathodischer Dunkelraum bezeichnet) schließt sich an. Hierin finden lediglich Ionisationen der Gasatome statt,

¹¹Für einen elastischen Stoß zweier Körper mit deutlich voneinander abweichenden Massen bleibt die Energie des leichteren Stoßpartners (hier des Elektrons) nahezu erhalten.

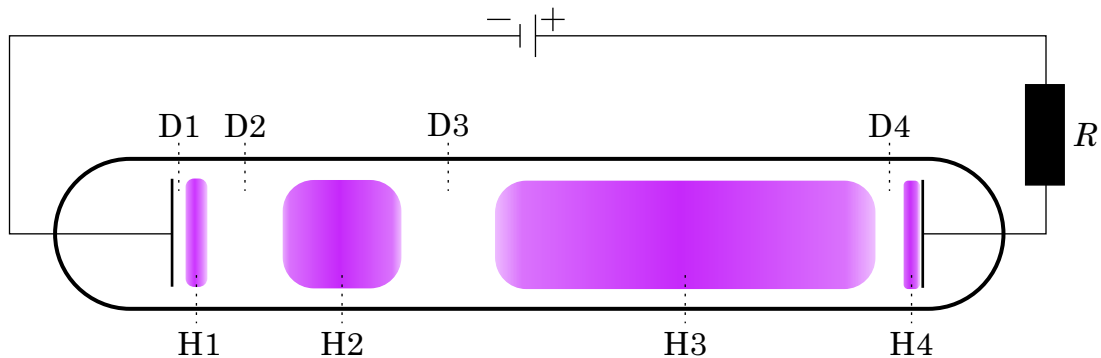


Abbildung B.5: Schema einer Gleichspannungsentladung mit den eingezeichneten Glühzonen (Kathodenschicht H1, negative Glimmzone H2, positive Säule H3 und anodische Glühzone H4) und Dunkelräumen (Aston- D1, Hittorf- D2, Faraday- D3 und Anodischer Dunkelraum D4), nach [312].

woraus keine Lichtemission resultiert. Als Folge einer Vervielfältigung der Ladungsträger sowie der (verglichen zu den Ionen) schnelleren Elektronen liegt hierin eine positive Raumladung vor. Der größte Teil der Entladespannung fällt somit über den Kathoden-Dunkelraum ab. Die erzeugten positiven Ionen bewegen sich in Richtung Kathode, sodass der positive Ladungsüberschuss das Kathodenpotential abschwächt. Somit werden die Elektronen auf ihrem weiteren Weg in Richtung Anode aufgrund der abnehmenden elektrischen Feldstärke immer weniger beschleunigt. Durch den Energieverlust regen diese wieder vermehrt Gasatome an. Die sich daraus ergebenden Lichtemissionen entstammen aus der negativen Glimmzone. In dieser Region ist die Elektronenzahl wieder stark erhöht, sodass an diesem Randbereich eine intensive Emission anzutreffen ist. Durch die hohe Wechselwirkung nimmt die Energie der Elektronen wieder ab, sodass im Grenzbereich der Zone keine Anregungen mehr stattfinden und sich der Faraday-Dunkelraum anschließt. Hierin erfahren die Elektronen erneut eine (schwache) Beschleunigung. In der darauf folgenden Zone, der positiven Säule, weisen die Elektronen wieder eine hinreichende Energie für die Anregung der Gasatome auf. Gleichzeitig kommt es hier vermehrt zu einer Rekombination mit Ionen (welche aus der anodischen Glühzone entstammen). Hierin herrscht eine geringe Feldstärke und das Plasma ist quasi-neutral. Es folgt der Anodische Dunkelraum, in welchem die Elektronen erneut beschleunigt werden. Durch die Energiezunahme und die ablaufenden Anregungen bildet sich schließlich die anodische Glühzone aus.

Die Sputterdeposition kann Grundsätzlich in das DC- beziehungsweise das RF-Sputtern klassifiziert werden. Ihnen gemeinsam ist die Anordnung der Komponenten innerhalb der Prozesskammer, welche aus zwei planparallelen Elektroden besteht, die für eine anomale Glimmentladung sorgen.

Bei der DC-Sputterdeposition wird zwischen den beiden Elektroden eine Gleichspannung angelegt. Hierbei dient das Target als Kathode, das Substrat wird dagegen auf der Anode angebracht. Nach der Plasmazündung werden dessen positiv ionisierte Teilchen in Richtung Target beschleunigt und führen mit dem Targetmaterial einen Stoßprozess durch, sodass

das Targetmaterial zerstäubt wird. Simultan hierzu setzt die Kathode Elektronen in Richtung Anode frei, welche ihrerseits weitere Gasatome ionisieren. Die zerstäubten, neutralen Targetatome befinden sich nach der Wechselwirkung beziehungsweise dem abgelaufenen Stoßprozess mit den ionisierten Teilchen in der Gasphase und bewegen sich in Richtung Substrat. Bei diesem angekommen, können sie auf dessen Oberfläche kondensieren und zum Schichtwachstum beitragen. Um eine Oberflächenaufladung des Targets zu verhindern muss bei der Variante der DC-Sputterdeposition ein elektrisch leitfähiges Substrat zum Einsatz kommen, andernfalls kann der Stromfluss zwischen den Elektroden nicht aufrecht erhalten werden.

Um diesen Einschränkungen entgegen zu wirken, kann auf die Methode der RF-Sputterdeposition zurückgegriffen werden. Um hierbei auch elektrisch isolierende Targetmaterialien einsetzen zu können, wird das Target meist kapazitiv von der Wechselspannung entkoppelt und die Anode geerdet. Ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld (typische Frequenz von 13,56 MHz) bewirkt, dass Elektronen und Ionen abwechselnd in unterschiedliche Richtungen beschleunigt werden. Verglichen zu den Elektronen können die Ionen aufgrund ihrer größeren Masse ab einer gewissen Frequenz dem Wechselfeld nicht mehr folgen. Somit treffen mehr Elektronen als Ionen auf die Targetoberfläche und bewirken eine negative Aufladung des Targets, woraus eine Eigenvorspannung (auch als „self-bias“ bezeichnet) resultiert. Diese Eigenvorspannung bewirkt wiederum eine Beschleunigung der Ionen in Richtung Target wodurch dessen Material in Folge des ablaufenden Stoßprozesses zerstäubt wird.

Um den Sputterprozess weiter beeinflussen zu können, kann auf die sogenannte Magnetron-Sputterdeposition zurückgegriffen werden, bei welcher hinter dem Target ein Permanentmagnet angebracht wird. Das hierdurch zusätzlich eingekoppelte Magnetfeld bewirkt, dass während des Sputterprozesses die Bewegung der Elektronen auf Zykloidenbahnen erfolgt. Dadurch wird die Verweildauer der Elektronen im Plasma erhöht und eine zunehmende Wechselwirkung der Elektronen mit den Teilchen des Arbeitsgases erfolgt. Die Folge der größeren Stoßzahl liegt in einem erhöhtem Ionisationsgrad des Plasmas, was wiederum die Abscheiderate des Prozesses erhöhen kann.

Um die Schichteigenschaften gezielt zu beeinflussen und zu optimieren, kann beim Sputterprozess eine Vielzahl von Parametern justiert werden. Beispielsweise ermöglicht eine Substratheizung den gezielten Einsatz erhöhter Wachstumstemperaturen, woraus der Kristallisationsgrad der Schicht gesteigert werden kann. Gleichzeitig können die Art des Substrats und dessen oberflächliche Struktur der wachsenden Schicht eine gewisse Orientierung vorgeben. Dagegen kann die Schichtzusammensetzung durch den Einsatz eines sogenannten Reaktivgases und somit einer angepassten Prozessgaszusammensetzung gezielt variiert werden. Beim reaktiven Sputtern können die (ionisierten) Bestandteile des Reaktivgases Reaktionen mit dem Targetmaterial oder mit dessen zerstäubten Atomen eingehen und die erzeugten Verbindungen dem Schichtwachstum beitragen. Reaktivgase werden dabei häufig für die Abscheidung diverser Oxide oder Nitride verwendet.

Ionenstrahlsputterdeposition

Die Ionenstrahlsputterdeposition (engl. „ion beam sputter deposition“, kurz IBSD) ist entgegen der konventionellen Kathodenzerstäubung eine weniger verbreitete Variante der Sputterdeposition. Der grundlegende Unterschied zur konventionellen Sputterdeposition liegt in der räumlichen Trennung der Ionenquelle und der eigentlichen Prozesskammer. In letztgenannter werden das Target sowie das Substrat platziert. Bei der verwendeten Anlage wird das Substrat über Kopf mit Hilfe von Klemmen auf der entsprechenden Halterung befestigt. Die Substrathalterung bietet durch einen verbauten Heizwiderstand in Form einer Heizwendel die Möglichkeit Wachstumstemperaturen vorzugeben. An die Prozesskammer ist die Ionenquelle angeschlossen, welche den Ionenstrahl in Richtung des Targets extrahiert.

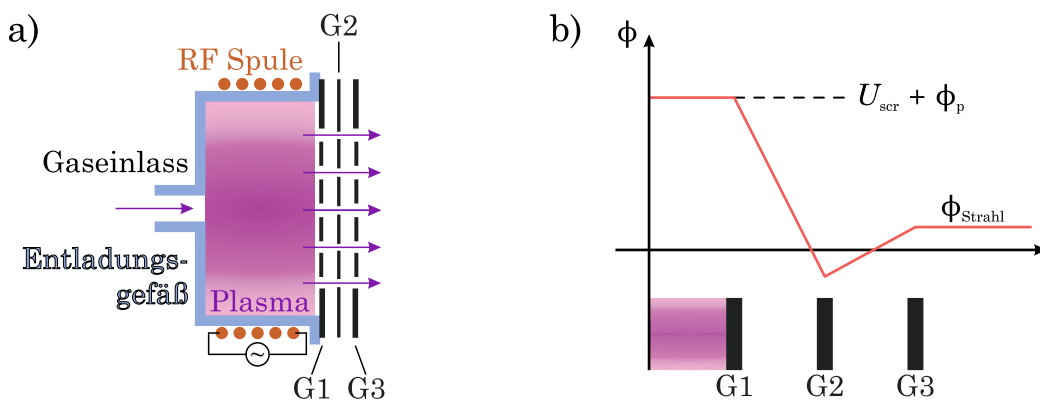


Abbildung B.6: a) Schematische Darstellung der Ionenquelle sowie b) der Verlauf des elektrischen Potentials entlang des Gittersystems (nach [313]).

Die Erzeugung der Ionen beziehungsweise des Plasmas erfolgt unter Verwendung einer Radiofrequenz-Ionenquelle für Materialbearbeitung (kurz RIM-Typ). In Abbildung B.6 a) ist die genannte Quelle und deren Prinzip des elektrostatischen Antriebs dargestellt. Die eigentliche Plasmakammer wird hierbei aus einem Quarz- oder Keramikgefäß gebildet und trägt die allgemeine Bezeichnung des Ionisators. Dieses Gefäß weist einen Gaseinlass auf, durch welchen das Treibgas eingeleitet werden kann. Die Quelle wird von einer Kupferspule (in genannter Abbildung in rot dargestellt) umwickelt. Die Extraktion des Ionenstrahls kann durch ein Gittersystem erfolgen, welches ein Ende des Gefäßes darstellt. Durch den Einlass eines neutralen Treibgases (wie beispielsweise Argon) in die Quelle und dem kombinierten Anlegen eines hochfrequenten Wechselstromes an der Kupferspule kann die Ionisation des Gases eingeleitet werden. Genauer resultiert innerhalb der Spule (respektive des Gefäßes) ein axial gerichtetes Magnetfeld, welches wiederum ein azimuthal orientiertes elektrisches Wechselfeld erzeugt. Dessen Feldstärke nimmt von der Achse ausgehend in Richtung Rand zu. Das genannte elektrische Feld bewirkt seinerseits eine Beschleunigung von Elektronen, welche sich innerhalb des Ionisators befinden. Bei geeigneter Frequenz und Gasdichte erfolgt durch diese aufgrund von Stößen mit dem Treibstoff eine Ionisation des Gases, woraus ein (Nichtgleichgewichts-) Plasma resultiert. Im nächsten Schritt ermöglicht das angeschlossene

Gittersystem den Schub der Quelle unter Extraktion der aus der Gasentladung extrahierten Ionen. Der Verlauf des elektrischen Potentials längs des Gittersystems wird anhand von Abbildung B.6 b) dargestellt. Im Allgemeinen kann die Ausführung eines Extraktionssystems aus zwei oder drei Gittern realisiert werden; genannte Abbildung beschreibt die Funktionsweise des Systems, gebildet aus drei Gittern. Die zwischen den Gittern G1 und G2 angelegte Spannung bewirkt eine Beschleunigung aus der Quelle heraus und leitet somit die Extraktion der Ionen des Gefäßes ein. Das Gitter G2 wird dabei mit einer negativen Hochspannungsversorgung (kurz NHV) kontaktiert und ist bezüglich des Plasmapotentials negativ geladen. Die Beschleunigung der positiv geladenen Plasmaionen in Richtung des Gitters G2 setzt ein. Durch Passieren des Gitters werden die Ionen in Form eines Ionenstrahls extrahiert. Daher wird das Gitter G2 auch als Beschleunigungsgitter (engl. „acceleration grid“) bezeichnet und liegt auf dem Potential U_{acc} . Neben den extrahierten Ionen des Strahls können Ionen, deren Beschleunigung nicht auf die Löcher des Gitters gerichtet ist, direkt von diesem angezogen werden und auf das Gittermaterial treffen. Dieser Ionenbeschuss leitet einen ungewollten Sputtereffekt ein, der das Gitter beschädigt und zum Materialverschleiß beiträgt. Diesem Effekt wird mit Hilfe des Gitters G1, auch als Abschirmgitter bezeichnet (engl. „screen grid“), entgegengewirkt, welches plasmaseitig vorgeschaltet ist. In der Regel weist dieses Abschirmgitter ein bezüglich des Plasmas vergleichbares Potential U_{scr} (versorgt durch die positive Hochspannung, kurz PHV) auf und wird daher auch als sogenannter Plasmagrenzanker bezeichnet. Bei ablaufender Extraktion wird das Plasmapotential relativ zur Masse auf $U_{scr} + \Phi_p$ angehoben. Unter Verwendung eines Systems, welches lediglich aus zwei Gittern besteht, ergibt sich damit die Extraktionsspannung U_{ex} aus der Summe der Absolutbeträge der Spannung U_{acc} und $U_{scr} + \Phi_p$. Dagegen stellt beim drei-Gittersystem das abschließende Gitter G3 das sogenannte Bremsgitter (engl. „deceleration grid“), welches auf dem Massenelementpotential liegt, dar. Bei diesem System erfahren die Ionen zunächst zwischen den Gittern G1 und G2 eine Beschleunigung und werden im weiteren Verlauf zwischen G2 und G3 wiederum abgebremst. Hierfür reduziert sich die effektive Beschleunigungsspannung $U_{acc,eff}$ auf $U_{acc,eff} = U_{scr} + \Phi_p - \Phi_{Strahl} \approx U_{scr}$ und gibt die kinetische Energie der extrahierten Ionen vor. Verlassen Ionen die Quelle, können hinter dem Gitter G2 thermische Ionen geringer Energie entstehen, welche ihrerseits erneut in Richtung G2 beschleunigt werden und dort eine Schädigung des Materials durch den stattfindenden Sputterprozess bewirken. Der Einsatz des Gitters G3 minimiert diesen Effekt. Neben der Extraktionswirkung dient das Gittersystem auch als Ionenoptik und bietet daher die Möglichkeit, den Ionenstrahl nach Bedarf gezielt zu fokussieren.

Für herkömmliche Ionenquellen wird zusätzlich ein Neutralisator verwendet, welcher außerhalb der Quelle platziert ist und dem Ionenstrahl zusätzlich Elektronen zuführt und diesen somit neutralisiert. Bei der verwendeten IBSD-Anlage wird dagegen kein Neutralisator verwendet. Um jedoch Aufladungen am Target zu verhindern ist dieses durch eine leitende Verbindung zur Prozesskammer kontaktiert.

Verglichen zu den konventionellen Sputtersystemen kann bei der Ionenstrahlsputterdeposition aufgrund der räumlichen Trennung der Plasmaquelle und der Prozesskammer ein direkter Kontakt des Plasmas mit dem Substrat verhindert werden. Dadurch kann ein ungewollter Temperaturanstieg auf der Oberfläche des Substrates vermieden werden. Weiterhin lässt sich

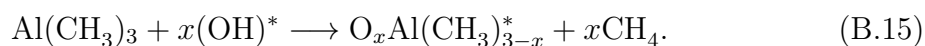
der Prozess der Ionenstrahlsputterdeposition bei auch geringerem Druck realisieren. Zusätzlich ermöglicht der Einsatz der Ionenquelle die gezielte Einstellung der Ionenenergie sowie des Ionenstromes.

B.2 Atomlagenabscheidung

Die Atomlagenabscheidung (vom engl. „atomic layer deposition“, kurz ALD) ist ein Abscheidungsprozess, welcher der Verfahrensgruppe der chemischen Gasphasenabscheidung zuzuordnen ist. Der Prozess der Atomlagendeposition ermöglicht es, extrem dünne Schichten bis hin zu atomaren Monolagen abzuscheiden. Der Wachstumsprozess läuft dabei in einigen Zyklen ab. Hierbei kommen zwei oder mehrere reaktive Gase als sogenannte Präkursoren zum Einsatz. Diese bilden jeweils das abzuscheidende Material. Entgegen herkömmlicher Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung (engl. „chemical vapor deposition“, kurz CVD) werden innerhalb eines Wachstumszyklus die reaktiven Gase alternierend in die Reaktionskammer eingeleitet. Der im Präkursor gebundene Stoff kann innerhalb der Kammer durch Reaktionen mit dem Substratmaterial abgeschieden werden. Hierbei können die Bestandteile der Präkursoren beispielsweise an Hydroxylgruppen der Substratoberfläche reagieren. Nach Durchlaufen mehrerer Prozessschritte realisieren die chemischen Reaktionen der eingesetzten Präkursoren an der Substratoberfläche das Schichtwachstum. Die ablaufende Oberflächenabsorption und der Reaktionsprozess ist selbstbegrenzend, daher sollte die Schichtdicke pro Abscheidungszyklus theoretisch eine Monolage (und damit für Al_2O_3 etwa 0,18 nm) pro Zyklus betragen. Selbst bei gesättigter Reaktanden-Dosierung bleibt jedoch aufgrund sterischer Hindernisse sowie partieller Wiederverdampfung ein perfektes Schichtwachstum aus [314].

Im Folgenden soll ein Wachstumszyklus am Beispiel von Aluminiumoxid erläutert werden. Hierbei kommen die Präkursoren Trimethylaluminium (TMA) und Wasser (H_2O) zum Einsatz. Das Filmwachstum erfolgt durch selbstterminierende Oberflächenreaktionen von TMA mit Oberflächenhydroxylgruppen, wobei Aluminium-gebundene Methylgruppen zurückbleiben, die dann mit H_2O reagieren können, um erneut Hydroxylgruppen zu bilden [315]. Ein Zyklus setzt sich dabei aus vier Prozessschritten zusammen:

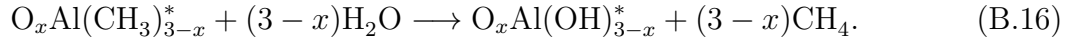
1. Im ersten Schritt wird TMA in die Reaktionskammer eingeleitet. Wie eingangs erwähnt, können funktionale Gruppen an der Substratoberfläche eine Reaktion mit dem Präkursor einleiten. Somit erfolgt an der Substratoberfläche eine Adsorption der TMA-Moleküle. Dabei läuft folgende Reaktion ab [315]:



Hierin geben die Sternchen die Oberflächenspezies an.

2. In Schritt zwei wird eine Spülung, etwa mit einem Inertgas oder Stickstoff (im Rahmen dieser Arbeit verwendet) eingeleitet, um nicht abreagiertes TMA oder Methan, aus der Kammer zu entfernen.

3. Im weiteren Verlauf wird der zweite Präkursor H_2O in die Reaktionskammer geleitet. Dabei findet folgende Reaktion statt [315]:



Die resultierende Al_2O_3 -Schicht verfügt wiederum oberflächlich über funktionale Gruppen, sodass diese reaktiv für den TMA-Präkursor ist und Folgezyklen möglich sind.

4. Im abschließenden Schritt erfolgt wiederum ein Spülvorgang, beispielsweise, wie im Fall der vorliegenden Arbeit, mit Stickstoff.

Für das vorliegende Beispiel ist nach dem vierten Teilschritt ein Wachstumszyklus beendet. Für den jeweiligen Prozess lässt sich im Vorfeld die Pulszeit t , welche die Dauer angibt, für die der entsprechende Präkursor zur Verfügung gestellt wird, wählen. Des Weiteren kann die Temperatur des Präkursors T_P sowie die des Substrats T_S eingestellt werden.

Prinzipiell lässt sich zwischen zwei Klassen der ALD unterscheiden. Die erste Klasse stellt die thermische ALD dar, bei welcher die Reaktion der Präkursoren aufgrund der vorherrschenden Temperatur und ihrer hohen Reaktivität abläuft. Auf diese Variante wird auch in Teilen dieser Arbeit zurückgegriffen. Der zweiten Klasse ist der Plasma-gestützte ALD-Prozess zugehörig. Das Plasma dient hierbei für die Erzeugung von Radikalen, welche im weiteren Verlauf mit den Präkursoren reagieren. Ein Vorteil dieser Variante liegt darin, dass die Abscheidung auch bei geringeren Temperaturen eingeleitet werden kann. Der Wachstumsprozess der ALD zeichnet sich durch eine hohe Konformität, Uniformität in der Dicke als auch in einer gegebenen Defekt-Armut („pinhole-free“) aus [316].

B.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Bei der Methode der XPS handelt es sich um ein oberflächensensitives Analyseverfahren, aus welchem sich Informationen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Probe ergeben. Vereinzelt wird die Methode auch als Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (kurz ESCA) bezeichnet. Die Komponenten einer XPS-Messapparatur sind im Wesentlichen ein Probenhalter, welcher sich in einer evakuierten Kammer befindet, eine Röntgenquelle, ein Energieanalysator sowie ein Multikanal-Detektor. Ergänzend sind XPS-Systeme auch mit einer Elektronenquelle für die Augerelektronenspektroskopie oder einer UV-Quelle für Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie-Analysen ausgestattet. Während der Messung emittiert die Röntgenquelle monochromatisches Licht (in dieser Arbeit $E_{K_\alpha} = 1486,6 \text{ eV}$) auf die Probenoberfläche. An dieser werden durch den photoelektrischen Effekt Photoelektronen ausgelöst. Das Photoelektron entstammt dabei einem kernnahen Energieniveau. Für die Energiebilanz ergibt sich:

$$E_B = h\nu - E_{kin}. \quad (\text{B.17})$$

Hierin werden die Größen der Bindungsenergie E_B des Elektrons, die kinetische Energie des herausgelösten Photoelektrons E_{kin} sowie die von der Frequenz ν abhängige Energie des einstrahlenden Lichts $h\nu$ berücksichtigt. Abhängig von der kinetischen Energie der emittierten

Elektronen werden diese im Anschluss von einem Mehrkanaldetektor gezählt. Hieraus kann ein Spektrum erstellt werden, welches die Intensität (Anzahl der registrierten Elektronen pro Sekunde) in Abhängigkeit von der Bindungsenergie angibt.

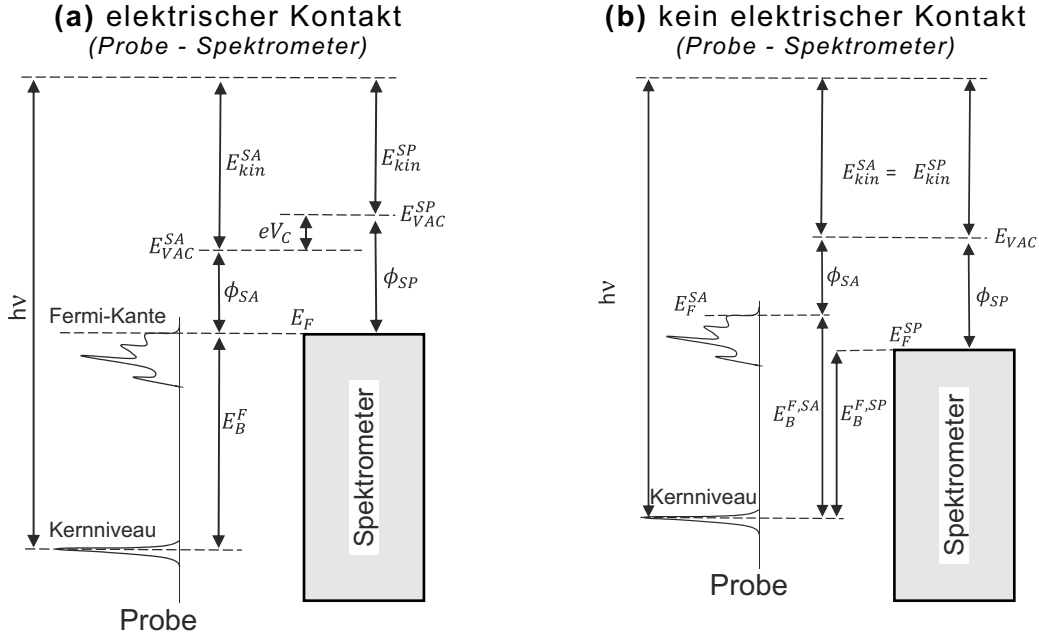


Abbildung B.7: Diagramm der Energieniveaus einer leitfähigen Probe (a) oder einer isolierenden beziehungsweise schlecht leitenden Probe (b) nach [317].

In Abbildung B.7 ist das jeweilige Diagramm der Energieniveaus einer leitfähigen Probe (a) oder einer isolierenden beziehungsweise schlecht leitenden Probe (b) dargestellt. Um die Probe verlassen zu können, müssen die Photoelektronen zunächst die Potentialbarriere an der Probenoberfläche überwinden (die sogenannte Austrittsarbeit, im engl. auch als „work function“ ϕ_{SA} bezeichnet, SA vom engl. „sample“). Diese hängt von dem Potentialunterschied des Fermi-Niveaus der Probe und dem Niveau des Vakuums ab. Daher dient das Fermi-Niveau als Referenzniveau, und die Elektronenbindungsenergie wird im genannten Bezug als E_B^F (also auf das Fermi-Niveau der Probe bezogene Bindungsenergie) bezeichnet. Unter Berücksichtigung des Energieschemas aus Abbildung B.7 ergibt sich somit für die kinetische Energie der aus einer Probe herausgelösten Photoelektronen E_{kin}^{SA} folgende Relation:

$$E_{kin}^{SA} = h\nu - E_B^F - \phi_{SA}. \quad (B.18)$$

Diese Energie unterscheidet sich im Allgemeinen von der kinetischen Energie E_{kin}^{SP} , welche vom Detektor gemessen wird (SP aufgrund des Detektors beziehungsweise des Spektrometers). Im Falle leitfähiger Proben kann ein negativer Ladungstransfer von der Probe zum Spektrometer zu einer Anpassung der beiden Fermi-Niveaus (genauer der Probe E_{kin}^{SA} und des Spektrometers E_{kin}^{SP}) führen. Weiterhin geht für einen elektrischen Kontakt zwischen der Probe und dem Spektrometer aus Abbildung B.7 (a) folgende Relation hervor:

$$E_{kin}^{SA} + \phi_{SA} = E_{kin}^{SP} + \phi_{SP}. \quad (B.19)$$

Somit lässt sich Gleichung B.18 unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe formulieren:

$$E_B^F = h\nu - E_{kin}^{SP} - \phi_{SP}. \quad (\text{B.20})$$

Sind die Größen der Anregungsenergie und der Austrittsarbeit des Spektrometers bekannt, ergibt sich aus der gemessenen kinetischen Elektronenenergie E_{kin}^{SP} , welche am Spektrometer registriert wird, die auf das Fermi-Niveau der Probe bezogene Bindungsenergie E_B^F . Die grundlegende Folgerung hieraus ist der Tatbestand, dass die von einem bestimmten Kernniveau emittierten Photoelektronen am Detektor immer die selbe kinetische Energie aufweisen. Dies ist nach Gleichung B.20 unabhängig von der Austrittsarbeit, die an der Probe ϕ_{SA} verrichtet werden muss. Eine Änderung dieser Austrittsarbeit ϕ_{SA} hat somit keinen Einfluss auf die Position der XPS-Signale entsprechender Kernniveaus (und somit der jeweiligen Bindungsenergie E_B^F).

Im Falle eines schlechten elektrischen Kontakts kann keine Anpassung der Fermi-Niveaus erfolgen und es ergibt sich das in Abbildung B.7 (b) dargestellte Energiediagramm. Hierfür erfolgt lediglich eine Anpassung des Vakuum-Niveaus E_{VAC} . Aufgrund der nicht stattfindenden Fermi-Niveau-Anpassung sind die Bindungsenergien des Kernniveaus, die sich auf eine Spektrometerenergie von 0 eV beziehen, um eine Differenz der beiden Austrittsarbeiten $\phi_{SP} - \phi_{SA}$, verschoben. In diesem Fall beeinflusst somit jede Änderung der Probenaustrittsarbeit die Bindungsenergie des Kernniveaus. Im Falle von Proben mit schlechtem elektrischem Kontakt laden sich diese über die Messung hinweg positiv auf. Hierbei bildet sich zunehmend ein elektrisches Feld zwischen Probenoberfläche und Analysator aus, welches dazu führt, dass herausgelöste Elektronen auf ihrem Weg zum Analysator abgebremst und teilweise von der Probe reabsorbiert werden. Dadurch erreichen weniger Elektronen den Analysator. Zusätzlich weisen diese Elektronen eine geringere kinetische Energie auf. Die Kombination dieser beiden Effekte führt in dem aufgenommenen XP-Spektrum zu einer schwächeren Ausprägung der Linienintensität sowie zu einer Verschiebung der Signale hin zu höheren Bindungsenergien. Der Problematik der Aufladung kann unter Verwendung einer Elektronenquelle vorgebeugt werden. Hierbei werden Elektronen geringer Energie auf die Probenoberfläche gerichtet und sorgen dafür, dass diese auf einem konstanten Potential gehalten werden kann. Da in diesem Fall kein Referenz-Niveau vorliegt, wird an den Spektren eine Nachkalibrierung der Energien vollzogen. Hierfür muss im Vorfeld sorgsam überlegt werden, an welchem Signal dies durchgeführt werden kann.

Die Intensität des erhaltenen XP-Spektrums hängt von der relativen Sensitivität ab und ist proportional zum Ionisations-Wirkungsquerschnitt. Gleichzeitig spielt auch die enthaltene Konzentration des Elements in der jeweiligen Probe eine Rolle. Daher kann mittels dieser Methode eine quantitative Analyse der von der Probe enthaltenen Elemente durchgeführt werden. Neben der Identifikation einzelner Elemente kann auch die chemische Umgebung des untersuchten Systems betrachtet werden. Hierbei variieren die genauen Lagen der Bindungsenergien eines Elements, abhängig von dessen Bindungspartner oder vorliegender Oxidationsstufe. Die daraus entstandene abweichende Lage der Photoelektronenlinie wird als chemische Verschiebung bezeichnet.

Neben den Photoelektronenlinien können beim XP-Spektrum auch Signale auftreten, die aufgrund von Augerelektronen hervorgerufen werden. Dabei resultiert der hierfür auftretende

Augereffekt aus der Photoionisation. Das durch den eingangs erwähnten photoelektrischen Effekt entstandene Loch wird nach einer natürlichen Lebensdauer des Zustandes (typischerweise im Bereich von etwa 10^{-14} s) von einem Elektron aus einem höheren Energieniveau wieder besetzt. Die hieraus freiwerdende Übergangsenergie wird strahlungsfrei an ein energetisch benachbartes Elektron übertragen, welches als sogenanntes Augerelektron emittiert wird.

Weiterhin können im XP-Spektrum Signale existieren, die je nach Art als sogenannte shake-up- oder shake-off-Satelliten bezeichnet werden. Die genannten Satellitensignale resultieren aus Zweielektronenprozessen, welche wiederum diskrete Energieverluste der Photoelektronen implizieren. Hierbei findet während der Emission des Photoelektrons die Anregung eines weiteren Elektrons statt. Infolgedessen wird das Photoelektron mit einer entsprechend niedrigeren Energie emittiert. Genauer kann die Photoemission eine Umordnung der Valenzelektronen initiieren, woraus für letztere ein angeregter Zustand resultiert. Daher weist das Photoelektron eine um diese Differenz geringere kinetische Energie auf. Dies führt zu einem Signal (shake-up-Satellit), welches um einige Elektronenvolt in Richtung höherer Bindungsenergie (verglichen zum Hauptsignal) verschoben ist. Bei der Entstehung von shake-off-Satelliten findet dagegen eine Wechselwirkung von Photoelektronen mit Valenzbandelektronen statt, sodass letztere ebenfalls emittiert werden. So können für Stoffe mit hoher Elektronendichte nahe der Fermikante, wie etwa bei Metallen, Energieverluste durch Elektronenanregungen in freie, ungebundene Zustände oberhalb der Fermikante erfolgen. Hierbei wird das entsprechende XP-Signal ebenso auf der Seite des Kernniveaus mit niedriger kinetischer Energie (und somit hoher Bindungsenergie) erzeugt. Die Folge ist eine asymmetrische Signalform, welche typisch für viele Metalle ist [318].

B.4 Elektrochemische Charakterisierung

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurde auf eine Zelle in der sogenannten Drei-Elektroden-Anordnung zurückgegriffen. Diese Konfiguration setzt sich aus der Arbeitselektrode (das zu untersuchende Material), einer Referenzelektrode (für den Bezugspunkt der Messungen aufgrund des bekannten Elektrodenpotentials) sowie der Gegenelektrode zusammen. Für letztere kann beispielsweise Platin verwendet werden, welches sich aufgrund seiner Korrosionsbeständigkeit eignet. Befinden sich diese drei Komponenten gemeinsam in einem Gefäß, welches einen geeigneten Elektrolyten enthält, liegt eine sogenannte Halbzelle vor. Der Regelkreis dieser Anordnung wird durch einen Potentiostaten geschlossen. Für die Messdurchführung wird mittels der Referenzelektrode, deren Potential bekannt ist, potentiometrisch (stromlos) die Potentialdifferenz zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode gemessen. Somit lässt sich unabhängig vom Zustand der Gegenelektrode ein Potential zwischen den beiden genannten Elektroden einstellen. Ist das Potential eingestellt, wird der sich ergebende Stromfluss zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode gemessen.

Cyclovoltammetrie

Mittels der Cyclovoltammetrie-Analyse (auch zyklische Voltammetrie oder Dreieckspannungsmethode) können elektrochemische Eigenschaften von Reduktions- und Oxidationsprozessen untersucht werden. Hierfür wird in einer elektrochemischen Messzelle in der Drei-Elektroden-Anordnung eine periodische Dreiecksspannung angelegt. Der hieraus resultierende Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wird gemessen und ergibt schließlich das entsprechende Cyclovoltammogramm. In Abbildung B.8 (a) ist die angelegte Dreiecksspannung einer solchen Messung exemplarisch für zwei Zyklen dargestellt. Der Startpunkt dieser Messung liegt bei einem beliebig gewählten Potential U_0 . Im gezeigten Beispiel stellt dies das Potential dar, welches sich aus der Klemmspannung des Systems ergibt. Ausgehend hiervon wird das Potential linear mit einer definierten Vorschubgeschwindigkeit v bis zum ersten Spannungsumkehrpunkt U_1 variiert. Dort angekommen wird die Polarität der Vorschubgeschwindigkeit geändert und das Potential so lange variiert, bis der Umkehrpunkt U_2 erreicht ist. Die Polarität der Vorschubgeschwindigkeit wird hier erneut umgekehrt und das Potential wird bis zum ursprünglichen Startpunkt U_0 variiert. Dort angekommen ist ein voller Messzyklus vervollständigt. Durch Wiederholen der genannten Routine lassen sich weitere Messzyklen durchlaufen.

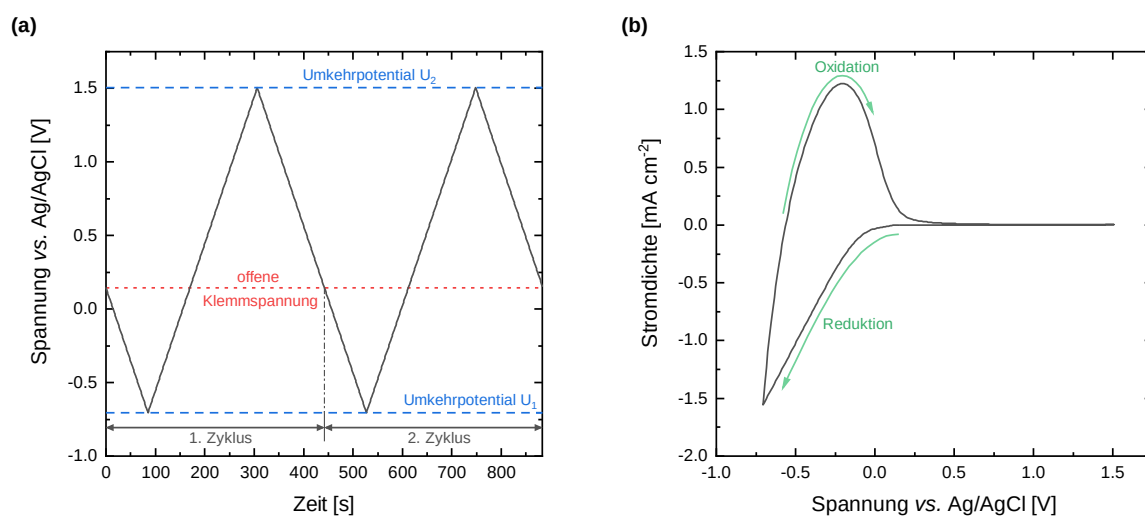


Abbildung B.8: Lineare Variation des Potentials zwischen zwei Spannungswerten (a) und ein Beispiel-Zyklus des daraus resultierenden Cyclovoltammogramms (b).

Während der linearen Veränderung des Potentials ergibt sich am zu untersuchenden System ein kathodischer oder anodischer Stromfluss, welcher anhand des Voltammogramms aus Abbildung B.8 (b) dargestellt ist. Hierin ist beispielhaft der erste Zyklus an einer amorphen WO_3 -Probe dargestellt.

Mit Hilfe der Nernst-Gleichung wird das Potential der elektrochemischen Halbzelle E_H im Gleichgewicht mit dem Standardpotential einer Spezies E^0 und den relativen Aktivitäten

des oxidierten (Ox) und reduzierten (Red) Stoffs gesetzt [319]:

$$E_H = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})}, \quad (\text{B.21})$$

mit der Faraday-Konstante F , der absoluten Temperatur T , der universellen Gaskonstante R sowie der Anzahl der umgesetzten Elektronen n .

Es sei angemerkt, dass das vorliegende Voltammogramm aus Abbildung B.8 (b) asymmetrisch ist und die Stromspitzen nicht als wohldefinierte Peaks vorliegen. Für viele Systeme lassen sich jedoch ausgeprägte charakteristische Signale in Form von schmalen Peaks, gebildet aus dem kathodischen oder anodischen Strom, beobachten. Diese geben dabei für ersteren das Potential der Reduktion E_{pk} sowie für letzteren das Potential der Oxidation E_{pa} an. Der Stromfluss ist unterhalb des Potentials E_{pk} beziehungsweise oberhalb von E_{pa} diffusionslimitiert, was zu einer (betraglichen) Stromabnahme im Voltammogramm führt. Ursächlich für diese Limitierung ist eine Diffusionsschicht, gebildet aus einem Konzentrationsgradienten. Die Ausbildung dieser Schicht kann für eine lineare Spannungsänderung in Richtung der Reduktion wie folgt erklärt werden: Wird das Potential in negative (kathodische) Richtung abgetastet, setzt ab einem gewissen Spannungswert ein Stromfluss ein. An der Elektrode findet die Reduktion der elektroaktiven Spezies statt. Dadurch steigt der kathodische Strom zunächst (betragsmäßig) an. Ist die Konzentration der oxidierten und reduzierten Spezies an der Elektrode im Gleichgewicht, entspricht dieses Potential ($E_{1/2}$) genau dem Standardpotential eines Redoxprozesses der Nernst-Gleichung.

Eine weiter voranschreitende Abnahme des Potentials führt zum Erreichen des Grenzstromes i_{pk} . An diesem Punkt ist an der Elektrodenoberfläche die reduzierbare Spezies verarmt, die Diffusionsschicht ist ausgebildet. Bei weiterer Verringerung des Potentials nimmt die Dicke der Diffusionsschicht zu, sodass die Konzentration der reduzierten Spezies im weiteren Verlauf langsamer zunimmt: Der Stromfluss nimmt wieder ab. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Stromspitzen aus der Vervollständigung der Diffusionsschicht und dem damit verbundenen, reduzierten Ladungstransport resultieren. Bei Erreichen des Potentialumkehrpunktes wird die in hoher Konzentration vorhandene reduzierte Spezies nach und nach oxidiert. Der Verlauf des sich anschließenden Oxidationsprozesses, hervorgerufen durch eine stetige Erhöhung des Potentials, und die Ausbildung des anodischen Stromes, erfolgt anhand einer analogen Wirkungsweise, wie für die Reduktion beschrieben.

Für einen elektrochemisch reversiblen Prozess bleibt anzumerken, dass sich aus den Lagen der Grenzströme i_{pk} beziehungsweise i_{pa} und daher aus der Peak-zu-Peak-Separation ΔE_p ein Wert von etwa 57 mV (beziehungsweise $2,2 \frac{RT}{F}$, bei 25 °C) ergibt [319].

Die für ein Cyclovoltammogramm verwendete Abtastrate des Potentials ist verantwortlich für die Stärke der Stromspitzen. Schnellere Vorschubgeschwindigkeiten sorgen dabei für eine schwächer ausgebildete Diffusionsschicht, wodurch höhere Ströme beobachtet werden [320]. Die sogenannte Randles-Ševčík-Gleichung gibt für elektrochemisch reversible Elektronentransferprozesse den Zusammenhang des Spitzenstroms i_{pk} von der Quadratwurzel der Vorschubgeschwindigkeit v wie folgt an [319, 320]:

$$i_p = 0,4463nFAC^0 \left(\frac{nFvD_o}{RT} \right)^{1/2}, \quad (\text{B.22})$$

mit der Anzahl der in der Redox-Reaktion übertragenden Elektronen n , der Elektrodenfläche A , dem Diffusionskoeffizienten des oxidierten/reduzierten Stoffs D_o und der Konzentration der redoxaktiven Spezies C^0 des Analyten. Diese Gleichung kann für reversible Redoxprozesse zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten verwendet werden, indem die Stromspitzen unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeiten gegen die Quadratwurzel dieser Vorschubgeschwindigkeiten v aufgetragen werden. Die lineare Beziehung dieser Auftragung, beziehungsweise deren Steigung, ergibt den Diffusionskoeffizienten.

Anzumerken bleibt, dass der Stromfluss bei einem elektrochemischen Verfahren, bei welchem das Potential konstant gehalten und nicht linear geändert wird, nach einiger Zeit abklingt. Aufgrund der kontinuierlichen Veränderung des Potentials bei der Methode der Cyclovoltammetrie fließt immer ein Ladestrom i_c [320]. Dieser kapazitive Aufladestrom resultiert aus der Kapazität der ausgebildeten Doppelschicht oder anderen Widerständen innerhalb der Messzelle. Somit ergibt sich das Gesamtsignal einer Cyclovoltammetrie aus der Superposition eines Grundstromes, dem Ladestrom i_c , sowie dem aus den Redoxprozessen resultierenden Faraday'schen Strom.

Chronoamperometrie

Abschließend sei die Methode der Chronoamperometrie erwähnt, welche wie die zuvor beschriebene Cyclovoltammetrie in einer Messzelle mit einem Drei-Elektroden-Aufbau durchgeführt werden kann. Hierbei wird an der Arbeitselektrode über eine vorgegebene Zeit ein definiertes Potential angelegt, um Reduktions- oder Oxidationsprozesse zu untersuchen. Aufgenommen wird dabei der fließende Strom. Zu Beginn der Messung sorgen die angelegte Spannung und die hohe Konzentration der elektroaktiven Spezies für einen hohen Stromfluss. Dieser klingt, wie am Ende des vorausgehenden Abschnitts für Messmethoden mit konstant angelegtem Potential erwähnt, aufgrund der zunehmenden Verarmung dieser Spezies nahe der Elektrodenoberfläche, rasch ab. Grund hierfür ist wiederum eine Diffusionsschicht, welche sich mit der Dauer der Zeit, die das entsprechende Potential konstant gehalten wird, weiter ausbreitet. Mit zunehmender Ausbreitung dieser Doppelschicht verkleinern sich der Konzentrationsgradient und der Materialfluss, beziehungsweise der Stromfluss zur Elektrode wird zunehmend geringer. Während einer Messung können nacheinander mehrere Potentialstufen durchlaufen werden, sodass sowohl die Untersuchung von Reduktions- als auch Oxidationsprozessen möglich ist.

Die Abhängigkeit des Stroms i von der Zeit t lässt sich anhand der sogenannten Cottrell-Gleichung beschreiben [320]:

$$i = nFAC^* \sqrt{\frac{D_o}{\pi t}}, \quad (\text{B.23})$$

mit der elektrochemisch aktiven Elektrodenoberfläche A , dem Diffusionskoeffizienten D_o , der Ausgangskonzentration der diffundierenden Spezies C^* , der Anzahl der umgesetzten Elektronen n sowie der Faraday-Konstante F .

Ergänzend sei angemerkt, dass die in diesem Unterkapitel vorgestellten Grundlagen sich in entsprechender Literatur vertiefend nachlesen lassen [319–325].

Literaturverzeichnis

- [1] bp. Statistical Review of World Energy, 71st edition, 2022. Eingesehen am: 26.04.2023. URL <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>.
- [2] AG Energiebilanzen e.V. Energieverbrauch in Deutschland im Jahr 2021, 2022.
- [3] International Energy Agency. World Energy Outlook 2022, 2022. Eingesehen am: 26.04.2023. URL <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022?language=de>.
- [4] *World population prospects*. United Nations, New York, 2019. ISBN 978-92-1-148316-1.
- [5] United Nations Environment Programme. 2022 Global Status Report for Buildings and Construction: Towards a Zero-emission, Efficient and Resilient Buildings and Construction Sector, 2022. Eingesehen am: 26.04.2023. URL <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/41133>.
- [6] Europäische Kommission. Good practice in energy efficiency: for a sustainable, safer and more competitive Europe, 2017.
- [7] S. Becker, J. Hagen, and R. Krüger. DENA-Gebäudereport 2022: Zahlen, Daten, Fakten, 2021.
- [8] Die Bundesregierung. Bauen und Sanieren für den Klimaschutz: Mehr Klimaschutz im Gebäudesektor, 2023. Eingesehen am: 26.04.2023. URL <https://www.bundesregierung.de/breg-de/aktuelles/energieeffiziente-neubauten-2038426>.
- [9] Claes G. Granqvist. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices. *Thin Solid Films*, 564:1–38, 2014. ISSN 00406090. doi: 10.1016/j.tsf.2014.02.002.

-
- [10] Roger J. Mortimer, David R. Rosseinsky, and Paul M. S. Monk, editors. *Electrochromic materials and devices*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2015. ISBN 978-3-527-33610-4.
- [11] Dane T. Gillaspie, Robert C. Tenent, and Anne C. Dillon. Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions. *J. Mater. Chem.*, 20(43):9585, 2010. ISSN 0959-9428. doi: 10.1039/c0jm00604a.
- [12] Rickard Tällberg, Bjørn Petter Jelle, Roel Loonen, Tao Gao, and Mohamed Hamdy. Comparison of the energy saving potential of adaptive and controllable smart windows: A state-of-the-art review and simulation studies of thermochromic, photochromic and electrochromic technologies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 200:109828, 2019. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2019.02.041.
- [13] Magnus Gislev, Milan Grohol, Fabrice Mathieux, Fulvio Ardente, Silvia Bobba, Philip Nuss, Gian Andrea Blengini, Patricia Alves Dias, Darina Blagoeva, Cristina Torres De Matos, Dominic Wittmer, Pavel Claudiu, Tamas Hamor, Hans Saveyn, Bernd Gawlik, Glenn Orveillon, Dries Huygens, Elena Garbarino, Evangelos Tzimas, Faycal Buraoui, and Solar Slavko. *Report on critical raw materials and the circular economy*. Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018. ISBN 978-92-79-94626-4.
- [14] Jian Wei Xu, Ming Hui Chua, and Kwok Wei Shah, editors. *Electrochromic smart materials: Fabrication and applications*, volume no. 33 of *Smart materials*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2019. ISBN 978-1-78801-143-3.
- [15] Sungyeon Heo, Jongwook Kim, Gary K. Ong, and Delia J. Milliron. Template-Free Mesoporous Electrochromic Films on Flexible Substrates from Tungsten Oxide Nanorods. *Nano letters*, 17(9):5756–5761, 2017. doi: 10.1021/acs.nanolett.7b02730.
- [16] Zhen Wang, Qingzhu Zhang, Shan Cong, Zhigang Chen, Jinxiong Zhao, Mei Yang, Zuhui Zheng, Sha Zeng, Xuwen Yang, Fengxia Geng, and Zhigang Zhao. Using Intrinsic Intracrystalline Tunnels for Near-Infrared and Visible-Light Selective Electrochromic Modulation. *Advanced Optical Materials*, 5(11):1700194, 2017. ISSN 21951071. doi: 10.1002/adom.201700194.
- [17] Shengliang Zhang, Sheng Cao, Tianran Zhang, Qiaofeng Yao, Adrian Fisher, and Jim Yang Lee. Monoclinic oxygen-deficient tungsten oxide nanowires for dynamic and independent control of near-infrared and visible light transmittance. *Materials Horizons*, 5(2):291–297, 2018. ISSN 2051-6347. doi: 10.1039/C7MH01128H.
- [18] Junlong Niu, Yi Wang, Xinlei Zou, Yang Tan, Chunyang Jia, Xiaolong Weng, and Longjiang Deng. Infrared electrochromic materials, devices and applications. *Applied Materials Today*, 24:101073, 2021. ISSN 23529407. doi: 10.1016/j.apmt.2021.101073.
- [19] Bharat Tandon, Hsin-Che Lu, and Delia J. Milliron. Dual-Band Electrochromism: Plasmonic and Polaronic Mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(22): 9228–9238, 2022. ISSN 1932-7447. doi: 10.1021/acs.jpcc.2c02155.

- [20] Siming Zhao, Baoshun Wang, Na Zhu, Ya Huang, Fei Wang, Run Li, Yanlong Zhao, Qinyuan Jiang, Xueke Wu, and Rufan Zhang. Dual-band electrochromic materials for energy-saving smart windows. *Carbon Neutralization*, 2(1):4–27, 2023. ISSN 2769-3325. doi: 10.1002/cnl2.38.
- [21] Kanagaraj Madasamy, David Velayutham, Vembu Suryanarayanan, Murugavel Kathiresan, and Kuo-Chuan Ho. Viologen-based electrochromic materials and devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(16):4622–4637, 2019. ISSN 2050-7526. doi: 10.1039/C9TC00416E.
- [22] Jesús Palenzuela, Ana Viñuales, Ibon Odriozola, Germán Cabañero, Hans J. Grande, and Virginia Ruiz. Flexible viologen electrochromic devices with low operational voltages using reduced graphene oxide electrodes. *ACS applied materials & interfaces*, 6(16):14562–14567, 2014. doi: 10.1021/am503869b.
- [23] Kwok Wei Shah, Su-Xi Wang, Debbie Xiang Yun Soo, and Jianwei Xu. Viologen-Based Electrochromic Materials: From Small Molecules, Polymers and Composites to Their Applications. *Polymers*, 11(11), 2019. doi: 10.3390/polym11111839.
- [24] Thi Hai Quyen Nguyen, Michael Schäfer, Marius Pelmuş, Sergiu M. Gorun, and Derck Schlettwein. Electron and Ion Transport in Mixed Electrochromic Thin Films of Perfluorinated Phthalocyanines. *Electrochimica Acta*, 377:138065, 2021. ISSN 00134686. doi: 10.1016/j.electacta.2021.138065.
- [25] Meijia Qiu, Fangwang Zhou, Peng Sun, Xiaobo Chen, Chuanxi Zhao, and Wenjie Mai. Unveiling the electrochromic mechanism of Prussian Blue by electronic transition analysis. *Nano Energy*, 78:105148, 2020. ISSN 22112855. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105148.
- [26] L.M.N. Assis, R. Leones, J. Kanicki, A. Pawlicka, and M. M. Silva. Prussian blue for electrochromic devices. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 777:33–39, 2016. ISSN 15726657. doi: 10.1016/j.jelechem.2016.05.007.
- [27] Weishuo Li, Yitong Guo, Jingjing Shi, Hongtao Yu, and Hong Meng. Solution-Processable Neutral Green Electrochromic Polymer Containing Thieno[3,2-b]thiophene Derivative as Unconventional Donor Units. *Macromolecules*, 49(19):7211–7219, 2016. ISSN 0024-9297. doi: 10.1021/acs.macromol.6b01624.
- [28] Tao Tang, Tingting Lin, FuKe Wang, and Chaobin He. Azulene-based conjugated polymers with tuneable near-IR absorption up to 2.5 μm . *Polymer Chemistry*, 5(8): 2980–2989, 2014. ISSN 1759-9954. doi: 10.1039/C3PY01609A.
- [29] Hongtao Yu, Shan Shao, Lijia Yan, Hong Meng, Yaowu He, Chao Yao, Panpan Xu, Xiaotao Zhang, Wenping Hu, and Wei Huang. Side-chain engineering of green color electrochromic polymer materials: toward adaptive camouflage application. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(12):2269–2273, 2016. ISSN 2050-7526. doi: 10.1039/C6TC00197A.

-
- [30] Claes G. Granqvist. *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier, Amsterdam, 1995. ISBN 9780080532905.
- [31] Stuart F. Cogan, Nguyet M. Nguyen, Stephen J. Perrotti, and R. David Rauh. Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide. *Journal of Applied Physics*, 66(3):1333–1337, 1989. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.344432.
- [32] M. Ottaviani, S. Panero, S. Morzilli, B. Scrosati, and M. Lazzari. The electrochromic characteristics of titanium oxide thin film electrodes. *Solid State Ionics*, 20(3):197–202, 1986. ISSN 01672738. doi: 10.1016/0167-2738(86)90214-6.
- [33] Gunnar A. Niklasson and Claes G. Granqvist. Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *J. Mater. Chem.*, 17(2):127–156, 2007. ISSN 0959-9428. doi: 10.1039/B612174H.
- [34] K. Shimano. Bismuth oxide thin film as new electrochromic material. *Solid State Ionics*, 113-115(1-2):415–419, 1998. ISSN 01672738. doi: 10.1016/S0167-2738(98)00388-9.
- [35] Ya Huang, Baoshun Wang, Fengxiang Chen, Ying Han, Wenshuo Zhang, Xueke Wu, Run Li, Qinyuan Jiang, Xilai Jia, and Rufan Zhang. Electrochromic Materials Based on Ions Insertion and Extraction. *Advanced Optical Materials*, 10(4):2101783, 2022. ISSN 21951071. doi: 10.1002/adom.202101783.
- [36] P. Monk. The effect of doping electrochromic molybdenum oxide with other metal oxides: Correlation of optical and kinetic properties. *Solid State Ionics*, 80(1-2):75–85, 1995. ISSN 01672738. doi: 10.1016/0167-2738(95)00130-X.
- [37] Natasha A. Chernova, Megan Roppolo, Anne C. Dillon, and M. Stanley Whittingham. Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. *J. Mater. Chem.*, 19(17):2526, 2009. ISSN 0959-9428. doi: 10.1039/b819629j.
- [38] Wei Wu, Man Wang, Jianmin Ma, Yuliang Cao, and Yonghong Deng. Electrochromic Metal Oxides: Recent Progress and Prospect. *Advanced Electronic Materials*, 4(8):1800185, 2018. ISSN 2199160X. doi: 10.1002/aelm.201800185.
- [39] Yan Liu, Ying Lv, Zhaobing Tang, Longgui He, and Xingyuan Liu. Highly stable and flexible ITO-free electrochromic films with bi-functional stacked MoO₃/Ag/MoO₃ structures. *Electrochimica Acta*, 189:184–189, 2016. ISSN 00134686. doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.115.
- [40] Aram Arash, Sherif Abdulkader Tawfik, Michelle J. S. Spencer, Shubhendra Kumar Jain, Saba Arash, Aishani Mazumder, Edwin Mayes, Fahmida Rahman, Mandeep Singh, Vipul Bansal, Sharath Sriram, Sumeet Walia, Madhu Bhaskaran, and Siva-carendran Balendhran. Electrically Activated UV-A Filters Based on Electrochromic MoO_{3-x}. *ACS applied materials & interfaces*, 12(14):16997–17003, 2020. doi: 10.1021/acsami.9b20916.

- [41] S. Mujawar, A. Inamdar, S. Patil, and P. PAatil. Electrochromic properties of spray-deposited niobium oxide thin films. *Solid State Ionics*, 177(37-38):3333–3338, 2006. ISSN 01672738. doi: 10.1016/j.ssi.2006.08.032.
- [42] S. H. Mujawar, A. I. Inamdar, C. A. Betty, V. Ganesan, and P. S. Patil. Effect of post annealing treatment on electrochromic properties of spray deposited niobium oxide thin films. *Electrochimica Acta*, 52(15):4899–4906, 2007. ISSN 00134686. doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.054.
- [43] R. Romero, E. A. Dalchiele, F. Martín, D. Leinen, and J. R. Ramos-Barrado. Electrochromic behaviour of Nb_2O_5 thin films with different morphologies obtained by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(2):222–229, 2009. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2008.10.012.
- [44] J. Backholm, E. Avendano, A. Azens, G. de M Azevedo, E. Coronel, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist. Iridium-based oxides: Recent advances in coloration mechanism, structural and morphological characterization. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(2):91–96, 2008. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2007.03.029.
- [45] Jonas Backholm and Gunnar A. Niklasson. Optical properties of electrochromic iridium oxide and iridium–tantalum oxide thin films in different colouration states. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11):1388–1392, 2008. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2008.05.015.
- [46] Rui-Tao Wen, Gunnar A. Niklasson, and Claes G. Granqvist. Electrochromic iridium oxide films: Compatibility with propionic acid, potassium hydroxide, and lithium perchlorate in propylene carbonate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120:151–156, 2014. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2013.08.035.
- [47] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist. Electrochromism of nickel-based sputtered coatings. *Solar Energy Materials*, 16(1-3):19–26, 1987. ISSN 01651633. doi: 10.1016/0165-1633(87)90004-9.
- [48] Dongyun Ma and Jinmin Wang. Inorganic electrochromic materials based on tungsten oxide and nickel oxide nanostructures. *Science China Chemistry*, 60(1):54–62, 2017. ISSN 1674-7291. doi: 10.1007/s11426-016-0307-x.
- [49] A. Talledo, A. M. Andersson, and C. G. Granqvist. Structure and optical absorption of $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 69(5):3261–3265, 1991. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.348546.
- [50] Ying Wang and Guozhong Cao. Synthesis and Enhanced Intercalation Properties of Nanostructured Vanadium Oxides. *Chemistry of Materials*, 18(12):2787–2804, 2006. ISSN 0897-4756. doi: 10.1021/cm052765h.

- [51] Stefania Panero, Bruno Scrosati, Monique Baret, Barbara Cecchini, and Enrico Masetti. Electrochromic windows based on polyaniline, tungsten oxide and gel electrolytes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 39(2-4):239–246, 1995. ISSN 09270248. doi: 10.1016/0927-0248(95)00042-9.
- [52] C. A. C. Sequeira and D. M. F. Santos. Tungsten Oxide Electrochromic Windows with Lithium Polymer Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(6):J202, 2010. ISSN 00134651. doi: 10.1149/1.3364865.
- [53] Sami Oukassi, Cédric Giroud-Garampon, Christophe Dubarry, Cédric Ducros, and Raphaël Salot. All inorganic thin film electrochromic device using LiPON as the ion conductor. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 145:2–7, 2016. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2015.06.052.
- [54] Guofa Cai, Jiangxin Wang, and Pooi See Lee. Next-Generation Multifunctional Electrochromic Devices. *Accounts of chemical research*, 49(8):1469–1476, 2016. doi: 10.1021/acs.accounts.6b00183.
- [55] C. Brigouleix, P. Topart, E. Bruneton, F. Sabary, G. Nouhaut, and G. Campet. Roll-to-roll pulsed dc magnetron sputtering deposition of WO_3 for electrochromic windows. *Electrochimica Acta*, 46(13-14):1931–1936, 2001. ISSN 00134686. doi: 10.1016/S0013-4686(01)00362-0.
- [56] E. J. Widjaja, G. Delporte, F. Vandeveld, and B. Vanterwyngen. Progress toward roll-to-roll processing of inorganic monolithic electrochromic devices on polymeric substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(2):97–100, 2008. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2007.03.030.
- [57] Roar R. Søndergaard, Markus Hösel, and Frederik C. Krebs. Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51(1):16–34, 2013. ISSN 08876266. doi: 10.1002/polb.23192.
- [58] Yuang-Tung Cheng, Tsung-Lin Lu, Min-Han Hong, Jyh-Jier Ho, Chau-Chang Chou, Jiajer Ho, and Tung-Po Hsieh. Evaluation of Transparent ITO/Nano-Ag/ITO Electrode Grown on Flexible Electrochromic Devices by Roll-to-Roll Sputtering Technology. *Coatings*, 12(4):455, 2022. doi: 10.3390/coatings12040455.
- [59] Yang Wang, Evan L. Runnerstrom, and Delia J. Milliron. Switchable Materials for Smart Windows. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 7:283–304, 2016. doi: 10.1146/annurev-chembioeng-080615-034647.
- [60] David Cummins, Gerrit Boschloo, Michael Ryan, David Corr, S. Nagaraja Rao, and Donald Fitzmaurice. Ultrafast Electrochromic Windows Based on Redox-Chromophore Modified Nanostructured Semiconducting and Conducting Films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(48):11449–11459, 2000. ISSN 1520-6106. doi: 10.1021/jp001763b.

- [61] Wu Weng, Tetsuya Higuchi, Masao Suzuki, Toshimi Fukuoka, Takeshi Shimomura, Masatoshi Ono, Logudurai Radhakrishnan, Hongjing Wang, Norihiro Suzuki, Hamid Oveisi, and Yusuke Yamauchi. A high-speed passive-matrix electrochromic display using a mesoporous TiO_2 electrode with vertical porosity. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 49(23):3956–3959, 2010. doi: 10.1002/anie.200907008.
- [62] Norihisa Kobayashi, Shohei Miura, Mami Nishimura, and Hikaru Urano. Organic electrochromism for a new color electronic paper. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(2):136–139, 2008. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2007.02.027.
- [63] Guodong Liu, Yu Liu, Meiyun Zhang, Fredrik Pettersson, and Martti Toivakka. Fabrication of All-Solid Organic Electrochromic Devices on Absorptive Paper Substrates Utilizing a Simplified Lateral Architecture. *Materials (Basel, Switzerland)*, 13(21), 2020. ISSN 1996-1944. doi: 10.3390/ma13214839.
- [64] Chang Gu, Ai-Bo Jia, Yu-Mo Zhang, and Sean Xiao-An Zhang. Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays. *Chemical reviews*, 122(18):14679–14721, 2022. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c01055.
- [65] John R. Platt. Electrochromism, a Possible Change of Color Producing in Dyes by an Electric Field. *The Journal of Chemical Physics*, 34(3):862–863, 1961. ISSN 0021-9606. doi: 10.1063/1.1731686.
- [66] S. K. Deb. A Novel Electrophotographic System. *Applied Optics*, 8(S1):192, 1969. ISSN 0003-6935. doi: 10.1364/AO.8.S1.000192.
- [67] S. K. Deb. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Philosophical Magazine*, 27(4):801–822, 1973. ISSN 0031-8086. doi: 10.1080/14786437308227562.
- [68] Claes-Göran Granqvist. Electrochromics for Energy-Efficient Buildings: Nanofeatures, Thin Films, and Devices. In Javier García-Martínez, editor, *Nanotechnology for the Energy Challenge*, volume 44, pages 593–617. Wiley, 2013. ISBN 9783527333806. doi: 10.1002/9783527665105.ch18.
- [69] I. F. Chang, B. L. Gilbert, and T. I. Sun. Electrochromic Systems for Display Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 122(7):955–962, 1975. ISSN 00134651. doi: 10.1149/1.2134377.
- [70] H. N. Hersh, W. E. Kramer, and J. H. McGee. Mechanism of electrochromism in WO_3 . *Applied Physics Letters*, 27(12):646–648, 1975. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.88346.
- [71] J. Bruinink. Electrochromic Display Devices. In A. R. Kmetz and F. K. von Willisen, editors, *Nonemissive Electrooptic Displays*, pages 201–221. Springer US, Boston, MA, 1976. ISBN 978-1-4613-4291-5. doi: 10.1007/978-1-4613-4289-2_12.

- [72] Y. Hajimoto and T. Hara. Coloration in a WO_3 film. *Applied Physics Letters*, 28(4): 228–229, 1976. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.88707.
- [73] Juntao Li, Hari Krishna Bisoyi, Jiajun Tian, Jinbao Guo, and Quan Li. Optical-ly Rewritable Transparent Liquid Crystal Displays Enabled by Light-Driven Chiral Fluorescent Molecular Switches. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 31(10): e1807751, 2019. doi: 10.1002/adma.201807751.
- [74] Samuel D. Stranks and Henry J. Snaith. Metal-halide perovskites for photovoltaic and light-emitting devices. *Nature nanotechnology*, 10(5):391–402, 2015. doi: 10.1038/nnano.2015.90.
- [75] Aobo Ren, Hao Wang, Wei Zhang, Jiang Wu, Zhiming Wang, Richard V. Penty, and Ian H. White. Emerging light-emitting diodes for next-generation data communications. *Nature Electronics*, 4(8):559–572, 2021. doi: 10.1038/s41928-021-00624-7.
- [76] Jwo-Huei Jou, Sudhir Kumar, Abhishek Agrawal, Tsung-Han Li, and Snehashis Sahoo. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(13):2974–3002, 2015. ISSN 2050-7526. doi: 10.1039/C4TC02495H.
- [77] Xin Ai, Emrys W. Evans, Shengzhi Dong, Alexander J. Gillett, Haoqing Guo, Yingxin Chen, Timothy J. H. Hele, Richard H. Friend, and Feng Li. Efficient radical-based light-emitting diodes with doublet emission. *Nature*, 563(7732):536–540, 2018. doi: 10.1038/s41586-018-0695-9.
- [78] Xingliang Dai, Zhenxing Zhang, Yizheng Jin, Yuan Niu, Hujia Cao, Xiaoyong Liang, Liwei Chen, Jianpu Wang, and Xiaogang Peng. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots. *Nature*, 515(7525):96–99, 2014. doi: 10.1038/nature13829.
- [79] Desui Chen, Dong Chen, Xingliang Dai, Zhenxing Zhang, Jian Lin, Yunzhou Deng, Yanlei Hao, Ci Zhang, Haiming Zhu, Feng Gao, and Yizheng Jin. Shelf-Stable Quantum-Dot Light-Emitting Diodes with High Operational Performance. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 32(52):e2006178, 2020. doi: 10.1002/adma.202006178.
- [80] Roger J. Mortimer, Aubrey L. Dyer, and John R. Reynolds. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*, 27(1):2–18, 2006. ISSN 01419382. doi: 10.1016/j.displa.2005.03.003.
- [81] Zhen Wang, Xiaoyu Wang, Shan Cong, Fengxia Geng, and Zhigang Zhao. Fusing electrochromic technology with other advanced technologies: A new roadmap for future development. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 140:100524, 2020. ISSN 0927796X. doi: 10.1016/j.mser.2019.100524.

- [82] Bo Ru Yang. *E-Paper Displays*. Wiley Series in Display Technology Ser. John Wiley & Sons Incorporated, Newark, 2022. ISBN 9781119745587.
- [83] Friedrich G.K Baucke. Electrochromic mirrors with variable reflectance. *Solar Energy Materials*, 16(1-3):67–77, 1987. ISSN 01651633. doi: 10.1016/0165-1633(87)90009-8.
- [84] Niall R. Lynam. Electrochromic automotive day/night mirrors. *SAE Transactions*, pages 891–899, 1987.
- [85] Carl M. Lampert. Electrochromic materials and devices for energy efficient windows. *Solar Energy Materials*, 11(1-2):1–27, 1984. ISSN 01651633. doi: 10.1016/0165-1633(84)90024-8.
- [86] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist. Electrochromic tungsten oxide films for energy efficient windows. *Solar Energy Materials*, 11(1-2):29–34, 1984. ISSN 01651633. doi: 10.1016/0165-1633(84)90025-X.
- [87] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist. Electrochromic Coatings For "Smart Windows". In Carl M. Lampert, editor, *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion III*, SPIE Proceedings, page 30. SPIE, 1984. doi: 10.1117/12.944782.
- [88] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist. Electrochromic coatings for "smart windows". *Solar Energy Materials*, 12(6):391–402, 1985. ISSN 01651633. doi: 10.1016/0165-1633(85)90033-4.
- [89] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist. Electrochromic coatings for smart windows: Crystalline and amorphous WO₃ films. *Thin Solid Films*, 126(1-2):31–36, 1985. ISSN 00406090. doi: 10.1016/0040-6090(85)90171-3.
- [90] Nada A. O'Brien, J. Gordon, H. Mathew, and Bryant P. Hichwa. Electrochromic coatings—applications and manufacturing issues. *Thin Solid Films*, 345(2):312–318, 1999. ISSN 00406090. doi: 10.1016/S0040-6090(98)01429-1.
- [91] Carl M. Lampert. Chromogenic smart materials. *Materials Today*, 7(3):28–35, 2004. ISSN 13697021. doi: 10.1016/S1369-7021(04)00123-3.
- [92] Hulya Demiryont and Kenneth Shannon III. Solid-state monolithic electrochromic switchable visors and spectacles. In Peter L. Marasco, Paul R. Havig, Sion A. Jennings, and Thomas H. Harding, editors, *Head- and Helmet-Mounted Displays XIV: Design and Applications*, SPIE Proceedings, page 73260K. SPIE, 2009. doi: 10.1117/12.818730.
- [93] Anna M. Österholm, D. Eric Shen, Justin A. Kerszulis, Rayford H. Bulloch, Michael Kuepfert, Aubrey L. Dyer, and John R. Reynolds. Four shades of brown: tuning of electrochromic polymer blends toward high-contrast eyewear. *ACS applied materials & interfaces*, 7(3):1413–1421, 2015. doi: 10.1021/am507063d.

- [94] T. Deutschmann and E. Oesterschulze. Integrated electrochromic iris device for low power and space-limited applications. *Journal of Optics*, 16(7):075301, 2014. ISSN 2040-8978. doi: 10.1088/2040-8978/16/7/075301.
- [95] Miao Xu, Kang Li, Shen Wang, Shengyu Zhou, Hulin Zhang, Hongbo Xu, Jiupeng Zhao, and Yao Li. Designing TiO_2/Au /Prussian blue heterostructures nanorod arrays for ultra-stable cycle and ultra-fast response electrochromism. *Nano Research*, 2022. ISSN 1998-0124. doi: 10.1007/s12274-022-4928-8.
- [96] Guojian Yang, Yu-Mo Zhang, Yiru Cai, Baige Yang, Chang Gu, and Sean Xiao-An Zhang. Advances in nanomaterials for electrochromic devices. *Chemical Society reviews*, 49(23):8687–8720, 2020. doi: 10.1039/d0cs00317d.
- [97] Varun Rai, Ram Sevak Singh, Daniel John Blackwood, and Dong Zhili. A Review on Recent Advances in Electrochromic Devices: A Material Approach. *Advanced Engineering Materials*, 22(8):2000082, 2020. ISSN 1438-1656. doi: 10.1002/adem.202000082.
- [98] Aleksei Viktorovich Shchegolkov, Sung-Hwan Jang, Alexandr Viktorovich Shchegolkov, Yuri Viktorovich Rodionov, Anna Olegovna Sukhova, and Mikhail Semenovitch Lipkin. A Brief Overview of Electrochromic Materials and Related Devices: A Nanostructured Materials Perspective. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 11(9), 2021. ISSN 2079-4991. doi: 10.3390/nano11092376.
- [99] Wang Mengying, Yu Hang, Wang Xu, and Diao Xungang. High-performance of quasi-solid-state complementary electrochromic devices based on $\text{Al}^{3+}/\text{Li}^{+}$ dual-ion electrolyte. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 230:111196, 2021. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2021.111196.
- [100] Shah Zeb, Guoxin Sun, Yong Nie, Huiyan Xu, Yu Cui, and Xuchuan Jiang. Advanced developments in nonstoichiometric tungsten oxides for electrochromic applications. *Materials Advances*, 2(21):6839–6884, 2021. doi: 10.1039/d1ma00418b.
- [101] Hongliang Zhang, Sheng Liu, Tao Xu, Weiping Xie, Guoxin Chen, Lingyan Liang, Junhua Gao, and Hongtao Cao. Aluminum-ion-intercalation nickel oxide thin films for high-performance electrochromic energy storage devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(48):17427–17436, 2021. ISSN 2050-7526. doi: 10.1039/d1tc04240h.
- [102] Zhixin Wu, Qi Zhao, Xiaoyu Luo, Hude Ma, Wenqian Zheng, Jiawen Yu, Zhilin Zhang, Kaiyue Zhang, Kai Qu, Ruping Yang, Nannan Jian, Jian Hou, Ximei Liu, Jingkun Xu, and Baoyang Lu. Low-Cost Fabrication of High-Performance Fluorinated Polythiophene-Based Vis–NIR Electrochromic Devices toward Deformable Display and Camouflage. *Chemistry of Materials*, 34(22):9923–9933, 2022. ISSN 0897-4756. doi: 10.1021/acs.chemmater.2c01964.
- [103] R. Goldner, T. E. Haas, G. Seward, K. K. Wong, P. Norton, G. Foley, G. Berera, G. Wei, S. Schulz, and R. Chapman. Thin film solid state ionic materials for electrochromic

- smart windowTM glass. *Solid State Ionics*, 28-30:1715–1721, 1988. ISSN 01672738. doi: 10.1016/0167-2738(88)90448-1.
- [104] C. G. Granqvist. Solar energy materials. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 52(2):83–93, 1991. ISSN 0721-7250. doi: 10.1007/BF00323721.
- [105] C. G. Granqvist. Spectrally Selective Coatings for Energy Efficiency and Solar Applications. *Physica Scripta*, 32(4):401–407, 1985. ISSN 0031-8949. doi: 10.1088/0031-8949/32/4/026.
- [106] Bo Rang Park, Jongin Hong, Eun Ji Choi, Young Jae Choi, Choonyeob Lee, and Jin Woo Moon. Improvement in Energy Performance of Building Envelope Incorporating Electrochromic Windows (ECWs). *Energies*, 12(6):1181, 2019. doi: 10.3390/en12061181.
- [107] Yujie Ke, Jingwei Chen, Gaojian Lin, Shancheng Wang, Yang Zhou, Jie Yin, Pooi See Lee, and Yi Long. Smart Windows: Electro–, Thermo–, Mechano–, Photochromics, and Beyond. *Advanced Energy Materials*, 9(39):1902066, 2019. ISSN 16146832. doi: 10.1002/aenm.201902066.
- [108] Wenbo Shen and Guoqiang Li. Recent Progress in Liquid Crystal–Based Smart Windows: Materials, Structures, and Design. *Laser & Photonics Reviews*, 17(1):2200207, 2023. ISSN 1863-8880. doi: 10.1002/lpor.202200207.
- [109] Srijita Nundy and Aritra Ghosh. Thermal and visual comfort analysis of adaptive vacuum integrated switchable suspended particle device window for temperate climate. *Renewable Energy*, 156:1361–1372, 2020. ISSN 09601481. doi: 10.1016/j.renene.2019.12.004.
- [110] Abdelhakim Mesloub, Aritra Ghosh, Mabrouk Touahmia, Ghazy Abdullah Albaqawy, Badr M. Alsolami, and Atef Ahriz. Assessment of the overall energy performance of an SPD smart window in a hot desert climate. *Energy*, 252:124073, 2022. ISSN 03605442. doi: 10.1016/j.energy.2022.124073.
- [111] Bjørn Petter Jelle. Solar radiation glazing factors for window panes, glass structures and electrochromic windows in buildings—Measurement and calculation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 116:291–323, 2013. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2013.04.032.
- [112] Marc Konstantin Dietrich. *Thermochromes Vanadiumdioxid für die Anwendung als Fensterglasbeschichtung*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität, Gießen, 2015. Eingesehen am: 26.04.2023. URL <http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2015/11683>.
- [113] Antonio Piccolo and Francesca Simone. Performance requirements for electrochromic smart window. *Journal of Building Engineering*, 3:94–103, 2015. ISSN 23527102. doi: 10.1016/j.jobbe.2015.07.002.

-
- [114] Ruben Baetens, Bjørn Petter Jelle, and Arild Gustavsen. Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2): 87–105, 2010. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2009.08.021.
- [115] Sergio Sibilio, Antonio Rosato, Michelangelo Scorpio, Giuseppina Iuliano, Giovanni Ciampi, Giuseppe Peter Vanoli, and Filippo de Rossi. A Review of Electrochromic Windows for Residential Applications. *International Journal of Heat and Technology*, 34(S2):S481–S488, 2016. ISSN 03928764. doi: 10.18280/ijht.34S241.
- [116] E. S. Lee, E. S. Claybaugh, and M. LaFrance. End user impacts of automated electrochromic windows in a pilot retrofit application. *Energy and Buildings*, 47:267–284, 2012. ISSN 03787788. doi: 10.1016/j.enbuild.2011.12.003.
- [117] Bjørn Petter Jelle, Andrew Hynd, Arild Gustavsen, Dariush Arasteh, Howdy Goudey, and Robert Hart. Fenestration of today and tomorrow: A state-of-the-art review and future research opportunities. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 96:1–28, 2012. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2011.08.010.
- [118] Jonatan Mäkitalo. *Simulating control strategies of electrochromic windows: Impacts on indoor climate and energy use in an office building*. Student thesis, 2013. Eingesehen am: 26.04.2023. URL <https://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2:678505>.
- [119] Hannes Reynisson. *Energy Performance of Dynamic Windows in Different Climates*. Masterarbeit, 2015. Eingesehen am: 26.04.2023. URL <https://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2:825465>.
- [120] Jean-Michel Dussault and Louis Gosselin. Office buildings with electrochromic windows: A sensitivity analysis of design parameters on energy performance, and thermal and visual comfort. *Energy and Buildings*, 153:50–62, 2017. ISSN 03787788. doi: 10.1016/j.enbuild.2017.07.046.
- [121] Antonio Piccolo, Concettina Marino, Antonino Nucara, and Matilde Pietrafesa. Energy performance of an electrochromic switchable glazing: Experimental and computational assessments. *Energy and Buildings*, 165:390–398, 2018. ISSN 03787788. doi: 10.1016/j.enbuild.2017.12.049.
- [122] Marco Casini. Active dynamic windows for buildings: A review. *Renewable Energy*, 119:923–934, 2018. ISSN 09601481. doi: 10.1016/j.renene.2017.12.049.
- [123] Fan Feng, Niraj Kunwar, Kristen Cetin, and Zheng O’Neill. A critical review of fenestration/window system design methods for high performance buildings. *Energy and Buildings*, 248:111184, 2021. ISSN 03787788. doi: 10.1016/j.enbuild.2021.111184.

- [124] Sang Jin Lee, Dong Soo Choi, So Hee Kang, Woo Seok Yang, Sahn Nahm, Seung Ho Han, and TaeYoung Kim. VO₂/WO₃-Based Hybrid Smart Windows with Thermo-chromic and Electrochromic Properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7 (7):7111–7117, 2019. ISSN 2168-0485. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b00052.
- [125] Mariam Barawi, Giulia Veramonti, Mauro Epifani, Roberto Giannuzzi, Teresa Sibillano, Cinzia Giannini, Aline Rougier, and Michele Manca. A dual band electrochromic device switchable across four distinct optical modes. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(22):10201–10205, 2018. ISSN 2050-7488. doi: 10.1039/C8TA02636J.
- [126] Shengliang Zhang, Sheng Cao, Tianran Zhang, and Jim Yang Lee. Plasmonic Oxygen-Deficient TiO₂-x Nanocrystals for Dual-Band Electrochromic Smart Windows with Efficient Energy Recycling. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 32(43):e2004686, 2020. doi: 10.1002/adma.202004686.
- [127] Bo Zhang, Jie Luo, Zhi Chen, Lintong Wu, Jianqin Li, Yuanyuan Tian, and Shengli Liu. Synthesis, characterization and dual-band electrochromic properties of Nb-doped WO₃ films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 918:116487, 2022. ISSN 15726657. doi: 10.1016/j.jelechem.2022.116487.
- [128] Clemens Bechinger, Suzanne Ferrere, Arie Zaban, Julian Sprague, and Brian A. Gregg. Photoelectrochromic windows and displays. *Nature*, 383(6601):608–610, 1996. doi: 10.1038/383608a0.
- [129] Chia-Hui Wu, Chih-Yu Hsu, Kuan-Chieh Huang, Po-Chin Nien, Jiann-T'suen Lin, and Kuo-Chuan Ho. A photoelectrochromic device based on gel electrolyte with a fast switching rate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 99:148–153, 2012. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2011.03.033.
- [130] Nicholas C. Davy, Melda Sezen-Edmonds, Jia Gao, Xin Lin, Amy Liu, Nan Yao, Antoinette Kahn, and Yueh-Lin Loo. Pairing of near-ultraviolet solar cells with electrochromic windows for smart management of the solar spectrum. *Nature Energy*, 2(8), 2017. doi: 10.1038/nenergy.2017.104.
- [131] Cláudia Costa, Dzmitry Ivanou, Jorge Pinto, Joaquim Mendes, and Adélio Mendes. Impact of the architecture of dye sensitized solar cell-powered electrochromic devices on their photovoltaic performance and the ability to color change. *Solar Energy*, 182: 22–28, 2019. ISSN 0038092X. doi: 10.1016/j.solener.2019.02.036.
- [132] Marcin Brzezicki. A Systematic Review of the Most Recent Concepts in Smart Windows Technologies with a Focus on Electrochromics. *Sustainability*, 13(17):9604, 2021. doi: 10.3390/su13179604.
- [133] Alessandro Cannavale, Ubaldo Ayr, Francesco Fiorito, and Francesco Martellotta. Smart Electrochromic Windows to Enhance Building Energy Efficiency and Visual Comfort. *Energies*, 13(6):1449, 2020. doi: 10.3390/en13061449.

- [134] Haijin Shin, Seogjae Seo, Chihyun Park, Jongbeom Na, Minsu Han, and Eunkyong Kim. Energy saving electrochromic windows from bistable low-HOMO level conjugated polymers. *Energy & Environmental Science*, 9(1):117–122, 2016. ISSN 1754-5692. doi: 10.1039/C5EE03160E.
- [135] Marianthi Panagopoulou, Dimitra Vernardou, Emmanuel Koudoumas, Dimitris Tsoukalas, and Yannis S. Raptis. Tungsten doping effect on V₂O₅ thin film electrochromic performance. *Electrochimica Acta*, 321:134743, 2019. ISSN 00134686. doi: 10.1016/j.electacta.2019.134743.
- [136] Amirhossein Hasani, Quyet van Le, Thang Phan Nguyen, Kyoung Soon Choi, Woonbae Sohn, Ho Won Jang, and Soo Young Kim. A thorough study on electrochromic properties of metal doped tungsten trioxide film prepared by a facile solution process. *Electrochimica Acta*, 283:1195–1202, 2018. ISSN 00134686. doi: 10.1016/j.electacta.2018.07.050.
- [137] Wu Zhang, Haizeng Li, Eric Hopmann, and Abdulkhakem Y. Elezzabi. Nanostructured inorganic electrochromic materials for light applications. *Nanophotonics*, 10(2):825–850, 2021. ISSN 2192-8606. doi: 10.1515/nanoph-2020-0474.
- [138] Cheong-Ha Kim, Yu-Sung Kim, Jin-Young Choi, In-Sik Lee, Byung-Chul Cha, Dae-Wook Kim, and Jewon Lee. Enhancement of electrochromic properties using nanostructured amorphous tungsten trioxide thin films. *RSC Advances*, 12(54):35320–35327, 2022. doi: 10.1039/D2RA06472C.
- [139] Xuewen Yu, Meijuan Chang, Weinan Chen, Dingli Liang, Xuefeng Lu, and Gang Zhou. Colorless-to-Black Electrochromism from Binary Electrochromes toward Multifunctional Displays. *ACS applied materials & interfaces*, 12(35):39505–39514, 2020. doi: 10.1021/acsami.0c11840.
- [140] Huisheng Peng. Aligned carbon nanotube/polymer composite films with robust flexibility, high transparency, and excellent conductivity. *Journal of the American Chemical Society*, 130(1):42–43, 2008. ISSN 0002-7863. doi: 10.1021/ja078267m.
- [141] Yi Zhang, Luyao Zhang, and Chongwu Zhou. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of chemical research*, 46(10):2329–2339, 2013. doi: 10.1021/ar300203n.
- [142] Michael Layani, Peter Darmawan, Wan Ling Foo, Liang Liu, Alexander Kamyshny, Daniel Mandler, Schlomo Magdassi, and Pooi See Lee. Nanostructured electrochromic films by inkjet printing on large area and flexible transparent silver electrodes. *Nanoscale*, 6(9):4572–4576, 2014. doi: 10.1039/C3NR06890K.
- [143] J. D. E. McIntyre, S. Basu, W. F. Peck, W. L. Brown, and W. M. Augustyniak. Cation insertion reactions of electrochromic tungsten and iridium oxide films. *Physical review. B, Condensed matter*, 25(12):7242–7254, 1982. ISSN 0163-1829. doi: 10.1103/PhysRevB.25.7242.

- [144] D. Dini, F. Decker, and E. Masetti. A comparison of the electrochromic properties of WO_3 films intercalated with H^+ , Li^+ and Na^+ . *Journal of Applied Electrochemistry*, 26(6):647–653, 1996. ISSN 0021-891X. doi: 10.1007/bf00253464.
- [145] Qingyi Huang, Sheng Cao, Yuwei Liu, Yi Liang, Juquan Guo, Ruosheng Zeng, Jialong Zhao, and Bingsuo Zou. Boosting the Zn^{2+} -based electrochromic properties of tungsten oxide through morphology control. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 220:110853, 2021. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2020.110853.
- [146] Yuyu Tian, Weikun Zhang, Shan Cong, Yuanchuan Zheng, Fengxia Geng, and Zhigang Zhao. Unconventional Aluminum Ion Intercalation/Deintercalation for Fast Switching and Highly Stable Electrochromism. *Advanced Functional Materials*, 25(36):5833–5839, 2015. ISSN 1616301X. doi: 10.1002/adfm.201502638.
- [147] Shengliang Zhang, Sheng Cao, Tianran Zhang, Adrian Fisher, and Jim Yang Lee. Al^{3+} intercalation/de-intercalation-enabled dual-band electrochromic smart windows with a high optical modulation, quick response and long cycle life. *Energy & Environmental Science*, 11(10):2884–2892, 2018. ISSN 1754-5692. doi: 10.1039/c8ee01718b.
- [148] Haizeng Li, Curtis J. Firby, and Abdulhakem Y. Elezzabi. Rechargeable Aqueous Hybrid $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ Electrochromic Batteries. *Joule*, 3(9):2268–2278, 2019. ISSN 25424351. doi: 10.1016/j.joule.2019.06.021.
- [149] J. M. Tarascon and M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861):359–367, 2001. doi: 10.1038/35104644.
- [150] Eliana Quartarone and Piercarlo Mustarelli. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Chemical Society reviews*, 40(5):2525–2540, 2011. doi: 10.1039/C0CS00081G.
- [151] Joo Gon Kim, Byungrak Son, Santanu Mukherjee, Nicholas Schuppert, Alex Bates, Osung Kwon, Moon Jong Choi, Hyun Yeol Chung, and Sam Park. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries. *Journal of Power Sources*, 282:299–322, 2015. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.054.
- [152] Qingsong Wang, Ping Ping, Xuejuan Zhao, Guanquan Chu, Jinhua Sun, and Chunhua Chen. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 208:210–224, 2012. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.038.
- [153] Feng Zheng, Masashi Kotobuki, Shufeng Song, Man On Lai, and Li Lu. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 389:198–213, 2018. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.022.
- [154] Jürgen Janek and Wolfgang G. Zeier. Challenges in speeding up solid-state battery development. *Nature Energy*, 8(3):230–240, 2023. doi: 10.1038/s41560-023-01208-9.

- [155] Wenjia Zhao, Jin Yi, Ping He, and Haoshen Zhou. Solid-State Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: Fundamentals, Challenges and Perspectives. *Electrochemical Energy Reviews*, 2(4):574–605, 2019. ISSN 2520-8489. doi: 10.1007/s41918-019-00048-0.
- [156] Simon Randau, Dominik A. Weber, Olaf Kötz, Raimund Koerver, Philipp Braun, André Weber, Ellen Ivers-Tiffée, Torben Adermann, Jörn Kulisch, Wolfgang G. Zeier, Felix H. Richter, and Jürgen Janek. Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries. *Nature Energy*, 5(3):259–270, 2020. doi: 10.1038/s41560-020-0565-1.
- [157] Felix B. Dias, Lambertus Plomp, and Jakobert B.J. Veldhuis. Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 88(2):169–191, 2000. ISSN 03787753. doi: 10.1016/s0378-7753(99)00529-7.
- [158] Xuanfeng Chen, Zengqiang Guan, Fulu Chu, Zhichen Xue, Feixiang Wu, and Yan Yu. Air-stable inorganic solid-state electrolytes for high energy density lithium batteries: Challenges, strategies, and prospects. *InfoMat*, 4(1), 2022. ISSN 2567-3165. doi: 10.1002/inf2.12248.
- [159] C. Chen. Stable lithium-ion conducting perovskite lithium-strontium-tantalum-zirconium-oxide system. *Solid State Ionics*, 167(3-4):263–272, 2004. ISSN 01672738. doi: 10.1016/j.ssi.2004.01.008.
- [160] Noriaki Kamaya, Kenji Homma, Yuichiro Yamakawa, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno, Masao Yonemura, Takashi Kamiyama, Yuki Kato, Shigenori Hama, Koji Kawamoto, and Akio Mitsui. A lithium superionic conductor. *Nature materials*, 10(9):682–686, 2011. doi: 10.1038/nmat3066.
- [161] Sebastian Wenzel, Simon Randau, Thomas Leichtweiß, Dominik A. Weber, Joachim Sann, Wolfgang G. Zeier, and Jürgen Janek. Direct Observation of the Interfacial Instability of the Fast Ionic Conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ at the Lithium Metal Anode. *Chemistry of Materials*, 28(7):2400–2407, 2016. ISSN 0897-4756. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00610.
- [162] Hans-Jörg Deiseroth, Shiao-Tong Kong, Hellmut Eckert, Julia Vannahme, Christof Reiner, Torsten Zaiss, and Marc Schlosser. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$: a class of crystalline Li-rich solids with an unusually high Li^+ mobility. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 47(4):755–758, 2008. doi: 10.1002/anie.200703900.
- [163] Jiayao Lu, Ying Li, Yazhou Kong, and Ning Zhang. Study of structure and conductivity of $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{1/4}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_3$ solid electrolytes. *Ceramics International*, 44(5):4744–4750, 2018. ISSN 02728842. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.058.
- [164] Ran Yu, Qing-Xia Du, Bang-Kun Zou, Zhao-Yin Wen, and Chun-Hua Chen. Synthesis and characterization of perovskite-type $(\text{Li},\text{Sr})(\text{Zr},\text{Nb})\text{O}_3$ quaternary solid electrolyte for all-solid-state batteries. *Journal of Power Sources*, 306:623–629, 2016. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.065.

- [165] Shiang Teng, Jiajia Tan, and Ashutosh Tiwari. Recent developments in garnet based solid state electrolytes for thin film batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 18(1):29–38, 2014. ISSN 13590286. doi: 10.1016/j.cossms.2013.10.002.
- [166] Jian-Fang Wu, Wei Kong Pang, Vanessa K. Peterson, Lu Wei, and Xin Guo. Garnet-Type Fast Li-Ion Conductors with High Ionic Conductivities for All-Solid-State Batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 9(14):12461–12468, 2017. doi: 10.1021/acsami.7b00614.
- [167] S. Lobe, C. Dellen, M. Finsterbusch, H.-G. Gehrke, D. Sebold, C.-L. Tsai, S. Uhlenbruck, and O. Guillon. Radio frequency magnetron sputtering of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ thin films for solid-state batteries. *Journal of Power Sources*, 307:684–689, 2016. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.054.
- [168] Christian Dellen. *Quantitative Analyse der Lithiumverteilung in Kathoden- und Elektrolyt-Dünnschichten für Festkörperbatterien*. Dissertation, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 2017.
- [169] Yue Deng, Christopher Eames, Benoit Fleutot, Rénaud David, Jean-Noël Chotard, Emmanuelle Suard, Christian Masquelier, and M. Saiful Islam. Enhancing the Lithium Ion Conductivity in Lithium Superionic Conductor (LISICON) Solid Electrolytes through a Mixed Polyanion Effect. *ACS applied materials & interfaces*, 9(8):7050–7058, 2017. doi: 10.1021/acsami.6b14402.
- [170] Zelang Jian, Yong-Sheng Hu, Xiulei Ji, and Wen Chen. NASICON-Structured Materials for Energy Storage. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 29(20), 2017. doi: 10.1002/adma.201601925.
- [171] J. Bates. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. *Solid State Ionics*, 53-56:647–654, 1992. ISSN 01672738. doi: 10.1016/0167-2738(92)90442-r.
- [172] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries. *Journal of Power Sources*, 43(1-3): 103–110, 1993. ISSN 03787753. doi: 10.1016/0378-7753(93)80106-Y.
- [173] Sung Jong Yoo, Ju Wan Lim, and Yung-Eun Sung. Improved electrochromic devices with an inorganic solid electrolyte protective layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(4):477–484, 2006. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2005.04.033.
- [174] In Young Cha, Sun Ha Park, Ju Wan Lim, Sung Jong Yoo, and Yung-Eun Sung. The activation process through a bimodal transmittance state for improving electrochromic performance of nickel oxide thin film. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 108: 22–26, 2013. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2012.09.012.

- [175] Yurong Su, Jane Falgenhauer, Angelika Polity, Thomas Leichtweiß, Achim Kronenberger, Jaroslava Obel, Shengqiang Zhou, Derck Schlettwein, Jürgen Janek, and Bruno K. Meyer. LiPON thin films with high nitrogen content for application in lithium batteries and electrochromic devices prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ionics*, 282:63–69, 2015. ISSN 01672738. doi: 10.1016/j.ssi.2015.09.022.
- [176] Changzhou Yuan, Hao Bin Wu, Yi Xie, and Xiong Wen David Lou. Mixed transition-metal oxides: design, synthesis, and energy-related applications. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 53(6):1488–1504, 2014. doi: 10.1002/anie.201303971.
- [177] Zhihao Lei, Jang Mee Lee, Gurwinder Singh, C. I. Sathish, Xueze Chu, Ala’a H. Al-Muhtaseb, Ajayan Vinu, and Jiabao Yi. Recent advances of layered-transition metal oxides for energy-related applications. *Energy Storage Materials*, 36:514–550, 2021. ISSN 24058297. doi: 10.1016/j.ensm.2021.01.004.
- [178] Shuang Yuan, Xiao Duan, Jiaqi Liu, Yun Ye, Fusen Lv, Tie Liu, Qiang Wang, and Xinbo Zhang. Recent progress on transition metal oxides as advanced materials for energy conversion and storage. *Energy Storage Materials*, 42:317–369, 2021. ISSN 24058297. doi: 10.1016/j.ensm.2021.07.007.
- [179] Cezarina C. Mardare and Achim W. Hassel. Review on the Versatility of Tungsten Oxide Coatings. *physica status solidi (a)*, 216(12):1900047, 2019. ISSN 1862-6300. doi: 10.1002/pssa.201900047.
- [180] Xien Liu, Fengying Wang, and Qing Wang. Nanostructure-based WO₃ photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 14(22):7894–7911, 2012. doi: 10.1039/C2CP40976C.
- [181] C. G. Granqvist, M. A. Arvizu, İ. Bayrak Pehlivan, H.-Y. Qu, R.-T. Wen, and G. A. Niklasson. Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review. *Electrochimica Acta*, 259:1170–1182, 2018. ISSN 00134686. doi: 10.1016/j.electacta.2017.11.169.
- [182] C.G Granqvist. Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited. *Electrochimica Acta*, 44(18):3005–3015, 1999. ISSN 00134686. doi: 10.1016/S0013-4686(99)00016-X.
- [183] Rui-Tao Wen, Claes G. Granqvist, and Gunnar A. Niklasson. Eliminating degradation and uncovering ion-trapping dynamics in electrochromic WO₃ thin films. *Nature materials*, 14(10):996–1001, 2015. doi: 10.1038/nmat4368.
- [184] D. Emin. Low-temperature ac conductivity of adiabatic small-polaronic hopping in disordered systems. *Physical review. B, Condensed matter*, 46(15):9419–9427, 1992. ISSN 0163-1829. doi: 10.1103/physrevb.46.9419.
- [185] I. G. Austin and N. F. Mott. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. *Advances in Physics*, 18(71):41–102, 1969. ISSN 0001-8732. doi: 10.1080/00018736900101267.

- [186] C. Bechinger, M. S. Burdis, and J.-G. Zhang. Comparison between electrochromic and photochromic coloration efficiency of tungsten oxide thin films. *Solid State Communications*, 101(10):753–756, 1997. ISSN 00381098. doi: 10.1016/S0038-1098(96)00703-X.
- [187] O. F. Schirmer, V. Wittwer, G. Baur, and G. Brandt. Dependence of WO_3 Electrochromic Absorption on Crystallinity. *Journal of The Electrochemical Society*, 124(5): 749–753, 1977. ISSN 00134651. doi: 10.1149/1.2133399.
- [188] Satyen K. Deb. 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. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2007.01.026.
- [189] Ji-Guang Zhang, David K. Benson, C. Edwin Tracy, Satyen K. Deb, A. W. Czanderna, and C. Bechinger. Chromic Mechanism in Amorphous WO_3 Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(6):2022–2026, 1997. ISSN 00134651. doi: 10.1149/1.1837737.
- [190] Se-Hee Lee, Hyeonsik M. Cheong, C. Edwin Tracy, Angelo Mascarenhas, David K. Benson, and Satyen K. Deb. Raman spectroscopic studies of electrochromic a- WO_3 . *Electrochimica Acta*, 44(18):3111–3115, 1999. ISSN 00134686. doi: 10.1016/S0013-4686(99)00027-4.
- [191] Se-Hee Lee, Hyeonsik M. Cheong, Ji-Guang Zhang, Angelo Mascarenhas, David K. Benson, and Satyen K. Deb. Electrochromic mechanism in a- WO_{3-y} thin films. *Applied Physics Letters*, 74(2):242–244, 1999. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.123268.
- [192] Se-Hee Lee, Hyeonsik M. Cheong, C. Edwin Tracy, Angelo Mascarenhas, A. W. Czanderna, and Satyen K. Deb. Electrochromic coloration efficiency of a- WO_{3-y} thin films as a function of oxygen deficiency. *Applied Physics Letters*, 75(11):1541–1543, 1999. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.124782.
- [193] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, and A. Siokou. Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO_3 films. *Thin Solid Films*, 384(2):298–306, 2001. ISSN 00406090. doi: 10.1016/S0040-6090(00)01828-9.
- [194] B. W. Faughnan, R. S. Crandall, and P. M. Heyman. Electrochromism in WO_3 amorphous films. *RCA Rev.*, 36(1):177–197, 1975.
- [195] N. S. Hush. Intervalence-transfer absorption. Part 2. Theoretical considerations and spectroscopic data. *Progress in Inorganic Chemistry*, 8:391–444, 1967.
- [196] Lars Berggren, Jacob C. Jonsson, and Gunnar A. Niklasson. Optical absorption in lithiated tungsten oxide thin films: Experiment and theory. *Journal of Applied Physics*, 102(8):083538, 2007. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.2800838.

- [197] R. B. Goldner, D. H. Mendelsohn, J. Alexander, W. R. Henderson, D. Fitzpatrick, T. E. Haas, H. H. Sample, R. D. Rauh, M. A. Parker, and T. L. Rose. High near-infrared reflectivity modulation with polycrystalline electrochromic WO_3 films. *Applied Physics Letters*, 43(12):1093–1095, 1983. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.94254.
- [198] David H. Mendelsohn and Ronald B. Goldner. Ellipsometry Measurements as Direct Evidence of the Drude Model for Polycrystalline Electrochromic WO_3 Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 131(4):857–860, 1984. ISSN 00134651. doi: 10.1149/1.2115714.
- [199] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist. Modulated transmittance and reflectance in crystalline electrochromic WO_3 films: Theoretical limits. *Applied Physics Letters*, 45(8):828–830, 1984. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.95415.
- [200] S. F. Cogan, T. D. Plante, M. A. Parker, and R. D. Rauh. Free-electron electrochromic modulation in crystalline Li_xWO_3 . *Journal of Applied Physics*, 60(8):2735–2738, 1986. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.337104.
- [201] A. Bessière, C. Marcel, M. Morcrette, J-M. Tarascon, V. Lucas, B. Viana, and N. Baffier. Flexible electrochromic reflectance device based on tungsten oxide for infrared emissivity control. *Journal of Applied Physics*, 91(3):1589–1594, 2002. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.1430543.
- [202] Wenfang Han, Qian Shi, and Renzong Hu. Advances in Electrochemical Energy Devices Constructed with Tungsten Oxide-Based Nanomaterials. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 11(3), 2021. ISSN 2079-4991. doi: 10.3390/nano11030692.
- [203] Yung-Chiun Her and Chia-Chun Chang. Facile synthesis of one-dimensional crystalline/amorphous tungsten oxide core/shell heterostructures with balanced electrochromic properties. *CrystEngComm*, 16(24):5379–5386, 2014. doi: 10.1039/c4ce00430b.
- [204] Vijay V. Kondalkar, Sawanta S. Mali, Rohini R. Kharade, Rahul M. Mane, Pramod S. Patil, Chang K. Hong, Jin H. Kim, Sipra Choudhury, and Popatrao N. Bho-sale. Langmuir–Blodgett self organized nanocrystalline tungsten oxide thin films for electrochromic performance. *RSC Advances*, 5(34):26923–26931, 2015. doi: 10.1039/C5RA00208G.
- [205] Shan Cong, Fengxia Geng, and Zhigang Zhao. Tungsten Oxide Materials for Optoelectronic Applications. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 28(47):10518–10528, 2016. doi: 10.1002/adma.201601109.
- [206] Miłkołaj Stodolny and Marek Laniecki. Synthesis and characterization of mesoporous $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ photocatalysts for water splitting. *Catalysis Today*, 142(3-4):314–319, 2009. ISSN 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2008.07.034.

- [207] Wang-Jae Chun, Akio Ishikawa, Hideki Fujisawa, Tsuyoshi Takata, Junko N. Kondo, Michikazu Hara, Maki Kawai, Yasumichi Matsumoto, and Kazunari Domen. Conduction and Valence Band Positions of Ta_2O_5 , TaON , and Ta_3N_5 by UPS and Electrochemical Methods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(8):1798–1803, 2003. ISSN 1520-6106. doi: 10.1021/jp027593f.
- [208] C. Corbella. 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. ISSN 01672738. doi: 10.1016/j.ssi.2003.08.018.
- [209] Stig Lagergren, Arne Magnéli, Arne E. Nielsen, Josef Plíva, Jörgine Stene Sørensen, and Nils Andreas Sørensen. On the Tantalum - Oxygen System. *Acta Chemica Scandinavica*, 6:444–446, 1952. ISSN 0904-213X. doi: 10.3891/acta.chem.scand.06-0444.
- [210] N. C. Stephenson and R. S. Roth. Structural systematics in the binary system Ta_2O_5 – WO_3 . V. The structure of the low-temperature form of tantalum oxide L- Ta_2O_5 . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 27(5): 1037–1044, 1971. ISSN 05677408. doi: 10.1107/S056774087100342X.
- [211] I. E. Grey, W. G. Mumme, and R. S. Roth. The crystal chemistry of L- Ta_2O_5 and related structures. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(11):3308–3314, 2005. ISSN 00224596. doi: 10.1016/j.jssc.2005.08.011.
- [212] Zheng-Wen Fu. Pulsed Laser Deposited Ta_2O_5 Thin Films as an Electrochromic Material. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(11):600, 1999. ISSN 10990062. doi: 10.1149/1.1390919.
- [213] Zheng-Wen Fu, Feng Huang, Yan-Qiu Chu, Ye Zhang, and Qi-Zong Qin. Characterization of Amorphous Ta_2O_5 Film as a Novel Anode Material. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(6):A776, 2003. ISSN 00134651. doi: 10.1149/1.1573194.
- [214] Stuart F. Cogan, Elizabeth J. Anderson, Timothy D. Plante, and R. David Rauh. Materials And Devices In Electrochromic Window Development. In Carl M. Lampert, editor, *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion IV*, SPIE Proceedings, page 23. SPIE, 1985. doi: 10.1117/12.966284.
- [215] Chao-Yi Tai and Jia-Yuan Wu. Observation of optical density modulation based on electrochromic tantalum oxide films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(6): 065303, 2008. ISSN 0022-3727. doi: 10.1088/0022-3727/41/6/065303.
- [216] A. Subrahmanyam, C. Suresh Kumar, and K. Muthu Karuppasamy. A note on fast protonic solid state electrochromic device: $\text{NiO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{WO}_3 - x$. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(1):62–66, 2007. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2006.07.003.
- [217] Chuan Li, J. H. Hsieh, T. Y. Su, and P. L. Wu. Experimental study on property and electrochromic function of stacked $\text{WO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{NiO}$ films by sputtering. *Thin Solid Films*, 660:373–379, 2018. ISSN 00406090. doi: 10.1016/j.tsf.2018.06.041.

- [218] Xiaoqi Che, Zhonghou Wu, Guobo Dong, Xungang Diao, Yuliang Zhou, Junji Guo, Dongmei Dong, and Mei Wang. Properties of all-thin-film glass/ITO/ $\text{WO}_3\text{:H}$ / Ta_2O_5 / NiO_x /ITO electrochromic devices prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 662:6–12, 2018. ISSN 00406090. doi: 10.1016/j.tsf.2018.07.005.
- [219] Rui Wang, Lijun Pan, Qiaonan Han, Hongbing Zhu, Meixiu Wan, and Yaohua Mai. Reactively sputtered Ta_2O_5 solid electrolyte layers in all thin film electrochromic devices. *Journal of Alloys and Compounds*, 865:158931, 2021. ISSN 09258388. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158931.
- [220] Changzheng Wu and Yi Xie. Promising vanadium oxide and hydroxide nanostructures: from energy storage to energy saving. *Energy & Environmental Science*, 3(9):1191, 2010. ISSN 1754-5692. doi: 10.1039/c0ee00026d.
- [221] Yuan Yue and Hong Liang. Micro- and Nano-Structured Vanadium Pentoxide (V_2O_5) for Electrodes of Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 7(17):1602545, 2017. ISSN 16146832. doi: 10.1002/aenm.201602545.
- [222] Naoufal Bahlawane and Damien Lenoble. Vanadium Oxide Compounds : Structure, Properties, and Growth from the Gas Phase. *Chemical Vapor Deposition*, 20(7-8-9): 299–311, 2014. ISSN 09481907. doi: 10.1002/cvde.201400057.
- [223] F. J. Morin. Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature. *Physical Review Letters*, 3(1):34–36, 1959. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.3.34.
- [224] Yuanyuan Cui, Yujie Ke, Chang Liu, Zhang Chen, Ning Wang, Liangmiao Zhang, Yang Zhou, Shancheng Wang, Yanfeng Gao, and Yi Long. Thermochromic VO_2 for Energy-Efficient Smart Windows. *Joule*, 2(9):1707–1746, 2018. ISSN 25424351. doi: 10.1016/j.joule.2018.06.018.
- [225] Xiaotong Zou, Haining Ji, Yong Zhao, Mingying Lu, Jundong Tao, Pinghua Tang, Bin Liu, Xitao Yu, and Yuliang Mao. Research Progress of Photo-/Electro-Driven Thermochromic Smart Windows. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 11(12), 2021. ISSN 2079-4991. doi: 10.3390/nano11123335.
- [226] Felix Mattelaer, Kobe Geryl, Geert Rampelberg, Thomas Dobbelaere, Jolien Dendoven, and Christophe Detavernier. Atomic layer deposition of vanadium oxides for thin-film lithium-ion battery applications. *RSC Advances*, 6(115):114658–114665, 2016. doi: 10.1039/C6RA25742A.
- [227] Bo Yan, Xifei Li, Xinyuan Fu, Lulu Zhang, Zhimin Bai, and Xuelin Yang. An elaborate insight of lithiation behavior of V_2O_5 anode. *Nano Energy*, 78:105233, 2020. ISSN 22112855. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105233.

- [228] Jinhuan Yao, Yanwei Li, Robert C. Massé, Evan Uchaker, and Guozhong Cao. Revitalized interest in vanadium pentoxide as cathode material for lithium-ion batteries and beyond. *Energy Storage Materials*, 11:205–259, 2018. ISSN 24058297. doi: 10.1016/j.ensm.2017.10.014.
- [229] Xi Zhang, Xiaohong Sun, Xin Li, Xudong Hu, Shu Cai, and Chunming Zheng. Recent progress in rate and cycling performance modifications of vanadium oxides cathode for lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 59:343–363, 2021. ISSN 20954956. doi: 10.1016/j.jechem.2020.11.022.
- [230] Kai Liu, Sangwook Lee, Shan Yang, Olivier Delaire, and Junqiao Wu. Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide. *Materials Today*, 21(8):875–896, 2018. ISSN 13697021. doi: 10.1016/j.mattod.2018.03.029.
- [231] D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. DiSalvo, and J. V. Waszczak. Lithium incorporation by vanadium pentoxide. *Inorganic chemistry*, 18(10):2800–2803, 1979. ISSN 0020-1669. doi: 10.1021/ic50200a034.
- [232] Qi-Hui Wu. *Photoelectron spectroscopy of intercalation phases: Na and Li in V_2O_5 thin films and $LiMn_2O_4$* . Dissertation, Technische Universität, Darmstadt, 2003. Eingesehen am: 26.04.2023. URL <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=aed66d18e74672f609002096e22e60d33bdd1fd4>.
- [233] Guangming Wu, Kaifang Du, Changsheng Xia, Xiao Kun, Jun Shen, Bin Zhou, and Jue Wang. Optical absorption edge evolution of vanadium pentoxide films during lithium intercalation. *Thin Solid Films*, 485(1-2):284–289, 2005. ISSN 00406090. doi: 10.1016/j.tsf.2005.03.039.
- [234] A. Talledo, B. Stjerna, and 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. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.112559.
- [235] W. Lambrecht, B. Djafari-Rouhani, and J. Vennik. On the origin of the split-off conduction bands in V_2O_5 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14(32):4785–4795, 1981. ISSN 0022-3719. doi: 10.1088/0022-3719/14/32/015.
- [236] Mino Green and K. Pita. Lithium vanadium bronze thin films for electrochromic applications. *Journal of Applied Physics*, 81(8):3592–3600, 1997. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.364996.
- [237] Parker, Lam, Xu, and Ching. Optical properties of vanadium pentoxide determined from ellipsometry and band-structure calculations. *Physical review. B, Condensed matter*, 42(8):5289–5293, 1990. ISSN 0163-1829. doi: 10.1103/PhysRevB.42.5289.
- [238] F. Coustier. Dip-coated silver-doped V_2O_5 xerogels as host materials for lithium intercalation. *Solid State Ionics*, 100(3-4):247–258, 1997. ISSN 01672738. doi: 10.1016/S0167-2738(97)00354-8.

- [239] Fabrice Coustier, Jason Hill, Boone B. Owens, Stefano Passerini, and William H. Smyrl. Doped Vanadium Oxides as Host Materials for Lithium Intercalation. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(4):1355–1360, 1999. ISSN 00134651. doi: 10.1149/1.1391770.
- [240] César O. Avellaneda. Electrochromic performance of sol–gel deposited V_2O_5 :Ta films. *Materials Science and Engineering: B*, 138(2):118–122, 2007. ISSN 09215107. doi: 10.1016/j.mseb.2006.06.007.
- [241] Yanwei Li, Jinhuan Yao, Evan Uchaker, Ming Zhang, Jianjun Tian, Xiaoyan Liu, and Guozhong Cao. Sn-Doped V_2O_5 Film with Enhanced Lithium-Ion Storage Performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(45):23507–23514, 2013. ISSN 1932-7447. doi: 10.1021/jp406927m.
- [242] Youxiu Wei, Junling Zhou, Jianming Zheng, and Chunye Xu. Improved stability of electrochromic devices using Ti-doped V_2O_5 film. *Electrochimica Acta*, 166:277–284, 2015. ISSN 00134686. doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.087.
- [243] Talita M. Westphal, Camila M. Cholang, Cristiane F. Azevedo, Elton A. Moura, Douglas L. Da Silva, Rafaela M.J. Lemos, Agnieszka Pawlicka, Andre Gündel, Wladimir H. Flores, and César O. Avellaneda. Influence of the Nb_2O_5 doping on the electrochemical properties of V_2O_5 thin films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 790:50–56, 2017. ISSN 15726657. doi: 10.1016/j.jelechem.2017.02.014.
- [244] Qi Wang, Mathew Brier, Siddharth Joshi, Ajinkya Puntambekar, and Vidhya Chakrapani. Defect-induced Burstein-Moss shift in reduced V_2O_5 nanostructures. *Physical Review B*, 94(24), 2016. ISSN 2469-9950. doi: 10.1103/PhysRevB.94.245305.
- [245] Yoshitaka Fujita, Katsuhiko Miyazaki, and Chie Tatsuyama. On the Electrochromism of Evaporated V_2O_5 Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 24(Part 1, No. 8): 1082–1086, 1985. ISSN 0021-4922. doi: 10.1143/JJAP.24.1082.
- [246] Richard J. Colton, Alberto M. Guzman, and J. Wayne Rabalais. Electrochromism in some thin-film transition-metal oxides characterized by x-ray electron spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 49(1):409–416, 1978. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.324349.
- [247] G. Picardi, F. Varsano, F. Decker, U. Opara-Krasovec, A. Surca, and B. Orel. Electrochemical characterization of optically passive $CeVO_4$ counterelectrodes. *Electrochimica Acta*, 44(18):3157–3164, 1999. ISSN 00134686. doi: 10.1016/S0013-4686(99)00033-X.
- [248] Angela Šurca, Sandra Benčič, Boris Orel, and Boris Pihlar. Spectroelectrochemical studies of V/Ti-, V/Ti/Zr- and V/Ti/Ce-oxide counter-electrode films. *Electrochimica Acta*, 44(18):3075–3084, 1999. ISSN 00134686. doi: 10.1016/S0013-4686(99)00023-7.

- [249] Dhanaji S. Dalavi, Appasaheb K. Bhosale, Radhika S. Desai, and Pramod S. Patil. Energy efficient electrochromic smart windows based on highly stable $\text{CeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ optically passive counter electrode. *Materials Today: Proceedings*, 43:2702–2706, 2021. ISSN 22147853. doi: 10.1016/j.matpr.2020.06.146.
- [250] Stuart F. Cogan, R. David Rauh, Nguyet M. Nguyen, Timothy D. Plante, and John D. Westwood. Electrochromism in Nb–V and Cr–V Mixed–Oxides. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(1):112–115, 1993. ISSN 00134651. doi: 10.1149/1.2056069.
- [251] Ju-Won Bae, Bon-Ryul Koo, and Hyo-Jin Ahn. Fe doping effect of vanadium oxide films for enhanced switching electrochromic performances. *Ceramics International*, 45(6):7137–7142, 2019. ISSN 02728842. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.12.219.
- [252] Aiping Jin, Wen Chen, Quanyao Zhu, Ying Yang, V. L. Volkov, and G. S. Zakharova. Structural and electrochromic properties of molybdenum doped vanadium pentoxide thin films by sol–gel and hydrothermal synthesis. *Thin Solid Films*, 517(6):2023–2028, 2009. ISSN 00406090. doi: 10.1016/j.tsf.2008.10.001.
- [253] Yong-Ming Li and Tetsuichi Kudo. Properties of mixed-oxide $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ electrochromic films coated from peroxo-polymolybdovanadate solutions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 39(2-4):179–190, 1995. ISSN 09270248. doi: 10.1016/0927-0248(95)00050-X.
- [254] Yong-Ming Li and Tetsuichi Kudo. Lithium intercalation dynamics of spin-coated amorphous $\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ thin film. *Solid State Ionics*, 86-88:1295–1299, 1996. ISSN 01672738. doi: 10.1016/0167-2738(96)00304-9.
- [255] Issam Mjejri, Manuel Gaudon, and Aline Rougier. Mo addition for improved electrochromic properties of V_2O_5 thick films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 198:19–25, 2019. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2019.04.010.
- [256] J. M. Amarilla, B. Casal, J. C. Galván, and E. Ruiz-Hitzky. Lithium Intercalation in $\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x}\text{VO}_5$ Mixed Oxides. *Materials Science Forum*, 91-93:153–158, 1992. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.91-93.153.
- [257] Jose Manuel Amarilla, Blanca Casal, Juan Carlos Galvan, and Eduardo Ruiz-Hitzky. Lithium-niobium vanadium oxide and lithium-tantalum vanadium oxide, MVO_5 , bronzes. *Chemistry of Materials*, 4(1):62–67, 1992. ISSN 0897-4756. doi: 10.1021/cm00019a015.
- [258] Mark S. Burdis. Properties of sputtered thin films of vanadium–titanium oxide for use in electrochromic windows. *Thin Solid Films*, 311(1-2):286–298, 1997. ISSN 00406090. doi: 10.1016/S0040-6090(97)00724-4.
- [259] M.S Burdis, J.R Siddle, R.A Batchelor, and J.M Gallego. $\text{V}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_x$ thin films as counterelectrodes for electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 54(1-4):93–98, 1998. ISSN 09270248. doi: 10.1016/S0927-0248(98)00059-2.

- [260] Anil Kumar and P. P. Sahay. Influence of Ti doping on the microstructural and electrochromic properties of dip-coated nanocrystalline V_2O_5 thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 95(1):34–51, 2020. ISSN 0928-0707. doi: 10.1007/s10971-020-05298-9.
- [261] Katsumi Nagase, Youichi Shimizu, Norio Miura, and Noboru Yamazoe. Electrochromism of vanadium–titanium oxide thin films prepared by spin-coating method. *Applied Physics Letters*, 61(3):243–245, 1992. ISSN 0003-6951. doi: 10.1063/1.107956.
- [262] Jennifer Stiebich. *Elektrochrome Beschichtungen : Herstellung und Analyse von elektrochromen Metalloxiden*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität, Gießen, 2009. Eingesehen am: 26.04.2023. URL <http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2009/7262>.
- [263] Thomas Leichtweiß. *Entwicklung und Charakterisierung von Übergangsmetalloxiden zur Anwendung als Ionenspeicherschicht in elektrochromen Dünnschichtsystemen*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität, Gießen, 2010. Eingesehen am: 26.04.2023. URL <http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2010/7750>.
- [264] J. Manuel Amarilla, Blanca Casal, and Eduardo Ruiz-Hitzky. MVO_5 ($M = Nb, Ta$) mixed oxides: sol-gel synthesis, structural and thermal characterization and electrochemical Li^+ insertion. *J. Mater. Chem.*, 6(6):1005–1011, 1996. ISSN 0959-9428. doi: 10.1039/JM9960601005.
- [265] César O. Avellaneda and Luis O.S. Bulhões. Optical and electrochemical properties of $V_2O_5:Ta$ Sol-Gel thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(4):444–451, 2006. ISSN 09270248. doi: 10.1016/j.solmat.2005.04.031.
- [266] H. Chahboun, D. Groult, and B. Raveau. $TaVO_5$, a novel derivative of the series of monophosphate tungsten bronzes $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$. *Materials Research Bulletin*, 23(6):805–812, 1988. ISSN 00255408. doi: 10.1016/0025-5408(88)90073-6.
- [267] Jed D. LaCoste, Andriy Zakutayev, and Ling Fei. A Review on Lithium Phosphorus Oxynitride. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(7):3651–3667, 2021. ISSN 1932-7447. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c10001.
- [268] Susanne Jacke, Jie Song, Gennady Cherkashinin, Lucangelo Dimesso, and Wolfram Jaegermann. Investigation of the solid-state electrolyte/cathode $LiPON/LiCoO_2$ interface by photoelectron spectroscopy. *Ionics*, 16(9):769–775, 2010. ISSN 0947-7047. doi: 10.1007/s11581-010-0479-1.
- [269] André Schwöbel, René Hausbrand, and Wolfram Jaegermann. Interface reactions between $LiPON$ and lithium studied by in-situ X-ray photoemission. *Solid State Ionics*, 273:51–54, 2015. ISSN 01672738. doi: 10.1016/j.ssi.2014.10.017.
- [270] Mathias Fingerle, Roman Buchheit, Sabrina Sicolo, Karsten Albe, and René Hausbrand. Reaction and Space Charge Layer Formation at the $LiCoO_2$ – $LiPON$ Interface: Insights on Defect Formation and Ion Energy Level Alignment by a Combined Surface

- Science–Simulation Approach. *Chemistry of Materials*, 29(18):7675–7685, 2017. ISSN 0897-4756. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00890.
- [271] Manuel Weiss, Beatrix-Kamelia Seidlhofer, Matthias Geiß, Clemens Geis, Martin R. Busche, Maximilian Becker, Nella M. Vargas-Barbosa, Luca Silvi, Wolfgang G. Zeier, Daniel Schröder, and Jürgen Janek. Unraveling the Formation Mechanism of Solid-Liquid Electrolyte Interphases on LiPON Thin Films. *ACS applied materials & interfaces*, 11(9):9539–9547, 2019. doi: 10.1021/acsami.8b19973.
- [272] Andrew S. Westover, Nancy J. Dudney, Robert L. Sacci, and Sergiy Kalnaus. Deposition and Confinement of Li Metal along an Artificial Lipon–Lipon Interface. *ACS Energy Letters*, 4(3):651–655, 2019. ISSN 2380-8195. doi: 10.1021/acsenergylett.8b02542.
- [273] Diyi Cheng, Thomas A. Wynn, Xuefeng Wang, Shen Wang, Minghao Zhang, Ryosuke Shimizu, Shuang Bai, Han Nguyen, Chengcheng Fang, Min-cheol Kim, Weikang Li, Bingyu Lu, Suk Jun Kim, and Ying Shirley Meng. Unveiling the Stable Nature of the Solid Electrolyte Interphase between Lithium Metal and LiPON via Cryogenic Electron Microscopy. *Joule*, 4(11):2484–2500, 2020. ISSN 25424351. doi: 10.1016/j.joule.2020.08.013.
- [274] E. G. Herbert, W. E. Tenhaeff, N. J. Dudney, and G. M. Pharr. Mechanical characterization of LiPON films using nanoindentation. *Thin Solid Films*, 520(1):413–418, 2011. ISSN 00406090. doi: 10.1016/j.tsf.2011.07.068.
- [275] N. J. Dudney. Solid-state thin-film rechargeable batteries. *Materials Science and Engineering: B*, 116(3):245–249, 2005. ISSN 09215107. doi: 10.1016/j.mseb.2004.05.045.
- [276] Alexander C. Kozen, Alexander J. Pearse, Chuan-Fu Lin, Malachi Noked, and Gary W. Rubloff. Atomic Layer Deposition of the Solid Electrolyte LiPON. *Chemistry of Materials*, 27(15):5324–5331, 2015. ISSN 0897-4756. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01654.
- [277] Mikko Nisula, Yohei Shindo, Hideyuki Koga, and Maarit Karppinen. Atomic Layer Deposition of Lithium Phosphorus Oxynitride. *Chemistry of Materials*, 27(20):6987–6993, 2015. ISSN 0897-4756. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b02199.
- [278] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, and A. Levasseur. Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance. *Solid State Ionics*, 186(1):29–36, 2011. ISSN 01672738. doi: 10.1016/j.ssi.2011.01.006.
- [279] Keerthi Senevirathne, Cynthia S. Day, Michael D. Gross, Abdessadek Lachgar, and N.A.W. Holzwarth. A new crystalline LiPON electrolyte: Synthesis, properties, and electronic structure. *Solid State Ionics*, 233:95–101, 2013. ISSN 01672738. doi: 10.1016/j.ssi.2012.12.013.

- [280] Valentina Lacivita, Nongnuch Artrith, and Gerbrand Ceder. Structural and Compositional Factors That Control the Li-Ion Conductivity in LiPON Electrolytes. *Chemistry of Materials*, 30(20):7077–7090, 2018. ISSN 0897-4756. doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02812.
- [281] Jaehwan Ko and Young Soo Yoon. Effect of post-annealing on structural and electrochemical properties of lithium phosphorus oxynitride thin film. *Ceramics International*, 46(9):14071–14077, 2020. ISSN 02728842. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.207.
- [282] Zane A. Grady, Collin J. Wilkinson, Clive A. Randall, and John C. Mauro. Emerging Role of Non-crystalline Electrolytes in Solid-State Battery Research. *Frontiers in Energy Research*, 8, 2020. doi: 10.3389/fenrg.2020.00218.
- [283] Pedro López-Aranguren, Marine Reynaud, Paweł Gluchowski, Ainhoa Bustinza, Montserrat Galceran, Juan Miguel Del López Amo, Michel Armand, and Montse Casas-Cabanas. Crystalline LiPON as a Bulk-Type Solid Electrolyte. *ACS Energy Letters*, 6(2):445–450, 2021. ISSN 2380-8195. doi: 10.1021/acsenergylett.0c02336.
- [284] Nerea Mascaraque, José Luis G. Fierro, Alicia Durán, and Francisco Muñoz. An interpretation for the increase of ionic conductivity by nitrogen incorporation in LiPON oxynitride glasses. *Solid State Ionics*, 233:73–79, 2013. ISSN 01672738. doi: 10.1016/j.ssi.2012.12.017.
- [285] Valentina Lacivita, Andrew S. Westover, Andrew Kercher, Nathan D. Phillip, Guang Yang, Gabriel Veith, Gerbrand Ceder, and Nancy J. Dudney. Resolving the Amorphous Structure of Lithium Phosphorus Oxynitride (Lipon). *Journal of the American Chemical Society*, 140(35):11029–11038, 2018. doi: 10.1021/jacs.8b05192.
- [286] Naoki Suzuki, Soichi Shirai, Naoko Takahashi, Tadashi Inaba, and Tohru Shiga. A lithium phosphorous oxynitride (LiPON) film sputtered from unsintered Li_3PO_4 powder target. *Solid State Ionics*, 191(1):49–54, 2011. ISSN 01672738. doi: 10.1016/j.ssi.2011.04.001.
- [287] Sabrina Sicolo and Karsten Albe. First-principles calculations on structure and properties of amorphous $\text{Li}_5\text{P}_4\text{O}_8\text{N}_3$ (LiPON). *Journal of Power Sources*, 331:382–390, 2016. ISSN 03787753. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.059.
- [288] Linus Pauling. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 51(4):1010–1026, 1929. ISSN 0002-7863. doi: 10.1021/ja01379a006.
- [289] Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur. Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films. *Solid State Ionics*, 177(3-4):257–261, 2006. ISSN 01672738. doi: 10.1016/j.ssi.2005.10.021.

- [290] Renjie Chen, Wenjie Qu, Xing Guo, Li Li, and Feng Wu. The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons. *Materials Horizons*, 3(6):487–516, 2016. ISSN 2051-6347. doi: 10.1039/C6MH00218H.
- [291] Yurong Su, Jia Zhang, Sviatoslav Shokhovets, Angelika Polity, and Bruno K. Meyer. Spectroscopic ellipsometry and optical transmission study of LiPON thin films prepared by RF sputtering. *physica status solidi (b)*, 254(4):1600424, 2017. ISSN 03701972. doi: 10.1002/pssb.201600424.
- [292] Seung-Joo Lee, Jun-Hyun Bae, Hee-Won Lee, Hong-Koo Baik, and Sung-Man Lee. Electrical conductivity in Li–Si–P–O–N oxynitride thin-films. *Journal of Power Sources*, 123(1):61–64, 2003. ISSN 03787753. doi: 10.1016/S0378-7753(03)00457-9.
- [293] Yurong Su, Jane Falgenhauer, Thomas Leichtweiß, Matthias Geiß, Christian Lupó, Angelika Polity, Shengqiang Zhou, Jaroslava Obel, Derck Schlettwein, Jürgen Janek, and Bruno K. Meyer. Electrochemical properties and optical transmission of high Li⁺ conducting LiSiPON electrolyte films. *physica status solidi (b)*, 254(2):1600088, 2017. ISSN 03701972. doi: 10.1002/pssb.201600088.
- [294] Theodosios Famprikis, Jules Galipaud, Oliver Clemens, Brigitte Pecquenard, and Frédéric Le Cras. Composition Dependence of Ionic Conductivity in LiSiPO(N) Thin-Film Electrolytes for Solid-State Batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2(7):4782–4791, 2019. ISSN 2574-0962. doi: 10.1021/acsaem.9b00415.
- [295] Seung-Joo Lee, Hong-Koo Baik, and Sung-Man Lee. An all-solid-state thin film battery using LISIPON electrolyte and Si–V negative electrode films. *Electrochemistry Communications*, 5(1):32–35, 2003. ISSN 13882481. doi: 10.1016/S1388-2481(02)00528-3.
- [296] K.-H. Joo, H.-J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur. Lithium Ion Conducting Lithium Sulfur Oxynitride Thin Film. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(8):A256, 2004. ISSN 10990062. doi: 10.1149/1.1769317.
- [297] Nerea Mascaraque, Hiromichi Takebe, Gregory Tricot, José Luis G. Fierro, Alicia Durán, and Francisco Muñoz. Structure and electrical properties of a new thio-phosphorus oxynitride glass electrolyte. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 405:159–162, 2014. ISSN 00223093. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.011.
- [298] Nerea Mascaraque, José Luis G. Fierro, Francisco Muñoz, Alicia Durán, Yusuke Ito, Yoshiaki Hibi, Ryo Harada, Atsutaka Kato, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago. Thio-oxynitride phosphate glass electrolytes prepared by mechanical milling. *Journal of Materials Research*, 30(19):2940–2948, 2015. ISSN 0884-2914. doi: 10.1557/jmr.2015.128.
- [299] Fabian Michel, Florian Kuhl, Martin Becker, Juergen Janek, and Angelika Polity. Electrochemical and Optical Properties of Lithium Ion Conducting LiPSON Solid Electrolyte Films. *physica status solidi (b)*, 256(10):1900047, 2019. ISSN 03701972. doi: 10.1002/pssb.201900047.

- [300] Fabian Michel, Martin Becker, Juergen Janek, and Angelika Polity. Investigations of the Solid Electrolyte Interphase Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy In situ Experiment on the Lithium-Based Solid Electrolyte LiPSON. *physica status solidi (b)*, 257(3):1900336, 2020. ISSN 03701972. doi: 10.1002/pssb.201900336.
- [301] Christian Lupo, Fabian Michel, Florian Kuhl, Yurong Su, Martin Becker, Angelika Polity, and Derck Schlettwein. Investigation of Sputter-Deposited Thin Films of Lithium Phosphorous Sulfuric Oxynitride (LiPSON) as Solid Electrolyte for Electrochromic Devices. *physica status solidi (b)*, 258(10):2100032, 2021. ISSN 03701972. doi: 10.1002/pssb.202100032.
- [302] Mark Melvin Pradja. *Einfluss von Schutzschichten auf das elektrochrome Schaltverhalten von Wolframoxid*. Masterthesis, Justus-Liebig-Universität, Gießen, 2022.
- [303] G. A. Bleykher, V. P. Krivobokov, A. V. Yurjeva, and I. Sadykova. Energy and substance transfer in magnetron sputtering systems with liquid-phase target. *Vacuum*, 124:11–17, 2016. ISSN 0042207X. doi: 10.1016/j.vacuum.2015.11.009.
- [304] Milton Ohring. *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. 2nd edition, 2002. ISBN 9780125249751. doi: 10.1016/B978-012524975-1/50007-0.
- [305] Jaydeep Sarkar. *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices*. William Andrew, Norwich, 2014. ISBN 978-0-8155-1593-7.
- [306] M. W. Thompson. II. The energy spectrum of ejected atoms during the high energy sputtering of gold. *Philosophical Magazine*, 18(152):377–414, 1968. ISSN 0031-8086. doi: 10.1080/14786436808227358.
- [307] M. W. Thompson. Physical mechanisms of sputtering. *Physics Reports*, 69(4):335–371, 1981. ISSN 03701573. doi: 10.1016/0370-1573(81)90106-X.
- [308] M.W Thompson. Atomic collision cascades in solids. *Vacuum*, 66(2):99–114, 2002. ISSN 0042207X. doi: 10.1016/S0042-207X(02)00179-3.
- [309] Peter Sigmund. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. *Physical Review*, 184(2):383–416, 1969. ISSN 0031-899X. doi: 10.1103/physrev.184.383.
- [310] Peter Sigmund. Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 27(1):1–20, 1987. ISSN 0168583X. doi: 10.1016/0168-583X(87)90004-8.
- [311] Peter Sigmund. Six decades of atomic collisions in solids. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 406:391–412, 2017. ISSN 0168583X. doi: 10.1016/j.nimb.2016.12.004.

- [312] Ulrich Stroth. *Plasmaphysik: Phänomene, Grundlagen und Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2nd edition, 2017. ISBN 978-3-662-55236-0.
- [313] M. Becker, M. Gies, A. Polity, S. Chatterjee, and P. J. Klar. Materials processing using radio-frequency ion-sources: Ion-beam sputter-deposition and surface treatment. *The Review of scientific instruments*, 90(2):023901, 2019. doi: 10.1063/1.5063976.
- [314] L. G. Gosset, J.-F. Damlencourt, O. Renault, D. Rouchon, Ph. Holliger, A. Ermolieff, I. Trimaille, J.-J. Ganem, F. Martin, and M.-N. Séméria. Interface and material characterization of thin Al_2O_3 layers deposited by ALD using TMA/ H_2O . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 303(1):17–23, 2002. ISSN 00223093. doi: 10.1016/S0022-3093(02)00958-4.
- [315] Brent A. Sperling, Berc Kalanyan, and James E. Maslar. Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 Using Trimethylaluminum and H_2O : The Kinetics of the H_2O Half-Cycle. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(5):3410–3420, 2020. ISSN 1932-7447. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b11291.
- [316] Riikka L. Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics*, 97(12):121301, 2005. ISSN 0021-8979. doi: 10.1063/1.1940727.
- [317] G. Greczynski and L. Hultman. X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. *Progress in Materials Science*, 107:100591, 2020. ISSN 00796425. doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100591.
- [318] Siegfried Hofmann. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science: A User-Oriented Guide*, volume 49 of *Springer Series in Surface Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012. ISBN 978-3-642-27381-0.
- [319] Noémie Elgrishi, Kelley J. Rountree, Brian D. McCarthy, Eric S. Rountree, Thomas T. Eisenhart, and Jillian L. Dempsey. A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2):197–206, 2018. ISSN 0021-9584. doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [320] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*. Wiley, New York and Weinheim, 2nd edition, 2001. ISBN 0-471-04372-9.
- [321] Masafumi Asahi Masanobu Chiku Hirohisa Yamada, Kazuki Yoshii and Yuki Kitazumi. Cyclic Voltammetry Part 1: Fundamentals. *Electrochemistry*, 90(10):102005, 2022. ISSN 1344-3542. doi: 10.5796/electrochemistry.22-66082.
- [322] Bernd Speiser. Elektroanalytische Methoden I: Elektrodenreaktionen und Chronoamperometrie. *Chemie in unserer Zeit*, 15(1):21–26, 1981. ISSN 0009-2851. doi: 10.1002/ciuz.19810150105.

- [323] Bernd Speiser. Elektroanalytische Methoden II: Cyclische Voltammetrie. *Chemie in unserer Zeit*, 15(2):62–67, 1981. ISSN 0009-2851. doi: 10.1002/ciuz.19810150206.
- [324] Peter T. Kissinger and William R. Heineman. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9):702, 1983. ISSN 0021-9584. doi: 10.1021/ed060p702.
- [325] G. A. Mabbott. An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9):697, 1983. ISSN 0021-9584. doi: 10.1021/ed060p697.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Anteil der Sektoren am Gesamtenergieverbrauch (links) sowie deren Anteil an den globalen Energie- und Prozessemissionen (rechts), jeweils auf das Jahr 2021 bezogen (nach [5]).	3
1.2	Funktionsprinzip eines Smart Windows. Abhängig von den äußeren Bedingungen im gebleichten Zustand (links) sowie im eingefärbten Zustand (rechts). Hierin ist anhand der Fotografie das reversible Schalten der Beschichtung verdeutlicht.	4
2.1	Periodensystem der Elemente ohne den Lanthanoiden und Actinoiden. In blau beziehungsweise rot werden die kathodisch beziehungsweise anodisch elektrochromen Übergangsmetalloxide angedeutet (nach [35]).	8
2.2	Prinzipieller Aufbau eines elektrochromen Bauteils.	9
2.3	Anforderungen elektrochromer Anwendungen an die unterschiedlichen Kenngrößen (nach [96]).	12
2.4	Leistungs-Kenndaten der Polymer-, (Anti-) Perowskit-, Granat-, NA/LISICON- sowie Sulfid-Elektrolytsysteme (nach [158]).	23
2.5	a) WO_6 -Oktaeder, b) das Netzwerk der WO_6 -Oktaeder sowie c) deren ecken- und kantenverknüpfte Anordnung.	26
2.6	Einflussnahme auf die elektrochromen Eigenschaften des WO_3 mithilfe unterschiedlicher Elementdotierungen (nach [202]).	31
2.7	Lagenstruktur von V_2O_5 (links) sowie eine trigonal-bipyramidale VO_5 -Einheit unter Angabe der Atomabstände (nach Referenz [231]).	33
2.8	a) Qualitatives Schema der Molekülorbitale eines Übergangsmetalls, umgeben von sechs Sauerstoffatomen [232] sowie b) das Bandschema von reinem (A, links) und mit Lithium-Ionen interkaliertem Vanadiumpentoxid (B, rechts) [233].	34
3.1	Grafische Zusammenfassung der Publikation II.	57

A.1	a) Transmission bei 550 nm sowie b) die zeitliche Entwicklung der Ladungsdichte, jeweils aufgenommen während einer Chronoamperometrie-Messung (zwischen dem Potential -1 und 1 V) an einer WO_x Probe.	119
A.2	Zeitliche Entwicklung der Transmission (bei einer Wellenlänge von 550 nm) während der durchgeführten Chronoamperometrie, jeweils zwischen den Potentialen -1 und 1 V.	122
A.3	Zeitliche Entwicklung der umgesetzten Ladung während der durchgeführten Chronoamperometrie, jeweils zwischen den Potentialen -1 und 1 V.	125
A.4	XPS-Tiefenprofile zur Untersuchung des $\text{LiPSON} \text{WO}_x$ -Schichtsystems a) im Herstellungszustand sowie b) nach dem Zyklisieren mittels Chronoamperometrie. Hierbei wurden Proben untersucht, für die WO_x -Substrate im unbehandelten (i), im halb interkalierten (ii) sowie im vollständig interkalierten (iii) Zustand eingesetzt wurden.	128
A.5	a) REM-Aufnahme einer unbehandelten WO_x -Probe und b) des $\text{LiPSON} \text{WO}_x$ -Schichtsystems sowie c) SIMS-Messung am $\text{LiPSON} \text{WO}_x$ -Schichtsystem. . .	130
A.6	a) 100 Zyklen der Cyclovoltammetrie-Untersuchung am $\text{LiPSON} \text{WO}_x$ -Schichtsystem, durchgeführt zwischen einem Potential von -1 und $1,5$ V, b) optische Transmissionsmessungen des Ausgangszustands (gestrichelte Linie) sowie für den interkalierten (gepunktete Linie, bei -1 V) und den deinterkalierten Zustand (durchgezogene Linie, bei $1,5$ V), c) die an der Messung beteiligte Ladungsdichte (i) sowie die daraus resultierende Einfärbeeffizienz bei 550 und 630 nm für jeden fünften Zyklus (ii) und d) die sich für die gesamte Messdauer ergebende Transmissions-Hysteresis bei 550 und 630 nm.	133
A.7	a) Cyclovoltammetrie-Messungen einer TaVO_x -Probe, aufgenommen bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten des Potentials v (zwischen 5 und 100 mV s^{-1}) sowie die hieraus resultierende lineare Anpassung der Auftragung b) des maximalen anodischen beziehungsweise kathodischen Stromes gegen $\sqrt{v}$	136
B.1	Bestandteile einer Sputterkammer.	138
B.2	Mögliche Wechselwirkungen eines einfallenden Ions mit der Targetoberfläche (a) sowie die normierte Sputterausbeute in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Ions (b).	139
B.3	Skizze einer Elektronenlawine (a), der Sekundärelektronenemission (b) sowie die Darstellung einer Paschen-Kurve, exemplarisch für ein beliebiges Gas (c).	141
B.4	Strom-Spannungs-Charakteristik unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Entladungstypen (a) sowie der vergrößerte Bereich geringer Ströme (b), nach [305, 312].	143
B.5	Schema einer Gleichspannungsentladung mit den eingezeichneten Glühzonen (Kathodenschicht H1, negative Glimmzone H2, positive Säule H3 und anodische Glühzone H4) und Dunkelräumen (Aston- D1, Hittorf- D2, Faraday- D3 und Anodischer Dunkelraum D4), nach [312].	145
B.6	a) Schematische Darstellung der Ionenquelle sowie b) der Verlauf des elektrischen Potentials entlang des Gittersystems (nach [313]).	147

B.7	Diagramm der Energieniveaus einer leitfähigen Probe (a) oder einer isolierenden beziehungsweise schlecht leitenden Probe (b) nach [317].	151
B.8	Lineare Variation des Potentials zwischen zwei Spannungswerten (a) und ein Beispiel-Zyklus des daraus resultierenden Cyclovoltammogramms (b).	154

Danksagungen

Obwohl ein Promotionsvorhaben stets einer Person zugeschrieben wird, ist es in der Realität jedoch so, dass ohne das Zutun anderer Menschen die erfolgreiche Umsetzung und das Gelingen der Arbeit kaum möglich wären. Ich hatte das große Glück von vielen Personen mit unterschiedlichen Fähigkeiten und Kenntnissen vielseitige Beratung und Unterstützung zu erfahren. Im Folgenden möchte ich gerne diejenigen aufführen, die mir über den ganzen Prozess hinweg mit Rat und Tat zur Seite standen. Ohne sie hätte ich die Qualität dieser Arbeit nicht erzielen können. Mein herzlicher Dank richtet sich an:

- *PD Dr. Angelika Polity*, die mich während meiner naturwissenschaftlichen Ausbildung über einen langen Weg eng begleitet hat und mich zuletzt auch zur Durchführung dieses Promotionsvorhabens bestärkt hat. Ich bedanke mich für ihr Vertrauen in meine Person und meine Fähigkeiten und die vielfältigen Gestaltungsspielräume, die sie mir im Rahmen dieser Arbeit stets eingeräumt hat. Ihre ruhige und sachliche Art hat mir durch die schwersten Zeiten während der Umsetzung dieses Vorhabens hindurchgeholfen.
- *Dr. Martin Becker*, der mein engster Wegbegleiter über die letzten Jahre hinweg gewesen ist. Der gewinnbringende Austausch mit ihm hat wesentlich zu meiner fachlichen Entwicklung beigetragen. Seine wissenschaftliche Expertise aber auch seine Persönlichkeit haben nicht nur die Qualität dieser Arbeit entscheidend verbessert, sie sind auch ein großer Gewinn für das I. Physikalische Institut als solches.
- *Prof. Dr. Derck Schlettwein*, für die Anfertigung des Zweitgutachtens und die Bereitschaft diese Aufgabe sehr kurzfristig zu übernehmen. Er war gegenüber meinem Forschungsvorhaben stets sehr interessiert und konnte mich mit seinen Anmerkungen und Hilfestellungen umfassend unterstützen.
- *Prof. Dr. Sangam Chatterjee* und *Prof. Dr. Detlev M. Hofmann*, für den humorvollen Umgang und das gute Miteinander im Forschungsalltag sowie ihre Bereitschaft zum Beisitz der Prüfungskommission.
- die *Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)*, für die Finanzierung dieser Arbeit sowie

der Aufnahme in das Graduiertenkolleg 2204 „Substitutionsmaterialien für nachhaltige Energietechnologien“.

- die *Wachstumsgruppe* des I. Physikalischen Instituts, insbesondere alle „Sputterer“. Hierbei sei zunächst *Sebastian L. Benz* erwähnt, der nicht nur das Büro mit mir geteilt hat, sondern auch die Herausforderungen des Forschungsalltags gemeinsam mit mir bestritten hat. Durch seine Unterstützung bei der Durchführung der XPS-Messungen konnte er sehr zum Gelingen dieser Arbeit beitragen. *Dr. Fabian Michel*, *Florian Kuhl* sowie *Hendrik Hemmelmann* haben stets große Hilfsbereitschaft signalisiert und mich regelmäßig unterstützt. Die Betreuung der Forschungsarbeiten von *Mark Melvin Pradja* und *Thomas Rempel* haben mir großen Spaß gemacht, meinen persönlichen Horizont erweitert und waren durch ein gutes, kollegiales Miteinander gekennzeichnet. Schließlich seien die Personen genannt, mit denen ich im Laufe der Zeit das Büro teilen durfte beziehungsweise die im Nachbarbüro untergebracht waren. Sie alle haben zu einem angenehmen Arbeitsalltag beigetragen.
- meine GRK-Kollegen. Insbesondere *Janis K. Eckhardt*, *Dr. Thi Hai Quyen Nguyen* sowie *Dr. Woldemar Niedenthal* für den kollegialen Zusammenhalt und ihre stetige Hilfsbereitschaft.
- alle *Doktoranden*, *Studenten* und *ehmalige Mitglieder* des *I. Physikalischen Instituts* für das freundliche Miteinander.
- *Hans Peter Jorde*, für seinen unermüdlichen Einsatz und seine bis in die Gegenwart andauernden Bemühungen zur Problembehebung an der Sputteranlage sowie für seine wertvolle Hilfe bei sämtlichen IT-Fragen.
- die technischen Mitarbeiter *Johann Rudel*, *Udo Bachmann* und *Reinhard Rüdiger*, für ihre stetige Hilfsbereitschaft zur häufig notwendigen Problembehebung an der von mir genutzten Anlage.
- *Elisa Monte*, für die professionelle Umsetzung der visuellen Zusammenfassungen einiger relevanter Teile meiner Publikationen.
- *Daniela Musaeus* und *Anja Denhardt*, für die gute Unterstützung in allen administrativen Fragen.
- an meine *Freunde*, die mir über die ganze Zeit hinweg mentale Unterstützung geboten haben.
- meine *Familie*. Meine Eltern *Barbara* und *Rainer* haben mich über die gesamte Zeit hinweg umfassend unterstützt und an den Erfolg meines Promotionsvorhabens geglaubt. Ebenso konnte ich mich in jeder Phase der Doktorandenzeit auf meine Schwester *Nadine* verlassen, die mir nicht zuletzt mit zahlreichen Textkorrekturen bei dem Verfassen unterschiedlicher Arbeiten stets eine große Hilfe war. Abschließend konnten mir mein Neffe *Luca* und meine Nichte *Mia Sophie* die nötige Abwechslung in vielen ungemütlichen Arbeitsphasen bescheren.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig, 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. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. 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.

Ort, Datum

Unterschrift