

Entwicklung und Charakterisierung von Übergangsmetalloxiden zur Anwendung als Ionenspeicherschicht in elektrochromen Dünnschichtsystemen

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften**

von
Thomas Leichtweiß
geb. in Bad Nauheim

Juni 2010

1. Physikalisches Institut
Justus-Liebig-Universität Gießen
Betreut durch Prof. Dr. Bruno K. Meyer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Chromogene Materialien	3
1.2	Elektrochromie	4
1.3	Aufbau und Funktion von elektrochromen Fenstern	6
1.4	Elektrolyte	8
1.5	Gegenelektroden	8
1.6	Zielsetzung dieser Arbeit	10
2	Experimentelle Grundlagen	13
2.1	Schichtherstellung	13
2.1.1	Kathodenzerstäubung	13
2.1.2	Herstellparameter	15
2.2	Photoelektronenspektroskopie	16
2.2.1	Apparative Grundlagen	17
2.2.2	Energieschema	17
2.2.3	Linien im XPS-Spektrum	19
2.2.4	Kurvenanpassung	22
2.2.5	Chemische Verschiebung	23
2.2.6	Quantifizierung	24
2.3	Elektrochemische Untersuchungsmethoden	26
2.3.1	Zyklovoltammetrie	27
2.3.2	Coulometrische Titration	28
2.3.3	Standard-Messprotokoll	28
2.4	Optische Charakterisierung	30
2.5	Weitere Methoden	32
2.5.1	Röntgenreflektrometrie	32
2.5.2	Rasterelektronenmikroskopie	33

3	Theoretische Grundlagen	35
3.1	Vanadiumoxid	35
3.1.1	Strukturelle Eigenschaften	35
3.1.2	Elektronische Eigenschaften	36
3.2	Die Interkalationsreaktion	38
3.2.1	Strukturelle Auswirkungen	39
3.2.2	Veränderung der elektronischen und optischen Eigenschaften . .	41
3.3	Mischsysteme für elektrochrome Anwendungen	44
3.3.1	Titanvanadiumoxid	44
3.3.2	Weitere Materialsysteme	45
3.4	Grundmaterialien	46
3.4.1	Titandioxid	47
3.4.2	Nioboxid	47
3.4.3	Tantaloxid	48
4	Optimierung der Gegenelektrode	49
4.1	Das MAXHELL-Projekt	49
4.2	Tantal- und Niobvanadiumoxidschichten	51
4.3	Einfluss der Schichtdicke	55
4.3.1	Zyklovoltammetrie	55
4.3.2	Optische Transmission	58
4.3.3	Optische und elektrochemische Vergleichsgrößen	60
4.4	Reversibilität und Langzeitstabilität	64
4.5	Einfärbeeffizienz	66
4.6	Zusammenfassung	71
5	XPS-Untersuchungen der Interkalationsreaktion	73
5.1	Einleitung	74
5.2	Anregungsstrukturen	76
5.3	Untersuchung der Interkalationsreaktion mittels XPS	77
5.3.1	Im Flüssigelektrolyten interkalierte Proben	78
5.3.2	Probenbehandlung	80
5.4	XPS-Messungen	81
5.4.1	Vanadiumoxid-Schichten	82
5.4.2	Vorbehandlung der Proben	82
5.4.3	Messparameter	83
5.4.4	Elektrochemisch unbehandelte Proben	84
5.4.5	Solid-Electrolyte-Interphase	90

5.4.6	Die Interkalationsreaktion	95
5.4.7	Reversibilität der Interkalationsreaktion	103
5.4.8	Diskussion und Zusammenfassung	106
6	Zusammenfassung und Ausblick	109
	Literaturverzeichnis	111

1 Einleitung

Der sorglose Umgang des Menschen mit den natürlichen Ressourcen in den vergangenen Jahrzehnten stellt die heutige Gesellschaft vor enorme Herausforderungen. Bevölkerungswachstum in den ärmsten Ländern und die immer schneller fortschreitende Industrialisierung der Schwellenländer führt zu einem Energiebedarf, der nur noch begrenzte Zeit durch die Ausbeutung fossiler Energieträger gedeckt werden können wird. Die umweltschädigende Wirkung des bei deren Verbrennung erzeugten Kohlendioxides ist zudem unumstritten und führt zu einer globalen Erwärmung mit weitreichenden Konsequenzen. Die Entwicklung neuer Technologien zu Energiegewinnung und -einsparung, die nachhaltig mit den gegebenen Ressourcen auskommen, ist deswegen dringend geboten und wird mittlerweile auch von der Politik forciert.

Besonderes Interesse gilt dabei dem Gebäudesektor, der aktuell für einen weltweiten Primärenergieverbrauch von 30–40% verantwortlich ist [1]. Große Teile davon werden für Klimaregulierung und Beleuchtung aufgewendet, wobei insbesondere der Energiebedarf für die Klimatisierung mit einer Wachstumsrate von z.B. ca. 17% in der Europäischen Union [2] in den letzten Jahren stark gestiegen ist. Diese Entwicklung wird durch die im architektonischen Trend liegende Installation großer Fensterflächen noch verstärkt.

Intelligente Fensterverglasung erlaubt es, den Licht- und Energieeintrag in Gebäude zu regulieren. So genannte chromogene Materialien ändern ihre optischen Eigenschaften aufgrund eines externen Impulses wie der Temperatur ("thermochrom"), der umgebenden Atmosphäre ("gasochrom") oder der UV-Einstrahlung ("photochrom"). Der Transmissionsgrad "elektrochromer" Fenster (Abbildung 1.1) lässt sich durch das Anlegen einer externen Spannung von transparent bis hin zu einem stark gefärbten Zustand modulieren. Dabei wird nur für den Schaltvorgang selbst Energie benötigt.

Abbildung 1.2 stellt schematisch einen Vergleich der für Beleuchtung und Kühlung benötigten Energie für verschiedene Fenstertypen dar und verdeutlicht die Vorteile schaltbarer Verglasung. Während klare Gläser am wenigsten künstliche Beleuchtung



Abbildung 1.1: Elektrochrome Architekturverglasung im geschalteten und hellem Zustand [3]

erfordern, wird aufgrund des hohen Energiedurchlassgrades viel Energie zur Klimatisierung benötigt. Gefärbte oder reflektierende Verglasungen hingegen erfordern wegen ihrer geringen Transmission im Sichtbaren einen größeren Energieaufwand für Beleuchtung. Mit chromogenen Materialien beschichtete Scheiben haben aufgrund ihres variablen Energiedurchlassgrades hingegen große Vorteile in Bezug auf die für Kühlung und Beleuchtung aufzuwendende Energie.

Eine Studie für die kalifornische Energiekommission untersuchte die Vorteile schaltbarer Verglasung im Hinblick auf das Energieeinsparungspotential und den Komfortgewinn für die Benutzer [5]. Hierzu wurde ein komplettes Bürogebäude mit elektrochromen Fenstern ausgestattet und über den Zeitraum eines Jahres analysiert. Der variable Energiedurchlassgrad (g-Wert) der schaltbaren Verglasung kann es demnach ermöglichen, die Spitzenkühllast eines Gebäudes um 19–26% im Vergleich mit aktueller statischer Verglasung zu reduzieren, eine entsprechende Ansteuerung vorausgesetzt. Werden die Scheiben mit dem Ziel des größtmöglichen visuellen Komforts der Benutzer angesteuert¹, könnte die für Beleuchtung benötigte Energie um 48–67% verringert werden.

Die Optimierung dieses Einsparpotentials durch intelligente Ansteuerungen ist bisher allerdings wenig erforscht und wird insbesondere durch die vom Benutzer gewünschte

¹Die Helligkeit der Beleuchtung muss dabei ebenfalls elektronisch reguliert werden können.

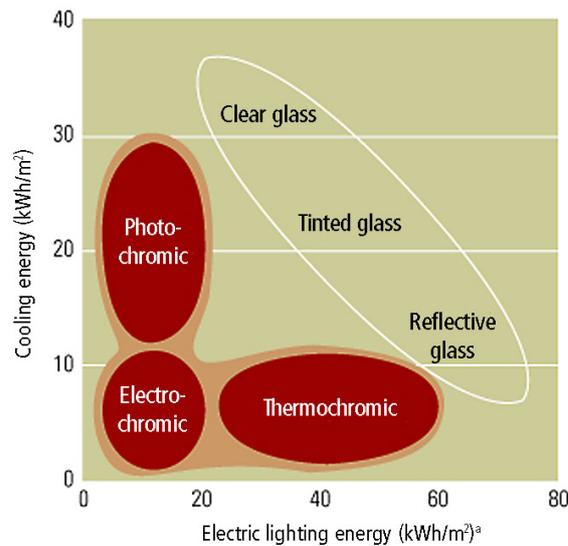


Abbildung 1.2: Mögliche Energieeinsparung bei Beleuchtungs- und Kühlenergie von verschiedenen Verglasungsarten. (^a Einsparungen setzen schalt- und steuerbare Beleuchtung voraus) [4]

manuelle Beeinflussbarkeit des Schaltzustandes erschwert [6].

Aktuell sind einige kleinere Anbieter mit elektrochromer Architekturverglasung auf dem Markt, ein großer wirtschaftlicher Durchbruch blieb, wohl auch aufgrund der hohen Kosten, bisher aus.

1.1 Chromogene Materialien

Chromogene Materialien können ihre optischen Eigenschaften aufgrund von externen Einflüssen reversibel verändern. **Gasochrome** Schichten schalten bei Anwesenheit von oxidierenden oder reduzierenden Gasen in ihrer Umgebungsatmosphäre. Ein Vertreter dieser Stoffe ist Wolframoxid, welches sich z.B. im Kontakt mit Protonen blau verfärbt. Weitere bekannte gasochrome Materialien sind verschiedene Mg-3d-Metallverbindungen [7] sowie Yttrium- und Lanthan-Hydride [8]. Anwendungsfeld gasochromer Materialien ist zum einen die Sensorik [9], es gibt aber auch Arbeiten, die sich mit einem Einsatz in schaltbaren Fenstern auseinandersetzen [10; 11]. Die optischen Eigenschaften **thermochromer** Materialien zeigen ein temperaturab-

hängiges Verhalten. So verändert sich beispielsweise die optische Transmission von Vanadiumdioxid VO_2 bei einer Übergangstemperatur von 341 K aufgrund eines reversiblen Metall-Isolator-Übergangs [12]. **Photochrome** Materialien ändern ihre optischen Eigenschaften bei Bestrahlung durch Licht geeigneter Energie (meist UV). Eine weit verbreitete Anwendung der Photochromie sind Brillengläser, die sich aufgrund einer strahlungsinduzierten Redox-Reaktion von ins Glas eingebrachten Silber- und Kupferchlorid-Partikel im Sonnenlicht einfärben.

Viele Übergangsmetalloxide zeigen **elektrochrome** Eigenschaften: Im Kontakt mit einem Reservoir an Ionen (H^+ , Li^+ , Na^+ , ...) färben bzw. entfärben sie sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes. Eine detaillierte Betrachtung der Elektrochromie folgt im nächsten Kapitel.

Einige Verbindungen besitzen mehrere chromogene Eigenschaften, so lässt sich beispielsweise Wolframoxid gasochrom, photochrom und elektrochrom einfärben. Viele Magnesium-3d-Metallverbindungen zeigen neben dem gasochromen auch ein elektrochromes Verhalten (siehe z.B. [13]).

1.2 Elektrochromie

Elektrochrome Materialien, die sich mit einer geeigneten Ionenquelle in Kontakt befinden, ändern ihre optischen Eigenschaften beim Anlegen eines externen Potentials. Der Schaltvorgang ist reversibel und lässt sich durch eine entgegengesetzte Spannung umkehren.

Die elektrochromen Eigenschaften von Wolframoxid wurden 1954 von Kraus entdeckt [14] und zuerst Anfang der siebziger Jahre von S.K. Deb ausführlich untersucht, dessen Veröffentlichung den Beginn der wissenschaftlichen und technischen Erforschung elektrochromer Materialien markiert [15]. Gefärbtes amorphes WO_3 erscheint, bedingt durch einen breiten Absorptionspeak im nahen infraroten Spektralbereich, tiefblau, ungefärbtes Wolframoxid ist farbneutral transparent. Diese Eigenschaft macht WO_3 zu einem der wichtigsten Vertreter der chromogenen Materialien. Es wurde ausgiebig untersucht und wird derzeit in den meisten technischen Umsetzungen elektrochromer Systeme verwendet. Eine Alternative stellt elektrochromes Nioboxid Nb_2O_5 dar, das eine ähnlich gute Einfärbefizienz aufweist und im gefärbten Zustand neutral grau ist.

Prinzipiell können zwei Klassen elektrochromer Materialien unterschieden werden:

Verbindungen, die sich wie Wolframoxid beim Ionen- und Elektroneneinbau, also bei elektrochemischer Reduktion, einfärben, bezeichnet man als **kathodisch** elektrochrom. Die optische Transmission **anodisch** elektrochromer Materialien sinkt hingegen bei Oxidation (Ionen- und Elektronenausbau). Die Mehrzahl der anorganischen elektrochromen Systeme gehört der Klasse der Übergangsmetalloxide an. Neben WO_3 zeigen auch die Oxide von Titan, Niob, Tantal und Molybdän kathodische Einfärbung. Anodische Eigenschaften besitzen hingegen einige Sauerstoffverbindungen von Nickel, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Rhodium und Iridium. Vanadiumpentoxid nimmt eine Sonderrolle ein und weist sowohl kathodische als auch anodische Eigenschaften auf. Farbneutral transparent können nur die Oxide von Ti, Ni, Nb, Mo, Ta, Ir und W sein.

Das Einlagern von Ionen aus einem Elektrolyten und ladungsausgleichenden Elektronen aus einem externen Stromkreis in ein Wirtsmaterial und dessen damit verbundene Reduktion wird auch als Interkalation bezeichnet. Unter Deinterkalation versteht man entsprechend das Entfernen von Ionen aus dem Material.

Neben der Verwendung als Beschichtung für Architekturglas kommen weitere Anwendungsfelder für elektrochrome Materialien in Frage:

- Schaltbare Autoscheiben und -dächer, die elektrochrom gefärbt werden können, werden oder wurden bereits angeboten. Weitere mögliche Anwendungen sind beispielsweise schaltbare Skibrillen oder Motorradhelme [16].
- Schaltbare Spiegel für Autos, die aus reflektierendem Material bestehen, auf dem ein elektrochromes Schichtsystem aufgebracht ist. Dieses kann durch Modulation seines Transmissionsgrades den Reflexionsgrad des Gesamtsystems verändern. Diese Anwendung ist seit längerer Zeit serienreif und kommt in vielen Fahrzeugen zum Einsatz.
- Die Verringerung der thermischen Belastung von Satelliten [17]. Im Infrarotbereich elektrochrom aktive kristalline Wolframoxidschichten [18] ermöglichen, den Emissionsgrad der Oberfläche an die äußeren Bedingungen anzupassen.
- Materialien mit veränderbarer Emission im Infraroten ermöglichen zudem die Entwicklung von Beschichtungen, die für Wärmebildkameras unsichtbar sind [19] und ihre Anwendung im militärischen Bereich finden.

Der Vollständigkeit halber seien an dieser Stelle die SPD- (suspended particle displays) und PDLC-devices (polymer dispersed liquid crystal) erwähnt, deren Funktionsweise

auf einem anderen Effekt beruht: Im Glas gelöste Partikel ändern ihre Orientierung je nach angelegtem Feld und beeinflussen so die optischen Eigenschaften des Systems. Das Anwendungsfeld dieser kommerziell erhältlichen, schaltbaren Scheiben beschränkt sich auf den Innenbereich, da keinerlei Wärmeschutzfunktion vorhanden ist. Zudem sind diese Scheiben im spannungsfreien Zustand gefärbt und verbrauchen im Zustand hoher optischer Transmission ständig Energie [20].

Neben den in dieser Arbeit untersuchten anorganischen Metalloxiden gibt es auch viele organische Stoffe, die ein elektrochromes Verhalten zeigen, sie sollen aber hier nicht weiter betrachtet werden.

1.3 Aufbau und Funktion von elektrochromen Fenstern

Elektrochrome Fenster bestehen aus einem Mehrschichtsystem, in dem die färbende Elektrode durch den Ionenleiter von der Ionenspeicherschicht getrennt ist.

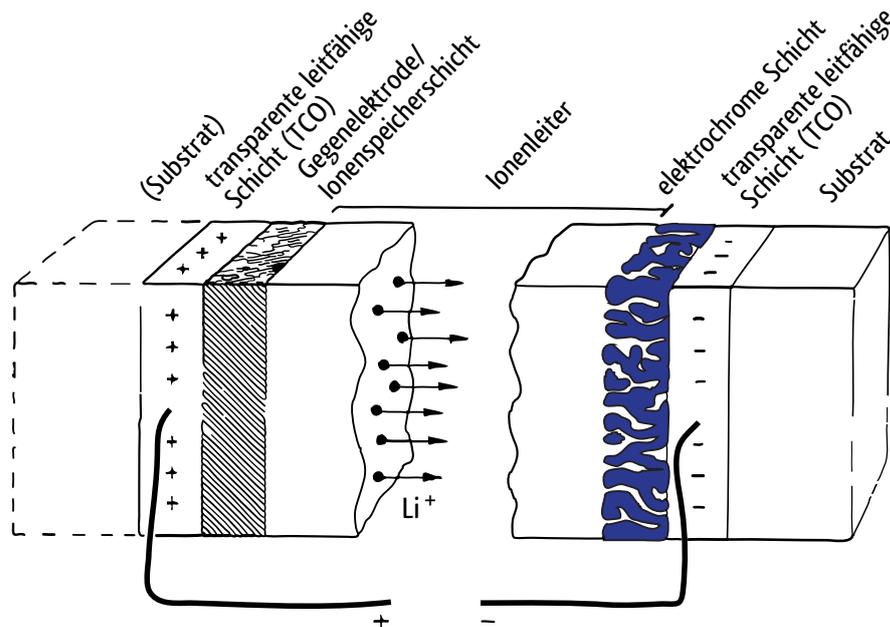


Abbildung 1.3: Grundsätzlicher Aufbau einer elektrochromen Scheibe mit einem kathodischen Elektrodenmaterial. Der Transport von Ionen aufgrund des angelegten Feldes ist angedeutet. Nach [14].

In Abbildung 1.3 ist der prinzipielle Aufbau eines elektrochromen Fensters dargestellt. Dieser wird von rechts nach links beschrieben: Eine Glasscheibe (Substrat) ist mit einem transparenten, elektrisch leitfähigen Film (transparent conductive oxide, TCO) beschichtet. Auf diesem Film befindet sich die eigentliche elektrochrome Schicht, die sich beim Einbringen von Elektronen aus dem externen Stromkreis und von Ionen aus dem Elektrolyten färbt. Der Elektrolyt besteht aus einem Film organischen oder anorganischen, elektrisch isolierenden Materials mit hoher Ionenleitfähigkeit. Mit ihm in Kontakt befindet sich die Gegenelektrode, die wiederum meist auf einer Glasscheibe mit leitfähiger Beschichtung aufgebracht ist. In ihr werden die zum Schalten der Elektrode benötigten Ionen gespeichert. Optimal für die Schalteigenschaften des Gesamtsystems ist es, wenn die Gegenelektrode komplementäre elektrochrome Eigenschaften zur Elektrode besitzt (kathodisch bzw. anodisch elektrochrom), da sich in diesem Fall beide Schichten gleichzeitig ein- und entfärben und für einen größeren Transmissionshub des Gesamtsystems sorgen.

Das Anlegen einer Spannung im Bereich < 5 V zwischen den Elektroden² führt zum Ionenaustausch zwischen den Schichten, welcher eine Änderung der optischen Eigenschaften des Gesamtsystems zur Folge hat. Die Schaltzeit bis zum vollständigen (Ent-)Färben liegt für die meisten Materialkombinationen im Bereich von bis zu 10 Minuten. Stromlose Zellen halten ihre Einfärbung über viele Stunden, so dass nur beim Schaltvorgang selbst Energie verbraucht wird.

Der prinzipielle Aufbau und die Funktionsweise eines elektrochromen Mehrschichtsystems entsprechen dem einer Dünnschichtbatterie. Eine Betrachtung der Analogien und Unterschiede der Systeme findet sich in [21]. Wesentlicher Unterschied ist, dass in der Batterietechnik die optischen Eigenschaften der Materialien keine Rolle spielen und dass dort das Hauptaugenmerk auf hohen Spannungen, Stromdichten und Kapazitäten liegt. Um die Zellspannung zu maximieren werden in der Batterietechnologie bevorzugt zwei Materialien, deren elektrochemische Potentiale eine große Differenz aufweisen, als Elektroden kombiniert, während die Zellspannung bei elektrochromen Systemen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Grundlagenforschung überschneidet sich für beide Anwendungsfelder vor allem auf dem Gebiet der Vanadiumoxide.

²Die zum Schalten benötigte Spannung hängt von der Materialkombination des Mehrschichtsystems ab.

1.4 Elektrolyte

Zwischen den Elektroden muss sich eine elektrisch isolierende Elektrolyt-Schicht befinden, die den Ionentransport ermöglicht. Werden in der Forschung meist flüssige Systeme wie in Propylencarbonat gelöstes Lithiumperchlorat bevorzugt, dient die Elektrolytschicht in der technischen Anwendung auch zur mechanischen Verbindung der beiden Elektroden. Prinzipiell eignen sich sowohl organische als auch anorganische Systeme, deren Ionenleitfähigkeit zwischen 10^{-4} und 10^{-7} S/cm liegen sollte [14]. Die elektrische Leitfähigkeit sollte kleiner als 10^{-12} S/cm sein, um eine Entladung und die damit verbundene Entfärbung des Systems zu verhindern. Viele aktuelle Umsetzungen elektrochromer Fenster verwenden ausgehärtete organische Elektrolyte, in denen ein Leitsalz gelöst ist. Große Probleme dieser Polymere sind ihre Empfindlichkeit gegenüber UV-Strahlung, Feuchtigkeit und der Umgebungsatmosphäre sowie ihre mögliche Degradation während der Interkalationsreaktionen (siehe Kapitel 5.4.5). Dies macht eine perfekte Randversiegelung des Systems unabdingbar. Eine elegante Lösung dieser Probleme stellen monolithische "all-solid-state-devices" dar, also Mehrschichtsysteme, die in einem Prozess z.B. mittels Sputtertechnologie deponiert werden und einen inorganischen Feststoffelektrolyten wie LiPON (Lithiumphosphoroxynitrid) enthalten.

1.5 Gegenelektroden

Die Gegenelektrode eines elektrochromen Systems dient als Ionenspeicher für die elektrochrome Schicht. Sie sollte beim Beladen, also im Hellzustand des Gesamtsystems, entweder dauerhaft transparent bleiben oder einen den Transmissionshub des Systems vergrößernden und der Arbeitselektrode gegensätzlichen elektrochromen Effekt zeigen. Wichtige Kriterien für die Auswahl eines Materialsystems für die Gegenelektrode sind somit:

- Eine möglichst hohe optische Transmission im sichtbaren Teil des Spektrums und ein neutraler Farbeindruck im beladenen Zustand, eventuell ein anodisches elektrochromes Verhalten.
- Eine hohe reversible Ladungskapazität, die über viele tausend Zyklen stabil bleibt. Im Verbund mit WO_3 als färbender Schicht sollten etwa 15 mC/cm^2 bis 20 mC/cm^2 erreicht werden.

- Ausreichend schnelle Schalteigenschaften.
- Die chemische Stabilität im verwendeten Elektrolyten.

Viele der auf ihre Eignung als Gegenelektrode/Ionenspeicherschicht untersuchten Systeme sind Mischoxide, die Materialien mit guten optischen und solche mit guten elektrochemischen Eigenschaften zu vereinen suchen. Im Folgenden werden einige Mischoxide betrachtet, die den aktuellen Stand von Forschung und Technik auf diesem Gebiet repräsentieren.

Schichten aus Vanadium- und seinen Mischoxiden

Vanadiumoxid V_2O_5 ist für seine hohe Ladungskapazität bekannt und verfärbt sich von gelb im unbeladenen Zustand auf einen leicht grauen/braunen Farbton im interkalierten Zustand. Wegen dieses nicht neutralen Farbeindrucks im Hellzustand ist V_2O_5 kein optimales Material für die Anwendung als Ionenspeicherschicht für Architekturglas (siehe z.B. [22]). Zudem verringert sich die Kapazität von V_2O_5 mit steigender Zyklenzahl [23]. Die Beimischung eines weiteren Oxides kann sowohl die optischen als auch die elektrochemischen Eigenschaften von V_2O_5 verbessern. Elektrochrome Dünnschichten auf Basis von V_2O_5 werden ab Kapitel 3.1 detailliert betrachtet.

Cer-Titanoxid-Schichten CeO_2-TiO_2

Diese Materialkombination wird unter anderem am Institut für neue Materialien (INM) erforscht und dort als Gegenelektrode einer Nb_2O_5 -Schicht eingesetzt [24]. CeO_2 ist optisch inaktiv und wird somit als reiner Ionenspeicher genutzt. Die Herstellung erfolgt beim INM in einem nasschemischen Prozess. Die Schaltgeschwindigkeit von reinem CeO_2 ist verglichen mit der von WO_x sehr langsam und ist deshalb das geschwindigkeitslimitierende Element im Gesamtsystem. Aus diesem Grund wird ein Teil der Ce-Atome durch Ti, ein Element mit einem kleineren ionischen Radius, ersetzt [25], was zu einem etwa zehnmal größeren Lithium-Diffusionskoeffizienten führt. Ladungskapazitäten optimierter Schichten werden mit etwa 16 mC/cm^2 angegeben [26].

Nickeloxid-Schichten NiO_x

Prominentester Vertreter aus der Klasse der anodisch elektrochromen Metalloxide ist das im unbeladenem Zustand tiefbraun gefärbte Nickeloxid. Gesputterte NiO_x -Schichten sind allerdings im beladenen Hellzustand nicht perfekt farbneutral, sondern weisen immer noch einen bräunlichen Farbstich auf. Aus diesem Grund beschäftigen sich einige Arbeiten mit der Beimischung eines weiteren Oxides in die NiO_x -Matrix, um Transmission und Farbneutralität im Hellzustand zu verbessern (z.B. durch Al- und

Mg-Oxide [27]). Die Gruppe um Granqvist untersuchte gesputterte Ni/V-Mischoxide, hier wurden metallische Targets in einem reaktiven DC-Prozess (mit Ar+O₂+H₂ als Sputtergas) verwendet. Es werden Einfärbeeffizienzen von ca. 70 cm²/C (bei 550 nm) berichtet [28].

Die prinzipielle Umsetzbarkeit von monolithischen „all-solid-state devices“ mit protonengeschalteten WO₃- und NiO_x-Elektroden zeigten Nagai et al. [29]. Ihre Scheibe war über 100.000 Zyklen (bei 60° C) stabil und wurde durch beschleunigte Freibewitterungstests auf Langzeitstabilität überprüft. Der erreichte Transmissionshub betrug dabei zwischen 72.6% und 17.6%. Reines NiO_x ist in sauren Elektrolyten instabil, deswegen wurde von Azens et. al. [30] die Verwendung einer Schutzschicht (hier optisch inaktives WO₃) vorgeschlagen.

Iridiumoxid IrO_x

Iridiumoxid ist ein weiteres anodisch färbendes Material. Es zeichnet sich durch eine hohe Einfärbeeffizienz und einen neutral grauen Farbeindruck im entladenen Zustand aus und wurde unter anderem mittels Sputtertechnologie oder elektrochemischen Verfahren hergestellt [14; 31]. Aufgrund seiner begrenzten Verfügbarkeit und des daraus resultierenden hohen Preises ist eine künftige technische Anwendung von IrO_x allerdings maximal für Nischenprodukte denkbar.

1.6 Zielsetzung dieser Arbeit

Die Erhöhung der Helltransmission elektrochromer Fenster durch die Optimierung der Gegenelektrode war Ziel einer Kooperation des I. Physikalischen Instituts der JLU Gießen (IPI) mit der Firma EControl-Glas (ECG) im Rahmen eines BMBF-Projekts. Das aktuell von ECG produzierte System verwendet eine färbende WO₃-Schicht, die durch einen organischen Elektrolyten von der ionenspeichernden Gegenelektrode, einem Titan-Vanadium-Mischoxid, getrennt ist. Die beiden Elektroden werden jeweils in einem Inline-DC-Sputterprozess auf 4 mm dickes "K-Glass" – ein kommerziell erhältliches mit einer transparenten leitfähigen FTO-Schicht (SnO₂:F) beschichtetes Floatglas – deponiert und anschließend mit dem Elektrolyten verklebt.

Die aktuell erreichte optische Transmission des gesamten Schichtsystems (Einfachverglasung) im ungeschalteten Zustand beträgt 65%. Als Einflussgröße mit dem größten Verbesserungspotential wurde die TiVO_x-Ionenspeicherschicht identifiziert, da sich de-

ren Transmission im beladenen Zustand, also bei ungefärbtem Fenster, um knapp 10% verringert, die Gegenelektrode selbst also auch ein kathodisch elektrochromes Verhalten zeigt. Ziel des Projektes war es, eine neue Materialkombination zu finden, die zumindest einen verringerten Transmissionshub beim Beladen, wenn nicht gar ein dem Wolframoxid komplementäres anodisch elektrochromes Verhalten zeigen sollte.

Die Entwicklung der Gegenelektrode ist Thema zweier Dissertationen am IPI. Die Arbeit von J. Stiebich [32] beschäftigt sich mit der Optimierung der Herstellparameter für die zuvor ermittelten vielversprechenden Materialkombinationen sowie mit der Herstellung und Charakterisierung der Grundmaterialien V_2O_5 , Nb_2O_5 und Ta_2O_5 . Deren Synthese wurde auch im Rahmen von Bachelorarbeiten am IPI untersucht [33], [34]. Die Ergebnisse von J. Stiebich bilden die Grundlage dieser Arbeit, welche sich mit einer weitergehenden Charakterisierung der gefundenen Materialkombinationen beschäftigt. Von besonderem Interesse ist der Einfluss der Schichtdicke auf das Absorptionsverhalten und die elektrochemischen Eigenschaften der Mischoxidelektroden (Kapitel 4). Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen der im Verlauf der Interkalationsreaktion auftretenden Veränderungen der chemischen und elektronischen Struktur der Elektroden bilden einen weiteren Schwerpunkt dieser Dissertation und sind in Kapitel 5 zu finden.

Weitere Arbeiten am IPI

Im Zuge der Entwicklung neuer Gegenelektroden wurden am IPI zudem auch färbende WO_x -Schichten hergestellt und insbesondere im Hinblick auf den Einfluss des verwendeten Substrates auf die elektrochemischen und optischen Eigenschaften charakterisiert [32]. Eine weitere Arbeit mit dem Ziel, künftig ein komplettes elektrochromes Schichtsystem herstellen zu können, beschäftigt sich mit der Abscheidung von ionenleitenden LiPON-Schichten mittels Sputtertechnologie, die in einem monolithischen „all-solid-state-device“ den organischen Elektrolyten ersetzen könnten [35].

2 Experimentelle Grundlagen

2.1 Schichtherstellung

Die Herstellung elektrochromer Dünnschichten kann mit vielen verschiedenen Verfahren erfolgen. Insbesondere im Labormaßstab kommen Methoden wie Aufdampfen, CVD (chemical vapour deposition), Spray Pyrolyse, elektrochemische Abscheidung und diverse nasschemische Sol-Gel-Verfahren zum Einsatz. Die großflächige und kostengünstige industrielle Umsetzung aber gelingt – mit wenigen Ausnahmen – mit der Methode der Kathodenzerstäubung (Sputtern).

2.1.1 Kathodenzerstäubung

Die Kathodenzerstäubung oder Sputterdeposition ist ein vielfach im industriellen Maßstab eingesetztes Vakuumverfahren zur Herstellung von Dünnschichten. Grundlage der Methode ist das Abtragen der Oberfläche einer Kathode (Target) durch ein Niederdruckplasma. Herausgeschlagene Atome des Targets kondensieren auf einem Substrat, welches sich ebenfalls in der Prozesskammer befindet. Zur Erzeugung des Plasmas wird ein Arbeitsgas – meist wird Argon verwendet – in die Prozesskammer geleitet, bis sich ein Druck im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-2} mbar eingestellt hat. Abbildung 2.1 zeigt den schematischen Aufbau einer RF-Sputteranlage.

Grundsätzlich kann zwischen zwei Sputterverfahren unterschieden werden: Beim DC-Sputtern liegt eine Gleichspannung zwischen der Targetkathode und der Anode an. Die ionisierten Gasatome treffen auf das Target, Ionen mit ausreichender Energie "zerstäuben" dessen Oberfläche. Beim DC-Verfahren können nur leitfähige Materialien als Target verwendet werden, da sich Isolatoren elektrostatisch aufladen würden, was zu einem Zusammenbruch des Plasmas führen würde. Beim RF-Sputterverfahren wird die Energie, die zum Zünden und Aufrechterhalten des Plasmas nötig ist, über ein

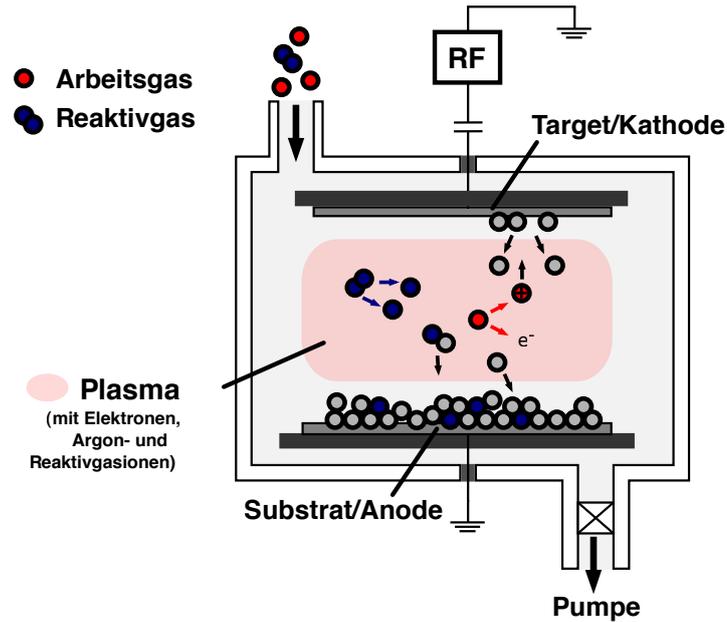


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des RF-Sputterprozesses.

Hochfrequenz-Wechselfeld eingekoppelt. Elektronen und Ionen des Plasmas werden durch dieses Feld zwar prinzipiell in beide Richtungen beschleunigt, aufgrund ihrer Masse können die Ionen der Beschleunigung allerdings nicht so schnell folgen. Sie bewegen sich in Richtung des Targets, welches sich durch auftreffende Elektronen elektrostatisch aufgeladen hat (die Anode ist beim RF-Sputtern geerdet), und zerstäuben analog zum DC-Sputtern dessen Oberfläche. Im RF-Verfahren lassen sich auch halbleitende oder isolierende Materialien als Target einsetzen.

Der Einsatz eines so genannten Magnetrons ermöglicht es, die Beschichtungsrate bei gleichbleibendem Druck in der Sputterkammer zu erhöhen: Ein zusätzliches Magnetfeld, welches durch über dem Target angebrachte Permanentmagnete erzeugt wird, zwingt die geladenen Teilchen des Plasmas auf Zykloidenbahnen parallel zur Targetoberfläche. Die so erhöhte Weglänge der Elektronen führt zu mehr Stößen mit Atomen des Arbeitsgases – die Ionisationsrate des Plasmas und die Sputterrate steigen.

Die Herstellung von Verbindungen wie Metalloxiden oder -nitriden kann durch das so genannte reaktive Sputtern erfolgen. Dem Arbeitsgas wird in diesem Fall ein Reaktivgas wie z.B. O_2 , N_2 oder H_2 beigemischt, welches chemische Verbindungen mit dem Targetmaterial eingehen kann, die sich auf der Substratoberfläche niederschlagen.

2.1.2 Herstellparameter

Sämtliche in dieser Arbeit untersuchte Schichten wurden in einem RF-Magnetron-Sputterverfahren hergestellt. Hierzu wurde eine Mehrkammer-Sputteranlage vom Typ SLS-TWIN 400/1000 der Firma Pfeiffer Vakuum verwendet. Als Targetmaterialien dienten jeweils metallische 4"-Targets (Vanadium, Titan(40at%)/Vanadium(60at%), Niob(50at%)/Vanadium(50at%), Tantal(50at%)/Vanadium(50at%)), als Arbeitsgas wurde Argon und als Reaktivgas Sauerstoff verwendet. Im Rahmen der Schichtoptimierung wurden die eingekoppelte RF-Leistung sowie Ar- und O₂-Fluss variiert.

Vor der eigentlichen Beschichtung wurde das Target jeweils für 30 min im metallischen Modus vorgespüttet. Als Substrat wurde K-Glass verwendet, welches aus einer 4 mm dicken Floatglasscheibe besteht, die mit einer transparenten leitfähigen FTO-Schicht (SnO₂:F) bedeckt ist. Um die Schichtdicke mittels Röntgenreflektrometrie (siehe Abschnitt 2.5.1) ermitteln zu können, wurden zusätzlich Schichten auf einfachen Glassubstraten abgeschieden. Alle Substrate wurden vor dem Beschichtungsvorgang im Ultraschallbad in Aceton und anschließend in Methanol gereinigt. Eine detaillierte Beschreibung der Methode der Kathodenzerstäubung und der Herstellung der in dieser Arbeit charakterisierten Schichten findet sich in der der Dissertation von J. Stiebich [32].

2.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (ESCA: „electron spectroscopy for chemical analysis“ oder XPS: „X-ray photoelectron spectroscopy“) ist eine der wichtigsten Methoden zur Oberflächenanalyse. Neben quali- und quantitativen Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probenoberfläche lassen sich mit ihr Aussagen über die chemische Umgebung (Bindungszustände, Oxidationsstufen) der in der Probe enthaltenen Elemente treffen.

Das Grundprinzip der XPS basiert auf dem Ende des 19. Jahrhunderts entdeckten photoelektrischen Effekt. Durch den Beschuss mit monochromatischen Photonen werden Photoelektronen aus der zu untersuchenden Probe, die sich im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) befindet, ausgelöst. Die Energieverteilung dieser Elektronen wird aufgezeichnet. Die kinetischen Energien der Photoelektronen stehen in direktem Zusammenhang mit den Orbitalen, aus denen sie emittiert wurden, und ihrer chemischen Umgebung. Die den Prozess beschreibende Gleichung wurde 1905 von Einstein aufgestellt:

$$h\nu = E'_{kin} + E_B^V. \quad (2.1)$$

Nach ihr berechnet sich die gemessene kinetische Energie der austretenden Elektronen E'_{kin} als Differenz der Energie von anregender Strahlung $h\nu$ und der auf das Vakuumniveau bezogenen Bindungsenergie der Elektronen im Festkörper E_B^V . In den 50er und 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts entwickelte die Arbeitsgruppe um Kai Siegbahn (Nobelpreis 1981) Technik und Theorie der heutzutage verwendeten XPS.

Die Methode der Photoelektronenspektroskopie ist extrem oberflächensensitiv, dies liegt in der geringen Ausdringtiefe der ausgelösten Elektronen begründet. So beträgt die mittlere freie Weglänge für Elektronen im Festkörper für die untersuchten Energiebereiche nur 1 bis 10 nm. Elektronen, die auf ihrem Weg zur Oberfläche durch inelastische Stöße oder andere Sekundärprozesse statistisch Energie verlieren, bilden den Untergrund eines XPS-Spektrums.

2.2.1 Apparative Grundlagen

Am 1. Physikalischen Institut steht eine Anlage zur Oberflächenanalyse zur Verfügung. Neben der Photoelektronenspektroskopie durch Anregung mit Röntgen- (XPS) bzw. UV-Strahlen (UPS) sind prinzipiell auch AES (Auger-Elektronenspektroskopie) EELS (Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie) möglich, Methoden die auf dem Beschuss der Probe mit Elektronen basieren. Zum Abtragen von Verunreinigungen und der obersten Probenschichten steht eine Argon-Ionenkanone zur Verfügung. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage findet sich in [36]. Die ESCA-Anlage verfügt über eine Doppelanoden-Röntgenröhre (Mark II, VG Instruments), welche nicht-monochromatische Röntgenstrahlung einer Energie von 1253,6 eV (Mg, K_α) bzw. 1486,6 eV (Al, K_α) emittiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die Mg-Anode eingesetzt, die bei einer Leistung von 300 W betrieben wurde. Der Druck in der Analysechamber lag während der XPS-Messungen im Bereich um $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Der Energieanalysator vom Typ CLAM 100 (VG Instruments) ist ein elektrostatischer sphärischer Sektorfeld-Analysator. Alle Spektren dieser Arbeit wurden im CAE-Modus (Constant Analyser Energy) aufgenommen, um eine konstante Auflösung ΔE über den gesamten Energiebereich zu erhalten.

2.2.2 Energieschema

Abbildung 2.2 a) stellt das Energieschema des Photoemissionsprozesses dar. Ein Photon der Energie $h\nu$ löst ein Elektron aus dem 1s-Orbital der Probe. Gemäß Gleichung (2.1) ist die kinetische Energie (E'_{kin}) dieses Elektrons gleich der Anregungsenergie abzüglich der auf das Vakuumniveau der Probe bezogenen Bindungsenergie E_B^V . Da die Bindungsenergie in XPS-Messungen gewöhnlich auf das Fermi-niveau bezogen wird, teilt man E_B^V auf in

$$E_B^V = E_B^F + \phi_P. \quad (2.2)$$

Dabei bezeichnet ϕ_P die Austrittsarbeit der Probe und E_B^F nun die auf das Fermi-niveau der Probe bezogene Bindungsenergie der Elektronen.

Die Austrittsarbeiten von Probe und Spektrometer stimmen im Allgemeinen nicht überein, was zur Folge hat, dass sich die gemessenen kinetischen Energien der Elektronen von den tatsächlichen Energien der die Probe verlassenden Elektronen unterscheiden. Befinden sich Probe und Spektrometer in elektrischem Kontakt gleichen sich

Diese Gleichung ist allerdings nur für den Idealfall elektrisch leitfähiger Proben gültig. Bei Messungen an Isolatoren oder von Proben auf isolierenden Substraten können sich die Fermi-niveaus von Probe und Spektrometer nicht angleichen, was in Abbildung 2.2 b) illustriert ist. Da der Probe durch Photoemission andauernd Elektronen entzogen werden, lädt sich diese auf und austretende Elektronen werden abgebremst. Durch Sekundärprozesse in der Analyse-kammer entstehende Elektronen gleichen diese Aufladung teilweise aus und es stellt sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht konstanter Probenaufladung ein [37–39]. Typischerweise liegt die sich einstellende Verschiebung der kinetischen Energien im Bereich von einigen Elektronenvolt. Da die im Allgemeinen unbekannte Austrittsarbeit der Probe und die Aufladung die kinetische Energie der Elektronen beeinflussen, lassen sich absolute Bindungsenergie-Werte nur schwer oder gar nicht messen. Viele XPS-Anlagen haben zur Kompensation der Aufladung spezielle Elektronenquellen, die die Probe mit Elektronen mit geringer Energie fluten und dadurch die Probenoberfläche auf ein festes Potential legen. Da eine solche Elektronenkanone am IPI nicht zur Verfügung steht, werden zur Korrektur der Bindungsenergieskala so genannte interne Referenzen benutzt: Fast in jeder XPS-Messung findet man ein Kohlenstoff-Signal (C 1s), welches sich Verunreinigungen der Oberfläche durch aliphatische Kohlenwasserstoffe (C–H-Gruppen) zuordnen lässt. Dessen Energielage wird auf eine Bindungsenergie von 285 eV gesetzt. Da die exakte Position des C 1s-Signals von mehreren Faktoren abhängt (z.B. spielt die Dicke der Oberflächenverunreinigungsschicht eine Rolle) und auch bei Betrachtung ein und desselben Materialsystems von Probe zu Probe leicht variieren kann, sind die Positionen der Bindungsenergien bei allen auf diese Weise korrigierten Messungen mit einem Fehler von ca. 0,2 eV behaftet.

2.2.3 Linien im XPS-Spektrum

Abbildung 2.3 zeigt ein typisches XPS-Übersichtsspektrum einer TaVO_x-Schicht. Die Nomenklatur der Photoelektronenlinien folgt der spektroskopischen Notation. Das Schema der Linienbezeichnung ist „nlj“ (*n*: Hauptquantenzahl, *l*: Bahndrehimpuls-Quantenzahl, *j* = |*l* + *s*|: Gesamt-Bahndrehimpuls), also z.B. O 1s, V 2p_{3/2}, Ta 4f_{7/2}.

Zusätzlich zu den Photoelektronen beobachtet man auch Elektronen, die durch einen Auger-Prozess entstanden sind. Wird ein Elektron aus einer tiefer liegenden Schale durch den Photoeffekt herausgelöst, so wird dessen Zustand durch Rekombination eines Elektrons aus einer höher liegenden Schale aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie kann nun entweder durch Emission eines Photons abgestrahlt werden oder

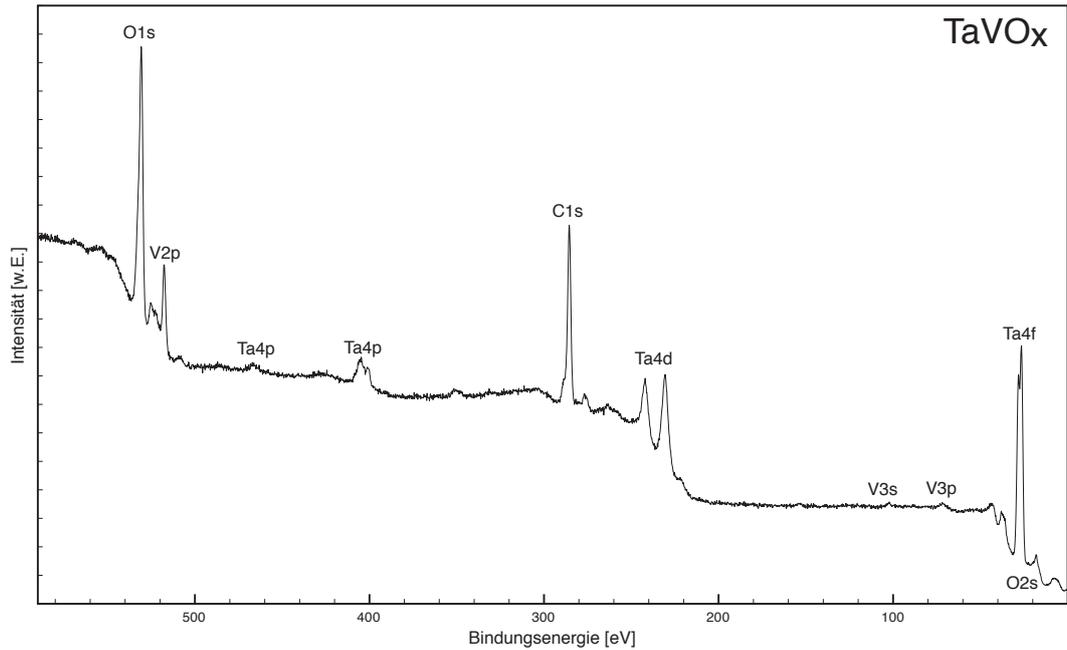


Abbildung 2.3: XPS-Übersichtsmessung einer TaVO_x -Probe im Bereich zwischen 600 und 0 eV.

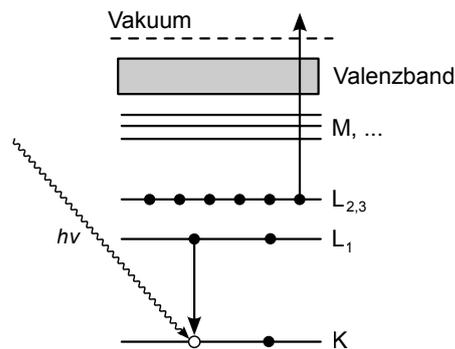


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Auger-Prozesses.

aber auf ein weiteres Elektron in der selben Schale übertragen werden. Dieses verlässt die Atomhülle mit einer für den jeweiligen Übergang charakteristischen kinetischen Energie. Abbildung 2.4 veranschaulicht diesen Prozess. Augerlinien werden gemäß der röntgenspektroskopischen Notation (z.B. $KL_1L_{2,3}$ für ein nach Rekombination von L_1 auf K emittiertes Elektron aus der $L_{2,3}$ -Schale, siehe Abbildung) benannt. Im XPS-

Spektrum auftretende Augerlinien können zur Elementidentifikation benutzt werden, sie eignen sich aber aufgrund ihrer komplexen Struktur selten zur quantitativen Analyse.

Bei Verwendung nicht monochromatischer Anregungsquellen treten neben den eigentlichen Linien so genannte Röntgen-Satelliten auf. Diese entstehen, da auch Nebenlinien ($K_{\alpha 2,3,4}$, K_{β}) der Röntgenquelle zu Anregungsprozessen in der Probe führen. Röntgen-satelliten haben einen festen Energieabstand und ein festes Intensitätsverhältnis zur Hauptlinie der nicht monochromatischen Röntgenquelle.

Der zu höheren Bindungsenergien anwachsende Untergrund entsteht im Wesentlichen durch Elektronen, die vor dem Verlassen der Probe durch statistische inelastische Prozesse Energie verloren haben. Ein kleinerer Anteil des Untergrundes entsteht durch von der Bremsstrahlung der Röntgenröhre angeregten Elektronen.

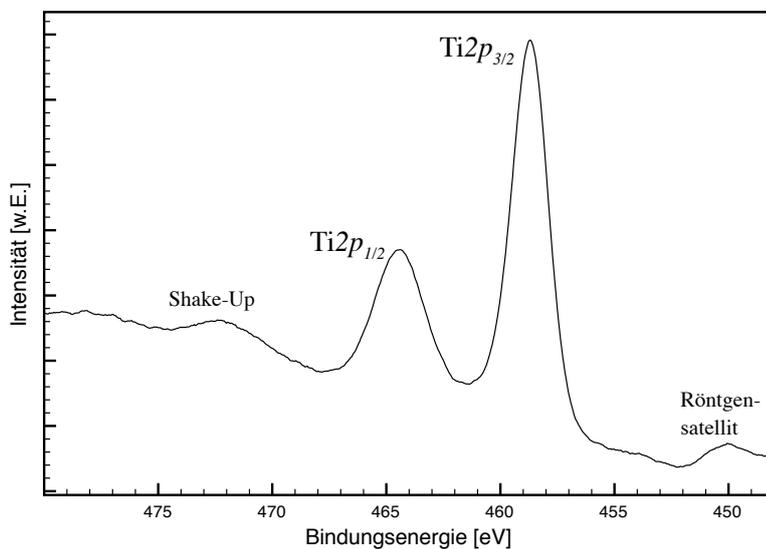


Abbildung 2.5: XPS-Detailmessung der Ti 2p-Linien einer TiVO_x -Probe. Neben der Spin-Bahn-Aufspaltung sind der Röntgensatellit und "Shake-Up"-Linien sichtbar.

Photoelektronenlinien aus p , d und f -Niveaus spalten aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung des zurückbleibenden ungepaarten Elektrons in Doublets auf. Das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten beträgt dabei $2j + 1$. Abbildung 2.5 zeigt eine solche Aufspaltung am Beispiel der Ti $2p_{1/2}$ - und Ti $2p_{3/2}$ -Niveaus.

2.2.4 Kurvenanpassung

Die beobachtete Linienbreite eines Photoelektronen-Peaks wird von der natürlichen Linienbreite des angeregten Zustandes (engl.: core hole) sowie von der instrumentellen Auflösung bestimmt:

$$\Delta E_{tot} = \sqrt{\Delta E_l + \Delta E_r + \Delta E_a}, \quad (2.5)$$

wobei ΔE_l die natürliche Linienbreite, ΔE_r die Linienbreite der anregenden Röntgenstrahlung und ΔE_a die Energieauflösung des Analysators bezeichnen.

Die natürliche Linienbreite lässt sich mit Hilfe der Heisenberg'schen Unschärferelation aus der Lebensdauer des angeregten Zustands bestimmen und beträgt beispielsweise für die C 1s-Linie 0,1 eV. Innere Orbitale haben typischerweise größere Linienbreiten, da ihre Lebensdauer kürzer ist (es sind Elektronen in höheren Schalen vorhanden, die diese füllen können). Die natürliche Linienverbreiterung lässt sich durch eine Lorentz-Verteilung beschreiben.

Die Halbwertsbreiten der anregenden Röntgenlinien betragen 0,7 eV (Mg K_α) bzw. 0,85 eV (Al K_α). Sie werden, ebenso wie die im Energieanalysator entstehende Linienverbreiterung, durch Gauß-Kurven beschrieben.

Es gibt eine Vielzahl weiterer Effekte, die eine Veränderung der Linienform und ihrer Intensität zur Folge haben können. So wird insbesondere in den in dieser Arbeit untersuchten Systemen der Vanadium-Verbindungen eine starke Linienverbreiterung bestimmter Zustände aufgrund von Coster-Kronig-Übergängen beobachtet [40]. In den Spektren von Metalloxiden lassen sich häufig Anregungsstrukturen wie Shake-Up-Satelliten (siehe Abbildung 2.5) oder eine Multiplett-Aufspaltung beobachten, die durch Wechselwirkungen des austretenden Elektrons mit partiell oder nicht besetzten Bändern verursacht werden. Außerdem werden in vielen Metallen asymmetrische Peaks beobachtet, die aufgrund von Wechselwirkungen der austretenden Elektronen mit dem Valenzband auftreten.

Um auch quantitative Aussagen über die Bindungsverhältnisse in der untersuchten Probe machen zu können, müssen die Energiepositionen und Flächen der (möglicherweise unterschiedlichen Bindungen zuzuordnenden) Photoelektronenlinien bestimmt werden. Dies ist durch Kurvenanpassung möglich. Die Photoelektronen-Linien lassen

sich mathematisch durch Faltung einer Gauss-Kurve

$$G(E) = \exp\left(-\ln 2 \cdot \frac{(E - E_0)^2}{f_g^2}\right) \quad (2.6)$$

mit einer Lorentz-Linie

$$L(E) = \left(1 + \left(\frac{(E - E_0)^2}{f_l^2}\right)\right)^{-1} \quad (2.7)$$

annähern:

$$f(E) = f(L * G) = \int_{-\infty}^{\infty} L(E')G(E - E')dE'. \quad (2.8)$$

Diese Darstellung wird auch als Voigt-Linie bezeichnet, E_0 bezeichnet das Maximum der symmetrischen Gauß- bzw. Lorentz-Kurve, f_g und f_l deren Halbwertsbreiten. Die Halbwertsbreite des Voigt-Linie f_v berechnet sich nach [41] zu

$$f_v = 0,5346 \cdot f_l + \sqrt{0,2166 \cdot f_l^2 + f_g^2}. \quad (2.9)$$

Für die Kurvenanpassung werden zunächst die freien Parameter aufgrund von physikalisch sinnvollen Erfahrungswerten abgeschätzt, um ihre Werte anschließend mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate [42] der Messkurve anzupassen. Vor der Anpassung eines Peaks muss zunächst allerdings der Untergrund des Spektrums berechnet und von der Messkurve subtrahiert werden. Die gebräuchlichsten Algorithmen dazu wurden von Shirley [43] bzw. Tougaard [44] entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit kam durchgängig die Methode nach Shirley zum Einsatz.

2.2.5 Chemische Verschiebung

Die gemessene Bindungsenergie eines emittierten Photoelektrons entspricht der Energiedifferenz zwischen dem $(n - 1)$ -Elektronenzustand nach der Emission (E_f : final state) und dem n -Elektronen-Ausgangszustand (E_i : initial state):

$$E_B = E_f(n - 1) - E_i(n). \quad (2.10)$$

Nach dem Theorem von Koopmann [45] entspricht dies, im Falle, dass während der Photoemission keine weiteren Prozesse im Atom stattfinden, der negativen Orbitalenergie des ausgelösten Photoelektrons:

$$E_B \approx -\epsilon_k. \quad (2.11)$$

ϵ_k kann mit der Hartree-Fock-Methode berechnet werden und liegt typischerweise in einem Bereich von 10 bis 30 eV um die tatsächlich gemessene Bindungsenergie. Die Diskrepanz erklärt sich dadurch, dass das emittierte Elektron ein angeregtes Atom zurücklässt, welches durch Neuordnung seiner Elektronenhülle energetisch relaxiert, und die Energie des austretenden Elektrons um diese Relaxations-Energie verändert wird.

Die chemische Umgebung eines Atoms beeinflusst die Energielage seiner Orbitale und damit die gemessenen Bindungsenergien. So bewirken beispielsweise in einer chemischen Verbindung abgegebene bzw. aufgenommene Valenzelektronen auch eine Verschiebung der Energielagen der inneren Niveaus. Dies ermöglicht die Unterscheidung von formalen Oxidationsstufen im XPS-Spektrum. Die Veränderung der Bindungsenergie ΔE_B in Verbindungen wird als chemische Verschiebung (chemical shift) bezeichnet.

2.2.6 Quantifizierung

Die Fläche unter den Photoelektronenlinien ist abhängig vom Anteil des jeweiligen Elements in der Probe. Durch Integration der untergrundkorrigierten Linien und Gewichtung der erhaltenen Flächen mit geeigneten Sensitivitätsfaktoren lassen sich die atomaren Elementkonzentrationen einer Probe berechnen. Die Intensität (Fläche) einer Photoelektronenlinie lässt sich durch Gleichung 2.12 beschreiben.

$$I_{ij} = K \cdot T(\text{KE}) L_{ij}(\gamma) \sigma_{ij} \int n_i(z) e^{\frac{-z}{\lambda(\text{KE}) \cos(\theta)}} dz. \quad (2.12)$$

- σ_{ij} : Wirkungsquerschnitt für die Auslösung eines Elektrons aus dem Orbital j des Elementes i durch die einfallende Röntgenstrahlung. Werte für σ wurden von Scofield für verschiedene Anregungsquellen berechnet [46].
- K : instrumentenabhängige Konstante, enthält z.B. den Photonenfluss auf die Probenoberfläche und die Winkelabhängigkeit des Analysators.
- $T(\text{KE})$: Transmissionsfunktion des Energieanalysators, also die instrumentelle Abhängigkeit der Zählrate von der kinetischen Energie. Diese liegt für den verwendeten Analysator vor.
- $L_{ij}(\gamma)$: Winkelabhängigkeit der Photoelektronenemission aus dem Orbital j von

Element i . γ bezeichnet den Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Detektor.

- $n_i(z)$: Konzentration des Elementes i im Abstand z unter der Probenoberfläche.
- $\lambda(\text{KE})$: mittlere Austrittstiefe der Photoelektronen. Diese Werte sind in UNIFIT implementiert.
- Θ : Winkel zwischen der Probennormalen und Analysator.

Im Allgemeinen betrachtet man relative Intensitätsverhältnisse ($\text{at}\%$), deswegen ist es nicht nötig, alle Terme aus dieser Gleichung zu kennen. Für die Bestimmung des relativen Verhältnisses zweier Elemente A und B einer homogenen Probe lässt sich (2.12) integrieren und vereinfachen zu:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A \sigma_B \lambda(\text{KE}_B) T(\text{KE}_B)}{I_B \sigma_A \lambda(\text{KE}_A) T(\text{KE}_A)}. \quad (2.13)$$

Sämtliche in dieser Arbeit angegebenen Konzentrationen wurden mit dieser Formel unter Zuhilfenahme der in die Auswertesoftware UNIFIT [42] implementierten Scofield-Wirkungsquerschnitte sowie Elektronen-Austrittstiefen berechnet. Der absolute Fehler in dieser Art der Konzentrationsbestimmung liegt bei etwa 10%. In der Literatur findet man häufig Konzentrationsbestimmungen nach der Methode von Wagner [47]. Diese verwendet Sensitivitäts-Faktoren, die empirisch bestimmt wurden, und lässt die geräteabhängige Transmissionsfunktion außer Acht.

2.3 Elektrochemische Untersuchungsmethoden

Die grundlegende Charakterisierung elektrochromer Schichten erfolgt mit elektrochemischen Methoden. Das Anlegen eines Potentials an die Elektroden führt zum Interkalieren bzw. Deinterkalieren von Ionen aus dem flüssigen Elektrolyten. Wird in der praktischen Umsetzung elektrochromer Systeme eine "Zwei-Elektroden-Geometrie" – beide aktive Schichten sind über ihr transparentes leitfähiges Substrat mit einem äußeren Stromkreis verbunden – verwendet, kommt in der Analytik die Drei-Elektroden-Konfiguration, welche die exakte Messung des Elektrodenpotentials ermöglicht, zum Einsatz.

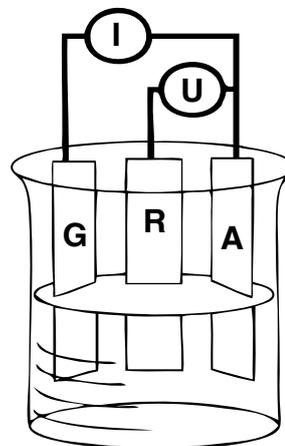


Abbildung 2.6 zeigt eine solche Geometrie, in der die zu untersuchende Schicht als Arbeitselektrode verschaltet ist. In dieser Arbeit wird eine nicht-wässrige Ag/Ag^+ -Referenzelektrode (RE) der Firma Bioanalytical Systems sowie ein Titanblech als Gegenelektrode verwendet. Die Ansteuerung der Elektroden erfolgt mit einem Potentiostaten (Modell LPG-03, Firma Bank-Electronics), welcher von bei EControl-Glas entwickelter LabView-Software kontrolliert wird.

Abbildung 2.6: Drei-Elektroden-Geometrie. A: Arbeitselektrode, G: Gegenelektrode, R: Referenzelektrode

Als Flüssigelektrolyt wird einmolar in Propylencarbonat (PC, anhydrous, 99,7 %) gelöstes Lithiumperchlorat (LiClO_4 , battery grade, dry, 99.99%) verwendet. Um eine Verfälschung der Messergebnisse durch eventuell auftretende Nebenreaktionen mit im Elektrolyten gelöstem Wasser zu minimieren, wird dieser wöchentlich in einer Argongefüllten Glovebag ausgetauscht.

Frisch hergestellte Proben im Format von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ wurden zunächst in kleinere Stücke geschnitten und anschließend mit elektrochemisch inaktivem Permacell P377-Klebeband maskiert, um eine definierte Probenfläche zu erhalten. Neben möglichen Verunreinigungen des Elektrolyten und nicht konstanter (Referenz-)Elektrodenpotentiale resultiert der größte Anteil zum Messfehler der elektrochemischen Kenngrößen aus der Ermittlung der Probenfläche. Da für alle Messungen ähnliche Flächen im Bereich von 2 bis 3 cm^2 maskiert wurden, wird dieser im Fol-

genden pauschal mit ca. 10% abgeschätzt.

2.3.1 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie oder Dreieckspannungsmethode ist ein potentiodynamisches Analyseverfahren, das auf dem Anlegen einer veränderlichen Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode bei gleichzeitigem Messen des Stromflusses beruht. Zu diesem Zweck wird eine Spannungsrampe zyklisch zwischen Start- und Endpotential hin- und hergefahren – die Spannungs-Zeit-Kurve bildet also eine Dreiecksform. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit (Scanrate) gibt dabei die Steilheit der Gerade vor. Durch die Variation der Scanrate lassen sich schnelle und langsame Elektrodenprozesse differenzieren.

Abbildung 2.7 zeigt ein typisches Zyklovoltammogramm (CV) einer Vanadiummischoxid-Elektrode sowie die daraus berechnete Ladungs-Spannungskurve. Elektrochemische Reaktionen, die bei bestimmten Potentialen auftreten, verursachen Stromspitzen im Strom-Spannungs-Diagramm. Prinzipiell lassen sich anodische (Oxidationsschritt – V_{ox}) und kathodische (Reduktionsschritt – V_{red}) Teilreaktionen unterscheiden. Fließt während eines Zyklus die gleiche kathodische und anodische Ladung¹, ist die Ladungsbilanz also ausgeglichen, spricht man von einer reversiblen Reaktion. Die während eines CV geflossene Ladung Q_{max} ist – sofern die elektrochemischen Reaktionsschritte im gleichen Spannungsbereich auftreten – eine Vergleichsgröße der elektrochemischen Aktivität der Schichten.

Einen von den Elektrodenpotentialen weitgehend unabhängigen Vergleich liefert die differentielle Ladungskapazität dQ/dE . Sie kann aus zykvoltammetrischen Messungen durch das Auftragen der Ladung gegenüber der Spannung und eine Geradenanpassung an den Bereich des Reduktionsminimums ermittelt werden. Dies ist in Abbildung 2.7 (rote Gerade) dargestellt.

Der reaktionsfreie Bereich im CV (hier zwischen ca. 1 und 1,8 V) wird auch als "elektrochemisches Fenster" bezeichnet, sein Auftreten weist auf gute Entladeeigenschaften einer Probe hin, da die Oxidationsreaktion im betrachteten Spannungsbereich vollständig abgeschlossen ist. Mit V_{safe} wird das "sichere Potential" bezeichnet – bis zu diesem können Schichten entladen werden, ohne dass Nebenreaktionen, die bei höheren Potentialen auftreten, einsetzen.

¹Die in einem Zyklus geflossene Ladung ergibt sich durch Integration des Stroms nach der Zeit.

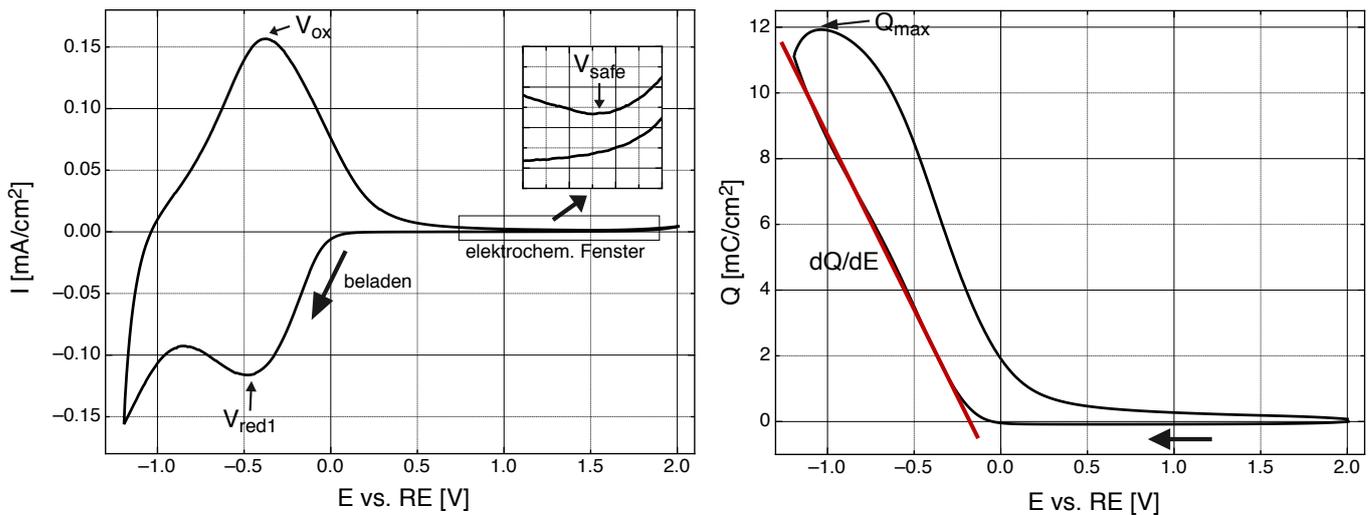


Abbildung 2.7: Typisches Zyklovoltammogramm einer gesputterten Vanadiummischoxid-Schicht (hier: $NbVO_x$, scanrate 10 mV/s). Links: Strom-Spannungs-Kurve, rechts: Ladungs-Spannungs-Kurve

2.3.2 Coulometrische Titration

Das schrittweise galvanostatische Einbringen von Ladung ins Wirtsmaterial bezeichnet man auch als Coulometrische Titration. Nach jedem Ladungsschritt wird nach einer Relaxationszeit das Ruhepotential der Schicht im thermodynamischen Gleichgewicht gemessen. Auf diese Art können die für einen bestimmten Beladungszustand notwendigen Potentiale ermittelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode der Coulometrischen Titration hauptsächlich zum schrittweisen Beladen der Elektroden bei gleichzeitigen optischen Messungen zum Bestimmen der Einfärbefizienz verwendet (siehe Kapitel 2.4). Auch die Proben für die XPS-Messungen wurden im galvanostatischen Modus interkaliert.

2.3.3 Standard-Messprotokoll

Um die Vergleichbarkeit aller hergestellten Vanadiummischoxid-Proben zu gewährleisten, wurden alle Schichten nach einem Standard-Messprotokoll im Hinblick auf ihre elektrochemischen und optischen Eigenschaften untersucht:

- Zunächst wurden zehn Zyklovoltammogramme im Spannungsbereich von +2 V

bis -1 V mit einer Scanrate von 10 mV/s aufgenommen. Da unbehandelte Elektroden in den ersten Zyklen oft irreversibel Ladung aufnehmen (Vorkonditionierung) wurde jeweils der bei allen untersuchten Schichten stabile neunte Zyklus ausgewertet (Reaktionsbeginn, Reaktionsmaxima, Q_{max} , dQ/dE , elektrochemisches Fenster).

- Anschließend folgte, als insgesamt elfter Schaltzyklus, ein CV mit einer Scanrate von 1 mV/s und dessen Auswertung.
- Danach wurde die Probe galvanostatisch in einem Schritt mit 15 mC/cm^2 beladen (Stromdichte $100 \mu\text{A/cm}^2$).
- Von einem unbehandelten Teilstück (virgin, "v") und von der (mit Isopropanol gereinigten) zuvor beladenen Elektrode (interkaliert, "i") wurde jeweils ein Transmissionsspektrum aufgenommen.
- Schließlich wurde das beladene Teilstück wieder entladen (zunächst galvanostatisch – sobald das "sichere Potential" erreicht war potentiostatisch bei ebendieser Spannung) und erneut ein optisches Spektrum (deinterkaliert, "d") aufgenommen.

Abweichungen vom Standard-Messprotokoll sind an den jeweiligen Messungen vermerkt.

2.4 Optische Charakterisierung

Elektrochrome Schichten ermöglichen es, die optische Transmission im sichtbaren und solaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu modulieren. Das Lambert-Beer'sche Gesetz stellt einen Zusammenhang zwischen einfallender ($I_0(\lambda)$) und der transmittierten Lichtintensität $I(\lambda)$ her:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda) \cdot d}. \quad (2.14)$$

$\alpha(\lambda)$ bezeichnet dabei den Absorptionskoeffizienten und d die Dicke der Probe. Werden beide Intensitäten gemessen, so lässt sich der Absorptionskoeffizient für alle Wellenlängen berechnen. Im Bereich der elektrochromen Schichten, deren Dicke ohnehin durch die erforderlichen elektrochemischen Eigenschaften festgelegt ist, wird meist die Optische Dichte $OD(\lambda)$ statt des Absorptionskoeffizienten verwendet. Sie berechnet sich durch den negativen dekadischen Logarithmus von $\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$ zu:

$$OD(\lambda) = -\log \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}. \quad (2.15)$$

Werden Unterschiede in den Transmissionseigenschaften gefärbter und wieder entfärbter Schichten verglichen, ergibt sich die Änderung der Optischen Dichte $\Delta OD(\lambda)$ zu

$$\Delta OD(\lambda) = \log \frac{T_d(\lambda)}{T_i(\lambda)}. \quad (2.16)$$

$T_i(\lambda)$ steht für die Transmission interkalierter, $T_d(\lambda)$ für die deinterkalierter Proben. Die Einfärbefizienz $CE(\lambda)$ (engl. Colouration Efficiency) ist ein Maß dafür, wie stark sich eine elektrochrome Schicht beim Be- bzw. Entladen färbt und eine der wichtigsten Vergleichsgrößen solcher Elektroden. Sie ist als Änderung der optischen Dichte pro eingebrachter Ladungsmenge definiert:

$$CE(\lambda) = \frac{\Delta OD(\lambda)}{\Delta Q}. \quad (2.17)$$

Diese Formel setzt eine lineare Veränderung der optischen Dichte im betrachteten Ladungsintervall voraus.

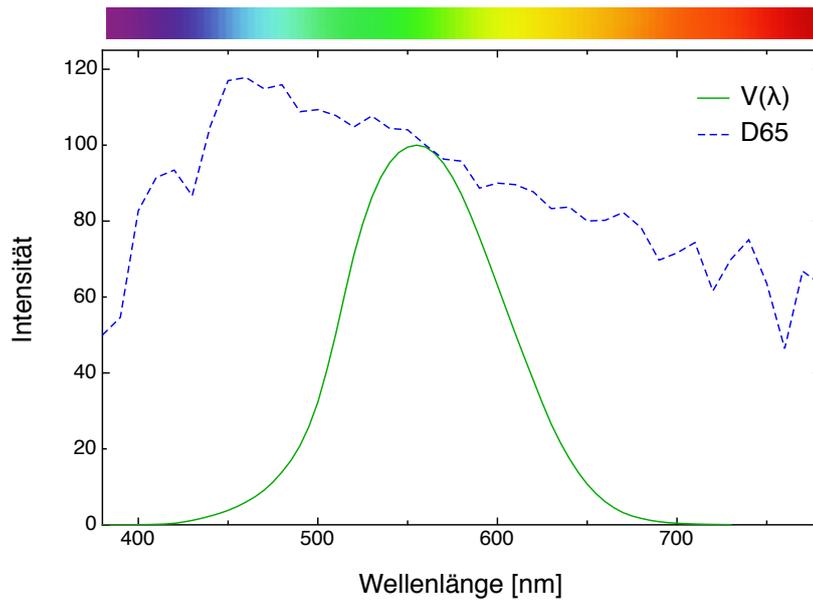


Abbildung 2.8: Normierte spektrale Empfindlichkeit der menschlichen Auges $V(\lambda)$ und Intensitätsverteilung des Normlichts D65.

Im Bereich der Gebäudeverglasung dient die europäische Norm EN 410² als Berechnungsgrundlage der auch in dieser Arbeit verwendeten optischen Kenngrößen. Die normierte Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums T_{vis} berücksichtigt bei ihrer Berechnung die spektrale (photopische) Empfindlichkeit des menschlichen Auges $V(\lambda)$ und die Intensitätsverteilung des einfallenden Lichtes (D65). Das Normlicht D65 (CIE Standard Illuminant D65) entspricht der mittäglichen Sonneneinstrahlung von einem wolkenlosen Himmel auf ein Nordfenster in Nord- und Westeuropa. $V(\lambda)$ und Normlicht D65 sind in Abbildung 2.8 dargestellt. T_{vis} lässt sich durch Faltung des gemessenen Transmissionsspektrums $T(\lambda)$ mit diesen Verteilungen berechnen:

$$T_{vis} = \frac{\sum_{\lambda=380nm}^{780nm} D65(\lambda) \cdot V(\lambda) \cdot T(\lambda)}{\sum_{\lambda=380nm}^{780nm} D65(\lambda) \cdot V(\lambda)}. \quad (2.18)$$

Aus den so ermittelten Werten der optischen Transmission lässt sich eine auf Augen-

²EN 410: "Glass in building – determination of light transmittance, solar direct transmittance, total solar energy transmittance, and related glazing characteristics"

empfindlichkeit und Sonneneinstrahlung normierte Einfärbefizienz CE_{vis} angeben:

$$CE_{vis} = \frac{\log \frac{T_{vis}(d)}{T_{vis}(i)}}{\Delta Q} \quad (2.19)$$

Die optische Charakterisierung der Proben erfolgte mit einem Spektrometer vom Typ Lambda 900 (Perkin Elmer Instruments), welches monochromatisiertes Licht einer Deuterium- (UV-Bereich) bzw. einer Halogenlampe (sichtbarer bis infraroter Bereich) einsetzt. Transmissionsspektren der Schichten wurden jeweils im Messbereich zwischen 190 und 3000 nm aufgenommen, als Referenzlinie wurde Luft verwendet, da somit die Eigenschaften des Systems Glassubstrat-TCO-Elektrode betrachtet werden können.

Zusätzliche in-Situ-Messungen der optischen Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums während elektrochemischer Experimente wurden mit einem CCD-Spektrometer (Typ Toshiba TCD 1205) durchgeführt. Eine Fieberglasoptik diente dabei als Lichtführung, als Lichtquelle kam eine Halogenlampe zum Einsatz. Als Referenzlinie wurde bei diesen Messungen ein Spektrum der deinterkalierten Schicht verwendet, um die die Änderung des Absorptionsverhaltens direkt betrachten zu können.

2.5 Weitere Methoden

2.5.1 Röntgenreflektrometrie

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte mit der Methode der Röntgenreflektrometrie (XRR, engl.: x-ray reflectometry). Diese basiert auf der Reflexion von Röntgenstrahlen an Grenzflächen, die von den unterschiedlichen Elektronendichten benachbarter Schichten, die aus unterschiedlichen Materialien bestehen, verursacht wird. Aus der Periode von Interferenzeffekten im aufgenommen winkelabhängigen Spektrum lässt sich mit Hilfe eines geeigneten mathematischen Modells (Fresnel'sche Gleichungen) die Dicke von Dünnschichten im Bereich bis zu ca. 250 nm berechnen.

Alle in dieser Arbeit berichteten Schichtdicken wurden an auf Glassubstraten abgedruckten Proben ermittelt, da Messungen am System Glassubstrat-TCO-Elektrode nicht möglich waren und erfolgten an einem Siemens D 5000 Röntgendiffraktometer.

2.5.2 Rasterelektronenmikroskopie

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) ermöglicht die zweidimensionale Abbildung der Probenoberfläche mit einer Auflösung im Bereich einiger Nanometer und somit die Untersuchung ihrer Struktur und Morphologie. Ein Strahl beschleunigter Elektronen wird dabei mit Hilfe einer Elektronenoptik über die zu untersuchende Probe gerastert. Wechselwirkungen dieser Elektronen mit der Probe erzeugen Sekundärelektronen, deren Intensitätsverteilung von der Topologie der Oberfläche abhängt. Ein Detektor und eine Auswerteelektronik registrieren die von der Oberfläche emittierten Elektronen und erzeugen ein Abbild der Probe, in dem erhöhte Bereiche hell und tieferliegende Regionen dunkel erscheinen. Die in dieser Arbeit berichteten REM-Bilder wurden am Leo Gemini 982 REM im Institut für Physikalische Chemie der JLU Giessen aufgenommen.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Vanadiumoxid

Aufgrund seiner Elektronenstruktur $[\text{Ar}]3d^34s^2$ kann das 3d-Übergangsmetall Vanadium viele verschiedene Sauerstoffverbindungen bilden. Neben den stöchiometrischen Verbindungen V_2O_3 , VO_2 und V_2O_5 können weitere Oxide der Form $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 < n < 8$), die als Magnéli-Phasen bezeichnet werden, oder der Koordination $\text{V}_{2n}\text{O}_{5n-1}$ (Wadsley-Phasen [48]) auftreten. Ein weites Anwendungsfeld finden die Vanadiumoxide in der chemischen Katalyse, beispielsweise bei der Gewinnung von Schwefelsäure [49] oder der Zersetzung von Stickoxiden [50] sowie als Gassensoren [51]. VO_2 gehört zur Klasse der thermochromen Materialien und zeigt bei einer Temperatur von 341 K einen Metall-Isolator-Übergang [12].

Im Fokus dieser Arbeit stehen die Eigenschaften von Mischoxiden, die auf dem fünfwertigen Vanadiumpentoxid V_2O_5 basieren. Neben der Verwendung in elektrochromen Mehrschichtsystemen wird V_2O_5 aufgrund seiner hohen möglichen Energiedichte als Kathodenmaterial für Lithium-Dünnschichtbatterien in Betracht gezogen. Durch die Dotierung der Schichten mit einem weiteren Metall wie z.B. Cu [52], Cr [53], Ag [54], Ti [55], Mo [56], ... soll auch auf diesem Forschungsgebiet versucht werden, die Interkalationskinetik, die spezifische Kapazität und die Zyklenstabilität gegenüber reinem Vanadiumpentoxid zu verbessern.

3.1.1 Strukturelle Eigenschaften

In seiner kristallinen Form besitzt V_2O_5 eine orthorhombische Lagenstruktur, die man sich als aus an den Kanten bzw. Ecken zusammengesetzten verzerrten VO_6 -Oktadern vorstellen kann. An ihren Spitzen befinden sich die Sauerstoff-Atome, die Vanadium-Atome sitzen etwa in der Mitte. Dies ist in Abbildung 3.1 dargestellt. V_2O_5 kristallisiert

in der orthorhombischen Einheitszelle und gehört zur Raumgruppe P_{mmm} .

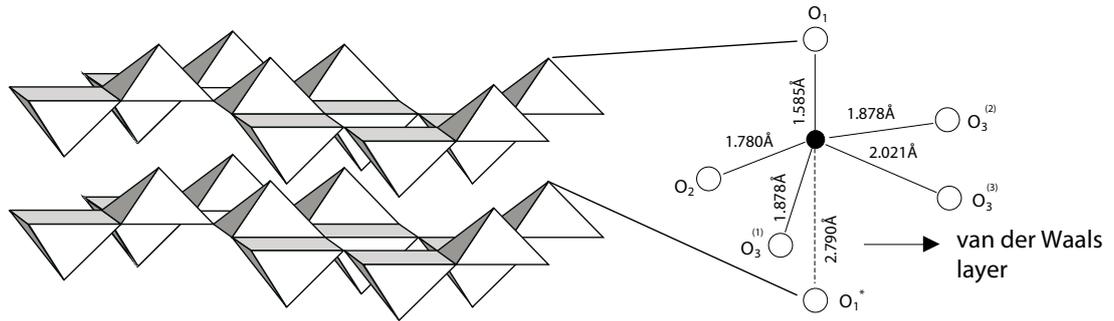


Abbildung 3.1: Lagenstruktur von V_2O_5 und Bindungen in den VO_5 -Pyramiden. Das sechste Sauerstoff-Atom der VO_6 -Oktader stellt die Spitze der Pyramide der nächsten Ebene dar (nach [49] und [57]).

Innerhalb einer Ebene bildet jedes Vanadium-Atom fünf Bindungen zu den nächsten Sauerstoff-Atomen (VO_5 -Pyramiden), während die Lagen untereinander durch schwächere V–O–Van-der-Waals-artige Bindungen verbunden sind. Elektrostatische Abstoßung zwischen benachbarten Vanadium-Atomen führt zu deren Verschiebung von den Bodenflächen der Pyramiden in Richtung des O_1 -Atoms an der Spitze. Die Bindungslängen der kovalenten V–O-Bindungen liegen zwischen 0,159 und 0,202 nm, wobei die kürzeste Bindung $V=O_1$ eine Doppelbindung ist [58]. Die Lagenstruktur erlaubt das Einbringen kleiner Metall-Kationen wie Li^+ , Na^+ und Mg^+ in die V_2O_5 -Matrix (Interkalation).

3.1.2 Elektronische Eigenschaften

Die fünf metallischen d-Orbitale in Übergangsmetalloxiden mit einer lokalen oktaedrischen O_h -Koordination¹ lassen sich prinzipiell in zwei Gruppen aufteilen. Zwei Orbitale (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) haben eine keulenförmige Ausdehnung direkt in Richtung der O-Atome, während die anderen drei (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) Knotenebenen bilden. Diese beiden Gruppen werden als e_g - bzw. t_{2g} -Zustände bezeichnet, ihre Energien spalten im Kristallfeld auf, wie in Abbildung 3.2 a) dargestellt ist.

Abbildung 3.2 b) veranschaulicht, dass die e_g -Bänder σ -Bindungen mit den O 2p-Orbitalen ausbilden, während die t_{2g} - und O 2p-Zustände π -artige Bindungen formie-

¹ O_h ist die gruppentheoretische Bezeichnung für die ideale oktaedrischen Symmetrie.

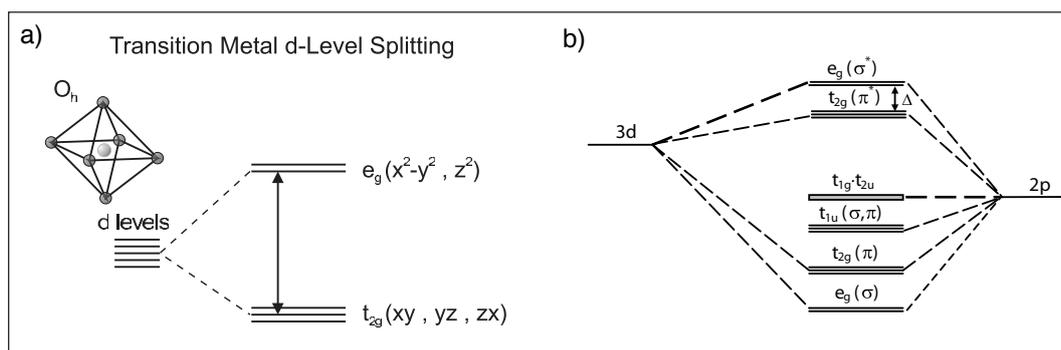


Abbildung 3.2: a) Aufspaltung des d-Bandes im O_h -symmetrischen Kristallfeld (aus [59]), b) Qualitative Darstellung der Molekülorbitale eines von sechs Sauerstoffatomen umgebenen Übergangsmetalls [60]

ren. Die Mischung der Sauerstoff- und Metallorbitale führt überwiegend zu bindenden Molekülorbitalen mit O-2p-artigem Charakter, die das Valenzband formieren, während die antibindenden Molekülorbitale metallischen Charakter besitzen und das Leitungsband bilden.

Im Gegensatz zu einem rein ionischen Bild mit formal leerem V 3d-Band und voller Besetzung der O 2p-Zustände deuten Berechnungen und Photoemissionsmessungen auf eine starke Hybridisierung dieser Orbitale [59; 61–63] und damit auf einen kovalenten Charakter der Bindung hin. Der Überlapp zwischen den Metall 3d- und den O 2p-Orbitalen kann zu gemischten Konfigurationen führen, deren Wellenfunktionen ψ sich als Linearkombinationen dieser Vielelektronenzustände schreiben lassen:

$$\psi = \frac{d^0 + \alpha d^1 \underline{L} + \beta d^2 \underline{L}}{\sqrt{1 + \alpha^2 + \beta^2}}. \quad (3.1)$$

\underline{L} bezeichnet dabei eine Leerstelle im Liganden(=Sauerstoff)-2p-Orbital, α und β sind die Anteile der jeweiligen Konfiguration. Cluster-Modell-Rechnungen von Mossaneck et al. [59] ergeben, dass der Grundzustand von V_2O_5 aufgrund der starken O 2p – V 3d Wechselwirkungen zu $\alpha = 47\%$ von der $3d^1 \underline{L}$ -Konfiguration dominiert wird.

Abbildung 3.3 zeigt die von Eyert et al. berechnete Zustandsdichte von V_2O_5 inklusive der partiellen Beiträge von Vanadium bzw. Sauerstoff [64].

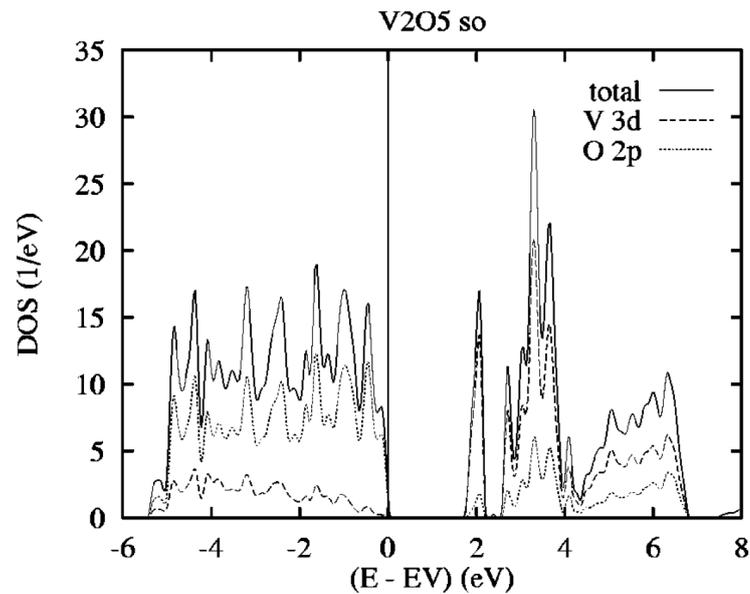


Abbildung 3.3: Totale und partielle Zustandsdichte (Density of States) der Valenz- und Leitungsbänder von V_2O_5 [64]

Charakteristisch für die Bandstruktur von V_2O_5 ist die Aufspaltung des Leitungsbandes. Diese ist Folge der starken Abweichung der VO_6 -Oktader von der kubischen Koordination [64]. Die Energielücke zwischen Sub-Band und dem Haupt-Leitungsband beträgt 0,6 eV, der Energieabstand vom Valenzband zum Sub-Band 2,0 eV. Übergänge zwischen den beiden Komponenten des Leitungsbandes sind paritätsverboten [65].

3.2 Die Interkalationsreaktion

Im Allgemeinen bezeichnet man eine Reaktion, die das reversible Einbringen einer Spezies in ein Wirtsgitter beinhaltet, ohne dessen Struktur nachhaltig zu verändern, als Interkalationsreaktion. Das Beladen der in dieser Arbeit untersuchten Metalloxide mit Lithiumionen ist eine solche. Ionen können an verschiedenen Plätzen im Wirtsgitter gebunden werden, ein typisches Beispiel ist die im Folgenden beschriebene Interkalation von Li^+ -Ionen zwischen die Ebenen des Vanadiumoxid-Gitters. Die resultierenden Phasen, die als Interkalationsverbindungen bezeichnet werden, können sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften stark von denen des Wirtsgitters unterscheiden.

3.2.1 Strukturelle Auswirkungen

Lithiumionen können durch das Anlegen eines externen Feldes aus einem geeigneten Ionenleiter ins V_2O_5 -Wirtsgitter eingebracht werden. Unter Inert- oder Vakuum-Bedingungen läuft die Interkalationsreaktion, z.B. bei Aufdampfen von Lithium auf V_2O_5 -Schichten im UHV, schon bei Raumtemperatur spontan ab, da das Einbringen von Alkali-Ionen in die Zwischenebenen, die von negativ geladenen Sauerstoff-Platten begrenzt werden, deren Abstoßung verringert und somit die elektrostatische Energie des Gesamtsystems verkleinert [57]. Dabei findet die Lithium-Migration parallel zur b-Achse entlang der von Vanadylbindungen $V=O$ geformten Kanäle statt. Mit zunehmenden Lithiumanteil (y in $Li_yV_2O_5$) vergrößert sich der c-Achsen-Parameter, da die $V=O$ -Bindung durch die die positive Ladung der Li-Ionen ausgleichenden Elektronen aufgeweitet wird. Gleichzeitig vergrößert sich die elektronische Bandlücke. Die schwachen $V-O$ (Van-der-Waals)-Bindungen verlängern sich bei Interkalation, während sich der a-Parameter verringert und die Ebenen gestaucht ("gekräuselt") werden.

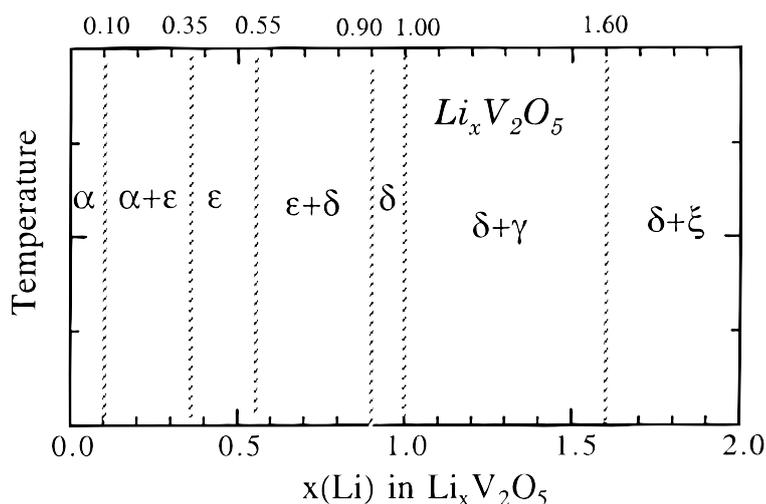


Abbildung 3.4: Strukturelle Veränderungen von V_2O_5 in Abhängigkeit vom Interkalationsgrad (hier: "x") [66]

Die Lagenstruktur erlaubt die einfache Interkalation kleiner Kationen (Li^+ , Na^+ , ...). Strukturelle Modifikationen führen zur Bildung von Vanadiumbronzen $Li_yV_2O_5$, welche, abhängig vom Lithiumgehalt y und der Temperatur, in verschiedenen Phasen auftreten. Abb. 3.4 zeigt das entsprechende eher qualitativ zu verstehende Phasendiagramm.

gramm, da es in der Literatur einige Widersprüche in Bezug auf die Lithiumanteile gibt, an denen die Phasenübergänge auftreten. Die α - $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$ - und ϵ - $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$ -Phasen, die bis zu einem Lithiumanteil von etwa 0,7 existieren, unterscheiden sich von der Grundstruktur durch ein Zusammenziehen (Kräuseln) der Ebenen, während sich bei Formation der ebenfalls reversiblen δ - $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$ -Phase (bis zum einem y von ca. 1) die Ebenen gegeneinander verschieben. Weitere Beladung der Schichten führt zur irreversiblen Ausbildung der γ - $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$ -Struktur [67].

Abbildung 3.5 stellt die Lithium-Interkalation in eine gesputterte V_2O_5 -Schicht während eines Zyklovoltammogramms dar. Es können jeweils zwei kathodische (c_1 : $E = -0,21$ V, c_2 : $E = -0,41$ V) und anodische (a_1 : $E = -0,14$ V; a_2 : $E = -0,34$ V) Reaktionsschritte beobachtet werden. Diese Peaks korrespondieren mit der Interkalation/Deinterkalation von Li^+ -Ionen in die V_2O_5 -Matrix und den Phasenübergängen von α - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ zu ϵ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (c_1 , a_1)- respektive von ϵ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ - in die δ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Phase (c_2 , a_2) [68].

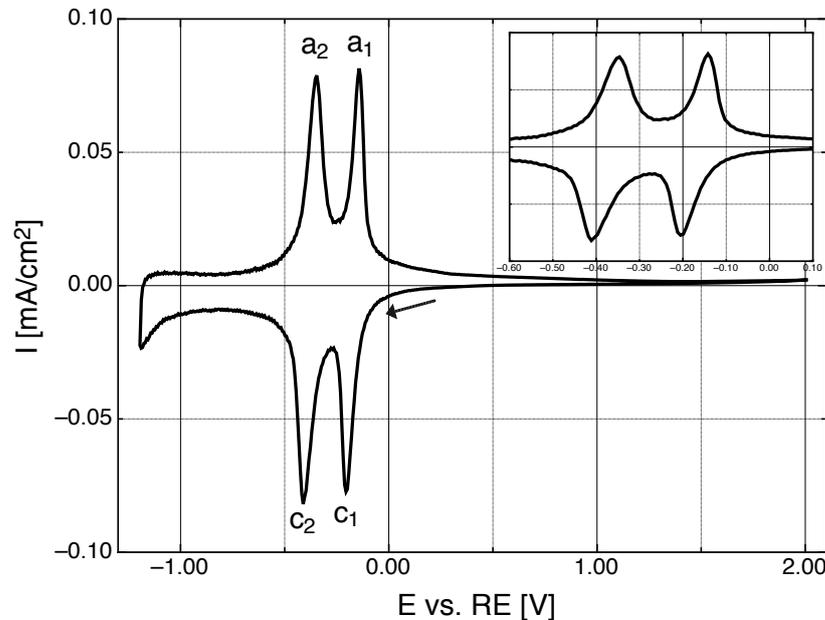
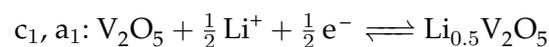


Abbildung 3.5: Zyklovoltammetrie an gesputterten V_2O_5 -Schichten, scanrate 1 mV/s

Die zweischrittige Interkalationsreaktion lässt sich nach [69] wie folgt formulieren:





Der Verlauf dieses Zyklovoltammogramms ist typisch für V_2O_5 -Elektroden und die scharfen Reaktionspeaks deuten, trotz nur winziger in XRD-Messungen vorhandener Reflexe, auf eine gute lokale Kristallinität der Proben hin.

Berechnungen von Braithwaite et al. zeigen, dass Lithium in Li_yVO_x bis zum Interkalationsgrad von $y = 0,5$ zunächst bevorzugt Plätze in der Verbindungslinie zweier Sauerstoffionen auf der Position O_2 (siehe Abbildung 3.1) einnimmt, bevor durch weiteres Beladen (bis zu $y = 1$) auch Plätze zwischen den als O_1 bezeichneten Sauerstoff- und Vanadiumionen besetzt werden [70].

3.2.2 Veränderung der elektronischen und optischen Eigenschaften

Das Einbringen positiver Li-Ionen bei gleichzeitigem, ladungsausgleichendem Elektronenfluss aus dem externen Stromkreis hat große Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften des Vanadiumoxids. Vanadiumatome werden während der reversiblen Interkalationsreaktion durch den Ladungstransfer von Elektronen in V 3d-artige Zustände partiell von einem formalen Oxidationszustand von V^{5+} auf V^{4+} reduziert. Stark interkalierte Proben lassen in XPS-Messungen auch V^{3+} -Zustände erkennen. Die Fermienergie verschiebt sich mit dem Interkalationsgrad deutlich in Richtung des Leitungsbandes [71].

Vanadiumoxidfilme zeigen eine Kombination aus anodischem und kathodischem elektrochromen Verhalten. Wird Lithium in eine V_2O_5 -Schicht interkaliert, so färben sich die im Grundzustand gelben Schichten schwach braun/grau. Für Schichten, die mit anderen Herstellungsverfahren deponiert wurden, werden auch Blau- bzw. Grünfärbungen berichtet. Die optische Absorptionskante schiebt dabei zu höheren Energien – die Bandlücke weitet sich von 2,3 auf 2,63 eV auf – und vergrößert somit die Transmission unterhalb einer Wellenlänge von 500 nm. Gleichzeitig bildet sich ein neues breites Absorptionsband bei ca. 1100 nm aus [22; 72].

Die Änderung der optischen Transmission der Schichten bei Lithium-Interkalation und die daraus berechnete Einfärbeeffizienz² ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Gut zu er-

²Da die Definition der Einfärbeeffizienz die Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes voraussetzt – dieses ist für V_2O_5 zumindest im kurzwelligen Bereich des Spektrums nicht erfüllt – soll Abb.3.6 b) an dieser Stelle nur das gemischt kathodisch/anodisch elektrochrome Verhalten der Vanadiumoxid-Schichten

kennen ist die Einfärbung bei Wellenlängen oberhalb ca. 500 nm sowie das anodisch elektrochrome Verhalten unterhalb dieser Wellenlänge.

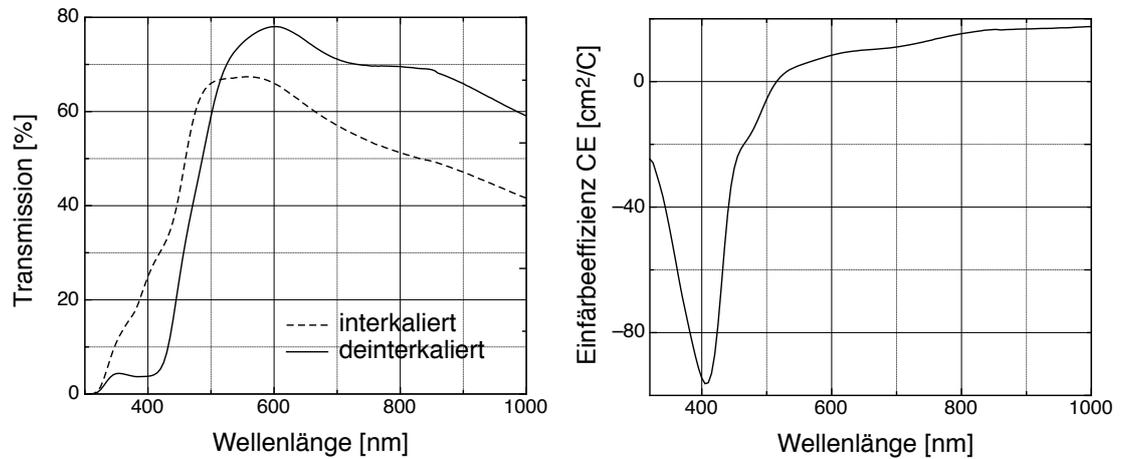


Abbildung 3.6: a) Optische Transmission einer V_2O_5 -Schicht im mit 20 mC/cm^2 interkalierten und im deinterkalierten Zustand, b) aus den Transmissionsspektren ermittelte Einfärbeeuffizienz.

In-Situ Absorptionsmessungen während eines Zyklovoltammogramms an gesputterten V_2O_5 -Proben zeigen, dass die anodische Aufhellung bei einer Wellenlänge von 400 nm größtenteils in einem Potentialbereich zwischen 3 V und 3,2 V vs. Li von staten geht [22]. In diesem Bereich tritt das zweite Reduktionsminimum im CV auf. Laut [67] wird während dieses Elektrodenprozesses die ϵ -Phase von Vanadiumpentoxid gebildet. Untersuchungen der Einfärbeeuffizienzen gesputterter V_2O_5 -Schichten von Rauh et al. [73] zeigen, dass die Absorption im nahen Infrarotbereich dem Lambert-Beer-Gesetz zumindest für kleine Mengen interkalierter Ladung folgt, die Änderung der Transmission für einen Interkalationsgrad also nicht von der Schichtdicke abhängt. Im Gegensatz dazu verringert sich die anodische CE im blauen und nahem UV-Bereich mit steigender Dicke. Die Stärke der Bandkantenverschiebung hängt demnach vom Lithiumanteil in der Schicht ab.

Das anodisch elektrochrome Verhalten von V_2O_5 kann durch das Verschieben des Fermi-Niveaus bis ins Leitungsband erklärt werden. Dies ist schematisch in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Elektronenkonzentration in den Schichten n_e erhöht sich mit fortschreitender Interkalation, erreicht diese einen kritischen Wert N_c , so schiebt das zuvor in der Bandlücke positionierte Fermi-Niveau ins Leitungsband und führt zu einer Beset-

verdeutlichen.

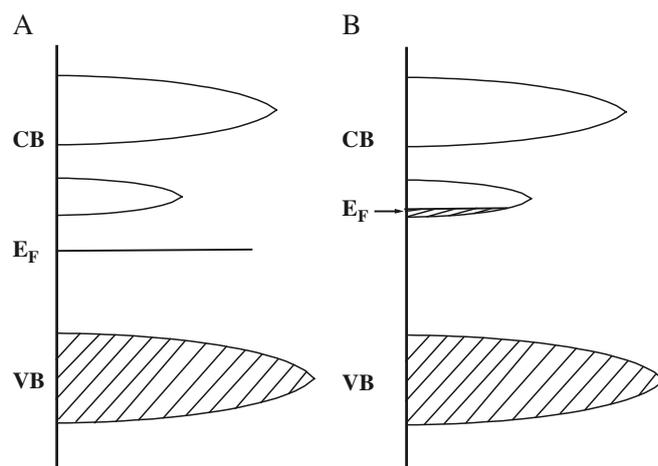


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Bandstruktur von V_2O_5 : unbehandelt (A) und interkaliert (B)[74].

zung aller dort verfügbaren Zustände. Optische Übergänge können nur noch aus dem Valenzband in höhere unbesetzte Niveaus stattfinden — es kommt zu einer scheinbaren Aufweitung der Bandlücke (Burstein-Moss-Verschiebung). Laut Wu et al. [74], die N_c mit dem Mott-Kriterium auf $2.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ abschätzen, erreicht das Fermi-niveau bereits bei einer Lithium-Konzentration von $y = 0.0021$ den unteren Teil des Leitungsbands und die Absorptionskante ist bei einer Lithiumkonzentration von $y = 0,5$ ist um ca. 0,6 eV verschoben. Eine zusätzliche Aufweitung der Bandlücke ist die Konsequenz der strukturellen Veränderungen beim Ausbilden der Li_yVO_x -Phase: Da sich die V–O-Bindungslänge während der Interkalation vergrößert, nimmt der σ -Überlapp zwischen den O 2p- und den V 3d-Orbitalen ab. Dies hat eine Verschiebung der bindenden Orbitale nach oben und der antibindenden Orbitale nach unten zur Folge [57]. Dieser Effekt ist laut Green et al. [75] für kleine y zunächst vernachlässigbar und kommt erst ab Interkalationsgraden von $y > 0,6$ zum Tragen.

Die kathodische Absorption im nahen IR lässt sich durch polaronische Übergänge zwischen V^{5+} und bei Interkalation reduzierten V^{4+} -Zuständen bei gleichzeitiger Photonenabsorption erklären [74]. Pequenaud et al. [76] weisen mit ENDOR-Messungen (Electron Nuclear Double Resonance) nach, dass in amorphem $\alpha\text{-Li}_{0.005}V_2O_5$ sowohl an den Vanadium-Plätzen lokalisierte freie Polaronen als auch an den Li-Ionen delokalisierte Polaronen existieren, die alle zur optischen Absorption beitragen.

3.3 Mischsysteme für elektrochrome Anwendungen

Reines V_2O_5 eignet sich aufgrund seines bräunlichen Farbtons im beladenen Zustand nicht für die Anwendung als Gegenelektrode in elektrochromen Fenstern. Zudem ist die Interkalationsreaktion nicht langzeitstabil [23; 33]. Seine weiteren elektrochemischen Eigenschaften sind jedoch außerordentlich, deswegen gilt den Mischsystemen, die V_2O_5 mit einem Oxid größerer Bandlücke kombinieren, um sowohl optische als auch elektrochemische Eigenschaften zu verbessern, besonderes Interesse. Die derzeit von EControl-Glas verwendete Gegenelektrode besteht aus einem Ti/V-Mischoxid, welches beladen einen fast neutralen Farbton aufweist.

3.3.1 Titanvanadiumoxid

Die gesputterte $TiVO_x$ -Elektrode, die derzeit bei EControl eingesetzt wird, wurde von Burdis [77] entwickelt. Wie zu erwarten, beobachtet er, dass die Ladungskapazität der Schichten mit dem Vanadiumgehalt steigt, ihre optische Transmission im unbeladenen Zustand sich jedoch bei höherem Titananteil vergrößert. Die Einfärbeeffizienz im sichtbaren Bereich des Spektrums hingegen hängt kaum vom V/Ti-Verhältnis ab und liegt im Bereich vom $5 \text{ cm}^2/\text{C}$. Direkte und indirekte Bandlücke vergrößern sich nahezu linear mit steigendem Ti-Anteil im Bereich von 2 eV (V_2O_5) bis 3,1 eV (TiO_2).

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Lim et al. [78], deren ebenfalls gesputterte Proben bei einem V/Ti-Verhältnis von 44:56 die geringste Einfärbeeffizienz und beste Langzeitstabilität zeigen. Bellenger et al. [79] zeigen mit Impedanzmessungen an mittels eines Sol-Gel-Verfahrens hergestellten $TiVO_x$ -Schichten, dass auch Titan aktiv an der Interkalationsreaktion beteiligt ist. Das Vorhandensein von Titan auch in geringer Menge in der Oxidmatrix führt zu einem Verlust der Kristallinität und ermöglicht so die Interkalation größerer Li-Mengen ($y > 1$) als es für reines V_2O_5 , dessen irreversible γ -Phase ab einem $y = 1$ auftritt [67], möglich ist.

Während Bellenger et al. die verbesserte Reversibilität und Langzeitstabilität von amorphem $TiVO_x$ auf einen strukturellen "Schutzmechanismus" zurückführen, erklären Davies und seine Koautoren [80] die verbesserten Eigenschaften des in ihrer Arbeit untersuchten kristallinen $TiVO_x$ -Systems durch die beim Beladen ab einem gewissen Interkalationsgrad auftretende präferentielle Reduktion von Ti^{4+} nach Ti^{3+} , die vor der als irreversibel verdächtigten Reduktion von V^{4+} nach V^{3+} auftreten soll. Das Titanoxid

verhindert in diesem Fall also eine zu starke Reduktion von Vanadium. Ergebnisse von Surca et al. [81] an ebenfalls kristallinen Sol-Gel-Schichten untermauern diese These aufgrund einer gegenüber V_2O_5 stärkeren Einfärbung beim Beladen bei Wellenlängen $> 500\text{nm}$, die laut den Autoren auf das Vorhandensein von Ti^{3+} -Zuständen zurückgeführt werden kann.

Inwiefern Titan auch bei Lithium-Interkalation in amorphe Schichten reduziert wird, bleibt bisher unklar und soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

3.3.2 Weitere Materialsysteme

Vanadium-Niob: Chen et al. [82] finden für in einem Aufdampfverfahren hergestellte Schichten, die trotz einer thermischen Behandlung röntgenamorph waren, gegenüber reinen V_2O_5 -Schichten verbesserte elektrochemische Eigenschaften. So nimmt die Zyklenstabilität der Elektroden zu, trotzdem werden bei einigen Proben mit Vanadiumoxid vergleichbare Stromdichten beim Interkalieren erreicht. Die optischen Eigenschaften der Filme in Bezug auf eine praktische Anwendung als Gegenelektrode sind allerdings unzureichend, insbesondere, da der Transmissionshub mit steigendem Niob-Anteil (im Gegensatz zu den $TiVO_x$ -Elektroden) sogar zunimmt. Auch Cogan et al. [83] untersuchten gesputterte V-Nb-Mischoxide und finden gegenüber V_2O_5 deutlich verbesserte optische Eigenschaften mit nur noch einer schwachen Absorptionsbande im Bereich zwischen 400 und 600 nm ($CE < 5\text{ cm}^2/C$), allerdings sind die Interkalationseigenschaften der Schichten stark eingeschränkt.

Diese beiden widersprüchlichen Arbeiten zeigen, dass die Schichteigenschaften in großem Maße von der Herstellungsmethode abhängen. Eine gleichzeitige systematische Optimierung elektrochemischer und optischer Eigenschaften erscheint allerdings möglich.

Vanadium-Chrom: Cogan et al. [83] untersuchten auch gesputterte Mischoxide von V_2O_5 mit Chromoxid. Ein anodisches elektrochromes Verhalten und eine hohe Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums machen diese Materialkombination zu einem sehr interessanten Kandidaten für den Einsatz in elektrochromen Fenstern, die Entladeeigenschaften dieser Mischsysteme bleiben allerdings unzureichend.

Vanadium-Cer: Die Arbeitsgruppe um Decker entwickelte Gegenelektroden auf Basis eines Ce/V-Oxid-Mischsystems [84–86], das vielversprechende optische und elektro-

chemische Eigenschaften aufweist. Die kathodische Änderung der optischen Dichte der gesputterten Elektroden zeigt beim Beladen ein Sättigungsverhalten und es werden Einfärbeeffizienzen (im sichtbaren Bereich) zwischen 1,5 und 2 cm²/C erreicht. Ein möglicher Nachteil dieses Systems ist die mit steigender Zyklenzahl verschlechterte Interkalationskinetik, deren Auswirkungen auf die Langzeitstabilität bisher ungeklärt bleibt.

Vanadium-Tantal: Kristalline Dünnschichten aus Vanadium-Tantal-Oxid wurden von Avellaneda [87] durch ein Sol-Gel-Verfahren und anschließende thermische Behandlung synthetisiert. Zielsetzung des Autors war die Verbesserung von Ladungskapazität und Langzeitstabilität von V₂O₅ durch die Beimischung geringer Mengen Tantal (2.5 bzw 5 mol%). Während sich das elektrochemische Verhalten durch die Tantal-Zugabe tatsächlich insbesondere in Bezug auf Ladungskapazität und Zyklenstabilität verbessert, zeigen dotierte Filme allerdings ein gegenüber V₂O₅ noch verstärktes kathodisches elektrochromes Verhalten im Sichtbaren, was die Eignung dieses kristallinen Systems als nicht-färbende Elektrode zumindest unwahrscheinlich erscheinen lässt.

Vanadium-Nickel: Einige Arbeiten beschäftigen sich mit mit Dotierung von Vanadiumoxiden mit Nickel – in der Hoffnung, die anodisch elektrochromen Eigenschaften von NiO mit der überragenden elektrochemischen Performance von V₂O₅ zu vereinen [88–90]. Obwohl beispielsweise gesputterte Schichten [91] gute Interkalationseigenschaften und eine minimale Einfärbeeffizienz aufweisen, sind die bisher berichteten V-Ni-Oxide aufgrund einer Absorptionsbande bei Wellenlängen oberhalb von 400 nm nicht farbneutral.

Weitere Mischoxide: Aus Gründen der Vollständigkeit seien mit den Oxiden von Vanadium-Molybdän [92; 93], Vanadium-Indium [94; 95] und Vanadium in Verbindung mit Elementen der Seltenen Erden [96] noch weitere Materialsysteme erwähnt, die zur Anwendung als Gegenelektrode untersucht wurden. Ihre optischen oder elektrochemischen Eigenschaften erscheinen allerdings für eine praktische Anwendung ungeeignet oder es besteht zumindest noch großes Optimierungspotential.

3.4 Grundmaterialien

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Mischoxide bestehen aus einer Verbindung von Vanadiumoxid mit Tantal-, Niob-, oder Titanoxid in Vanadiumanteilen zwischen

etwa 60% (TiVO_x) und knapp 30% (TaVO_x). Da die Eigenschaften der Elektroden also nicht zwangsläufig von denen von V_2O_5 dominiert werden, folgt an dieser Stelle eine kurze Vorstellung der weiteren "Grundmaterialien" Ta_2O_5 , Nb_2O_5 und TiO_2 .

3.4.1 Titandioxid

Titandioxid tritt in mehreren konkurrierenden Phasen (Rutil, Anatase, Brookit) auf, von denen die Rutil-Struktur thermodynamisch am stabilsten ist. Das im Hinblick auf elektrochrome Anwendungen interessante TiO_2 in der Anatase-Struktur setzt sich aus verzerrten an den Ecken verbundenen TiO_6 -Oktaedern zusammen und besitzt eine Bandlücke von 3,2 eV.

TiO_2 in dieser Struktur zeigt einen kathodischen elektrochromen Effekt und färbt sich bei Lithiumbeladung von transparent nach tiefgrün. [97]. Für gesputterte amorphe Filme werden hingegen eine leicht bläuliche Einfärbung und eine höhere Ladungskapazität gegenüber kristallinen Schichten berichtet [98]. Die elektrochemische Lithiuminterkalation in anatase Titanoxid-Schichten reduziert Titan von Ti^{4+} nach Ti^{3+} , wie durch XPS-Messungen gezeigt wurde [99]. Röntgenabsorptionsmessungen ergeben allerdings, dass diese Reduktion trotz vollständiger Interkalation in die Tiefe des Materials nur in einer Region bis zu 4 nm unter der Oberfläche stattfindet, was zum Reißen der Oberfläche führen kann [100].

3.4.2 Nioboxid

Nb_2O_5 besitzt eine sehr komplexe Kristallchemie mit mehr als 12 bisher bekannten Phasen. Im Augenmerk bezüglich elektrochromer Beschichtungen liegt vor allem die Niedrigtemperatur-TT-Phase, die das beste elektrochemische Verhalten aufweist [101]. Auch eine Herstellung elektrochromer Nb_2O_5 -Elektroden im Sputterverfahren ist möglich [102], allerdings ist zur Bildung der TT-Phase immer eine Temperaturbehandlung nötig. Stöchiometrisches Nb_2O_5 ist ein Isolator mit berichteten optischen Bandlücken zwischen 3,2 und 4 eV [103].

Nb_2O_5 stellt aufgrund seiner hohen kathodischen Einfärbeefferizienz eine mögliche Alternative zum Einsatz von Wolframoxid als färbende Elektrode dar. Das Absorptionsverhalten interkalierter Nb_2O_5 -Schichten hängt stark von deren Kristallinität ab. So sind in einem Sol-Gel-Verfahren hergestellte Schichten mit Kristalliten kleiner als 20

nm im beladenen Zustand grau gefärbt. Dieser Farbeindruck könnte im Hinblick auf eine Kommerzialisierung große Vorteile gegenüber den tiefblauen WO_3 -Elektroden haben [104]. Amorphe Nb_2O_5 -Schichten weisen hingegen einen braunen Farbton auf, während sich Proben mit guter Kristallqualität blau färben [105]. Der Reaktionsmechanismus bei Lithiuminterkalation ist weitgehend ungeklärt, allerdings lassen XPS-Messungen eine Reduktion des Niobatoms von Nb^{5+} auf Nb^{4+} erkennen [102], [106].

Anwendungen von Nioboxid als schwach färbende Gegenelektrode wurden von Cogan et.al. in Betracht gezogen, die amorphes Nb_2O_5 in Kombination mit einer färbenden WO_3 -Elektrode untersuchten [107].

3.4.3 Tantaloxid

Das fünfwertige Tantaloxid Ta_2O_5 besteht in seiner orthorhombischen Tieftemperatur-Modifikation (L - bzw. β -Phase) aus in Ebenen angeordneten Metallatomen, die mit den umgebenden Sauerstoffatomen entweder eine verzerrt oktaedrische (TaO_6) oder eine fünfeckige bipyramidale (TaO_7) Koordination bilden [108]. Diese Nahordnung bleibt auch in der amorphen Phase erhalten. Amorphes Tantaloxid ist als Isolator mit einer Bandlücke zwischen 4,1 und 4,2 eV transparent [109].

Ta_2O_5 ist ein sehr guter Protonenleiter [109] und wird deswegen im Hinblick auf die Anwendung als Feststoffelektrolyt in elektrochromen Systemen, wie z.B. den schaltfähigen Spiegeln auf Magnesium-Hydrid-Basis, untersucht. Eine Übersicht zur Anwendung von Tantaloxid als Ionenleiter findet sich in [32].

Die Interkalations- und elektrochromen Eigenschaften von Ta_2O_5 wurden von Fu et al. [110] untersucht. Die Autoren finden für mittels reaktiver gepulster Laserdeposition (PLD) hergestellter amorpher Schichten hohe Lithium-Kapazitäten von bis zu 4 Li^+ pro Tantal-Atom. XPS-Messungen zeigen beim Beladen eine starke Reduktion der Ta 4f-Photoemissionslinie, gleichzeitig bildet sich eine Absorptionsbande im sichtbaren Bereich des Spektrums aus. Somit zeigt Ta_2O_5 ein kathodisch elektrochromes Verhalten. Es wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der eine Dekomposition von Ta_2O_5 bei gleichzeitiger LiO_2 -Bildung beinhaltet: $\text{Ta}_2\text{O}_5 + 8\text{Li}^+ \rightleftharpoons 2\text{TaO}_2 + 4\text{LiO}_2$.

4 Optimierung der Gegenelektrode

4.1 Das MAXHELL-Projekt

Den äußeren Rahmen dieser Arbeit bildet eine Industriekooperation mit der Firma EControl-Glas (ECG) im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Programms (siehe auch Kapitel 1.6).

Zielsetzung des „MAXHELL“ getauften Projektes war die Entwicklung einer zu WO_3 kompatiblen sputterbaren Li^+ -Ionen-Speicherschicht, die als Gegenelektrode in elektrochromen Scheiben eingesetzt werden kann. Die auf die menschliche Augenempfindlichkeit und das Sonnenspektrum D65 normierte Helltransmission T_{vis} dieser Schicht im beladenen Zustand sollte mehr als 80% betragen. Gleichzeitig wurde ein möglichst geringer oder gar negativer Transmissionshub beim Interkalieren, also eine kleine Einfärbefizienz, angestrebt. Eine weitere Anforderung war eine Zyklenstabilität von > 50000 Zyklen im System. Durch den Projektpartner war zudem vorgegeben, dass die zu findende Materialkombination kompatibel mit dem dort verwendeten organischen Elektrolyten sein sollte und nicht zuletzt spielten auch wirtschaftliche Überlegungen eine Rolle.

Erste Versuchsreihen hatten das Ziel, Elemente für ein Mischsystem von Oxiden auszuwählen. Dieses wurde dann in späteren Arbeitsschritten im Hinblick auf oben genannte Ziele optimiert. Der Fokus lag zunächst darin, herauszufinden, welche Elementmischungen sich überhaupt für eine Gegenelektrode eignen. Prinzipiell wurden zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen, zum einen eine komplette Neuentwicklung auf Basis eines anodisch färbenden elektrochromen Oxids, zum anderen die Weiterentwicklung des bestehenden TiVO_x -Systems. NiO_x als prominentester Vertreter der anodisch elektrochromen Systeme (siehe Kapitel 1.5) kam allerdings aufgrund seiner Unverträglichkeit mit dem organischen Elektrolyten von Seiten des Projektpartners nicht in Betracht [111]. Die Möglichkeit Iridiumoxid als Basis für die Entwicklung zu verwenden, wurde aus finanziellen Erwägungen schnell verworfen. Als Grundlage der weiteren

Entwicklungsschritte diente deswegen zunächst Titanvanadiumoxid.

Zur Erhöhung der optischen Transmission der Gegenelektrode wurden zuerst ternäre Systeme, also Mischoxide mit drei Kationen, hergestellt. Dazu wurden metallische Streifen eines weiteren Elements auf einem V/Ti-Target (im Verhältnis V/Ti = 60:40 *at%*) angebracht. Mit der Vermutung, die optische Bandkante von TiVO_x weiter in Richtung UV schieben zu können, wurden Materialien ausgewählt, deren Oxide eine große Bandlücke aufweisen oder für die ein eigenes anodisch elektrochromes Verhalten bekannt ist. Folgende Dotanden¹ wurden erprobt: Al, Mg, Ta, Nb, Zr, Sn und Ni. Die Beimischung eines dritten Elements führte im Allgemeinen zu einer geringen Verbesserung der optischen Transmission im interkalierten Zustand, allerdings blieb der Transmissionshub beim Beladen der Schichten in der gleichen Größenordnung wie beim Ausgangssystem TiVO_x (knapp 10% bei Interkalation mit 20 mC/cm²). Die elektrochemischen Eigenschaften verschlechterten sich im Allgemeinen. Mit Magnesium und Zirkon dotierte TiVO_x -Schichten waren elektrochemisch unbrauchbar.

Da laut Burdis [77] die Interkalationseigenschaften von TiVO_x im Wesentlichen von V_2O_5 bestimmt werden und TiO_2 zur Erhöhung der Transmission beiträgt, wurde beschlossen, sich bei der weiteren Entwicklungsarbeit auf binäre Systeme mit V_2O_5 als Grundlage zu konzentrieren und im Folgenden das Titanoxid zu ersetzen. Als Dotanden kamen wiederum Elemente in Betracht, deren Oxide entweder selbst ein anodisches elektrochromes Verhalten zeigen bzw. die aufgrund ihrer hohen optischen Transmission als „Aufheller“ für V_2O_5 interessant waren. Nach den Erfahrungen mit der Herstellung ternärer Systeme und nach weiterer Literaturrecherche wurden folgende Materialien zur Kombination mit Vanadium ausgewählt: Aluminium, Eisen, Wolfram, Tantal und Niob. Oxide dieser Systeme wurden von einem metallischen Vanadium-Target, welches wiederum mit Metallstreifen des jeweiligen Dotanden versehen war, in einem reaktiven Radiofrequenz-Magnetron-Sputterprozess abgeschieden.

Vanadiumoxidschichten, die mit Tantal bzw. Niob dotiert waren, hatten – bei gleichzeitig guten elektrochemischen Interkalationseigenschaften – die höchste Transmission im beladenen Zustand. Auch ließen es die bis dahin durchgeführten Experimente realistisch erscheinen, den Transmissionshub beim Beladen deutlich unter 10% senken zu können.

¹In der Halbleiterphysik verwendet man Dotierungen mit Fremdatomen zum Beeinflussen der Ladungsträgerkonzentration. Im Gegensatz zu den dort üblichen Konzentrationen von typischerweise 10^{17} bis 10^{19} cm^{-3} handelt es sich bei den hier besprochenen "Dotanden" um Beimischungen im %-Bereich.

4.2 Tantal- und Niobvanadiumoxidschichten

Die Methode, das metallische Vanadiumtarget durch das Aufbringen von Metallstreifen des jeweiligen Dotanden zu präparieren, konnte aufgrund der mangelnden Reproduzierbarkeit der Schichten² nicht für die weitere Optimierung der Elektroden eingesetzt werden. Deswegen wurden zwei legierte Mischtargets (jeweils 50:50 *at%*) aus V/Nb und V/Ta (Lesker Company) angeschafft. Die Herstellung dieser Systeme ist Thema der Dissertation von J. Stiebich [32] und soll an dieser Stelle zusammenfassend betrachtet werden.

Sämtliche Schichten wurden wiederum in einem reaktiven Radiofrequenz-Magnetron-Sputterprozess (eine Beschreibung des Verfahrens findet sich in Kapitel 2.1.1) hergestellt. Als Targetmaterialien kam neben den V/Nb- und V/Ta-Legierungen auch ein V/Ti-Target (60:40 *at%*) zum Einsatz, um einen direkten Vergleich mit dem bisher beim Projektpartner ECG als Gegenelektrode eingesetzten Mischoxid zu haben. Um die einfache Vergleichbarkeit der Proben im Optimierungsprozess zu gewährleisten, wurden sämtliche Schichten mit einer Dicke von 100 nm deponiert. Die Charakterisierung aller Schichten erfolgte direkt im Anschluss an die Deposition in einer standardisierten Prozedur (siehe Kapitel 2.3.3) und umfasste die Messung der elektrochemischen und optischen Kenndaten. Die Charakterisierungsmethoden werden in Kapitel 2 dargestellt.

Die Sputterparameter wurden nach der "one-factor-at-a-time" Methode variiert, d.h. es wurde zunächst ein Parameter in zuvor festgelegten Grenzen im Hinblick auf die gewünschten Schichteigenschaften optimiert, während alle weiteren Einflussgrößen konstant gehalten wurden. In den nächsten Schritten wurde dann jeweils der optimierte Herstellparameter fixiert und so sukzessive eine Kombination optimaler Parameter gefunden. Für jedes Materialsystem wurden die Parameter Sputterleistung, Gesamtgasfluss und der Anteil des Sauerstoffs im Sputtergas variiert. Die Depositionsparameter der so optimierten Schichten sowie deren optische und elektrochemische Kenngrößen sind in Tabelle 4.1 zu finden.

Abbildung 4.1 zeigt rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Probenoberflächen der optimierten Systeme im Vergleich. Die größeren bei allen Materialien erkennbaren Kristallite folgen der Struktur des FTO-Substrates. Ihre Zwischenräume geben der Elektrode eine poröse Struktur, die die Ioneninterkalation ins Innere des Ma-

²Da die Metallstreifen nur an der Einfassung des Targets fixiert wurden und möglicherweise keinen stabilen flächendeckenden elektrischen Kontakt mit diesem hatten, sind Abweichungen im Prozess zwischen den einzelnen Beschichtungsvorgängen wahrscheinlich.

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

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

Tabelle 4.1: Kenndaten und Sputterparameter für 100 nm dicke Schichten der optimierten Mischsysteme [32].

terials ermöglicht. Die feinere Körnung der Oberfläche ("blumenkohlartige" Struktur) ist für Proben, die mit einem geringen O₂-Anteil im Sputtergas hergestellt wurden, ausgeprägter [32] und hier im Falle der mit 10% O₂-Anteil deponierten NbVO_x-Elektrode augenscheinlich am stärksten. Mögliche Auswirkungen der Oberflächenstruktur auf die Kinetik der Interkalationsreaktion werden weiter unten diskutiert.

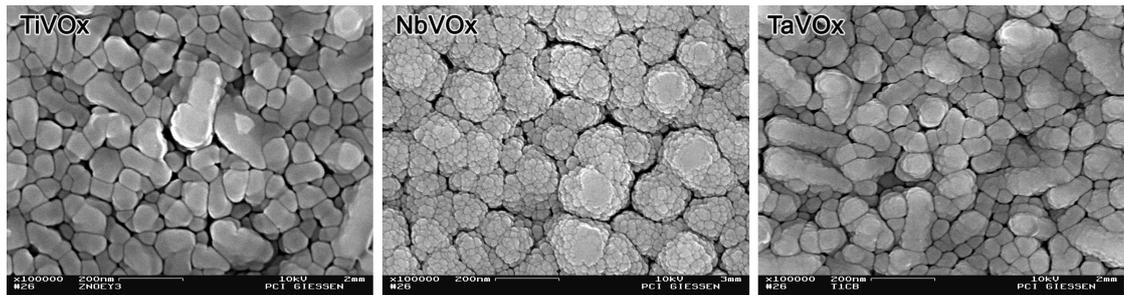


Abbildung 4.1: REM-Aufnahmen der optimierten Proben bei 100.000-facher Vergrößerung. Sauerstoffanteil im Sputtergas: TiVO_x (links): 40%, NbVO_x (mitte): 10%, TaVO_x (rechts): 60% [32].

Im Rahmen der Schichtoptimierung wurde besonderes Augenmerk auf eine möglichst geringe Einfärbeefferizienz bei einer ausreichenden Ladungskapazität gerichtet. Abbildung 4.2 zeigt Zyklovoltammogramme (CV) und die während eines Zyklus geflossene Ladung, die an den 100 nm dicken optimierten Schichten aufgenommen wurden, im Vergleich.

In den CV lassen sich sehr ähnliche Reaktionsschritte für alle drei Proben erkennen, so

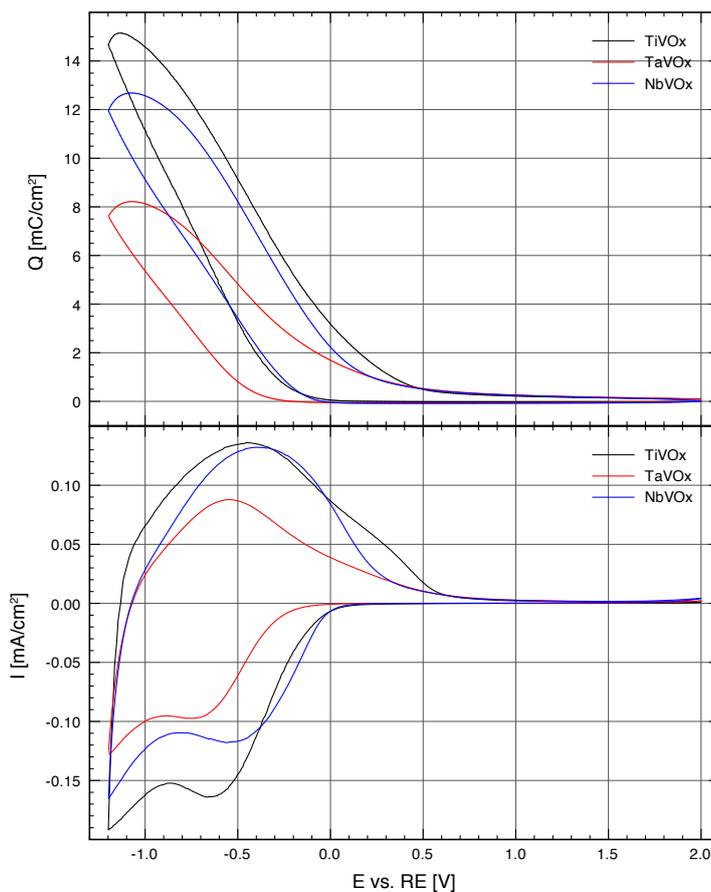


Abbildung 4.2: Zyklovoltammogramme der optimierten TiVO_x-, NbVO_x- und TaVO_x-Schichten (unten) sowie in den CV geflossene Ladung (oben), Scanrate 10 mV/s, dargestellt ist jeweils der neunte Zyklus [32].

findet sich ein erstes Reduktionsminimum zwischen $-0,4$ und $-0,6$ V, ein zweites deutet sich am Ende des betrachteten Potentialbereichs an. Im Gegensatz zum undotierten V₂O₅ (siehe Abbildung 3.5) haben die kathodischen Reaktionsschritte bei den Mischsystemen einen größeren Abstand und sind breiter. Ein zweites Reduktionsminimum liegt außerhalb des betrachteten Potentialbereichs. Das Einsatzpotential der Interkalationsreaktion ist für TiVO_x und NbVO_x annähernd identisch, während die Interkalation in TaVO_x-Schichten bei um etwa 0,3 V negativeren Potentialen beginnt. Die Oxidationsreaktion hat ihr Maximum zwischen $-0,6$ V (TaVO_x) und $-0,3$ V (NbVO_x), ein zweiter Reaktionsschritt beim Entladen bei höheren Potentialen ist bei TiVO_x-Proben (ca. + 0,2 V) am ausgeprägtesten, während dieser beim NbVO_x-System kaum erkenn-

bar ist. Die Entladung schließt für alle Proben mit einem fast 1 V breitem reaktionsfreiem Bereich ab, in dem kein Strom fließt ("elektrochemisches Fenster"). Dies ist ein wichtiges Kriterium für die praktische Anwendbarkeit der Elektrode im elektrochromen Schichtverbund, da es eine Ansteuerung der Schreibe durch feste Potentiale ermöglicht. Außerdem zeigt das Vorhandensein dieses Fensters, dass die Schichten der Potentialvorschubgeschwindigkeit (Scanrate) folgen können – ein Hinweis auf die Kinetik der Entladereaktion. Am äußeren Rand des CV beginnt bei ca. + 1,8 V eine Nebenreaktion, die bei allen Messungen beobachtet wird und deswegen nicht den Eigenschaften der untersuchten Mischoxide sondern eher in der elektrochemischen Zelle auftretenden Nebenreaktionen zuzuschreiben ist. Die während eines Zyklus interkalierte Gesamtladung (obere Grafik) entspricht der Fläche des jeweiligen CV und ist für die TiVO_x -Schichten dieser Schichtdicke am größten.

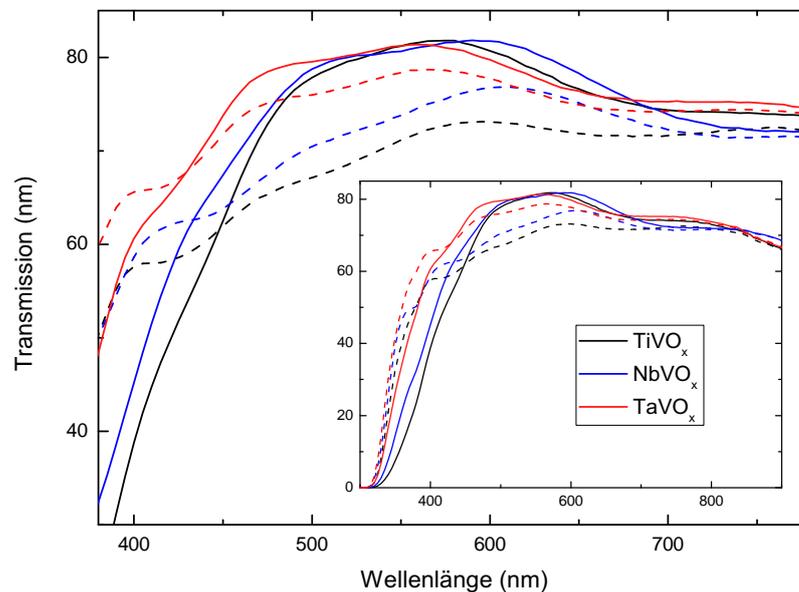


Abbildung 4.3: Transmissionsspektren der optimierten TiVO_x -, NbVO_x - und TaVO_x -Schichten im mit $15 \text{ mC}/\text{cm}^2$ interkalierten (gestrichelte Linie) und im deinterkalierten Zustand (durchgezogene Linie) [32].

Transmissionsspektren dieser drei Proben im mit $15 \text{ mC}/\text{cm}^2$ beladenen ("i", interkaliert) und wieder entladenen Zustand ("d", deinterkaliert) sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die geringsten Veränderungen der optischen Transmission sind für die TaVO_x -Probe zu beobachten, TiVO_x hingegen verfärbt sich beim Beladen am stärksten. Die aus diesen Spektren ermittelte normierte Einfärbefizienz CE_{vis} beträgt für TaVO_x $1,0 \text{ cm}^2/\text{C}$ und für das TiVO_x -System $3,5 \text{ cm}^2/\text{C}$. Ein weiterer Vorteil von TaVO_x ist

seine gegenüber TiVO_x erhöhte Farbneutralität, die in der höheren Transmission im blauen/grünen Bereich des Spektrums begründet liegt.

Ein Nachteil für die industrielle Anwendung des TiVO_x -Systems besteht auch in seiner geringen Sputterraten und der daraus folgenden langen Beschichtungsdauer. Sowohl TaVO_x als auch NbVO_x lassen sich um einen Faktor drei bis vier schneller und damit kostengünstiger deponieren.

Optimierte TaVO_x - und NbVO_x -Schichten haben also gegenüber den TiVO_x -Elektroden überlegene optische Eigenschaften. Die leicht verminderte Ladungskapazität im Vergleich der 100 nm dicken Elektroden lässt sich möglicherweise durch eine Anpassung der Schichtdicke beeinflussen.

4.3 Einfluss der Schichtdicke

Gegenstand dieses Kapitels ist die Untersuchung der elektrochemischen und optischen Eigenschaften der optimierten Proben in Abhängigkeit ihrer Dicken. Zu diesem Zweck wurden mit den optimierten Sputterparametern (siehe Tabelle 4.1) von allen drei Mischsystemen Proben mit Dicken zwischen 50 nm und 300 nm hergestellt. Die anschließende Charakterisierung umfasste für einige Proben neben der Standardprozedur (CVs, optische Spektren) auch die in-situ-Messung der Veränderung der optischen Dichte beim Interkalieren und ermöglicht eine detailliertere Betrachtung der Einfärbefizienzen.

4.3.1 Zyklovoltammetrie

Die Charakterisierung umfasste neben Zyklovoltammogrammen mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit (Scanrate) von 10 mV/s auch die Aufnahme von langsameren CVs (1 mV/s), die eine differenziertere Betrachtung der Elektrodenprozesse auch bei Proben mit eingeschränkter Interkalationskinetik ermöglichen. Zudem ist die während eines langsamen Zyklus interkalierte Ladung bzw. die differentielle Ladungskapazität (siehe unten) eine bessere Vergleichsgröße in Bezug auf die Ladungskapazität der Schichten, da in schnelleren Zyklen die Reaktionen eventuell der Scanrate nicht folgen können. Ein Vergleich der Messungen mit verschiedenen Geschwindigkeiten ermöglicht Aussagen über die Reaktionskinetik selbst. Abbildung 4.4 zeigt Zyklovoltam-

mogramme, die an optimierten Schichten unterschiedlicher Dicke aufgenommen wurden. Dargestellt ist jeweils der neunte (10 mV/s) bzw. elfte Schaltzyklus (1 mV/s), so dass die möglicherweise während der ersten Zyklen auftretende Vorkonditionierung abgeschlossen ist und keinen Einfluss auf die CVs hat.

Ganz allgemein kann eine mit steigender Schichtdicke erhöhte Stromdichte und damit eine größere während eines Zyklus interkalierte Ladung beobachtet werden. Eine Ausnahme von diesem Verhalten bilden schnelle Messungen (10 mV/s) an TaVO_x-Proben ab einer Dicke von ca. 200 nm (in der Grafik 4.4a) rot markiert), deren Stromdichte beim Deinterkalieren bei einem bis weit in den Bereich des "elektrochemische Fensters" verbreitertem Oxidationsmaximum wieder abnimmt. Ähnliches lässt sich für die 300 nm TiVO_x-Elektrode beobachten. TaVO_x-Schichten mit 300 nm erreichen im betrachteten Potentialbereich auch beim Interkalieren nicht die Stromdichten dünnerer Proben, ab 200 nm Schichtdicke wandert der Einsatzpunkt der Reduktionsreaktion zu niedrigeren Potentialen. Messungen mit geringerer Scanrate an ebendiesen Proben (4.4 b)) folgen diesem Verhalten nicht. Allenfalls der am Umkehrpunkt des CVs verzögerte Beginn der Oxidation und der ebenfalls verschobene Beginn der Reduktionsreaktion der 300 nm TaVO_x-Elektrode lassen auf eine im Vergleich schlechtere Reaktionskinetik dieser Probe schließen.

Der in allen Systemen auftretende und von undotierten Vanadiumschichten bekannte erste Reaktionsschritt ist in CVs beider Scanraten an NbVO_x-Elektroden (4.4 c) und d)) am ausgeprägtesten. Dieser wandert in den schnellen CVs mit steigender Schichtdicke zu niedrigeren Potentialen (−0,4 bis −0,6 V). Dementsprechend verschiebt der für alle Dicken ähnlich scharf ausgeprägte Oxidationsschritt zu höheren Potentialen. Die wahrscheinliche Ursache dieser Verschiebung liegt im elektronischen Schichtwiderstand, der zu einer größeren Polarisierung dickerer Proben in schnellen Messungen führt. Ungewöhnlich erscheinen die Formen der Oxidationspeaks im langsamen CV der 150 nm und 300 nm dicken NbVO_x-Proben (4.4c)), welche einen spitzen Verlauf zeigen.

Im Vergleich der Systeme untereinander fällt ins Auge, dass NbVO_x-Schichten aufgrund ihres breiten elektrochemischen Fensters und ihrer überlegenen Deinterkalationseigenschaften auch bei 10 mV/s eine bessere Interkalationskinetik gegenüber den anderen Systemen aufweisen. TiVO_x- und TaVO_x-Elektroden verhalten sich sehr ähnlich und unterscheiden sich durch einen deutlich breiteren Oxidationsschritt von NbVO_x. Der Verlauf der Stromdichten in den langsamen Zyklovoltammogrammen aller Materialsysteme und Schichtdicken, insbesondere das Vorhandensein eines breiten

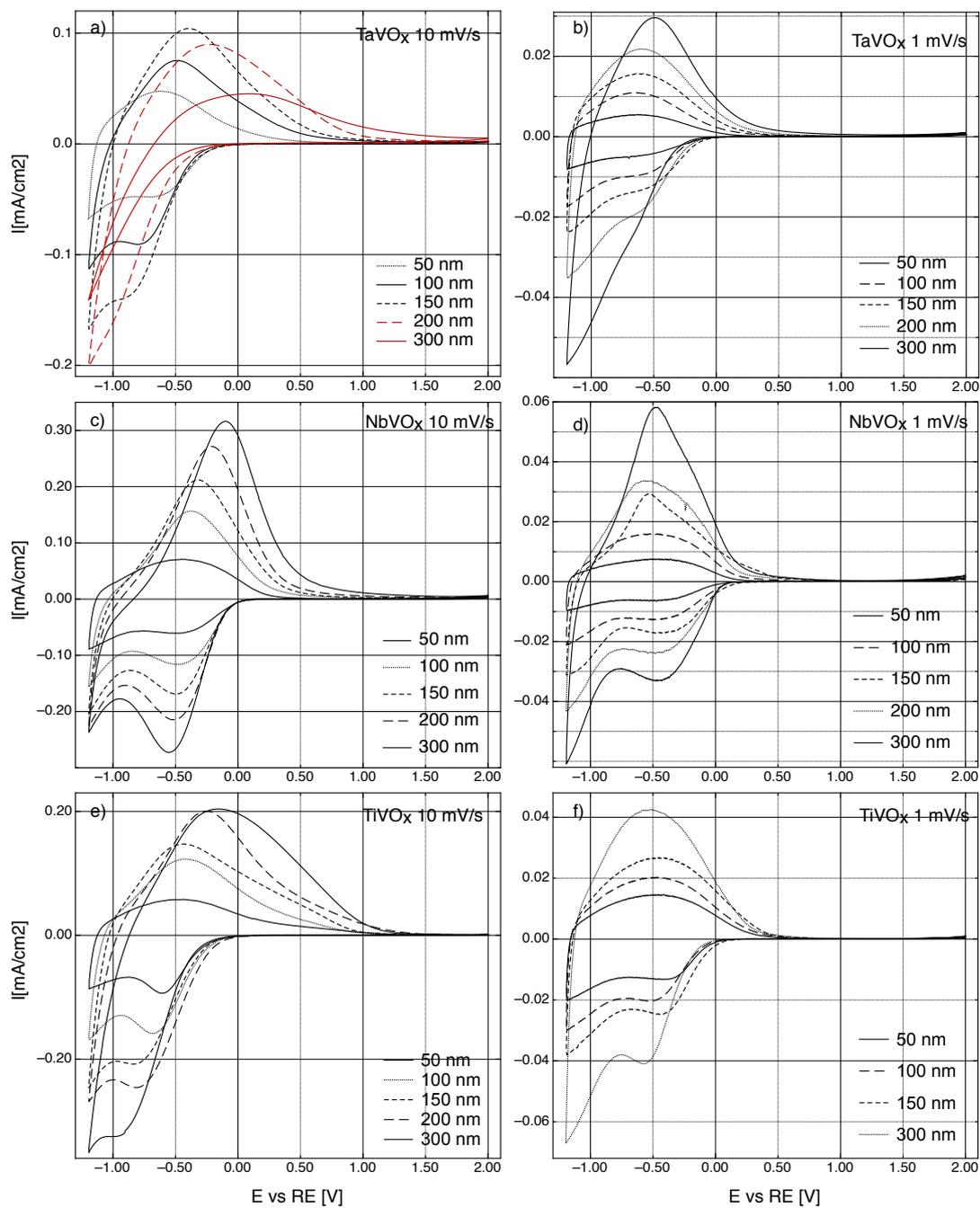


Abbildung 4.4: Zyklovoltammogramme für verschiedene Schichtdicken (Scanrate: 10 mV/s (links), 1 mV/s (rechts)); a), b): TaVO_x; c), d): NbVO_x; e), f): TiVO_x

elektrochemischen Fensters, deutet aber auf eine prinzipielle Eignung dieser Schichten als Elektrodenmaterial in elektrochromen Systemen hin. Optimierungspotential bezüglich der Diffusionseigenschaften, die sich letztendlich auf die Schaltgeschwindigkeit der Fensterscheiben auswirken, ist für vor allem die TaVO_x-Elektroden gegeben.

Die erst durch die Analyse von Proben verschiedener Dicke deutlich werdenden Unterschiede in der Reaktionskinetik der drei Materialsysteme korrelieren auffällig mit der Oberflächenbeschaffenheit der Proben. Einzig die REM-Aufnahme (Abbildung 4.1) der optimierten NbVO_x-Schicht zeigt eine feingliedrige körnige Struktur. Deren positiver Einfluss auf die Interkalationseigenschaften des Materials und vor allem auf eine leichtere Oxidation beim Entladen erscheint plausibel. Wie sich während der Optimierung der Schichten gezeigt hat, wird die Körnung der Oberfläche durch den Sauerstoffanteil im Sputtergas beeinflusst und durch niedrige Werte verstärkt [32]. Somit wäre die Verringerung des O₂-Anteils im Sputtergas ein möglicher Ansatzpunkt, um die Elektrodenkinetik von TaVO_x positiv zu beeinflussen, zumal die optischen Schichteigenschaften kaum von diesem Parameter beeinflusst werden.

Unterschiede in der Interkalationskinetik sind auch bei einer möglichen Portierung des Herstellprozesses auf ein industrielles Inline-Verfahren zu erwarten. Im dort vorzugsweise eingesetzten DC-Verfahren sind deutlich höhere Beschichtungsraten zu erwarten, was einen Einfluss auf die Struktur der Elektroden wie auch auf das Interface zwischen Substrat und Schicht haben kann – Materialeigenschaften, die das elektrochemische Verhalten der Dünnschichten wesentlich prägen.

4.3.2 Optische Transmission

Die Abbildungen 4.5, 4.6 und 4.7 zeigen Transmissionsspektren der Schichtsysteme TaVO_x, NbVO_x und TiVO_x von mit 15 mC/cm² interkalierten (i) und anschließend entladenen (d) Proben verschiedener Schichtdicken im Vergleich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die Messungen der 100 nm und 300 nm dicken Schichten dargestellt.

Alle untersuchten Proben zeigen qualitativ das für reine V₂O₅-Schichten bekannte elektrochrome Verhalten. Die optische Bandkante beladener Elektroden schiebt zu kleineren Wellenlängen und erhöht somit die Transmission im Blauen. Zusätzlich zu diesem anodisch elektrochromen Verhalten nimmt die Transmission im Bereich zwischen ca. 450 und 800 nm ab. Ab ca. 800 nm verhalten sich alle Schichten annähernd optisch

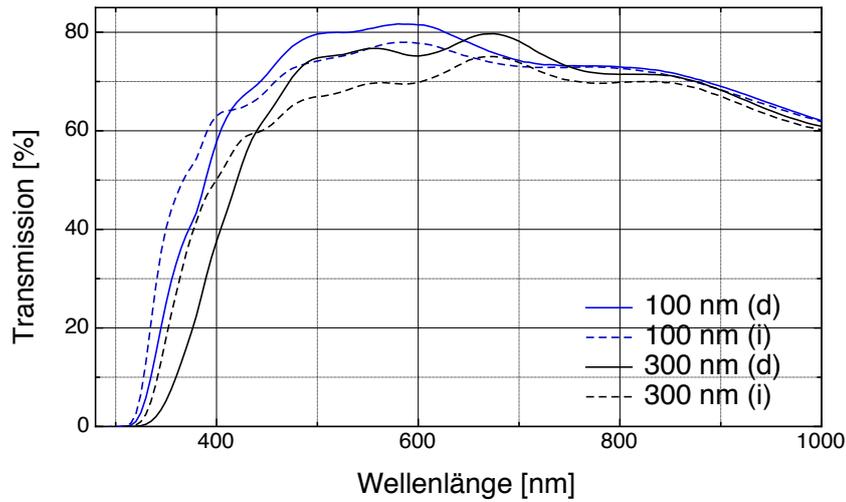


Abbildung 4.5: Transmissionsspektren von TaVO_x -Schichten im interkalierten (durchgezogene Linie) und deinterkalierten Zustand (gestrichelte Linie), 100 nm: blaue Kurve, 300 nm: schwarze Kurve.

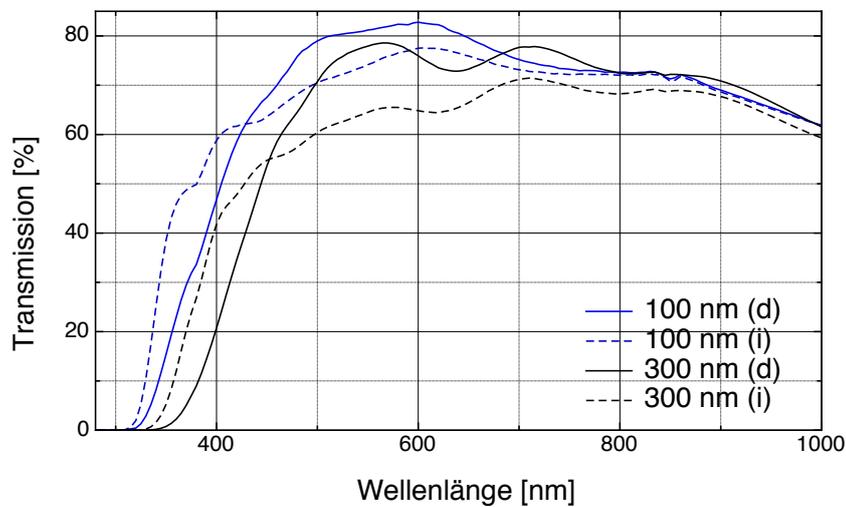


Abbildung 4.6: Transmissionsspektren von NbVO_x -Schichten im interkalierten (durchgezogene Linie) und deinterkalierten Zustand (gestrichelte Linie), 100 nm: blaue Kurve, 300 nm: schwarze Kurve.

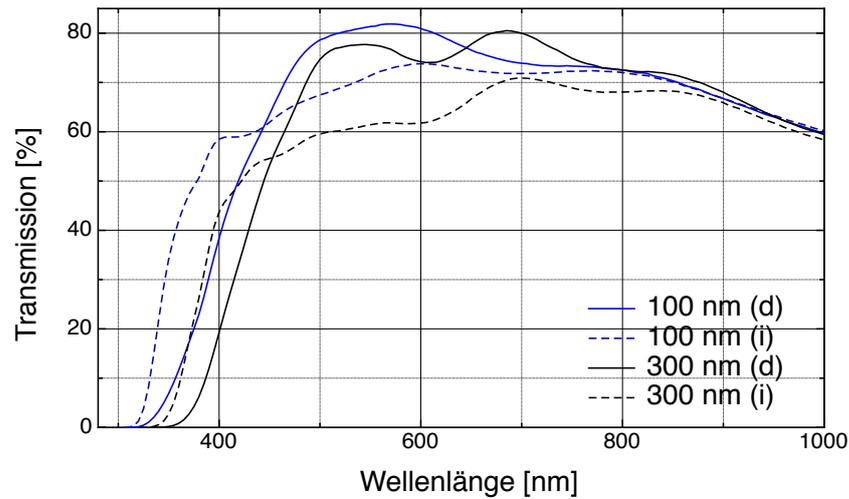


Abbildung 4.7: Transmissionsspektren von TiVO_x-Schichten im interkalierten (durchgezogene Linie) und deinterkalierten Zustand (gestrichelte Linie), 100 nm: blaue Kurve, 300 nm: schwarze Kurve.

neutral, zeigen also keine Veränderung ihrer Transmission beim Beladen mehr.

In einem einfachen Modell könnte man annehmen, dass pro interkaliertem Li⁺ ein neues Absorptionszentrum entsteht, der Absorptionskoeffizient also keine Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigen sollte (Lambert-Beer'sches Verhalten). Es fällt allerdings auf, dass sich dickere Schichten, obwohl sie mit der gleichen Ladungsmenge interkaliert wurden, stärker einfärben. Die Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke und der interkalierten Ladung wird in Kapitel 4.5 diskutiert.

4.3.3 Optische und elektrochemische Vergleichsgrößen

Als elektrochemische Vergleichsgröße der Proben wird im Folgenden die differentielle Kapazität der Schichten dQ/dE_1 , die aus den Zyklovoltammogrammen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s ermittelt wurde, verwendet. Im Gegensatz zur während des jeweiligen Zyklus geflossenen Ladung Q_{max} ist sie vom Elektrodenpotential weitgehend unabhängig, was eine mögliche Verfälschung z.B. durch eine driftende Referenzelektrode³ ausschließt. Zudem hat das von den Materialeigenschaften vor-

³Die Referenzelektrode wurde regelmäßig erneuert, allerdings fanden die Experimente über einen langen Zeitraum statt, so dass kleine Differenzen in den Potentialen nicht auszuschließen sind.

	Dicke [nm]	$Q_{max,10}$ [$\frac{mC}{cm^2}$]	dQ/dE_{10} [$\frac{mC}{cm^2 \cdot V}$]	$Q_{max,1}$ [$\frac{mC}{cm^2}$]	dQ/dE_1 [$\frac{mC}{cm^2 \cdot V}$]	$T_{vis}(i)$ [%]	$T_{vis}(d)$ [%]	CE_{vis} [$\frac{cm^2}{C}$]
TaVO_x	50	4,3	5,1	4,9	5,9	76,0	77,2	0,5
	100	7,0	9,1	9,9	12,1	75,6	79,6	1,5
	150	10,2	14,0	14,4	17,5	72,8	77,9	2,0
	200	10,7	14,0	20,2	26,0	70,4	75,8	2,1
	300	7,6	8,2	26,0	33,6	68,4	74,9	2,6
NbVO_x	50	6,7	6,6	7,1	7,2	73,8	77,1	1,3
	100	11,9	10,5	14,9	14,9	73,5	80,1	2,5
	150	14,5	11,9	22,3	21,7	67,4	74,4	2,9
	200	19,7	16,7	29,1	28,3	66,6	77,6	4,4
	300	23,2	21,1	40,0	36,9	63,2	74,9	4,9
TiVO_x	50	6,9	7,3	n.g.	n.g.	69,9	74,4	1,8
	100	12,5	14,0	14,8	15,0	70,5	79,4	3,5
	150	16,5	20,8	21,0	22,8	65,6	75,9	4,2
	200	20,5	24,0	28,4	28,4	61,3	74,0	5,5
	300	24,0	30,9	41,0	46,7	60,7	75,0	6,1

Tabelle 4.2: Eckdaten der optimierten Mischsysteme im Vergleich.

gegebene Einsatzpotential der elektrochemischen Reduktion keinen Einfluss auf diese Größe. Die Verwendung von dQ/dE_1 aus den langsamen CVs minimiert zudem den Einfluss möglicher Unterschiede in der Diffusionskinetik der Proben (siehe Diskussion der CVs weiter oben).

Tabelle 4.2 fasst die elektrochemischen und optischen Daten der aller Proben unterschiedlicher Dicken zusammen.

Abbildung 4.8 a) zeigt die dickenabhängige Entwicklung der differentiellen Ladungskapazität. dQ/dE_1 skaliert für alle Materialsysteme zunächst linear mit der Dicke der Proben, nur die 300 nm dicken TaVO_x- und NbVO_x-Schichten haben eine etwas zu geringe dQ/dE_1 . Ein möglicher Grund hierfür ist wiederum die mit steigender Schichtdicke eingeschränkte Kinetik. Das annähernd lineare Verhalten zwischen Dicke und differentieller Ladungskapazität ist ein Hinweis darauf, dass das Oberflächen/Volumen-Verhältnis der Proben keine Rolle spielt, also die Elektrodenprozesse gleichförmig über das Probenvolumen verteilt auftreten. Dies wird durch die auf den REM-Aufnahmen der Probenoberflächen sichtbaren Zwischenräume (siehe Abbildung 4.1) bestärkt und

ist auch für die in Kapitel 5 beschriebenen XPS-Messungen, die aufgrund der großen Oberflächenempfindlichkeit dieser Methode nur die obersten Atomlagen betrachten, von großer Bedeutung, da somit eine tiefenprofilabhängige Ladungsverteilung in den Proben unwahrscheinlich erscheint.

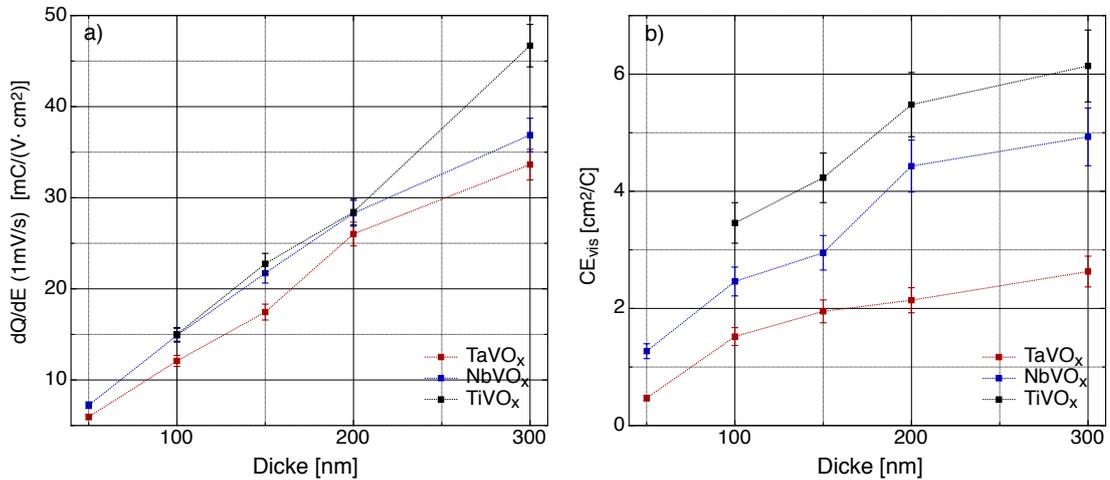


Abbildung 4.8: Entwicklung der differentiellen Ladungskapazität dQ/dE (a) und der normierten Einfärbefeffizienz CE_{vis} in Abhängigkeit der Schichtdicke (b).

Die differentiellen Ladungskapazitäten für TiVO_x und NbVO_x-Elektroden haben im Rahmen ihrer Fehlergenauigkeit mit Ausnahme für die 300 nm dicken Proben einen identischen Verlauf, während TaVO_x-Schichten gleicher Dicke etwas kleinere Werte erreichen und somit zum Erlangen einer gewünschten Kapazität dickere Schichten deponiert werden müssen.

Die praxisrelevanten mittleren Einfärbefeffizienzen CE_{vis} der TaVO_x- und NbVO_x-Schichten zeigen ein Sättigungsverhalten gegenüber der Schichtdicke (siehe Abbildung 4.8 b)). Dieses Verhalten lässt sich für TiVO_x an dieser Stelle nicht bestätigen, allerdings liegen hier nur vier Messpunkte vor, die – im Rahmen der Messfehler⁴ – auch einen linearen Zusammenhang möglich erscheinen lassen. Die schon zuvor aus dem Transmissionsspektren zu erahnende Schichtdickenabhängigkeit der CE_{vis} lässt sich möglicherweise durch verschiedene Absorptionsmechanismen erklären, die aufgrund der Berechnungsweise der CE_{vis} nicht differenziert betrachtet werden können. Eine wellenlängenabhängige Untersuchung der optischen Veränderungen (siehe Kapitel 4.5) kann

⁴Der Messfehler der Einfärbefeffizienz hängt, wie der Fehler der elektrochemischen Kenndaten, vom Fehler bei Ermittlung der Elektrodenfläche ab.

diese Vermutung eventuell aufklären.

Die für den Einsatz als Gegenelektrode erwünschten optischen und elektrochemischen Eigenschaften stehen wie schon erwähnt im Gegensatz. Eine hohe Transmission im sichtbaren Bereich des Spektrums und eine kleine Einfärbefizienz erfordern möglichst geringe Schichtdicken, während die für die vollständige Einfärbung der komplementären Wolframoxid-Elektrode erforderliche Ladungskapazität eine gewisse minimale Dicke vorgibt. Abbildung 4.9 stellt die Einfärbefizienzen den differentiellen Ladungskapazitäten gegenüber und kondensiert damit die Unterschiede zwischen den untersuchten Materialsystemen. TaVO_x besitzt aufgrund seiner geringen Färbung, die sich auch für höhere Ladungskapazitäten deutlich von den anderen Systemen absetzt, überlegene optische Eigenschaften.

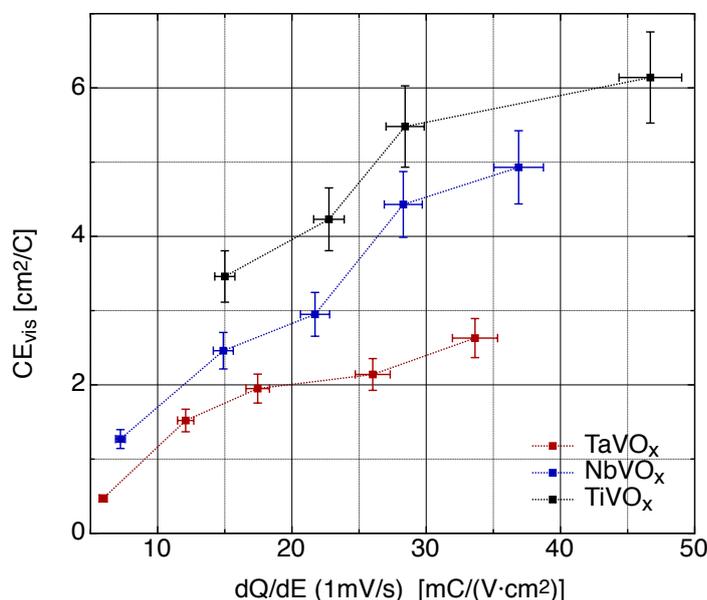


Abbildung 4.9: Gegenüberstellung der differentiellen Ladungskapazität dQ/dE_1 und der normierten Einfärbefizienz CE_{vis} .

Die minimal erforderliche reversible Ladungskapazität der Gegenelektrode im elektrochromen Verbundsystem wird durch die Ladungsmenge vorgegeben, die zum Einfärben der elektrochromen Wolframoxidschicht benötigt wird. Diese wiederum hängt von der Einfärbefizienz von WO_x und vom gewünschten Transmissionshub des Schichtsystems ab. Mit diesen Bedingungen ergibt sich eine – wie in den Zielen des MAXHELL-Projektes vorgegeben – zu erreichende Kapazität von ca. 15 bis 20 mC/cm^2 .

Als Maß für die reversible Ladungskapazität wird hier die differentielle Kapazität dQ/dE der $TiVO_x$ -Elektroden einer Dicke von 150 nm betrachtet, da dieses Material erfolgreich bei ECG im Verbundsystem eingesetzt wird. Für dQ/dE_1 sind nach Abbildung 4.8 a) vergleichbare Werte bei einer $TaVO_x$ -Dicke von ca. 175 nm zu erwarten (ca. $23 \text{ mC}/(\text{cm}^2\text{V})$), die Einfärbeeffizienz sollte für solche Schichten dann bei ca. $2 \text{ cm}^2/\text{C}$ liegen und sich damit deutlich von den Werten von $TiVO_x$ -Gegenelektroden ($CE > 4 \text{ cm}^2/\text{C}$) abheben.

4.4 Reversibilität und Langzeitstabilität

Die reversible Ladungskapazität der Ionenspeicherschicht im elektrochromen Schichtsystem, also die Ladung, mit der die Elektrode viele tausend Zyklen be- und wieder entladen werden kann, ohne ihre strukturellen und optischen Eigenschaften dauerhaft zu verändern, lässt sich in Laborversuchen nur abschätzen. Langzeitstudien und Tests unter extremen Witterungsbedingungen (z.B. Kälte, Hitze, Feuchtigkeit und UV-Strahlung) an kompletten Zellen sind die einzige Möglichkeit, die Lebensdauer elektrochromer Fenster zu ermitteln.

Eine bei ECG angewandte Methode, um die reversible Ladungskapazität einzelner Elektroden im Labor abzuschätzen, beruht auf dem schrittweisen Be- und Entladen der Schichten mit sukzessive gesteigerte Ladungsmenge und soll hier in leicht abgewandelter Form zum Vergleich der Materialsysteme verwendet werden [112]. Be- und Entladung erfolgen dabei im spannungsbegrenzten⁵ galvanostatischen Modus bei einem Stromfluss von $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nach jedem Zyklus wird die zu interkalierende Ladung um $1 \text{ mC}/\text{cm}^2$ erhöht. Der Anteil der Ladung, der sich im Entladeschritt nicht mehr aus der Schicht deinterkalieren lässt, zeigt, inwieweit die Interkalationsreaktion reversibel ist und ab welchem Interkalationsgrad irreversible Prozesse auftreten. Zwischen Be- und Entladung wird das Ruhepotential (ocp) nach jeweils 180 s gemessen. Vor der Durchführung eines Experimentes wird die Schicht 20 mal mit je $5 \text{ mC}/\text{cm}^2$ vorkonditioniert.

Abbildung 4.10 zeigt den prozentualen Anteil der Ladung, der im jeweiligen Entladeschritt nicht mehr aus der Schicht deinterkaliert werden konnte $(Q_i - Q_d)/Q_i$. Es sind

⁵Sobald das vorher aus zykl voltammetrischen Messungen definierte „sichere“ Potential erreicht wurde, wird in den potentiostatischen Modus (bei eben diesem Potential) umgeschaltet. Ein Zyklus endet entweder, wenn die Stromdichte auf 1% des Entladestroms gesunken ist oder nach dem Verstreichen von 10 min.

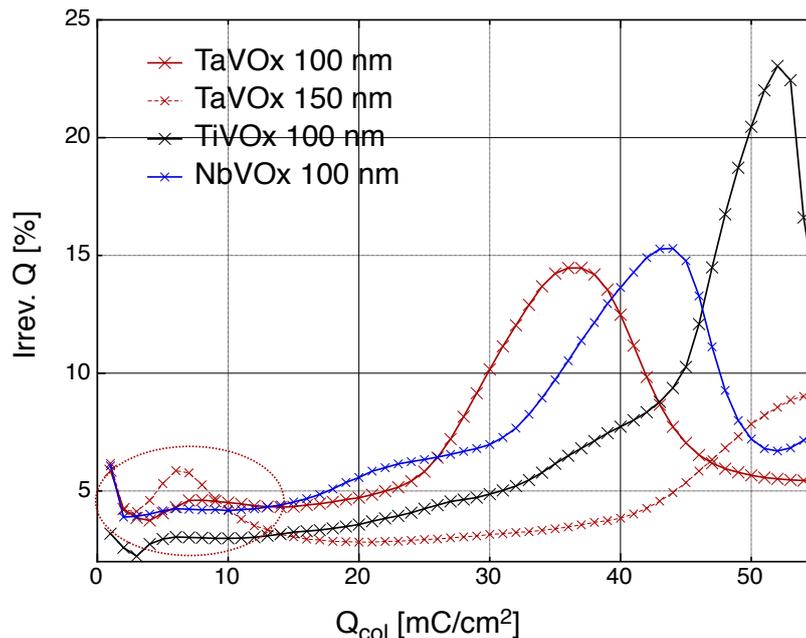


Abbildung 4.10: Prozentualer Anteil der nach Beladungszyklen mit schrittweise gesteigerter Ladungsmenge irreversibel in den Elektroden verbleibenden Ladung.

Messungen an 100 nm dicken Schichten aller drei Materialsysteme dargestellt. Zusätzlich wird eine TaVO_x-Elektrode mit 150 nm Schichtdicke betrachtet, da diese nach den bisherigen Ergebnissen der für die praktische Anwendung nötigen Schichtdicke nahe kommt. Der Schwellenwert eines irreversiblen Prozesses lässt sich aus dem Schnittpunkt der linearen Anpassung an den steilen Anstieg mit der Gerade durch den flachen Bereich der Kurve abschätzen.

Ein eindeutiges Merkmal aller Messungen ist der deutliche Anstieg der in den Schichten verbleibenden Ladung mit einem Maximalwert bei 35 mC/cm² (TaVO_x, 100 nm), 43 mC/cm² (NbVO_x), 51 mC/cm² (TiVO_x) und 55 mC/cm² (TaVO_x, 150 nm), welcher einer strukturellen Veränderung der Proben durch Überinterkalation zuzuordnen ist. Die Anpassung dieses Anstiegs liefert kritische Ladungsdichten von 24 mC/cm² (TaVO_x, 100 nm), 28 mC/cm² (NbVO_x), 41 mC/cm² (TiVO_x) und 40 mC/cm² (TaVO_x, 150 nm) für den Beginn dieses Prozesses. Insbesondere TiVO_x- und NbVO_x-Elektroden zeigen allerdings auch schon vor Ausbildung dieses Maximums einen Anstieg der in den Schichten verbleibenden Ladung, was auf weitere irreversible Prozesse hindeutet und die als "sicher" zu erachtenden Ladungsdichten gegenüber den angegebenen Werten einschränkt. Eine Geradenanpassung an diese Bereiche gelingt allerdings nicht, so

dass die "sichere" Ladungsdichte nur anhand der Einsatzpunkte dieser Reaktionen (Minimum in den jeweiligen Messkurven) auf 14 mC/cm^2 (TaVO_x , 100 nm), 11 mC/cm^2 (NbVO_x), 12 mC/cm^2 (TiVO_x) und 20 mC/cm^2 (TaVO_x , 150 nm) grob abgeschätzt werden kann.

Die Beobachtung, dass die 150 nm- TaVO_x -Probe ein unerwartetes Maximum bei ca. 8 mC/cm^2 zeigt, lässt sich vermutlich mit einer nicht abgeschlossenen Vorkonditionierung bzw. zu geringer Ladungsmengen während dieser erklären.

Zwar liefert diese Methode nur einen Anhaltspunkt für die tatsächliche reversible Ladungskapazität der Elektroden, allerdings zeigt der Vergleich der Materialsysteme untereinander, dass sowohl in realistischen Schichtdicken hergestellte TaVO_x - als auch NbVO_x -Schichten mit der Kapazität von TiVO_x -Filmen konkurrieren können.

4.5 Einfärbeeffizienz

Die vereinfachende Betrachtung der auf Sonnenlicht und Augenempfindlichkeit normierten Einfärbeeffizienzen CE_{vis} , die aus der interkalierten (hier: 15 mC/cm^2) und der deinterkalierten optischen Transmission, also aus zwei Messpunkten, berechnet wurde, setzt implizit eine Linearität der Veränderung der optischen Dichte mit steigender Beladung im gesamten Ladungsintervall ΔQ voraus. Zudem können aufgrund der Integration über den sichtbaren Bereich des Spektrums mögliche wellenlängenabhängige Veränderungen in der Absorption der Proben nicht erfasst werden. Das anodisch elektrochrome Verhalten von V_2O_5 , also die Aufweitung der Bandlücke bei Ioneninterkalation, zeigt zudem eine Abhängigkeit von der Lithium-Konzentration und somit – für eine vorgegebene Ladungsmenge – von der Schichtdicke [22; 74]. Auch TiVO_x -Schichten weisen nach Burdis [77] kein lineares Schaltverhalten auf. Eine detaillierte Betrachtung der Einfärbeeffizienz erscheint für ein tieferes Verständnis der Absorptionsmechanismen sinnvoll.

Ein Messaufbau mit einem CCD-Spektrometer ermöglicht die in-situ Messung der optischen Veränderungen der Proben während elektrochemischer Experimente im Wellenlängenbereich von 380 bis 780 nm (siehe 2.4). Zur Bestimmung der Einfärbeeffizienz $CE(\lambda)$ wurden die Proben Stück für Stück mit einer Schrittweite von $0,5 \text{ mC/cm}^2$ galvanostatisch (Stromdichte $100 \mu\text{A/cm}^2$) beladen. Nach einer Relaxationszeit von 10 Minuten wurde für jeden Beladungszustand ein Spektrum aufgezeichnet. Um die Störung

des Experiments durch mögliche irreversible Prozesse während der ersten Beladungszyklen zu vermeiden, wurden die Messungen jeweils an Proben durchgeführt, an den zuvor schon CVs (Standardmessprotokoll) aufgenommen worden waren. Da die untersuchten Systeme auf eine möglichst kleine optische Antwort beim Beladen optimiert wurden, ist die Signalqualität der jeweils auf deinterkalierte Proben normierten Spektren entsprechend schlecht. Die Daten wurden deswegen zur Darstellung mathematisch geglättet.

Abbildung 4.11 zeigt die wellenlängenabhängige Veränderung der optischen Dichte im Verlauf der Interkalationsreaktion. Dargestellt sind Spektren für Interkalationsgrade von 3 bis 18 mC/cm² (von unten nach oben) der 100 nm und 150 nm dicken Proben aller Materialsysteme.

Die Absorptionsspektren zeigen für alle untersuchten Proben einen analogen Verlauf: Zu Beginn der Interkalationsreaktion steigt die Transmission bei niedrigen Wellenlängen, die Veränderung der optischen Dichte nimmt also, wie beim V₂O₅, negative Werte an. Gleichzeitig bildet sich über einen Bereich von etwa 500 bis 750 nm eine sehr breite Absorptionsbande aus, deren Intensität sich auch für unterschiedlich dicke Proben eines Materialsystems kaum unterscheidet. Mit fortschreitender Beladung wächst aus dieser Bande eine dominante Linie heraus, die ihrerseits eine weitere Aufspaltung erkennen lässt, wie in Spektren von dickeren TiVO_x- und NbVO_x-Proben gut zu sehen ist. Während die breite Absorptionsbande ein Sättigungsverhalten zu zeigen scheint, wächst die Absorptionslinie mit zunehmender Beladung weiter. Der Verlauf aller Absorptionsspektren lässt also kein klares, einem Absorptionsprozess zuzuordnendes Maximum erkennen und deutet auf das Auftreten mehrerer Mechanismen hin. Diese Beobachtung ist konsistent mit einem Absorptionsmechanismus für interkalierte V₂O₅-Schichten durch mehrere polaronische Zustände [76], wie oben diskutiert. Im Gegensatz zu den reinen Vanadiumoxidschichten, die sich auch bei Wellenlängen im nahen Infrarot einfärben (siehe Abbildung 3.6 und [33]), bleiben die Mischsysteme allerdings ab 700 nm bis 800 nm neutral. Dies zeigen auch Transmissionsspektren, im Wellenlängenbereich bis 3000 nm aufgenommen wurden.

Im Vergleich der Materialsysteme fällt ins Auge, dass das anodisch elektrochrome Verhalten bei TiVO_x-Schichten (Abbildung 4.11 e)+f) am ausgeprägtesten ist, d.h., dass der Vorzeichenwechsel der optischen Dichte gegenüber den anderen Systemen zu höheren Wellenlängen verschoben ist. Wie XPS-Messungen zeigen (Kapitel 5), ist der Vanadiumanteil dieser Elektroden mit knapp 60% etwa doppelt so hoch wie der von TaVO_x bzw. NbVO_x-Proben, so dass die elektronische Struktur von V₂O₅ offensicht-

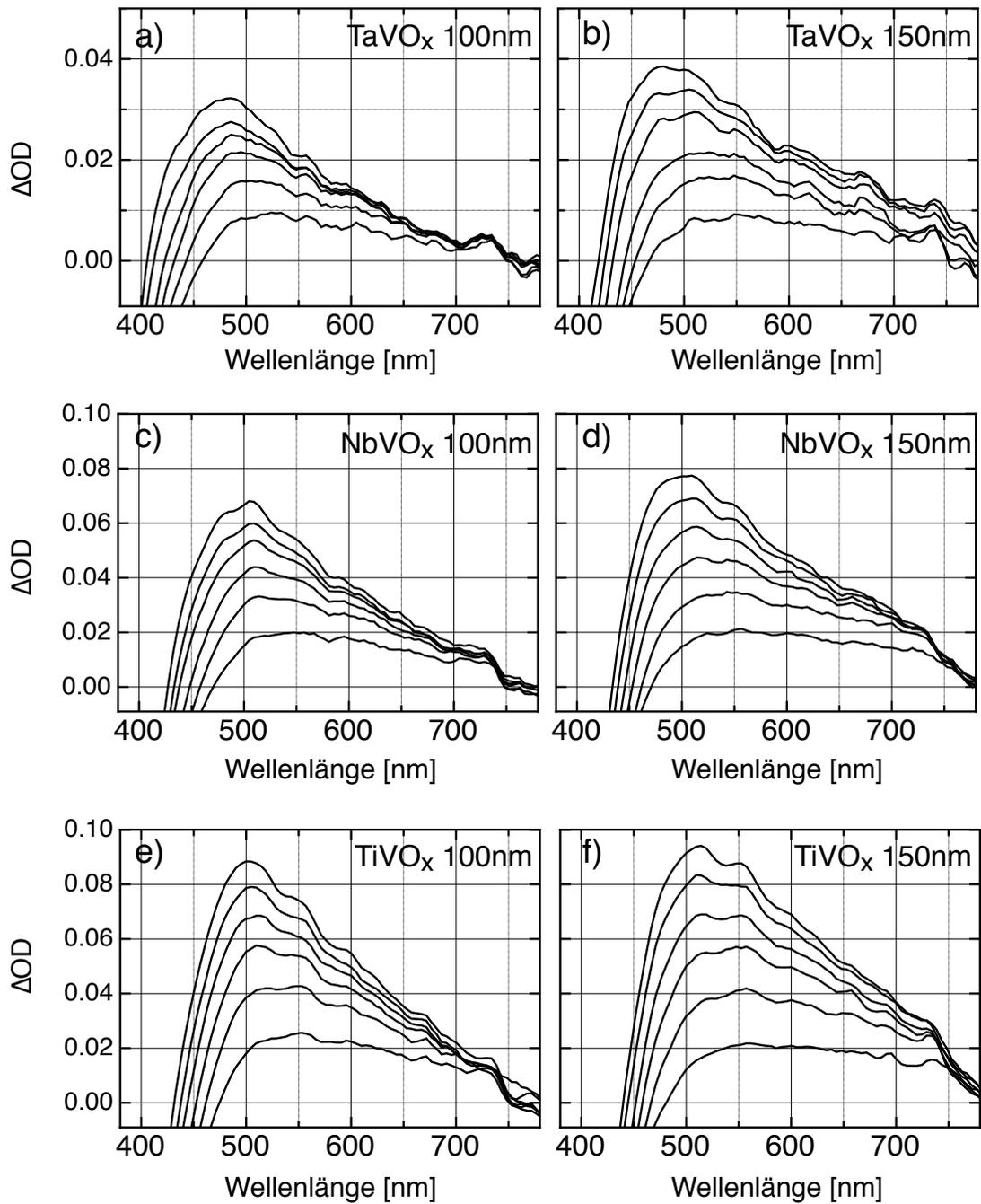


Abbildung 4.11: Veränderung der optischen Dichte (OD) im sichtbaren Bereich des Spektrums beim Beladen der Schichten. Dargestellt sind jeweils Spektren für Proben, die mit 3 mC/cm^2 , 6 mC/cm^2 , 9 mC/cm^2 , 12 mC/cm^2 , 15 mC/cm^2 und 18 mC/cm^2 interkaliert wurden.

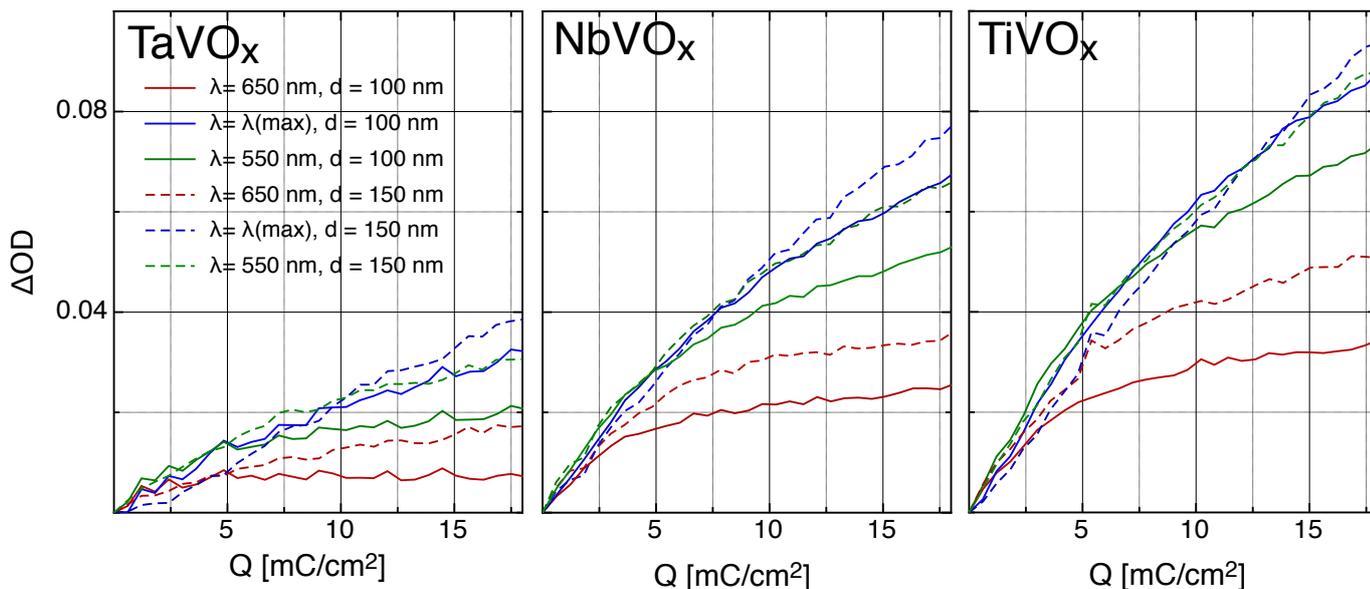


Abbildung 4.12: Veränderung der optischen Dichte im Verlauf der Ioneninterkalation. Betrachtete Wellenlängen: 650 nm (rote Kurve), 550 nm (grüne Kurve) und beim jeweiligen Absorptionsmaximum (blaue Kurve). Durchgezogene Linien: Schichtdicke 100 nm, gestrichelte Linie: Schichtdicke 150 nm.

lich bei TiVO_x den größten Einfluss behält. Dies wirkt sich allerdings auch auf die kathodische Absorption aus, welche sich für TiVO_x in einem Maximum bei 510 nm manifestiert. TaVO_x -Elektroden (Abbildung 4.11 a)+b)) zeigen bei ca. 480 nm maximale Einfärbung, für NbVO_x -Schichten (Abbildung 4.11 c)+d)) wird die größte CE bei ca. 510 nm beobachtet.

Trägt man für eine feste Wellenlänge die Veränderung der optischen Dichte ΔOD gegen die eingebrachte Ladung Q auf, so lässt sich die Einfärbeeffizienz definitionsgemäß durch eine lineare Kurvenanpassung bestimmen. Abbildung 4.12 stellt den Zusammenhang bei den Wellenlängen von 550 nm, 650 nm und am Punkt des Maximums der Absorption für 100 nm und 150 nm dicke Schichten aller Systeme dar, um die verschiedenen Absorptionsprozesse differenziert zu betrachten. Die roten Kurven entsprechen einer Wellenlänge von 650 nm und repräsentieren die breite und bei allen Messungen auftretende Absorptionsbande, 550 nm (grüne Kurven) stellen den Schwerpunkt der Augenempfindlichkeit dar und entsprechen gut dem Wert der oben betrachteten CE_{vis} . Die blaue Kurve schließlich gibt ΔOD am Punkt des aus Abbildung 4.11 ermittelten Absorptionsmaximums wieder (TaVO_x : 480 nm, NbVO_x und TiVO_x : 510 nm).

Fast alle Messkurven zeigen keinen linearen Verlauf und lassen sich jeweils in zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung (und damit unterschiedlicher CE) aufteilen. Die breite Absorptionsbande (650 nm, rote Linien) zeigt dabei die stärkste Abhängigkeit von der Schichtdicke und gleichzeitig ein deutliches Sättigungsverhalten. Im Gegensatz dazu zeigt der Verlauf der Kurven für die Wellenlänge maximaler Einfärbung (blaue Kurven) einen deutlich lineareren Zusammenhang (vor allem für TaVO_x) und entspricht im betrachteten Ladungsbereich fast Lambert-Beer'schen Verhalten. Auch wird an dieser Stelle kaum noch eine Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke und damit der Lithiumkonzentration beobachtet. ΔOD bei 550 nm liegt zwischen diesen beiden Extremen und zeigt deswegen ein dickenabhängiges Sättigungsverhalten, was den oben diskutierten Verlauf der CE_{vis} (siehe Abbildung 4.8b)) erklärt.

Das anodisch elektrochrome Verhalten der Mischsysteme lässt sich mit dem oben diskutierten Modell für undotierte VO_x -Elektroden begründen. Während der Interkalation in die Schicht eingebrachte zusätzliche Ladungsträger führen zum Verschieben des Fermi-niveaus bis ins Leitungsband und zu einer scheinbaren Aufweitung der Bandlücke. Eine mögliche Interpretation der kathodischen Absorptionsmechanismen ist, dass im Verlauf der Interkalationsreaktion zunächst die energetisch günstigsten Lithium-Plätze in der Wirts-Matrix bevorzugt besetzt werden, was deren elektronische Struktur verändert. Durch einen möglicherweise polaronischen Mechanismus [76] entsteht zunächst die breite Bande. Ist eine bestimmte Lithiumkonzentration erreicht, werden andere mögliche Interkalations-Plätze besetzt, was dann zur Ausbildung des intensiveren Absorptionsmaximums führt. Gestützt wird diese These durch die langsamen zyklolvoltammetrischen Messungen an diesen Schichten, die, wie oben diskutiert, jeweils zwei Reduktionsschritte erkennen lassen (siehe Abbildung 4.4). Diese korrespondieren mit der bei unterschiedlichen Energien auftretenden Besetzung von möglichen Interkalations-Plätzen (siehe auch Kapitel 3.2.1). Berechnet man die jeweils am ersten Reduktionsminimum geflossene Ladung, entspricht diese dem Wert, an dem die Veränderung der optischen Dichte bei 650 nm abknickt, die Ausbildung der breiten Absorptionsbande also weitgehend abgeschlossen ist.

Aus Abbildung 4.12 lassen sich die maximalen Einfärbeeffizienzen CE_{max} der Materialsysteme zumindest bis zu einer Beladung mit 10 mC/cm^2 durch Geradenanpassung ermitteln. Diese Werte sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. An dieser Stelle werden nochmals die Vorteile von TaVO_x gegenüber den anderen Systemen deutlich: Zum einen erreicht auch die maximale CE nur ein Drittel des Wertes von TiVO_x (knapp die Hälfte der CE_{max} von NbVO_x) zum anderen tritt das Absorptionsmaximum bei niedrigeren Wellenlängen auf, was für eine verbesserte Farbneutralität der Schichten sorgt.

	Dicke [nm]	λ_{max} [nm]	CE_{max} [$\frac{cm^2}{C}$]	CE_{vis} [$\frac{cm^2}{C}$]
TaVO _x	100	480	2,1	1,5
TaVO _x	150	480	2,3	2,0
NbVO _x	100	510	4,7	2,5
NbVO _x	150	510	5,1	2,9
TiVO _x	100	510	6,3	3,5
TiVO _x	150	510	6,1	4,2

Tabelle 4.3: Einfärbeeigenschaften der untersuchten Systeme.

4.6 Zusammenfassung

Die Mischsysteme zeigen im Verlauf der Interkalationsreaktion komplexe Veränderungen ihres Absorptionsverhaltens, die auf mindestens drei verschiedene Mechanismen (anodischer Effekt, breite und schmale Absorptionsbande) zurückzuführen sind. Eine Interpretation dieser ist weitgehend analog zu V₂O₅ – durch die Burstein-Moss-Verschiebung der Absorptionskante und verschiedene polaronische Übergänge zwischen V⁴⁺- und V⁵⁺-Zuständen – möglich. Dabei ist das Auftreten zweier kathodischer Absorptionsmechanismen wahrscheinlich auf die sukzessive Besetzung mehrerer Interkalationsplätze in der Oxid-Wirtsmatrix zurückzuführen, was durch die Korrelation der optischen Veränderungen mit den zykovoltammetrisch ermittelten Reduktionsschritten gestützt wird. Das elektrochrome kathodisch/anodische "Zwitterverhalten" ist bei allen Schichten vorhanden, im Vergleich der Materialsysteme allerdings verschieden stark ausgeprägt. Ein direkter Einfluss des jeweiligen Dotanden, der sich z.B. durch qualitative Veränderungen in den Absorptionsspektren bemerkbar machen würde, ist jedoch nicht zu erkennen, allerdings ist ein Zusammenhang der Stärke des elektrochromen Effekts mit dem Vanadium-Anteil in den Schichten erkennbar.

TaVO_x-Elektroden haben mit ihrer guten Farbneutralität und einer nur geringen kathodischen Einfärbeeigenschaft von $CE_{vis} \approx 2 \text{ cm}^2/\text{C}$ (bei einer Schichtdicke von 150 nm) im Vergleich der Materialsysteme die mit Abstand besten optischen Eigenschaften. Ein Nachteil dieser Materialkombination liegt möglicherweise in einer beschränkten Interkalationskinetik, die sich mit zunehmender Schichtdicke weiter verschlechtert, wie durch zykovoltammetrische Messungen gezeigt werden konnte. Die Analyse der Oberflächenstruktur lässt es allerdings wahrscheinlich erscheinen, dass eine weitere Optimierung der TaVO_x-Schichten im Hinblick auf eine stärkere Körnigkeit zur Verbes-

serung der kinetischen Eigenschaften führen könnte. Erster Ansatzpunkt hierfür wäre die Erhöhung des Sauerstoffanteils im Sputtergas, für den seinerseits nur ein minimaler Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Schichten gefunden wurde [32].

Die aus Zyklovoltammogrammen ermittelte differentielle Ladungskapazität sowie weitere elektrochemische Experimente zur Abschätzung der Reversibilität der Interkationsreaktion zeigen, dass die vorliegenden TaVO_x-Elektroden mit einer Dicke von etwa 175 nm abgeschieden werden müssten, um eine für den Einsatz im Verbundsystem ausreichende Kapazität zu erreichen. Die normierte Einfärbefizienz dieser Schicht sollte nur knapp über 2 cm²/C liegen. Eine abschließende Bewertung der Reversibilität und der daraus folgenden Langzeitstabilität der Elektroden lässt sich aus den durchgeführten Experimenten allerdings nicht ableiten. Diese zu ermitteln, gelingt nur in langwierigen Versuchen an kompletten Verbundsystemen.

Die Aufskalierung des reaktiven RF-Sputterprozesses vom Labormaßstab auf eine industrielle Inline-DC-Sputteranlage erscheint prinzipiell möglich, allerdings sind aufgrund der Unterschiede zwischen den Verfahren Abweichungen in den Eigenschaften der produzierten Schichten wahrscheinlich nicht zu vermeiden. So werden beispielsweise im DC-Prozess deutlich höhere Sputterraten erreicht, was eventuell einen Einfluss auf die Struktur der Elektrode und auf die Beschaffenheit des Interfaces zwischen leitfähigem Substrat und der Schicht und damit auf die Interkalationseigenschaften hat.

5 XPS-Untersuchungen der Interkalationsreaktion

Die Methode der Photoelektronenspektroskopie ermöglicht es, die Auswirkungen der Ioneninterkalation auf die chemische Zusammensetzung und die elektronische Struktur der Probenoberfläche zu untersuchen. Da die Interkalationsreaktion meist mit einer Redoxreaktion – das Einbringen von Li^+ -Ionen führt zu einer Reduktion der Metallatome im Mischoxid der Elektrode – auf jeden Fall aber mit einer Ladungsverschiebung in der Wirts-Matrix verbunden ist, ändert sich die chemische Umgebung der Atome der Elektrode beim Beladen. Möglicherweise mit der Reaktion einhergehende Änderungen der formalen Oxidationsstufen der Metalle und die Verschiebung ihrer Bindungsenergien lassen sich für die inneren Elektronenniveaus gut mittels XPS beobachten. Während viele Arbeiten an V_2O_5 und seinen Mischoxiden zeigen, dass Vanadium im Verlauf der Interkalation reduziert wird, ist die Rolle der Dotanden in den Mischsystemen bisweilen unklar.

Mittels XPS lassen sich auch Einflüsse der Ioneninterkalation auf die weiteren in der Probe vorhandenen Elemente betrachten: Die Interkalationsreaktion hat das Ausbilden neuer (Lithium) und die Veränderung vorhandener (Vanadium, Dotanden, Sauerstoff, Kohlenstoff) Photoelektronenlinien zur Folge. Eine direkte Konsequenz des Einbringens von Lithium-Ionen ist die Ausbildung der Li 1s - Linie. Aufgrund des sehr geringen Wirkungsquerschnittes für die Photoionisation dieses Orbitals gelingt eine genaue Bestimmung der Energielage und die Quantifizierung dieses Signals allerdings erst bei höheren Interkalationsgraden. Veränderungen im Kohlenstoff- und Sauerstoffsignal können auf die Formation einer passivierenden Oberflächenbedeckung hinweisen.

5.1 Einleitung

Vanadiumoxide in unterschiedlichen Valenzkonfigurationen wurden in zahlreichen Arbeiten mit der Methode der Photoelektronenspektroskopie untersucht. Im Fokus der meisten Autoren liegt die Photoemission von Elektronen aus dem V 2p-Orbital, deren Bindungsenergie sich mit der chemischen Umgebung des Vanadium-Atoms verändert.

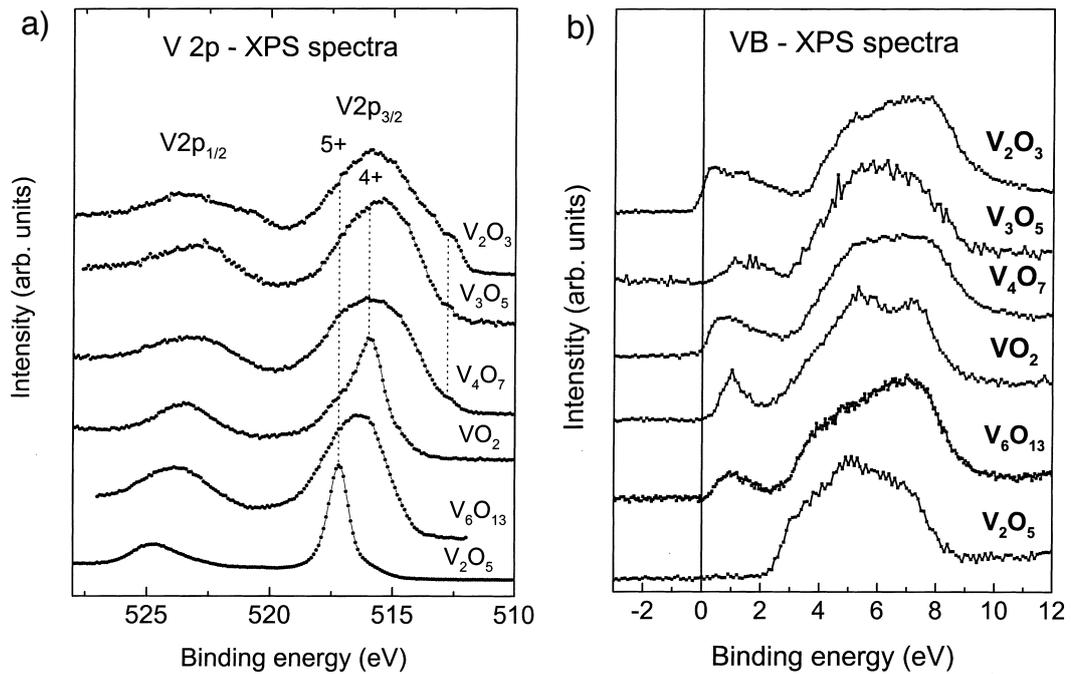


Abbildung 5.1: XPS-Spektren von V_2O_5 -Kristallen unterschiedlicher Stöchiometrien: a) V 2p-Emissionslinien b) Photoemission im Bereich des Valenzbandes [113].

Abbildung 5.1 a) zeigt Referenzspektren der V 2p-Orbitale von kristallinen Vanadiumoxidproben mit verschiedenen Stöchiometrien. Die formale Oxidationsstufe von Vanadium nimmt von unten – V^{5+} bei V_2O_5 – nach oben – V^{3+} in V_2O_3 – ab. Die Spektren zeigen die typische Spin-Bahn-Aufspaltung des Vanadium-2p-Signals (V $2p_{3/2}$ und V $2p_{1/2}$). Die Bindungsenergie der V 2p-Linien nimmt mit abnehmendem Sauerstoffanteil und der damit einhergehenden Zunahme der Elektronendichte im 3d-Band ab. Die Breite der V $2p_{3/2}$ -Linie steigt dabei mit abnehmender Oxidationszahl. Dies wird von vielen Autoren beobachtet und durch starke Coulomb-Wechselwirkungen des nach der Photoemission verbleibenden freien Zustands ("core hole") mit dem zunehmend be-

setzten 3d-Band, welche zu Multiplett-Zuständen¹ (siehe Kapitel 2.2.4) führen können, erklärt [62]. Die Multiplett-Aufspaltung der Photoelektronenlinien lässt sich deutlicher für die weiter unten betrachteten V 3p-Zustände beobachten, da diese einen größeren räumlichen Überlapp mit den V 3d-Zuständen haben [61]. Den formalen Oxidationsstufen der untersuchten Verbindungen lassen sich Bindungsenergien zuordnen, dies ist in Grafik 5.1 a) durch die gepunkteten Linien angedeutet.

Die V $2p_{1/2}$ -Linie zeigt mit abnehmender Oxidationszahl eine noch deutlichere Verbreiterung als das $2p_{3/2}$ -Signal, was allgemein auf so genannte Coster-Kronig-Auger-Übergänge zurückgeführt wird [114; 115]. Das V $2p_{1/2}$ -Signal wird bei Untersuchungen mit nicht-monochromatischen Röntgenquellen (so auch in dieser Arbeit) zudem vom Röntgensatelliten des O 1s-Peaks überlagert. Dessen Form und Fläche sind zwar prinzipiell bekannt, allerdings ist die für die Satelliten-Subtraktion notwendige Bestimmung des Untergrunds für den gesamten O 1s/V 2p-Bereich des Photoemissionsspektrums sehr komplex und führt insbesondere bei hohen Sauerstoffanteilen in der Probe zu nicht vernachlässigbaren Fehlern. Deswegen wird im Folgenden, wie in den meisten Arbeiten, auf eine Auswertung des V $2p_{1/2}$ -Signals verzichtet.

Die Energieverteilung der Photoelektronen nahe der Fermienergie entspricht bei XPS-Messungen im Wesentlichen der Dichte der besetzten Zustände (density of states, DOS) [116]. Valenzbandspektren von Vanadiumoxiden in den unterschiedlichen Konfigurationen sind in Abb. 5.1 b) dargestellt. Mit Ausnahme der V_2O_5 -Probe zeigen alle Spektren einen ähnlichen Verlauf. Einer Emission nahe des Fermi-Niveaus, etwa bei 1,3 eV, folgt eine sehr breite Linie zwischen 3 und 9 eV. Dieses Band wird hauptsächlich den mit V 3d-Zuständen hybridisierten O 2p-Orbitalen (siehe Kapitel 3.1.2) zugeordnet [62] (siehe auch Abbildung 3.3). Die Intensität der schmalen Emission nahe der Fermikante steigt mit zunehmender Besetzung der 3d-Zustände. Da V_2O_3 bei Raumtemperatur metallisches Verhalten zeigt, sind im Valenzbandspektrum dieser Probe auch besetzte Zustände an der Fermikante zu erkennen.

Wie oben bereits diskutiert, weichen polykristalline oder amorphe V_2O_5 -Proben von ihrer nominellen Stöchiometrie ab, und es wird auch ein den V^{4+} -Zuständen zuzuschreibender Anteil in ihren Vanadiumemissionslinien beobachtet [117–119]. Nabavi et al. [120] erklären diese Beobachtung dadurch, dass in nicht kristallinen Proben viele Sauerstoffbindungen in den einzelnen Mikrokristalliten nicht abgesättigt werden können und Vanadium partiell auch in der tetraedrischen VO_4 -Koordination vorliegt.

¹Die Struktur dieser Multiplett-Zustände kann aufgrund der Linienbreite der Photoelektronenlinien nicht aufgelöst werden.

5.2 Anregungsstrukturen

Die elektronische Struktur vieler Oxide der 3d-Übergangsmetalle wird von einer Hybridisierung der Metall-d-Orbitale mit den Sauerstoff-p-Niveaus geprägt, die zu einer starken Kovalenz in diesen Verbindungen führt [63; 121]. Im Falle von V_2O_5 führt ein Ladungstransfer-Mechanismus aus den 2p-Zuständen des Sauerstoff-Liganden dazu, dass die in einem ionischen Bild formal leere 3d-Schale ($3d_0$ -Konfiguration) auch einen großen Anteil an $3d_1$ - und $3d_2$ -Zuständen aufweist (vergl. Kapitel 3.1.2).

Zimmermann et. al. [61] beobachteten bei Messungen von Vanadiumoxiden unterschiedlicher Stöchiometrien eine nicht durch andere Verbindungen des Sauerstoffs erklärbare Asymmetrie des O 1s-Signals. Mögliche C–O-Verbindungen konnten durch die Abwesenheit eines Kohlenstoffsignals ausgeschlossen werden. Die Autoren ordnen diese Asymmetrie einer intrinsischen Satellitenstruktur im V 2p-Spektrum zu. Wechselwirkungen der 3d-Schale mit dem nach der Emission unbesetzten Zustand führen, neben den oben beschriebenen Linienverbreiterungen durch Multiplett-Zustände, auch zu bei höheren Bindungsenergien auftretenden Satellitenlinien der V $2p_{1/2}$ - und V $2p_{3/2}$ -Signale. Diese überlagern sich teilweise mit der O 1s-Emission. Tabelle 5.1 zeigt die von Zimmermann bestimmten relativen Energielagen der Satellitenlinien und deren Intensitätsverhältnisse. Die Daten werden sowohl durch theoretische Berechnungen [59; 63] als auch durch weitere experimentelle Arbeiten gestützt (z.B. [122; 123]).

Orbital	V_2O_5		VO_2		V_2O_3	
	ΔE_{sat}	I_{sat}/I_{main}	ΔE_{sat}	I_{sat}/I_{main}	ΔE_{sat}	I_{sat}/I_{main}
V $2p_{3/2}$	14,1 eV	0,06	10,2 eV	0,11	11,4 eV	0,17
V $2p_{1/2}$	-	-	8,3 eV	0,12	9,7 eV	0,19

Tabelle 5.1: Satellitenstruktur des V 2p-Signals. Experimentelle Daten aus [61]. ΔE_{sat} bezeichnet den Abstand des Satelliten von der jeweiligen Hauptlinie, I_{sat}/I_{main} ist das Intensitätsverhältnis von Satellit und Hauptlinie.

Die teilweise beträchtliche Intensität dieser Anregungsstrukturen insbesondere im Bereich der O 1s-Emission verfälscht die tatsächliche Intensität dieser Sauerstofflinie. Abbildung 5.2 zeigt die O 1s- und V 2p- Linien einer VO_x -Probe. Der Röntgensatellit des O 1s-Signals wurde bereits abgezogen. Die Messdaten wurden zusätzlich zu den zu erwartenden Sauerstoffverbindungen O–V und O–C sowie den V^{5+} und V^{4+} -Linien nach Tabelle 5.1 mit den V 2p-Satelliten angepasst. Stärker interkalierte Proben, lassen

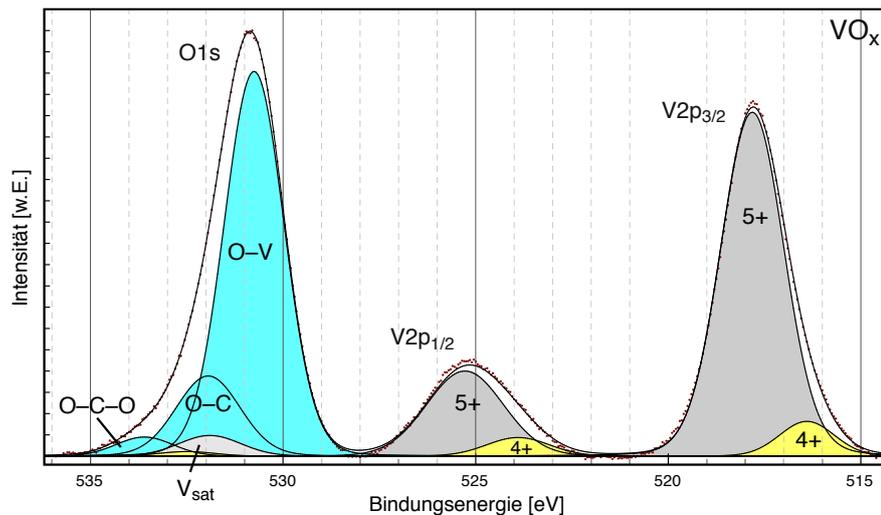


Abbildung 5.2: Beispielhafte Darstellung der intrinsischen Satellitenstruktur einer Vanadiumoxid-Probe im Bereich der O 1s- und V 2p-Linien. Grau markierte Signale lassen sich V^{5+} , gelbe V^{4+} sowie blaue Flächen den verschiedenen Sauerstoffverbindungen zuordnen

einen höheren V^{4+} -Anteil erwarten, was den Einfluss der Anregungsstruktur auf das O 1s-Signal weiter vergrößert. Auch die anderen Vanadium-Linien im Photoelektronenspektrum werden von Anregungsstrukturen begleitet [61].

5.3 Untersuchung der Interkalationsreaktion mittels XPS

Diverse Arbeiten von Wu et al. [40; 57; 71; 124] befassen sich mit der Untersuchung der Interkalationsreaktion von Li^+ und Na^+ -Ionen in V_2O_5 -Schichten mittels photoelektronenspektroskopischer Methoden (XPS, UPS, RPES (resonante Photoemissionsspektroskopie)). Das Aufdampfen der Alkalimetalle auf eine Vanadiumoxidschicht im Rezipienten der XPS/UPS-Anlage – also im UHV – erlaubt den Autoren eine in-situ Betrachtung der bei Raumtemperatur spontan auftretenden Interkalationsreaktion. Für die Beladung mit Lithium wird eine Obergrenze der zerstörungsfreien Ioneneinlagerung bei $y \approx 2,4$ (in $Li_yV_2O_5$) gefunden. Wird diese Sättigung des Interkalationsgrades überschritten, zersetzt sich das Vanadiumoxid und es bilden sich Lithiumoxide LiO_2 , Peroxide Li_2O_2 und schließlich alkalisches Metall auf der Oberfläche. Die Interkalation

beeinflusst die elektronische Struktur des Wirtsmaterials und führt, wie auch in Kapitel 3.2.2 diskutiert, zu einer Verschiebung des Fermi-niveaus um ca. 0,5 eV, während die V 2p - Linien eine Reduktion der V-Atome von V^{5+} nach V^{4+} und V^{3+} zeigen. Aus den Lithium- und V^{4+} - bzw. V^{3+} -Anteilen berechnen die Autoren, dass während der Reaktion ca. 0,32 Elektronen pro interkaliertem Li^+ -Ion aus den Li 2s-Orbitalen in V 3d-Zustände transferiert werden. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass Lithium in der Interkalationsverbindung eine polare Bindung ausbildet und nicht in vollständig ionisierter Form vorliegt.

5.3.1 Im Flüssigelektrolyten interkalierte Proben

Aufgrund der weiten Verbreitung der Systeme mit Flüssigelektrolyten sowohl in der Batterietechnik als auch bei den elektrochromen Systemen, aber auch wegen der leichten experimentellen Zugänglichkeit (werden Festelektrolyte wie z.B. LiPON verwendet, ist die Elektrodenoberfläche nicht mehr zugänglich) gibt es eine Reihe von XPS-Untersuchungen an elektrochemisch interkaliertem Vanadiumpentoxid [69; 123; 125–135].

Werden die Elektroden im Flüssigelektrolyten beladen (meist wird auch hier einmolar in Propylencarbonat (PC) gelöstes Lithiumperchlorat $LiClO_4$ verwendet), so sind im XPS-Spektrum interkalierter Schichten auch dem Elektrolyten zuzuordnende Signale zu erkennen. Insbesondere die Ausbildung der so genannten SEI (solid-electrolyte-interphase), einer die Elektrode bedeckenden stabilen Zwischenschicht, macht die Untersuchung interkalierter Elektroden oft schwierig, da die Intensität des Metallsignals beim Beladen stark zurückgeht.

Benayad et al. [131; 132] untersuchten die Interkalation in gesputterte Vanadiumoxidproben und verglichen amorphe mit kristallinen Strukturen. XPS-Spektren bestätigen, dass schon elektrochemisch unbehandeltes amorphes V_2O_5 große Anteile an V^{4+} aufweist, ganz im Gegensatz zu den kristallinen Filmen, in denen nur Signale von V^{5+} gefunden werden. Ioneninterkalation führt analog zu den im UHV bedampften Schichten zur weiteren Reduktion des Vanadiums und zum Erscheinen von V^{3+} -Zuständen, während signifikante Veränderungen der Photoemissionslinien von Sauerstoff und Kohlenstoff die Entstehung der oberflächenbedeckenden Schicht zeigen. Während in kristallinen Proben nach dem Entladen ein vergrößerter V^{4+} -Anteil zurückbleibt, unterscheiden sich die XPS-Spektren deinterkalierter amorpher Elektroden nicht von denen des unbehandelten Zustands, ein deutlicher Hinweis auf die bessere Reversibilität der

Interkalation in die ungeordneten V_2O_5 -Strukturen. XPS-Messungen der Oberfläche amorpher Proben und Spektren, die nach der mechanischen Abtragung der obersten Schichten im UHV aufgenommen wurden, unterscheiden sich nicht, so dass ein Tiefenprofil der Redoxreaktion ausgeschlossen werden kann. Die Lithium-Interkalation in amorphe gesputterte V_2O_5 -Dünnschichten wurde auch von Salvi et al. [123] mittels XPS untersucht, mit ähnlichen Ergebnissen. Der Vergleich der elektrochemisch interkalieren Ladung mit den Lithium-Anteilen in XPS-Spektren winkelaufgelöster Messungen zeigt, dass die Reduktion von Vanadium und die Bildung der SEI miteinander konkurrieren.

Einige XPS-Untersuchungen beschäftigen sich mit Mischsystemen auf Basis von V_2O_5 . Während in fast allen Arbeiten eine Reduktion des Vanadiums bei Interkalation und die Formation einer SEI gefunden werden, unterscheiden sich die betrachteten Materialsysteme vor allem im Hinblick darauf, ob auch das zusätzliche Metall "aktiv" in die Reduktionsreaktion eingebunden ist, wie z.B. für $TiVO_x$ von einigen Autoren vermutet wird (siehe Kapitel 3.3.1).

XPS-Messungen an gesputterten Silber-Vanadium-Oxiden ($Ag_{0,26}V_2O_5$) weisen in der Tat auf die Reduktion von Vanadium und Silber bei Lithiuminterkalation hin [54]. Ebenso zeigt die Analyse der V 2p- respektive Nb 3d-Signale in $NbVO_x$ -Elektroden eine parallel auftretende Reduktion beider Metalle von V^{5+} nach V^{4+} (bzw. Nb^{5+} nach Nb^{4+}) [136]. Im Gegensatz dazu wird für in einem Sol-Gel-Verfahren hergestellte elektrochrome Indiumvanadat-Filme $InVO_4$ [94] nur die Reduktion des Vanadiums von V^{5+} auf V^{4+} und V^{3+} als Folge der Lithium-Interkalation (y in $Li_yInVO_4 = 0,9$) beobachtet. Gleichzeitig erscheinen neue Strukturen in der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Emissionsregion sowie im Valenzbandspektrum, was mit der Formation von Lithiumcarbonaten (SEI) auf der Probenoberfläche erklärt wird. Das Indium-3d-Signal hingegen verschiebt bei Interkalation um etwa 0,8 eV zu geringeren Bindungsenergien, da sich die Form der Linie aber nicht verändert, scheint eine Reduktion des Indiums unwahrscheinlich. Die Verschiebung wird auf eine zunehmende elektrostatische Anziehung durch die das Indium umgebenden Sauerstoffatome zurückgeführt. Diese sind in der $InVO_4$ -Struktur teilweise mit Vanadium-Atomen verbunden und nehmen bei der Reduktion zusätzliche Ladung auf. Die Veränderungen des Vanadium- und Indiumsignals sind, bis auf das Verbleiben eines kleinen V^{4+} -Anteils, reversibel und verschwinden bei Deinterkalation der Schichten. Nickel-Vanadium-Elektroden verhalten sich analog dazu und lassen keine Veränderung der Ni 2p-Linie beim Beladen der Schichten erkennen [88].

Im Gegensatz zu den bisher präsentierten Arbeiten stehen XPS-Messungen an gesputterten Cer-Vanadium-Oxid-Elektroden CeVO_4 von Salvi et al. [137]. Die Autoren finden, dass weder Cer noch Vanadium im Verlauf der Ioneninterkalation reduziert wird und vermuten, dass das eingebrachte Lithium von der Wirtsmatrix separierte Verbindungen mit zusätzlichem Sauerstoff bildet.

5.3.2 Probenbehandlung

Ein prinzipielles Problem der Ex-situ-Methode der Photoelektronenspektroskopie sind Verunreinigungen der Oberfläche, vor allem durch Kohlenstoff und Sauerstoff-Verbindungen. Neben einer offensichtlichen Veränderung der Signale dieser Elemente im Vergleich zu einer "sauberen" Probe und der deswegen oft schwierigen bis unmöglichen Zuordnung dieser zu Verbindungen der untersuchten Probe gehen mit Oberflächenadsorbaten auch Veränderungen der Bandstruktur der obersten Atomlagen einher. So ist das gemessene Fermi-niveau einer verunreinigten Probe oftmals durch aufgrund der Oberflächenbedeckung vorhandene Zustände festgelegt (fermi level pinning), so dass sich beispielsweise keine Aussagen über das tatsächliche – sich bei Interkalationsreaktionen verschiebende [57] – Fermi-niveau der Probe machen lassen. Eine Möglichkeit, die Probenoberfläche zu reinigen, ist das Abtragen der obersten Atomlagen mittels eines Argon-Ionen-Strahls. Damit lassen sich zwar die Verunreinigungen entfernen, allerdings ist die Sputterraten nicht für alle auf der Probenoberfläche vorhandenen Elemente gleich (preferential sputtering), so dass auch die zu untersuchende Probe eventuell chemisch verändert wird. In der Tat lässt sich Sauerstoff leichter als Vanadium aus der V_2O_5 -Matrix entfernen [138], dies hat eine Reduktion der Probenoberfläche beim Sputtern zur Folge.

Silversmith et al. [114] untersuchten die unterschiedlichen Oxidationszustände von Vanadiumoxid mittels XPS. Stöchiometrische V_2O_5 -Proben wurden dazu mit Ar^+ -Ionen (Energie des Ionenstrahls: 2,5 keV) beschossen. Es zeigte sich, dass im Argon-Strahl die Reduktion von V_2O_5 nach kurzer Zeit beginnt - schon nach 12 Sekunden wird z.B. ein V^{4+} -Anteil im $\text{V } 2p_{3/2}$ -Peak von 50% beobachtet. Aufgrund dieser Beobachtungen wird in dieser Arbeit auf die Reinigung der Probenoberfläche durch Ar^+ -Sputtern verzichtet. Die Autoren von [114] untersuchten ebenso, ob auch die Röntgenstrahlung reduzierend wirkt. Hierbei wurde, auch nach einer Bestrahlungszeit von mehreren Stunden, nur ein zusätzlicher V^{4+} -Anteil des Vanadium-Peaks von < 5% beobachtet. Deswegen werden auch in dieser Arbeit die Wechselwirkungen der Anregungsquelle mit der Probe als vernachlässigbar betrachtet.

Um eine mögliche Reoxidation der interkalierten Proben zu vermeiden, muss deren Kontaktzeit mit der Umgebungsatmosphäre minimiert werden. Zudem sind Lithium und viele seiner Verbindungen extrem reaktiv, so besteht beispielsweise in Anwesenheit von Stickstoff die Möglichkeit zur Nitridbildung. Interkalierte Proben werden deswegen im allgemeinen unter Argonatmosphäre gelagert. Im Optimalfall werden sämtliche elektrochemischen Experimente in einer Ar^+ -gefüllten Glovebox durchgeführt und die Probe ohne weiteren Luftkontakt ins XPS-Spektrometer eingebracht. Die Oberflächenanalyse-Anlage am IPI besitzt keine solche Vorrichtung zum Probentransfer, deswegen ist der Kontakt auch von interkalierten Proben mit der Umgebungsatmosphäre nicht zu vermeiden. Castle et al. [134] untersuchten den Einfluss der Umgebungsatmosphäre auf die XPS-Spektren interkalierter Vanadiumoxid-Proben. Insbesondere betrachteten die Autoren den Einfluss eines kurzen (maximal 60 s) Kontakts interkalierter Proben mit Luft auf die XPS-Messungen. Im Rahmen der Fehlergenauigkeit (Energieauflösung der XPS, Verunreinigungen im Elektrolyten) finden sie keinen Unterschied in den XPS-Spektren zwischen ausschließlich unter Ar^+ behandelten und solchen Proben, die kurze Zeit der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt waren. Somit scheint eine solche Probenbehandlung vertretbar.

5.4 XPS-Messungen

Gegenstand dieses Abschnitts ist die systematische Untersuchung der durch die Interkalation verursachten Veränderungen der chemischen und elektronischen Eigenschaften der Elektroden. Hierzu wurden XPS-Messungen an sukzessive mit Lithiumionen beladenen VO_x -, TaVO_x -, NbVO_x - und TiVO_x - Schichten durchgeführt. Folgende Punkte sind von besonderem Interesse:

- Die Untersuchung von Veränderungen der Energieniveaus der Metallatome durch die sich verändernde chemische Umgebung. Besonderes Interesse obliegt der Entwicklung der formalen Oxidationsstufen im Vergleich der Materialsysteme.
- Die Quantifizierung der in den Elektroden enthaltenen Elemente.
- Eine mögliche Ausbildung weiterer Komponenten in den Kohlenstoff- und Sauerstoff-Signalen aufgrund von neuen Verbindungen auf der Probenoberfläche.

- Vergleich von deinterkalierten mit unbehandelten Proben.

5.4.1 Vanadiumoxid-Schichten

Zusätzlich zu den als Gegenelektrode in Frage kommenden Materialsystemen wurden auch reine Vanadiumoxidschichten untersucht. Die Herstellung und Charakterisierung dieses Systems mittels Sputterdeposition ist Thema der Bachelorarbeit von M. Becker [33]. Für die XPS-Messungen wurden einige 100 nm dicke VO_x-Proben hergestellt, als Target kam metallisches Vanadium zum Einsatz. Tabelle 5.2 stellt die Sputterparameter zusammen.

	Sputterrate ($\frac{nm}{min}$)	Leistung (W)	Gasmenge (sccm)	O ₂ -Anteil (%)
VO _x	1,08	200	40	50

Tabelle 5.2: Sputterparameter der VO_x-Schichten.

Zyklovoltammetrische Messungen dieser Schichten zeigen zwei scharf abgegrenzte Reduktions- sowie Oxidationsschritte (siehe Abbildung 3.5), die auf eine gute Mikro-Kristallinität der im XRD amorph erscheinenden Proben schließen lassen. Eine ausführliche Charakterisierung dieses Materialsystems findet sich auch in [32].

5.4.2 Vorbehandlung der Proben

Die Lithiuminterkalation erfolgte galvanostatisch so lange bei einem konstanten Stromfluss ($100\mu A/cm^2$), bis der gewünschte Interkalationsgrad erreicht war. Eine Vorkonditionierung diente dazu, den Einfluss der in den ersten Zyklen möglicherweise irreversibel in den Schichten verbleibenden Ladung auf die XPS-Messungen auszuschließen. Das Entladen einiger Proben wurde solange im galvanostatischen Modus durchgeführt, bis das "sicheres" Potential erreicht war. Die in der Schicht verbliebene Ladung wurde anschließend potentiostatisch bei diesem Potential deinterkaliert, bis die Stromdichte auf $1\mu A/cm^2$ gesunken bzw. ein Zeitraum von 600 s vergangen war.

Wie oben beschrieben, bedarf es für die mit Lithium beladenen Proben aufgrund ihrer Reaktivität besonderer Vorsichtsmaßnahmen, um die Kontaktzeit mit der Umgebungsluft zu minimieren. Die hier angewandte Reinigungsprozedur für interkalierte

Elektroden wurde von Salvi et al. vorgeschlagen [137] und von weiteren Autoren verwendet [69; 139; 140].

Direkt nach dem Beladen wurden die Proben mit nicht-wässrigem Acetonitril (ACN, anhydrous, 99,7%) gereinigt, um Verunreinigungen durch den Elektrolyten zu entfernen, anschließend wurden sie bis zum nächsten Präparationsschritt in ACN aufbewahrt. Dieser erfolgte in einer mit Argon gefüllten Glovebag. Dort wurden die Schichten ein weiteres Mal mit ACN und anschließend mit Isopropanol gereinigt, getrocknet, zugeschnitten und auf den Probenträger der XPS-Anlage aufgeklebt. Der Transport zur Oberflächenanalytik erfolgte ebenfalls unter Argonatmosphäre. Einzig beim Einschleusen der Proben – also im Zeitraum zwischen dem Öffnen der Transportbox und dem Evakuieren der Probenschleuse – war ein Kontakt der Proben mit der Umgebungsatmosphäre unvermeidbar. Keine Probe war während der ganzen Prozedur länger als 30 s der Raumluft ausgesetzt.

Elektrochemisch unbehandelte (virgin) Proben wurden ohne weitere Reinigung direkt aus der Umgebungsatmosphäre in die Messapparatur eingebracht.

5.4.3 Messparameter

Sämtliche XPS-Messungen dieser Arbeit wurden mit der ESCA-Anlage des I. Physikalischen Instituts durchgeführt (Beschreibung der Anlage siehe Kapitel 2.2.1). Um die betrachteten Materialsysteme vergleichen zu können, wurden alle Proben mit einem identischen Messprotokoll untersucht:

- Als Anregungsquelle wurde die K_{α} -Linie der Mg-Anode der Röntgenröhre verwendet. Diese wurde mit einer konstanten Leistung von 300 W betrieben.
- Zur grundlegenden Materialanalyse wurden zunächst Übersichtsspektren im Bereich von 600 bis 0 eV Bindungsenergie mit einer Schrittweite von 0,2 eV bei einer Pass-Energie von 50 eV aufgenommen. Aus den aufgrund unterschiedlicher elektrostatischer Probenauf Ladungen variierenden Peaklagen der relevanten Elemente wurden anschließend jeweils die Messparameter der Detailmessungen festgelegt.
- Die so bestimmten Regionen wurden mit verbesserter Energieauflösung (Schrittweite 0,05 eV) und einer, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu vergrößern, auf 2,5 s

verlängerten Integrationszeit aufgenommen. Um die Messdauer trotz des geringen Photoionisationswirkungsquerschnittes der Li 1s-Linie in einem praktikablen Rahmen zu halten, wurde weiterhin eine Pass-Energie von 50 eV verwendet und eine etwas schlechtere Energieauflösung zu Gunsten der Detektierbarkeit des interkalierten Lithiums in Kauf genommen.

- Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der kommerziell erhältlichen Software UNIFIT 2005 [42].
- Die Bindungsenergien wurden mittels der in allen Messungen auftretenden und Verunreinigungen der Probenoberfläche durch CH_2 - CH_2 -Verbindungen (z.B. durch Pumpenöl im Rezipienten) zuzuordnenden Komponente der C 1s-Linie (285,0 eV) um Aufladungseffekte korrigiert. Die Bindungsenergie-Skala des Instruments wurde zuvor auf die bekannten Lagen der Au $4f_{7/2}$ - (84,0 eV) und Cu $2p_{3/2}$ -Linien (932,5 eV) kalibriert.
- Die Elementquantifizierung erfolgte nach der in Kapitel 2.2.6 beschriebenen Methode, die auf die von Scofield berechneten Wirkungsquerschnitte für Photoionisation zurückgreift [46].

5.4.4 Elektrochemisch unbehandelte Proben

Zunächst sollen die elektrochemisch unbehandelten Proben aller Materialsysteme betrachtet werden. Abbildung 5.3 zeigt Übersichtsspektren der verschiedenen Vanadiumverbindungen und eine Zuordnung der beobachteten Signale zu den entsprechenden Elementen und Energieniveaus.

Die Photoemissionslinien der in diesem Energiebereich gelegenen Orbitale von Vanadium, Sauerstoff und Kohlenstoff treten erwartungsgemäß in allen Spektren auf. Messkurven der Mischsysteme zeigen die Signale des jeweiligen Dotanden. Zudem wird in vielen Messungen eine Linie geringer Intensität bei ca. 400 eV beobachtet, die dem Stickstoff 1s-Orbital zugeordnet werden kann. Diese ist wahrscheinlich auf während der Probenpräparation entstandene Oberflächenverunreinigungen zurückzuführen und wird im Folgenden nicht weiter betrachtet. Die für die Detailmessungen relevanten Bindungsenergie-Bereiche sind grau hinterlegt.

Detailspektren der Region mit den prominentesten Linien von Sauerstoff und Vana-

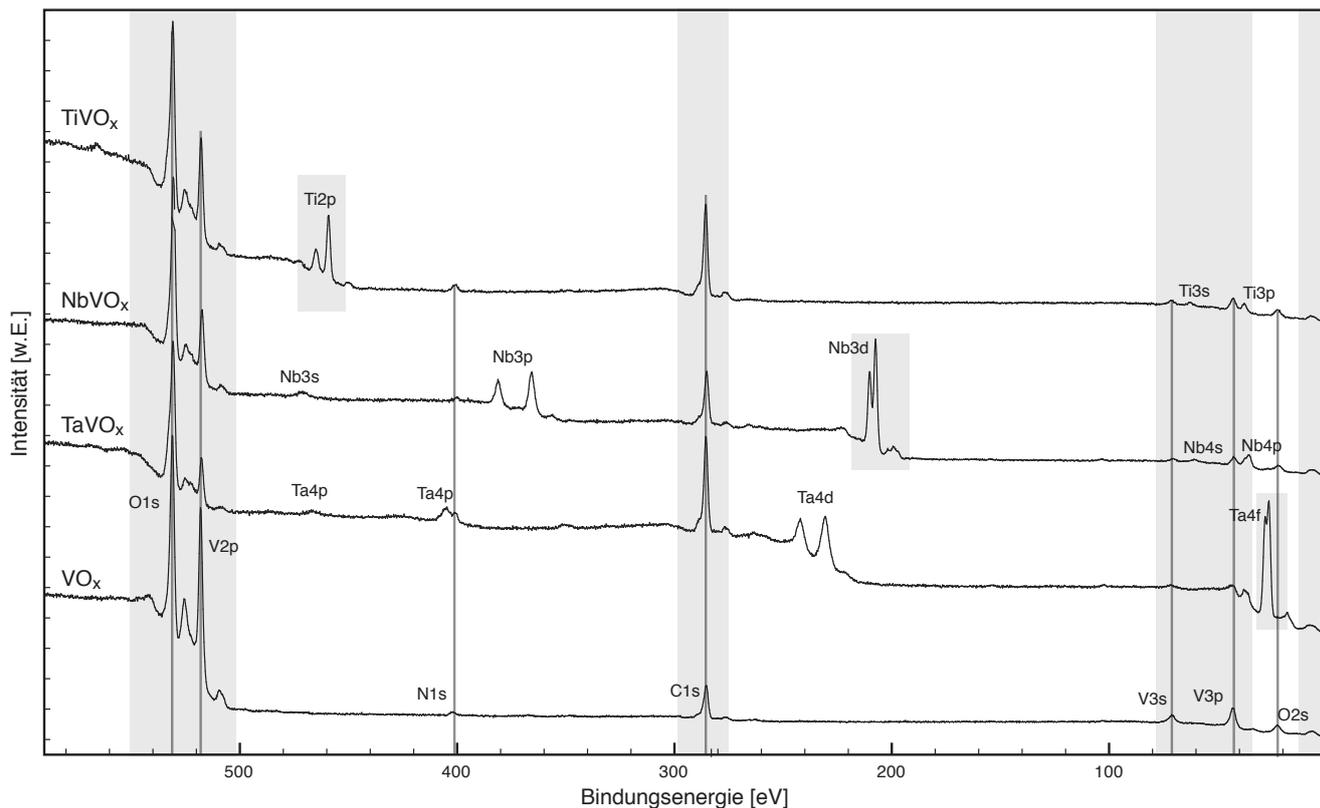


Abbildung 5.3: Übersichtsspektren elektrochemisch unbehandelter Proben aller Materialsysteme und Zuordnung der Photoemissionslinien. Grau hinterlegte Bereiche zeigen die Energiebereiche der im Folgenden berichteten Detailmessungen.

dium sind in Abbildung 5.4 a) zusammengestellt. Unbehandelte VO_x -Proben (untere Kurve) zeigen die die Maxima der Photoelektronenlinien der Vanadium V $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Orbitale bei einer Bindungsenergie von 517,7 eV ($2p_{3/2}$) respektive 525,2 eV ($2p_{1/2}$). Diese Positionen stimmen gut mit den in der Literatur berichteten Werten für gesputterte V_2O_5 -Proben [123] überein. Die gegenüber der V $2p_{3/2}$ -Emission breitere V $2p_{1/2}$ -Linie kann durch Coster-Kronig-Auger-Effekte erklärt werden (siehe 5.1). Die Anpassung des V $2p_{3/2}$ -Signals durch Voigt-Linien (siehe Abbildung 5.14 in Kapitel 5.4.6) zeigt, dass dieses aus zwei Komponenten besteht, die den formalen Oxidationsstufen V^{5+} und V^{4+} zugeordnet werden können und die typisch für nicht kristalline Vanadiumoxide sind. Unbehandelte VO_x -Proben enthalten einen relativen Anteil an V^{4+} -Zuständen von ca. 13%.

Das Sauerstoff O 1s-Signal der VO_x -Elektroden hat sein Maximum bei 530,9 eV und

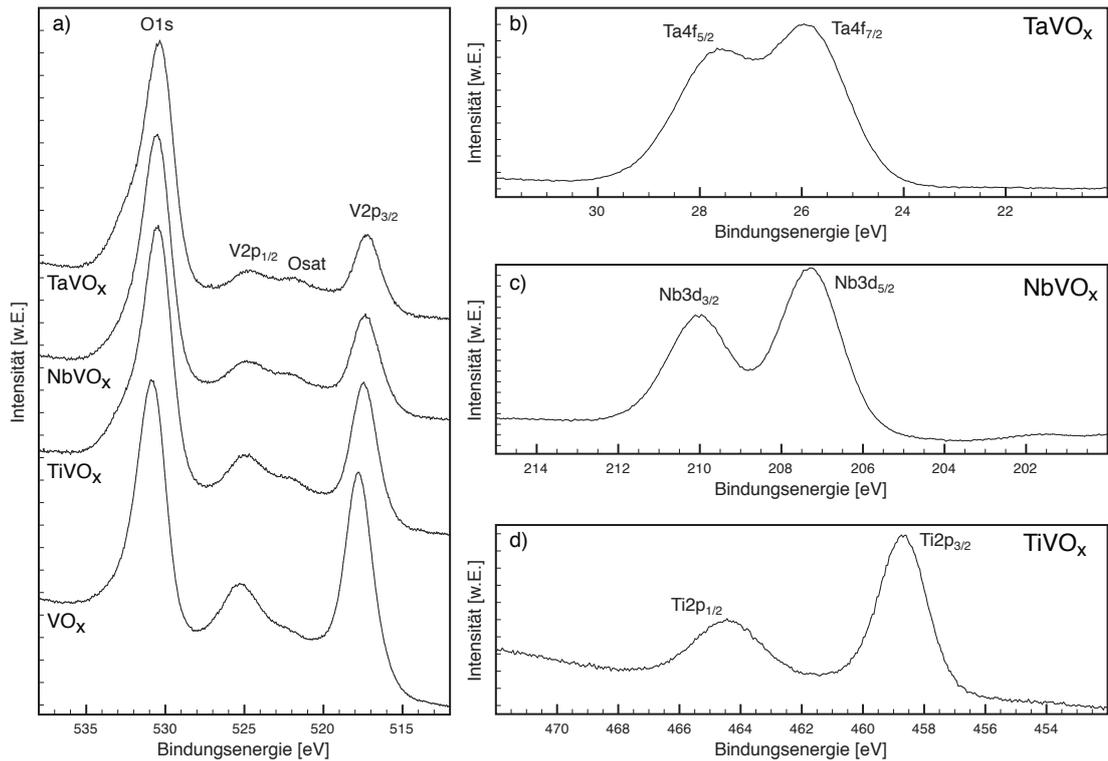


Abbildung 5.4: XPS-Detailmessungen der unbehandelten Proben. a) O 1s – V 2p - Region, b) Ta 4f- c) Nb 3d- und d) Ti 2p- Linien

lässt sich größtenteils den V–O und V=O-Bindungen zuordnen. Das asymmetrische Profil der O 1s-Linie deutet allerdings auf weitere Sauerstoffverbindungen auf der Probenoberfläche hin, wie auch in Abbildung 5.2 verdeutlicht wird. Komponenten bei höheren Bindungsenergien können ihre Ursache beispielsweise in Kohlenstoffverbindungen und Hydroxyl-Gruppen haben und werden in Kapitel 5.4.5 diskutiert. Der Röntgensatellit des O 1s-Peaks (O_{sat}) kollidiert mit der V 2p_{1/2}-Linie.

Einen analogen Verlauf zeigen die Detailspektren der O 1s – V 2p -Region der Verbindungen von Vanadiumoxid mit einem weiteren Übergangsmetall. Die Energielagen der V 2p-Photoemissionslinien sind gegenüber denen der VO_x-Proben leicht zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, was eventuell darauf hindeutet, dass das zusätzliche Metallatom die chemische Umgebung der Vanadiumatome beeinflusst. Da sich die O 1s-Linie allerdings parallel verschiebt und die relativen Abstände der O 1s und V 2p_{3/2} Peaks konstant bleiben, kommt als Ursache für diese Energieverschiebung möglicherweise auch eine Verschiebung des C 1s -Signals und damit der Energie-

ferenz in Frage. In den Mischoxiden werden höhere V^{4+} -Anteile gefunden als in den undotierten VO_x -Schichten ($TaVO_x$: 16%, $NbVO_x$: 20%, $TiVO_x$: 15%). Dies und die größeren Linienbreiten dieser dotierten Systeme deuten ganz allgemein auf eine stärkere Unordnung in diesen Proben hin, wie auch schon die zykl voltammperischen Messungen vermuten ließen.

Die Photoelektronenlinien der jeweiligen Dotanden sind in Abbildung 5.4 b) bis d) dargestellt. Die $4f_{7/2}$ -Linie von Tantal hat ihr Intensitätsmaximum bei 25,9 eV, der Ta $4f_{5/2}$ -Peak liegt bei 27,7 eV. Diese Positionen werden für Tantal in seiner höchsten formalen Oxidationsstufe Ta^{5+} berichtet [141]. Eine Kurvenanpassung des aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Signals gelingt problemlos mit einer Doppellinie und schließt das Vorhandensein weiterer Komponenten aus. Das Auftreten der Nb $3d_{5/2}$ -Linie bei 207,3 eV und des Nb $3d_{3/2}$ -Peaks bei 210 eV lassen darauf schließen, dass Niob ebenfalls ausschließlich in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt [142; 143]. Die Ti $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Peaks der mit Titan dotierten Proben schließlich sind bei Bindungsenergien von 458,7 eV ($2p_{3/2}$) und 464,4 eV ($2p_{1/2}$) zu finden, liegen nach [130; 144] bei den für TiO_2 zu erwartenden Werten und entsprechen somit der formalen Oxidationsstufe Ti^{4+} .

Abbildung 5.5 stellt Detailmessungen der Region um die V 3s- und V 3p-Linien für alle Materialsysteme zusammen. In diesem Bereich liegt auch die später bei Ioneninterkalation auftretende Li 1s- Linie (55 - 56 eV). Die Energielagen der V 3s- und V 3p-Emissionen der VO_x -Schichten liegen mit Werten von 70,7 eV und 42,6 eV bei den für V_2O_5 berichteten Werten [61; 143]. Diese Energiepositionen werden auch - bei größerer Halbwertsbreite - für die dotierten System beobachtet. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der 3p-Linien liegt mit $\Delta E \approx 1$ eV jenseits der der Energieauflösung der Messapparatur. $TaVO_x$ - Schichten lassen im Gegensatz zu den anderen Systemen trotzdem eine Aufspaltung dieser Emission um mehr als 2 eV erkennen. Da die Energieaufspaltung der Photoemissionslinien aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung im Wesentlichen vom Grundzustand des ionisierten Atoms vorgegeben ist ("initial-state-effect"), hängt ihr Wert kaum von der chemischen Umgebung der Vanadium-Atome ab. Somit sind Multiplett-Effekte [145], die durch die Wechselwirkungen der 3p- und 3d -Orbitale aufgrund überlappender Wellenfunktionen entstehen, die wahrscheinlichere Ursache der Aufspaltung. Dies ist ein Hinweis, dass $TaVO_x$ eine grundlegend andere elektronische Struktur besitzt als die anderen (Misch-)Oxide. Die oben schon für die V 2p-Linien diskutierten Anregungsstrukturen treten verstärkt für die V 3p-Emission auf [61] und sind in den Spektren der Mischsysteme bei ca. 52 eV – nahe am Li 1s-Signal – sichtbar.

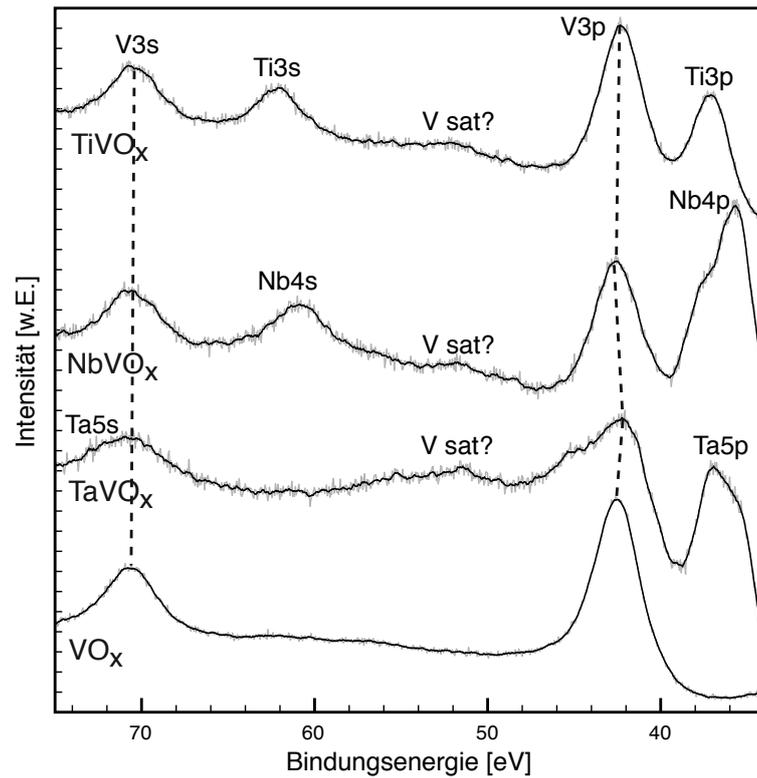


Abbildung 5.5: XPS-Detailmessungen der unbehandelten Proben: V 3s – V 3p-Region.

Die elementare Zusammensetzung der unbehandelten Schichten wurde aus den Detailspektren und den in Abbildung 5.9 dargestellten Messungen der C 1s-Region ermittelt und ist in Tabelle 5.3 zusammengestellt. Eine detaillierte Analyse des Kohlenstoffsignals folgt weiter unten (Kapitel 5.4.5), da die Schichten aber über einen undefinierten Zeitraum der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt waren, unterscheiden sich ihre relativen Kohlenstoffanteile teilweise beträchtlich.

Der " $O_{Metalloxyd}$ "-Anteil berechnet sich aus dem gesamten Sauerstoffsignal abzüglich der den Kohlenstoffverbindungen (C–O: C2, O=C–O: C3) zuzuordnenden Komponenten zu $O_{Metalloxyd} = O_{gesamt} - C2 - 2 \cdot C3$. Dieser Wert kann allerdings nur eine grobe Abschätzung sein, da weitere möglicherweise auf der Probenoberfläche zu findende Verbindungen wie O=C–N oder O–H-Gruppen und die Satellitenstruktur der V 2p-Linien im O 1s-Signal für seine Berechnung nicht betrachtet werden. Diese Berechnungsweise ist nur für die unbehandelten Proben vertretbar, da das C 1s-Signal

von Proben nach der elektrochemischen Behandlung durch die sich ausbildende SEI weitaus komplexer wird. Das Verhältnis " $O_{Metalloxid}/Metalle$ " gibt somit einen Hinweis auf die Sauerstoffstöchiometrie x der Elektroden.

	VO_x	$TaVO_x$	$NbVO_x$	$TiVO_x$
V_{gesamt}	19,6%	3,6%	6,8%	8,0%
V^{5+}	17,1%	3,1%	5,5%	6,8%
V^{4+}	2,5%	0,6%	1,4%	1,2%
V^{4+}/V_{gesamt}	12,6%	16,2%	19,8%	15,2%
Ta/Ti/Nb		9,7%	12,7%	5,9%
O_{gesamt}	54,4%	34,5%	45,2%	40,1%
$O_{Metalloxid}$	49,4%	22,6%	35,4%	27,5%
C_{gesamt}	27,2%	52,4%	35,8%	46,6%
C1	23,4%	43,3%	29,3%	38,5%
C2	2,7%	6,3%	3,3%	3,5%
C3	1,2%	2,8%	3,3%	4,6%
O/Metalle	2,78	2,58	2,32	2,89
$O_{Metalloxid}/Metalle$	2,53	1,69	1,82	1,98
V/Metalle	1	0,27	0,35	0,58

Tabelle 5.3: Elementare Zusammensetzung der unbehandelten Proben aller Materialsysteme. $O_{Metalloxid}$ entspricht dem Anteil des Sauerstoffs, der der Metallbindung zugeordnet werden kann. C1 bezeichnet aliphatische Kohlenwasserstoffverbindungen, C2 entspricht C–O und C3 wird O=C–O-Verbindungen zugeordnet

An dieser Stelle fallen die ersten großen Unterschiede zwischen den Materialsystemen auf. Entspricht x in undotiertem VO_x ziemlich genau der Stöchiometrie des vollständig oxidierten V_2O_5 , lassen sich für die Mischoxide deutliche Unterschiede erkennen: $TaVO_x$ - und $NbVO_x$ -Schichten weichen mit Werten $x < 2$ von der bei Mischung separierter Ta_2O_5 – V_2O_5 bzw. Nb_2O_5 – V_2O_5 -Phasen zu erwartenden Komposition mit $x = 2,5$ ab. Eine mit $x \approx 2$ weniger ausgeprägte Sauerstoffarmut zeigen $TiVO_x$ -Schichten – eine Mischung von separierten V_2O_5 - und TiO_2 -Phasen im Verhältnis V:Ti von 60:40 at% würde ein x von 2,3 erwarten lassen.

Der geringe Sauerstoffanteil an der Probenoberfläche bei gleichzeitigen Hinweisen, dass Nb, Ta, Ti und V jeweils in einer hohen formalen Oxidationsstufe vorliegen, lässt auf chemische Verbindungen zwischen den Metalloxiden, also die Ausbildung einer Mischoxidstruktur, schließen. Ein einfacher "Verdünnungseffekt", eine Mischung völ-

lig separierter Phasen von Vanadiumoxid und dem Oxid des jeweiligen Dotanden, ist unwahrscheinlich. Zu sehr ähnlichen Ergebnissen kommen Chen et al. [82], die aufgedampfte NbVO_x-Filme unter anderem mit XPS untersuchten und Vanadium- bzw. Niobsignale an Energiepositionen wie in dieser Arbeit finden. Auf Basis zusätzlicher FTIR²- und Photolumineszenz-Messungen schlagen die Autoren vor, dass die Beimischung von – in diesem Fall – Niob in die V₂O₅-Struktur zur Reduktion der Vanadyl V=O-Bindungen zu V–Nb–O-Verbindungen führt, deren Anzahl mit dem Nb-Anteil in den Proben wächst.

Die geringe Analysetiefe der XPS und die große Amorphizität der Proben, welche eine Strukturanalyse beispielsweise per Röntgendiffraktometrie (XRD) unmöglich macht, verhindern weitergehende Aussagen über die strukturellen Eigenschaften der Elektroden.

Der auf die Summe der Metalle bezogene Anteil von Vanadium auf der Oberfläche der TaVO_x- und NbVO_x-Elektroden weicht mit ca. 27% (Ta) bzw. 35% (Nb) unerwartet deutlich von der Komposition des jeweiligen Sputtertargets (V:Ta bzw V:Nb : 50:50at%) ab. Die Komposition der Titanvanadium-Elektroden entspricht dahingegen mit 58% Vanadium-Anteil sehr gut dem Verhältnis dieser Elemente im Target (V:Ti: 60:40at%). Die Gründe für diese starke Abweichung sind unklar, mögliche Ursachen könnten im bevorzugten Sputtern von Nb und Ta gegenüber V zu suchen sein.

5.4.5 Solid-Electrolyte-Interphase

Eine grundsätzliche Veränderung der XPS-Spektren mit zunehmendem Interkalationsgrad ergibt sich durch die Bildung einer Festkörper-Elektrolyt-Zwischenschicht (engl. SEI: solid-electrolyte-interphase) auf der Probenoberfläche. Diese entsteht bei den für stärkere Beladung nötigen niedrigen elektrochemischen Potentialen und besteht hauptsächlich aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten. Die Schicht lässt sich durch die oben beschriebene Reinigungsprozedur nicht oder nur unvollständig entfernen. Die Bildung einer SEI ist ein prinzipielles Problem sowohl in der Lithiumbatterietechnik als auch im Bereich der elektrochromen Materialien und kann langfristig zu einer Verschlechterung der Elektrodeneigenschaften führen.

Abbildung 5.6 zeigt beispielhaft Übersichtsspektren einer mit 40 mC/cm² beladenen TaVO_x-Schicht im Vergleich mit der unbehandelten Probe. Aufgrund der großen Ober-

²FTIR: Fourier-transformierte Infrarot-Spektroskopie.

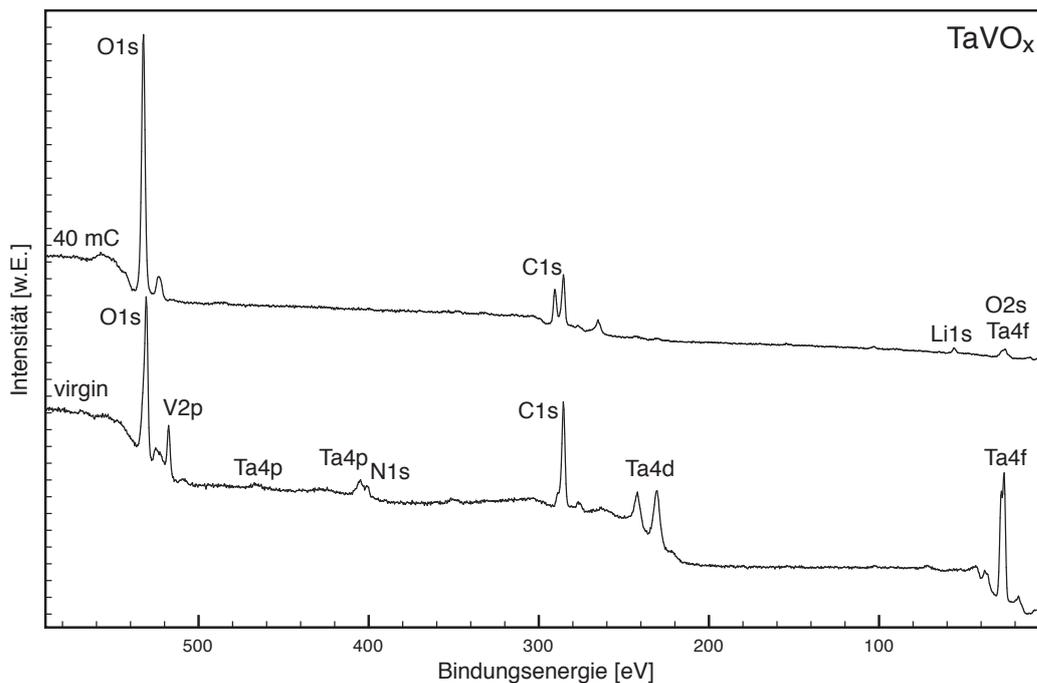


Abbildung 5.6: XPS-Übersichtsspektrum einer TaVO_x -Schicht, unten: unbehandelte Probe, oben: mit 40 mC/cm^2 beladene Probe.

flächensensitivität der Photoelektronenspektroskopie verschwinden die Signale von Tantal und Vanadium im Spektrum der beladenen Probe fast vollständig. Die verschobene Energielage der O 1s-Signals auf ca. 532 eV und das Auftreten einer zweiten Hauptkomponente der C 1s-Linie bei 289,5 eV sowie der Li 1s-Peak bei 55,2 eV stimmen ebenso wie die aus den Peakflächen ermittelte Stöchiometrie gut mit den in [146] berichteten Werten für Li_2CO_3 überein.

Detailmessungen des Sauerstoff 1s-Signals der untersuchten Materialsysteme im Verlauf der Interkalation sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Abbildung 5.8 a) verdeutlicht exemplarisch die Dekomposition dieses Signals in seine Komponenten (O1, O2, O3). Anregungsstrukturen des benachbarten Vanadium-2p-Peaks werden an dieser Stelle vernachlässigt.

Die für unbehandelte ("virgin" 5.8 a)) und schwach interkalierte Proben dominierende Linie O1 (ca. 530,5 eV) kann dem Metalloxid zugeordnet werden. Eine Differenzierung zwischen den mit Vanadium bzw. dem zusätzlichen Übergangsmetall (Ta, Nb,

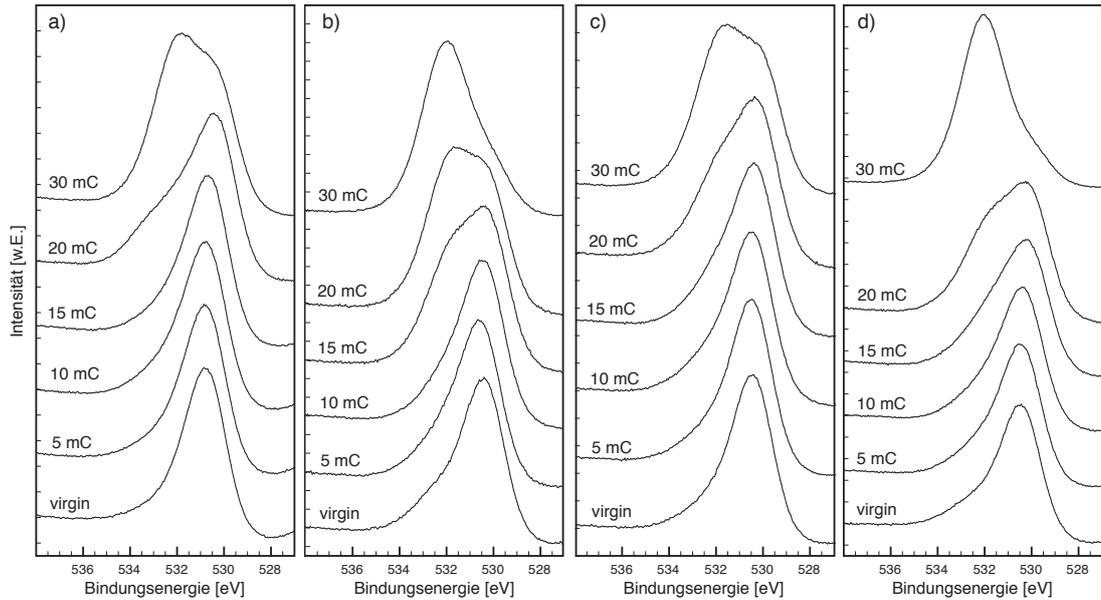


Abbildung 5.7: XPS-Spektren der O 1s-Linie für verschiedene Beladungszustände der Elektroden. (a) VO_x , (b) TaVO_x , (c) NbVO_x und (d) TiVO_x

Ti) verbundenen Sauerstoffatome ist allerdings aufgrund der zu ähnlichen chemischen Konfiguration des Sauerstoffs in den Metalloxiden allgemein nicht möglich. Die Asymmetrie der O 1s-Linie unbehandelter Proben bei höheren Bindungsenergien lässt sich, wie oben diskutiert, dem Auftreten von Signalen zusätzlicher Sauerstoffverbindungen typischer Oberflächenkontaminationen erklären: Während die O2-Linie (531,8 eV) C–O-, O=C–N-, O=C–O-Bindungen zugeordnet werden kann [69; 143], hat das O3-Signal (533,4 eV) seinen wahrscheinlichen Ursprung in oberflächen-adsorbierten O–H-Gruppen [143].

Die Interkalationsreaktion geht mit der Zunahme der O 1s-Komponenten bei höheren Bindungsenergien einher. Die Linie O2' bei 532 eV, die ab einer Beladung von 20 - 30 mC/cm^2 alle Spektren dominiert, wird von [69] den C–O-Bindungen aus Lithiumcarbonat Li_2CO_3 zugeschrieben und überlagert die schon im unbehandelten Film sichtbare und den Oberflächenverunreinigungen zugeordnete C–O-Komponente (O2). Nach Zhuang et al. [147], die die Wechselwirkungen von Propylencarbonat mit metallischem Lithium mittels XPS untersuchten, können sich während der Zersetzung des Elektrolyten auch Lithium-Alkyl-Carbonate ROCO_2Li und Lithium-Alkoxide $\text{R-CH}_2\text{OLi}$ bilden. Eine möglicherweise mit diesen Verbindungen korrespondierende dritte Linie (O3') des Sauerstoff-1s-Signals bei ca. 533 eV ist tatsächlich in vielen Spektren zu beob-

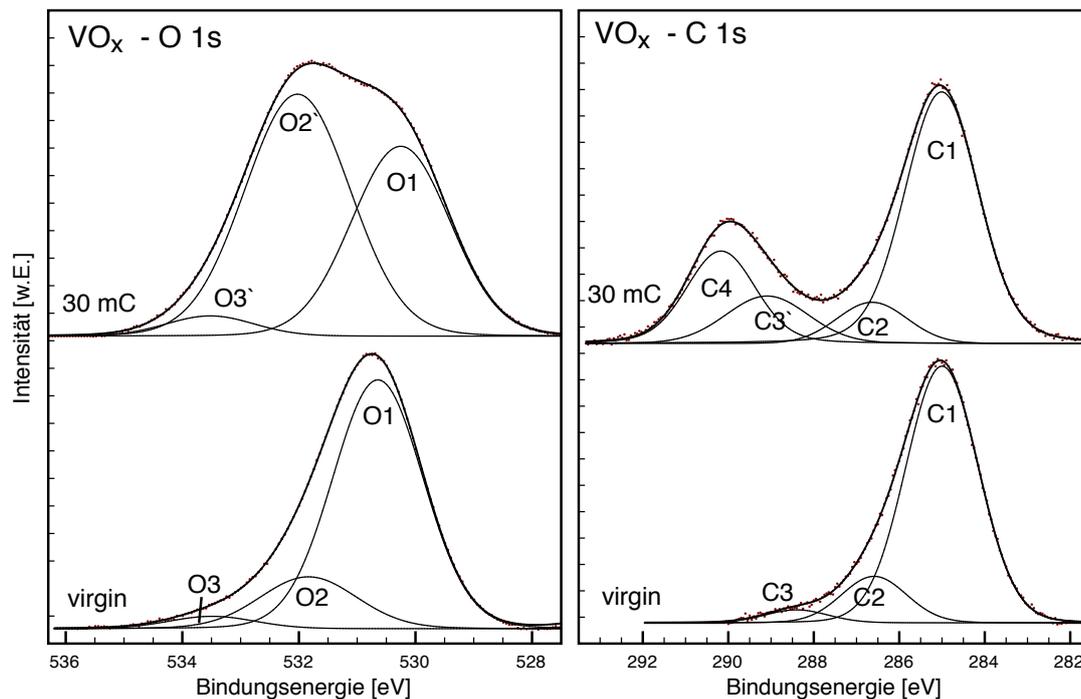


Abbildung 5.8: Exemplarische Darstellung der verschiedenen den Spezies zuzuordnenden Komponenten in den XPS-Spektren der O1s- und C1s-Linie von VO_x -Schichten.

achten, sie wird allerdings beim Beladen durch die intensive und breite Komponente bei 532 eV überlagert. Zudem ist eine scharfe Abgrenzung gegenüber dem Signal der Hydroxyl-Gruppen (O3) aufgrund fast identischer Energielagen nicht möglich.

Eine Kurvenanpassung für alle Messungen und damit die Zuordnung aller Komponenten der O 1s-Signale zu den auf den Probenoberflächen vorhandenen Sauerstoffverbindungen ist aufgrund der Komplexität des Signals (die mindestens drei Sauerstoffspezies werden zusätzlich von den oben beschriebenen Anregungsstrukturen durch Vanadium-Satelliten, siehe Kapitel 5.2, überlagert.) und den deswegen uneindeutigen Fits schwierig und wird mit steigendem Interkalationsgrad unmöglich.

Die Bildung einer die Oberfläche bedeckenden Schicht ist noch deutlicher anhand der Photoemissionslinien des Kohlenstoffs zu beobachten. Abbildung 5.9 stellt XPS-Detail-Messungen des C 1s-Signals aller Materialsysteme mit von unten nach oben zunehmenden Interkalationsgrad zusammen, während in Grafik 5.8 b) die mögliche Dekom-

position dieser Linien exemplarisch für eine VO_x -Schicht dargestellt ist.

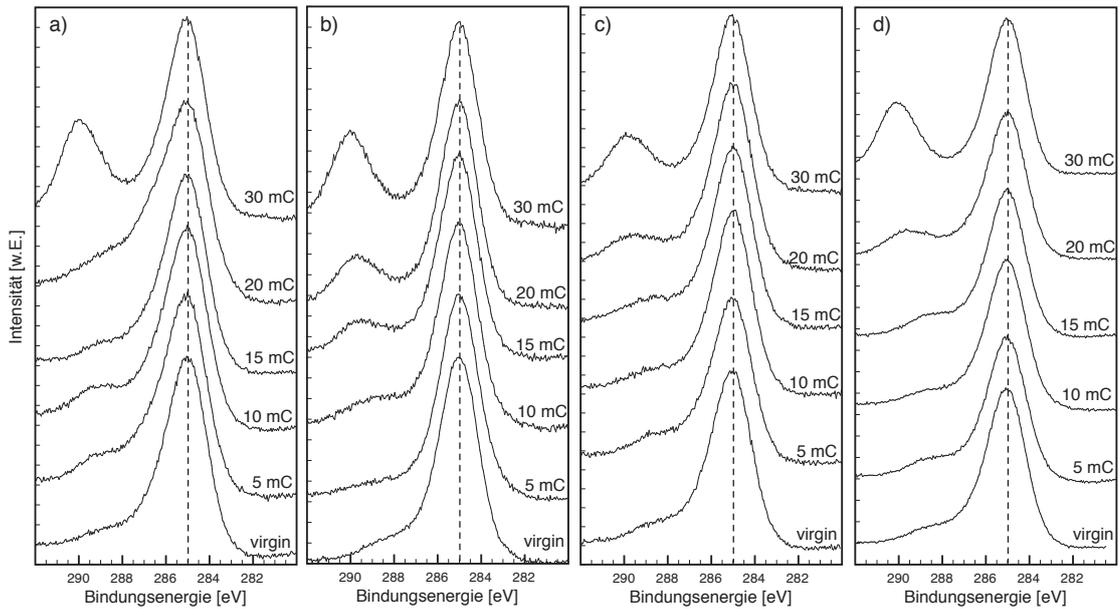


Abbildung 5.9: XPS-Spektren der C 1s-Linie für verschiedene Beladungszustände der Elektroden. (a) VO_x , (b) TaVO_x , (c) NbVO_x und (d) TiVO_x .

Auch die C 1s-Linien der unbehandelten Proben ("virgin", untere Messkurven in 5.8 b) und 5.9) bestehen aus mehreren Komponenten. Die den auf allen Oberflächen, die der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt waren, präsenste und aliphatischen Kohlenwasserstoffen ($\text{CH}_2\text{--CH}_2$) zuzuordnende dominierende Teilkurve (C1) dient als Referenzposition der Bindungsenergieskala und wird deswegen auf 285 eV festgesetzt. Ein zweiter Beitrag C2 zum C 1s-Signal bei ca. 286,6 eV kommt – analog zum O 1s-Signal – von C–O-Verbindungen. Die dritte Komponente bei höheren Bindungsenergien C3 (ca. 289 eV) korrespondiert mit O=C–N- und O=C–O-Spezies [131; 143].

Die elektrochemische Beladung der Elektroden hat die Ausbildung einer weiteren Linie (C4) im C 1s-Signal bei ca. 290 eV zur Folge, deren Intensität sich mit zunehmenden Interkalationsgrad vergrößert. Dieser Peak wird allgemein den Carbonat-Verbindungen zugeordnet [143], sein Auftreten weist auf die Bildung einer Lithiumcarbonat-Schicht Li_2CO_3 auf der Elektroden-Oberfläche hin. Die sich im Verlauf der Beladung verschiebende C3'-Linie ist laut [69] ein weiteres Indiz für die Bildung von Lithium-Alkyl-Carbonaten bzw. Lithium-Alkoxiden während der Zersetzung des Elektrolyten.

Die Intensitätsverhältnisse der Komponenten der Sauerstoff- bzw. Kohlenstoff-1s-

Linien variieren zwar von Materialsystem zu Materialsystem, daraus qualitative Aussagen über die Wahrscheinlichkeit für die Formation der SEI auf den unterschiedlichen Elektroden abzuleiten ist allerdings nicht sinnvoll, da die Dicke der Oberflächenbedeckung von der Reinigungsprozedur abhängt.

Die Ursache der Bildung der Solid-Electrolyte-Interphase ist die Dekomposition des Elektrolyten auf der Oberfläche des Metalloxides während der elektrochemischen Interkalationsreaktion. Das Auftreten von Lithium-Alkyl-Carbonaten, Lithium-Alkoxiden und schließlich Lithiumcarbonat zeigt einen komplexen Zersetzungsmechanismus des Propylencarbonates (siehe z.B. [148]). Das Entstehen der SEI impliziert auch, dass ein Teil des interkalierten Lithiums zu seinem Wachstum beiträgt.

5.4.6 Die Interkalationsreaktion

Die Interkalation von Lithiumionen in die Mischoxid-Elektroden führt aufgrund der elektrochemischen Reduktion der Vanadium-Atome zu Veränderungen in der elektronischen Struktur der Proben. Die Lage der Bindungsenergie kernnaher Niveaus hängt von der chemischen Umgebung eines Atoms ab und verschiebt mit abnehmender formaler Oxidationsstufe zu kleineren Werten – dies ist deutlich für die V 2p- und V 3p-Linien zu beobachten.

Abbildung 5.10 a) zeigt Messungen des V 2p_{3/2}-Signals der Vanadiumoxidproben. Mit zunehmender Beladung verbreitert sich die Linie bei 517,7 eV und ihr Maximum verschiebt zu kleineren Bindungsenergien. Wie die Dekomposition der Spektren zeigt (siehe Abbildung 5.14), liegt Vanadium schon in der unbehandelten Probe mit einem Anteil von ca. 13% als V⁴⁺ vor. Mit weiterer Beladung wächst entsprechend einer fortschreitenden Reduktion des Vanadiums das V⁴⁺-Signal bei 516,3 eV, bis ab einer Beladung von 20 mC/cm² auch V³⁺ bei einer Bindungsenergie von 515,2 eV nachgewiesen werden kann.

Auch wenn aus naheliegenden Gründen meist die intensive V 2p-Linie zur Untersuchung der chemischen Verschiebung und zur Quantifizierung herangezogen wird, beeinflusst die Ioneninterkalation ebenso die anderen Photoelektronenlinien. Abbildung 5.10 b) zeigt den Einfluss der Ioneninterkalation auf die V 3s- und 3p -Linien, die sich beim Beladen verbreitern und zu niedrigeren Bindungsenergien schieben. Analog zum V 2p-Peak bilden sich im V 3p-Signal wiederum den formalen Oxidationsstufen zuzuordnenbare Komponenten aus (V⁵⁺: 42,6 eV, V⁴⁺: 40,5 eV). Auf eine Kurvenanpassung

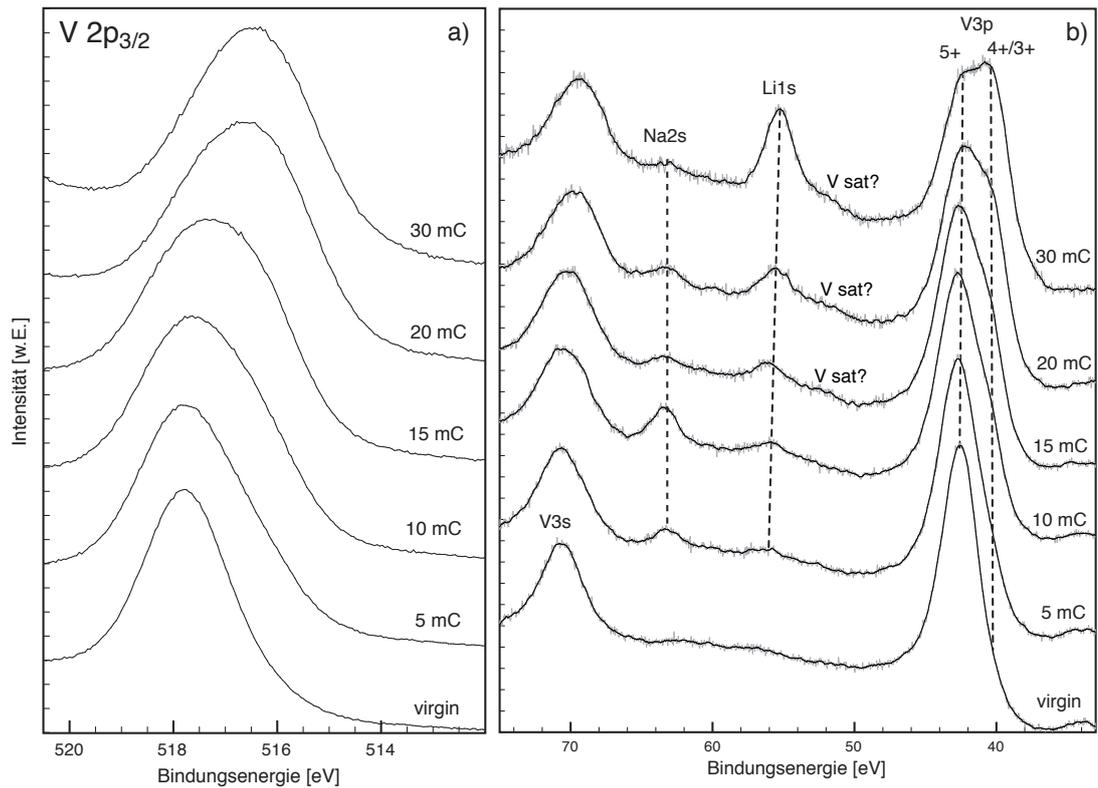


Abbildung 5.10: XPS-Detaillenspektren von VO_x für verschiedene Interkalationsgrade: a) V $2p_{3/2}$ -Linie (normiert), b) V $3s$ – Li $1s$ – V $3p$ -Region (Die dickgedruckte Linie wurde durch Glättung der Messdaten (grau) gewonnen).

des V $3p$ -Peaks wird verzichtet, weil dieser in den weiter unten betrachteten Mischsystemen ohnehin von Photoelektronenlinien anderer Elemente überlagert wird. Auch das V $3s$ -Signal verschiebt sich aufgrund der Reduktion zu niedrigeren Bindungsenergien. Mögliche Satelliten der $3p$ -Linie wurden nach [61] im Spektrum markiert, sie treten im VO_x erst beim Beladen auf und erschweren aufgrund ihrer energetischen Nähe zum Li $1s$ -Signal dessen Analyse.

Das schrittweise Beladen hat das Erscheinen der Li $1s$ -Linie bei 55,5 - 56 eV zur Folge. Auch wenn schon bei 5 mC/cm^2 ein Signal an dieser Stelle zu erahnen ist, lassen sich Energieposition und Peakfläche zunächst aufgrund des sehr kleinen Photoionisationswirkungsquerschnittes dieses Energieniveaus kaum ermitteln. Ein Signal bei einer Bindungsenergie von 63,5 eV lässt sich für alle Proben, die elektrochemisch behandelt wurden, beobachten. Dieses lässt sich eindeutig der Natrium $2s$ -Linie zuordnen. Ein

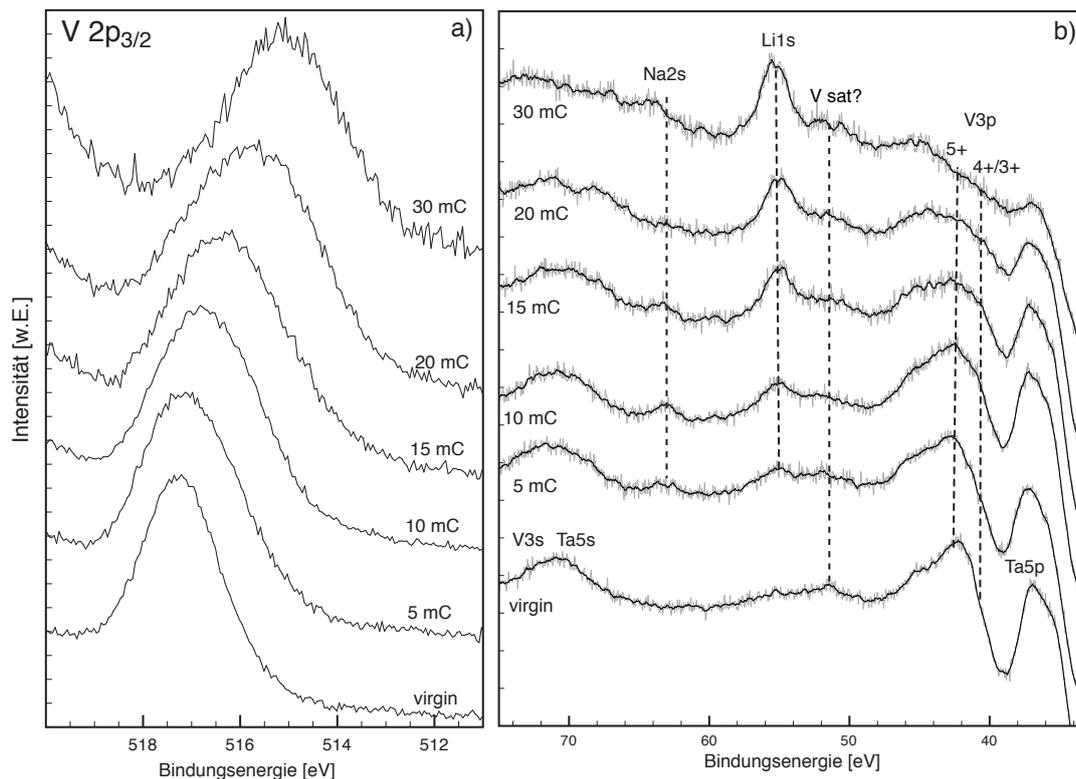


Abbildung 5.11: XPS-Detailspektren von TaVO_x für verschiedene Interkalationsgrade: a) $\text{V } 2p_{3/2}$ -Linie (normiert), b) $\text{V } 3s - \text{Li } 1s - \text{V } 3p$ -Region (Die dickgedruckte Linie wurde durch Glättung der Messdaten (grau) gewonnen.).

Zusammenhang der Linienintensität mit der Ladungsmenge in den Schichten ist nicht erkennbar. Da Natrium weder in der Elektrode noch im Elektrolyten vorhanden sein sollte, kann dieses Signal nur einer unerwünschten Kontamination des Elektrolyten bzw. Leitsalzes oder aber aus dem Glassubstrat migriertem Natrium [69] zugeordnet werden. In der Tat gibt es in der Literatur Hinweise, dass interkalierte Lithiumionen durch aus dem Substrat in die Schicht diffundiertes Natrium substituiert werden können [149].

XPS-Detailspektren der $\text{V } 2p_{3/2}$ -, $3s$ - und $3p$ -Signale der dotierten Systeme sind in den Abbildungen 5.11 (TaVO_x), 5.12 (NbVO_x) und 5.13 (TiVO_x) dargestellt. Wegen des geringeren Vanadiumanteils dieser Systeme ist die Signalqualität der Spektren vor allem von stärker beladenen Schichten schlechter. Der prinzipielle Verlauf der $\text{V } 2p_{3/2}$ -Emissionen folgt dabei dem von undotiertem VO_x , größere Linienbreiten und deutli-

cher verschobene Peaklagen lassen aber vermuten, dass Vanadium in den Mischoxiden stärker reduziert wird.

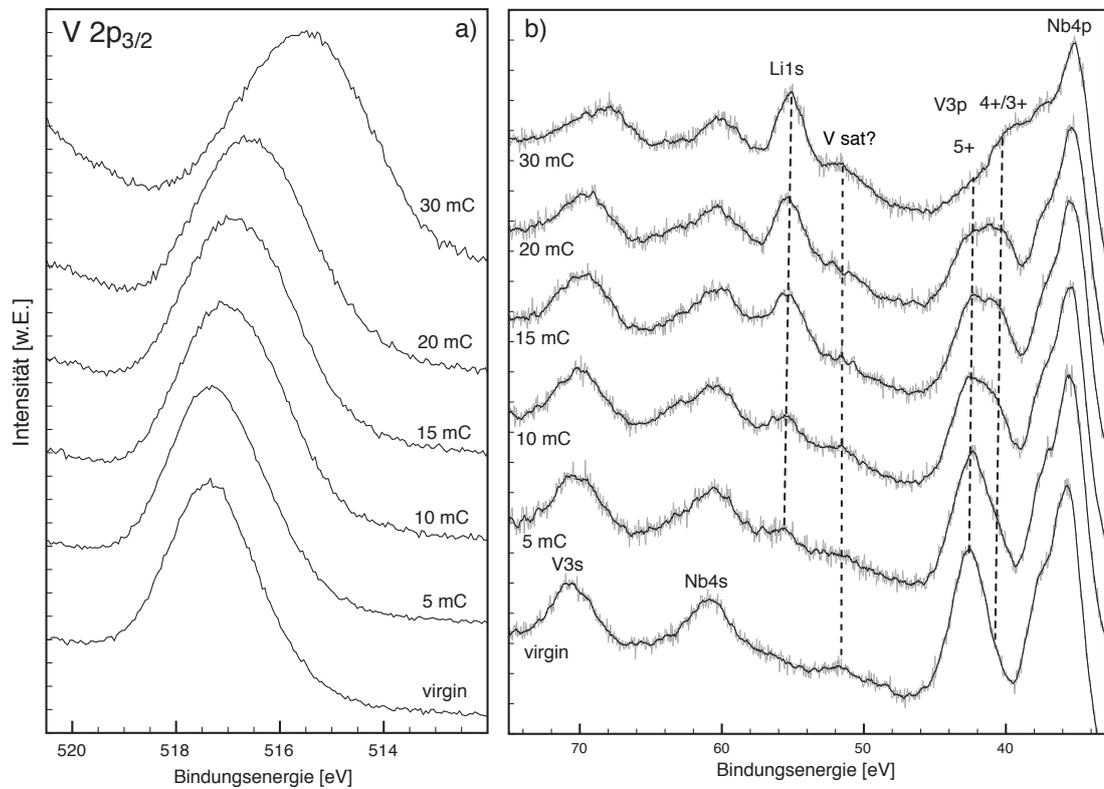


Abbildung 5.12: XPS-Detailspektren von NbVO_x für verschiedene Interkalationsgrade: a) $\text{V } 2p_{3/2}$ -Linie (normiert), b) $\text{V } 3s - \text{Li } 1s - \text{V } 3p$ -Region (Die dickgedruckte Linie wurde durch Glättung der Messdaten (grau) gewonnen.).

Spektren der $\text{V } 3p - \text{Li } 1s - \text{V } 3p$ -Region beinhalten zusätzliche Emissionslinien der Dotanden. Die Ausbildung des $\text{Li } 1s$ -Signals beim Beladen der Elektroden kann dennoch für alle Systeme beobachtet werden, während die $\text{Na } 2s$ -Linien in TiVO_x und NbVO_x von anderen Signalen überlagert werden. Die $\text{Li } 1s$ -Linie tritt bei einer Bindungsenergie von 55,1 bis 55,3 eV auf und ist somit gegenüber diesem Signal in reinen VO_x -Proben verschoben. Aufgrund der geringen Signalintensität sind diese Werte mit einer großen Unsicherheit behaftet, so dass eine Interpretation der Verschiebung nicht sinnvoll erscheint. Allgemein lässt sich die Reduktion des Vanadiums auch in den $\text{V } 3p$ -Signalen der Mischsysteme erkennen, entsprechende formale Oxidationsstufen sind angedeutet. Prinzipielle Unterschiede zwischen den Materialien lassen sich aber nicht erkennen. Bei höheren Ladungen nimmt die Intensität der Linien der Metalle wegen der Formation

der SEI ab, so dass die Reduktion der 3p-Linie bestenfalls erahnt werden kann. Satellitenstrukturen, die von Wechselwirkungen der V 3p-Linie mit dem 3d-Band herrühren, bleiben in der rechten Flanke des Lithiumpeaks sichtbar.

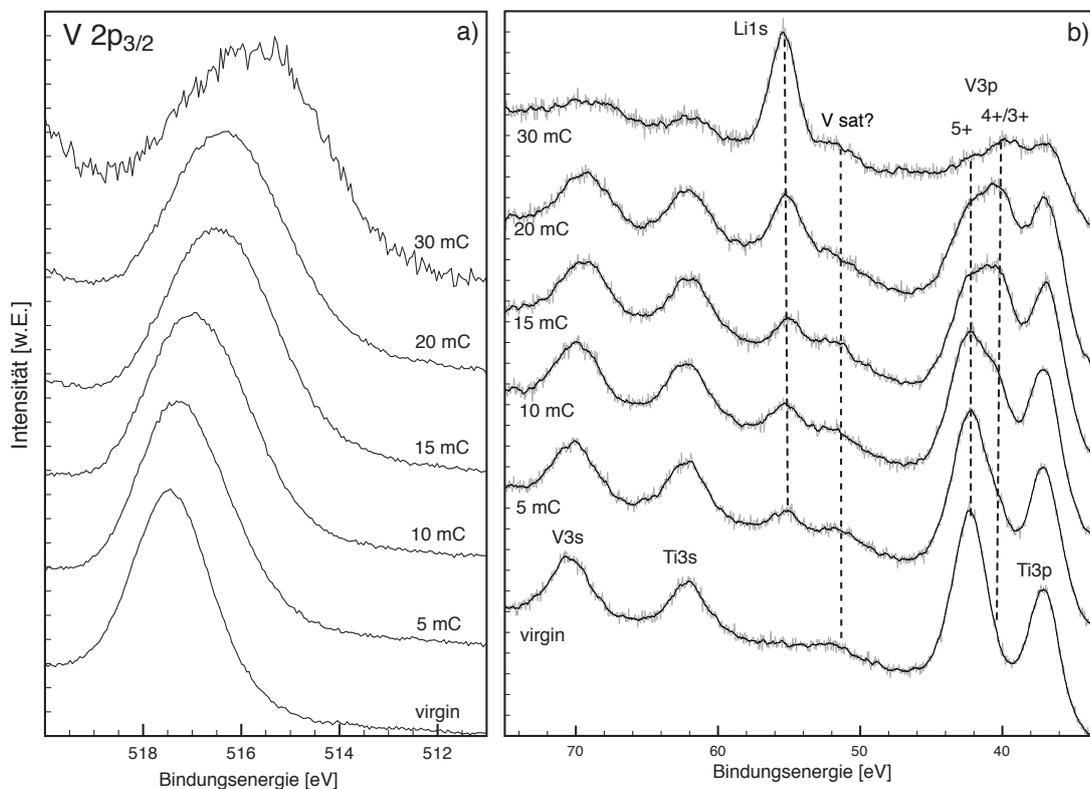


Abbildung 5.13: XPS-Detailspektren von TiVO_x für verschiedene Interkalationsgrade: a) V $2p_{3/2}$ -Linie (normiert), b) V 3s – Li 1s – V 3p -Region (Die dickgedruckte Linie wurde durch Glättung der Messdaten (grau) gewonnen.).

Eine Quantifizierung der relativen Anteile im V $2p_{3/2}$ -Peak, die allgemein den jeweiligen formalen Oxidationsstufen zugeordnet werden können, ist durch eine Kurvenanpassung möglich. Hierzu wurden alle Spektren mit Voigt-Linien gefittet, der Sekundärelektronenuntergrund wurde nach der Methode von Shirley berechnet (siehe Kapitel 2.2.4) und mit in die Anpassung einbezogen, um den bestmöglichen Fit zu erhalten. Aufgrund der schlechteren Signalqualität stärker beladener Schichten, sind die Anpassungen der Mischsysteme ab einer Beladung von $20 \text{ mC}/\text{cm}^2$ nicht eindeutig und stellen nur einen qualitativen Trend dar. Abbildung 5.14 zeigt die angepassten Spektren aller Systeme im Verlauf der Interkalationsreaktion.

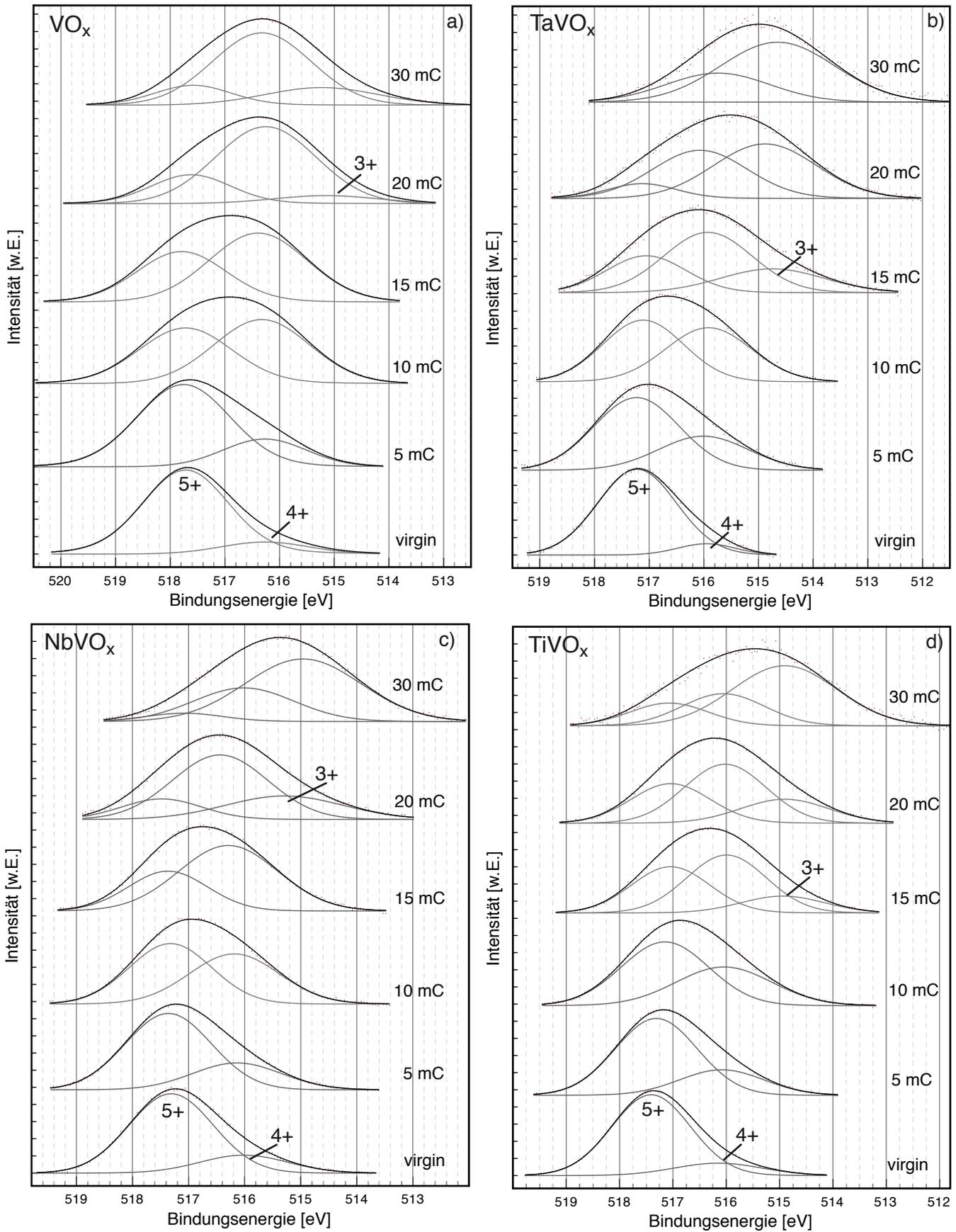


Abbildung 5.14: Kurvenanpassung der V $2p_{3/2}$ -Signale aller Systeme durch Voigtlinien.

Die Zuordnung der Komponenten zu den formalen Oxidationsstufen V^{5+} , V^{4+} bzw. V^{3+} erfolgt nach den für V_2O_5 berichteten Energieabständen. Diese liegen für VO_x (Abbildung 5.14 a)) bei 517,7, 516,3 und 515,2 eV und stimmen gut mit bekannten Werten für gesputterte Proben [131] überein. Die Bindungsenergien der V $2p_{3/2}$ -Signale der dotierten Schichten zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Maßgeblicher Unterschied ist, wie schon angedeutet, die Stärke der Reduktion. Der V^{3+} -Zustand tritt in den $TaVO_x$ - (Abbildung 5.14 b)) und $TiVO_x$ -Schichten (Abbildung 5.14 d)) schon bei einer Beladung mit 15 mC/cm^2 auf. $NbVO_x$ (Abbildung 5.14 c)) hingegen scheint stabiler gegenüber stärkerer Reduktion, so dass dort erst, wie beim VO_x , ab 20 mC/cm^2 eine dem V^{3+} zuzuordnende Komponente gefunden werden kann.

Eine mögliche Reduktion der Dotanden ließe sich anhand zusätzlicher Komponenten in ihren intensivsten Photoelektronenlinien erkennen. Die (ungemischten) Oxide von Tantal, Niob und Titan wurden in der Vergangenheit entweder im Hinblick auf die Anwendung in Batterien oder in elektrochromen Schichten untersucht und es finden sich auch in der Literatur XPS-Messungen dieser Systeme in beladenem und unbeladenem Zustand, so dass die bei Reduktion zu erwartenden Veränderungen in den Spektren prinzipiell bekannt sind: Die 4f-Linie von amorphen Tantaloxidschichten wurde von Fu et al. [110] untersucht. Stark beladene Schichten zeigen demnach neben der den Ta^{5+} -Zuständen bei 26,3 eV ($Ta 4f_{7/2}$) zuzuordnenden Komponente auch deutlich zu niedrigeren Bindungsenergien verschobene Linien ($Ta 4f_{7/2}$: 24,6 eV), die von den Autoren – ganz allgemein – "Suboxiden" des Tantals zugesprochen werden.

Abbildung 5.15 a) zeigt die $Ta 4f_{7/2}$ - und $4f_{5/2}$ - Linie mit wachsender Beladung der Tantalvanadiumoxid-Proben, Tabelle 5.4 stellt die Energielagen und -breiten der Signale zusammen. Mit Ausnahme der mit 5 mC/cm^2 beladenen Elektrode verschiebt das Maximum der Doppellinie ($Ta 4f_{7/2}$) im Verlauf der Interkalation von 26 auf 25,5 eV. Weitere Veränderungen, insbesondere die Ausbildung zusätzlicher Komponenten sind nicht ersichtlich. Die Analyse der Halbwertsbreiten der Peaks ergibt eine leichte Verbreiterung des Signals bei 30 mC/cm^2 . Zusätzliche Messungen an noch stärker interkalierten Proben (bis zu 60 mC/cm^2 , hier nicht gezeigt), die wegen des durch das SEI verursachte schlechte Signal-Rausch-Verhältnis nicht Bestandteil der systematischen Untersuchung waren, lassen eine deutliche Veränderung des Ta 4f-Signals erkennen, was auf eine Reduktion des Tantals bei solch hohen Interkalationsgraden hindeutet.

Eine leichte ebenso stetig wachsende Linienverbreiterung mit fortschreitender Beladung findet man ebenso bei Niobvanadiumoxid-Schichten (Abbildung 5.19 b)). Sehr deutlich zu erkennen ist hier die auch bei den anderen Materialsystemen auftreten-

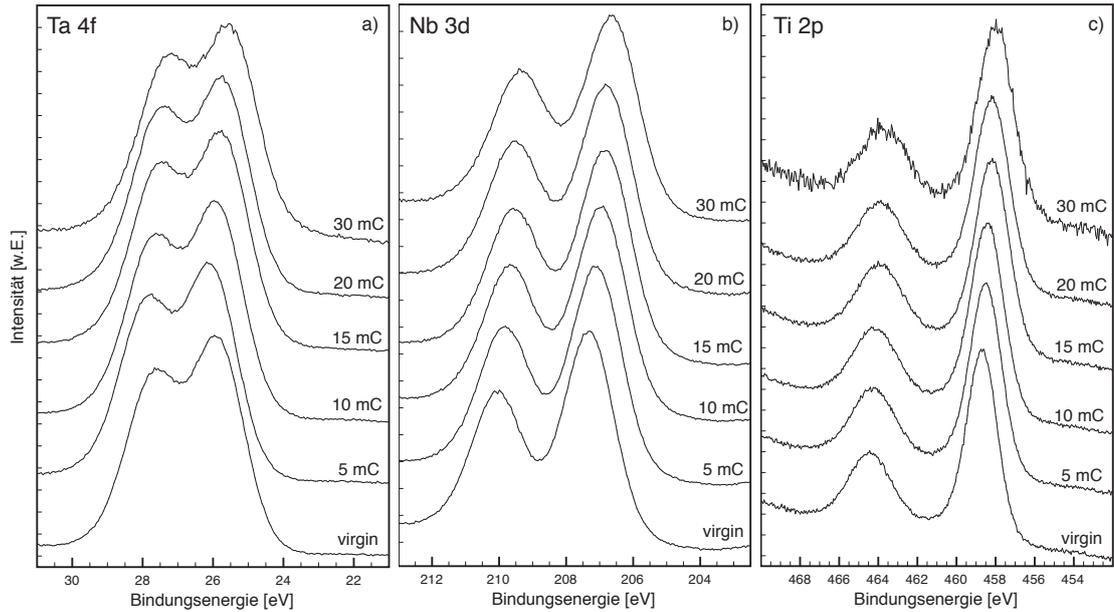


Abbildung 5.15: XPS-Spektren der intensivsten Photoemissionslinien der Dotanden. a) Ta 4f, b) Nb 3d, c) Ti 2p

de Verschiebung der Nb 3d $_{5/2}$ von 207,3 eV (unbehandelte Probe) auf 206,6 eV (mit 30 mC/cm² beladen). Reduzierte Komponenten sind wiederum nicht sichtbar, diese wären bei 205,9 eV zu erwarten [150].

Ganz ähnliches ergibt die Auswertung des Ti 2p-Detaillspektrums (siehe Abbildung 5.19 c)) der TiVO_x-Elektroden. Komponenten von Ti³⁺ wären bei einer Bindungsenergie von 457,1 eV zu erwarten [151]. Solche treten bis zu einer Beladung von 30 mC/cm² nicht auf. Allerdings ist neben einer Verschiebung des Ti 2p_{3/2}-Signals von 458,7 auf 458 eV ist für dieses Materialsystem deutlichste Verbreiterung der Signale erkennbar. Die von einigen Autoren vermutete präferentielle Reduktion des Titans auf Ti³⁺, bevor der V³⁺-Zustand auftritt, kann nicht bestätigt werden.

Die mit dem Interkalationsgrad zunehmende Linienbreite der jeweiligen Dotanden ist ein Hinweis auf eine höhere Amorphizität der beladenen Proben. Möglich wäre allerdings auch, dass die dicker werdende SEI-Schicht zu einer ungleichmäßigen differentiellen Aufladung der Oberfläche führt, was ebenfalls zu einem "Aussmieren" der Energielagen führen könnte. Da sich die Halbwertsbreite der C 1s-Linie aber nur minimal verändert, ist dieser Effekt unwahrscheinlich.

	Ta 4f _{7/2}		Nb 3d _{5/2}		Ti 2p _{3/2}	
Ladung	BE [eV]	FWHM [eV]	BE [eV]	FWHM [eV]	BE [eV]	FWHM [eV]
virgin	25,9	1,70	207,3	1,81	458,7	1,87
5 mC	26,0	1,70	207,1	1,82	458,3	1,95
10 mC	25,9	1,68	207,1	1,83	458,4	2,04
15 mC	25,8	1,70	206,9	1,84	458,1	2,08
20 mC	25,7	1,68	206,9	1,85	458,2	2,12
30 mC	25,5	1,77	206,6	1,87	458,0	2,15
15d	26,0	1,70	207,3	1,80	458,4	1,9
30d	25,8	1,70	207,4	1,80	458,6	1,89

Tabelle 5.4: Peaklagen und Halbwertsbreiten der Ta, Nb und Ti-Signale für Filme mit verschiedenem Interkalationsgrad.

Bei keiner der untersuchten Proben lässt sich im Rahmen der Messgenauigkeit die Ausbildung neuer Linien beobachten, die den in der Literatur berichteten Suboxiden der Elektrodenmaterialien Ta, Nb und Ti entsprechen und die eine Reduktion dieser Oxide nachweisen würden. Die sich vergrößernde Linienbreite bei allen Elementen deutet auf eine größere Unordnung in den interkalierten Systemen hin. Dieser Effekt ist aber reversibel, da sich Detailspektren von nach einer Beladung mit 15 bzw. 30 mC/cm² wieder deinterkalierten ("15d" bzw. "30d") Proben nicht von denen der unbehandelten unterscheiden.

5.4.7 Reversibilität der Interkalationsreaktion

XPS-Messungen an Proben, die nach der Beladung mit 15 mC/cm² (15d) und 30 mC/cm² (30d) wieder nach der oben beschriebenen Prozedur deinterkaliert wurden, geben möglicherweise Hinweise über die Reversibilität der Interkalationsreaktion. Abbildung 5.16 zeigt die mit Voigt-Linien angepassten Detailspektren des V 2p_{3/2}-Peaks der entladenen Elektroden aller Systeme im Vergleich mit denen der unbehandelten Proben (virgin).

Entladene TaVO_x- und NbVO_x-Elektroden lassen keine signifikante Veränderung im V⁴⁺/V⁵⁺-Verhältnis erkennen, während nach einer Beladung mit 15 mC/cm² deinterkalierte TiVO_x-Schichten einen unvermutet hohen V⁴⁺-Anteil zeigen. Da nach 30 mC/cm² entladene Proben wiederum in etwa den unbehandelten Proben gleichen,

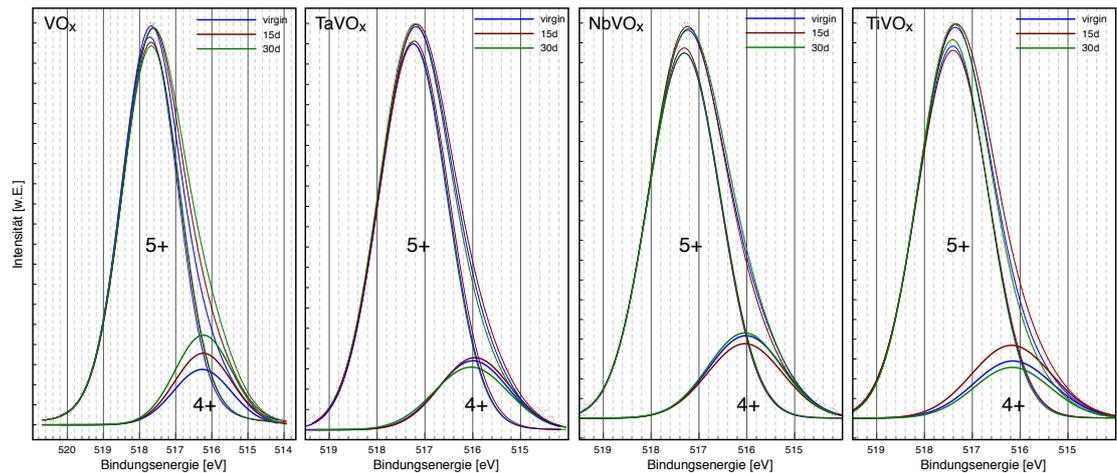


Abbildung 5.16: XPS-Detailspektren der V $2p_{3/2}$ -Linie der nach Beladung mit 15 mC/cm^2 (15d) und 30 mC/cm^2 (30d) deinterkalierten und von unbehandelten Proben.

ist allerdings zu vermuten, dass die Deinterkalation der "15d"-Probe nicht vollständig abgeschlossen war, diese XPS-Messung also nicht aussagekräftig ist. Eine Zunahme des V^{4+} -Anteils in Bezug auf die zuvor interkalierte Ladungsmenge ist hingegen in den deinterkalierten VO_x -Schichten zu erkennen. Beträgt der Anteil an Vanadium in der formalen Oxidationsstufe V^{4+} in unbehandelten Proben noch 12% des gesamten V-Signals steigt dieser bei nach 15 mC/cm^2 auf 15% und nach 30 mC/cm^2 auf 18%.

Die Interkalationsreaktion dotierter Vanadiumoxydschichten weist demnach eine höhere Reversibilität als die von VO_x auf. Mögliche Gründe für dieses Verhalten können in der größeren Amorphizität dieser Proben liegen. Diese hat einen positiven Einfluss auf die Reversibilität der Reaktion, wie Messungen von Benayad et al. [131; 132] belegen, in deren kristallinen VO_x -Proben nach der Deinterkalation ein erhöhter V^{4+} -Anteil zurückbleibt, während entladene amorphe Schichten ein reversibles Verhalten zeigen. Zudem besitzen die Mischsysteme – wie oben diskutiert – eine von V_2O_5 grundverschiedene chemische und elektronische Struktur, was natürlich die Ioneninterkalation beeinflusst.

Die beim Interkalieren verschobenen und verbreiterten Linien der jeweiligen Dotanden zeigen ein vollständig reversibles Verhalten, wie Tabelle 5.4 zu entnehmen ist.

Detailspektren der C 1s- und Li 1s-Linien aller Proben (Abbildung 5.17 und 5.18) de-

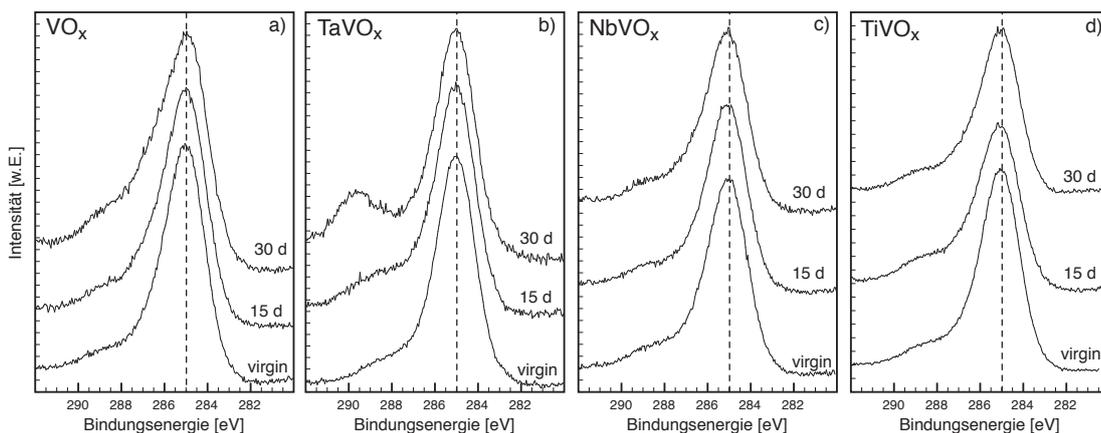


Abbildung 5.17: XPS-Detailmessungen der C 1s-Linie der nach Beladung mit 15 mC/cm^2 (15d) und 30 mC/cm^2 (30d) deinterkalierten und von unbehandelten Proben.

monstrieren, dass sich die Solid-Electrolyte-Interphase beim Entladen im Wesentlichen wieder von der Elektrodenoberfläche löst oder zumindest elektrochemisch so verändert wird, dass die Zersetzungsprodukte leicht mit Acetonitril zu entfernen sind. Ein kleiner Teil der SEI bleibt allerdings auf der Oberfläche erhalten, da die Komponenten von Li_2CO_3 in den Spektren sichtbar bleiben. Insbesondere TaVO_x -Schichten, die nach 30 mC/cm^2 entladen wurden, zeigen im Kohlenstoffsignal einen Peak ("C4", siehe oben), der dieser Verbindung zugeordnet werden kann. Lithium und Natrium sind ebenfalls in den Spektren der deinterkalierten Schichten zu erkennen.

Quantitative Aussagen über den Verbleib des SEI nach dem Deinterkalieren der Elektroden aus dem Vergleich der Materialsysteme abzuleiten, ist aufgrund der ex-situ Reinigungsprozedur nicht sinnvoll. Aber allein die Beobachtung, dass schon nach wenigen Interkalationszyklen Reste der SEI auf den Elektrodenoberflächen verbleiben, zeigt eine prinzipielle Instabilität der betrachteten Mischoxide mit dem Elektrolyten. Eine mit steigender Zyklenzahl fortschreitende Agglomeration der Zersetzungsprodukte am Elektroden-Elektrolyt-Interface mit negativen Auswirkungen auf das Schaltverhalten steht damit zu befürchten. Festzuhalten bleibt also, dass Elektrolyten auf Basis von Propylencarbonat aufgrund mangelnder Stabilität für elektrochrome Mehrschichtsysteme wahrscheinlich nicht geeignet sind.

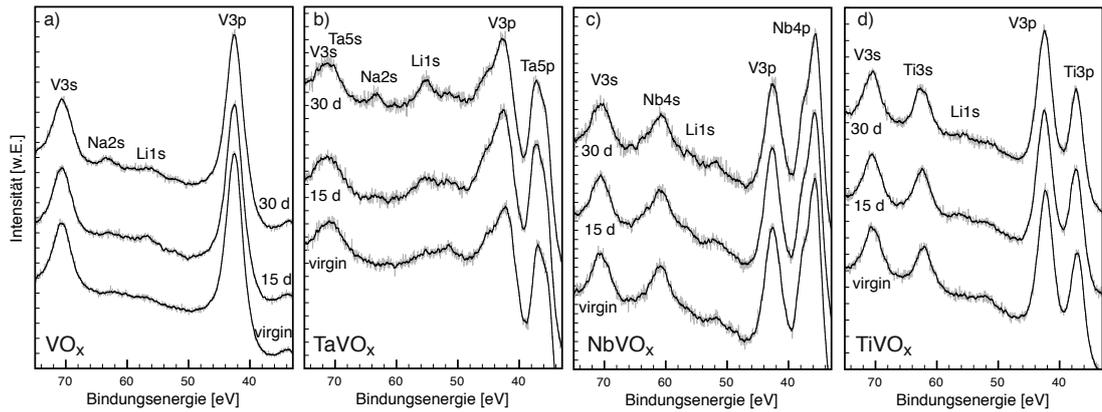


Abbildung 5.18: XPS-Detailmessungen der Li 1s-Linie der nach Beladung mit 15 mC/cm^2 (15d) und 30 mC/cm^2 (30d) deinterkalierten und von unbehandelten Proben.

5.4.8 Diskussion und Zusammenfassung

In allen Systemen wird, selbst beim Beladen mit etwa der doppelten praxisrelevanten Ladungsmenge³, nur das Vanadium reduziert. Die aus den Kurvenanpassungen ermittelten relativen Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Oxidationszustände von Vanadium in Abhängigkeit von der interkalierten Ladung sind in Abbildung 5.19 dargestellt.

Wie allein schon aus den unterschiedlichen Vanadiumanteilen der Proben zu erwarten war, schreitet die Reduktion des Vanadiums in reinen VO_x -Proben offensichtlich am langsamsten voran, während es in TaVO_x am schnellsten reduziert wird. Allerdings sind die Unterschiede im Bereich kleiner Ladungsmengen ($< 15 \text{ mC}/\text{cm}^2$) keinesfalls so deutlich, wie man vermuten würde, sollte Vanadium allein Ladung aufnehmen. Dies, und die Beobachtung, dass dotierte Schichten einen zu kleinen Sauerstoff-Anteil besitzen, um den Stöchiometrien $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Nb}_2\text{O}_5$ bzw. $\text{V}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ zu entsprechen, lässt vermuten, dass die Mischsysteme jeweils eine eigene chemische und elektronische Struktur ausbilden. Dies führt, z.B. möglicherweise aufgrund eines gegenüber V_2O_5 veränderten kovalenten Anteils in den V–O-Bindungen, dazu, dass sich die formalen Oxidationsstufen (diese beruhen auf der vereinfachenden Annahme rein ionischer Bindungen) bei Ioneninterkalation unterschiedlich stark ändern.

³Die Gegenelektrode wird im elektrochromen Schichtsystem mit maximal 20 mC/cm^2 beladen, zudem werden hier nur 100 nm dicke Schichten betrachtet, während Elektroden mit der erforderlichen Ladungskapazität höhere Schichtdicken aufweisen.

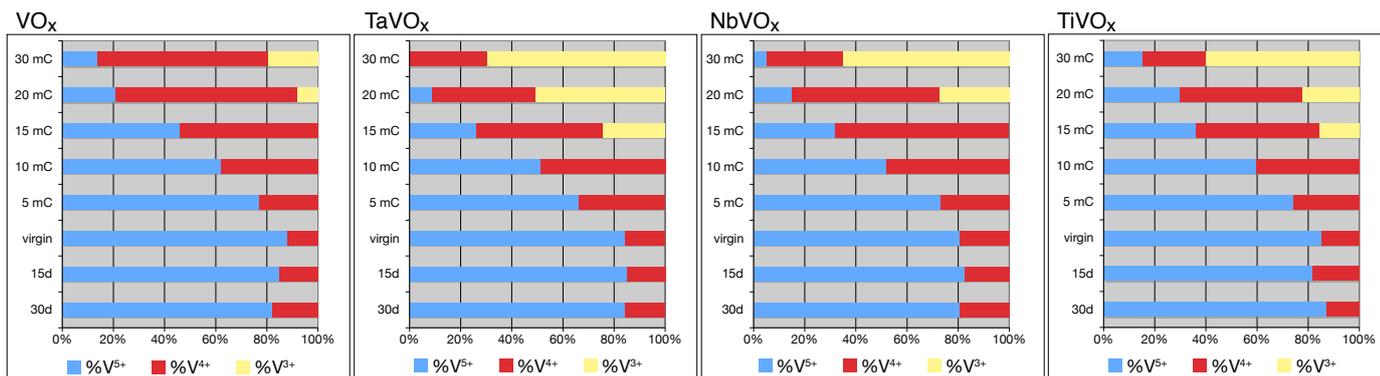


Abbildung 5.19: Anteil der den verschiedenen formalen Oxidationsstufen zuzuordnenden Komponenten in den V $2p_{3/2}$ -Signalen

Im Falle des $TaVO_x$ -Systems gibt die vergrößerte Multiplett-Aufspaltung der V $3p$ -Linie einen weiteren Hinweis auf die Formation einer eigenen Struktur, da eine solche Aufspaltung Konsequenz von Veränderungen im d-Band ist, welches die chemischen Bindungen prägt.

Die Dotierung von Vanadiumoxid mit einem weiteren Element führt allgemein zu einer besseren Reversibilität der Redoxreaktion im Vergleich mit VO_x -Proben, wie am relativen V^{4+} -Anteil deinterkalierter Schichten festgestellt werden kann. Ob diese in der stärkeren Unordnung der dotierten Systeme begründet liegt oder von der Struktur des Mischsystems verursacht wird, bleibt unklar.

Im Bereich praxisrelevanter Ladungsmengen verbreitern sich die Photoemissionslinien der Dotanden beim Interkalieren und verschieben zu niedrigeren Bindungsenergien. Die Verbreiterung hat ihre Ursache möglicherweise in strukturellen Veränderungen, die eine mit dem Interkalationsgrad zunehmende Unordnung in den Schichten zur Folge haben. Die Veränderung der Energielage kann durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den in die Oxidmatrix eingebrachten Lithiumionen erklärt werden. Eine Reduktion des zusätzlichen Metalls tritt bei den für elektrochrome Schichtsysteme relevanten Ladungsmengen nicht auf und findet – zumindest im Fall von $TaVO_x$ -Schichten – erst bei sehr stark interkalierten Systemen statt. Die von einigen Autoren für $TiVO_x$ vorgeschlagene präferentielle Reduktion von Titan vor dem Auftreten von Vanadium V^{3+} -Zuständen kann somit nicht bestätigt werden. Die Veränderungen der Photoelektronenlinien aller Dotanden sind reversibel.

Die XPS-Messungen zeigen zudem, dass sich auf den Oberflächen der interkalierten

Schichten eine Zwischenphase, die Solid-Electrolyte-Interphase (SEI), ausbildet, welche sich aus bei niedrigen Reduktionspotentialen entstehenden Zersetzungsprodukten des Elektrolyten zusammensetzt und vor allem aus Carbonatverbindungen besteht. Ein Teil der interkalierten Ladung trägt zur Formation dieser Schicht bei. Signale, die der SEI zugeordnet werden können, bleiben auch nach der Deinterkalation der Elektroden in den Photoelektronenspektren sichtbar und binden offensichtlich einen Teil des interkalierten Lithiums irreversibel. Das Elektrolyt-System PC+LiClO₄ ist demnach nicht stabil und es ist zu vermuten, dass die SEI im Verlauf vieler Schaltzyklen wächst und schließlich die Elektrodeneigenschaften negativ beeinflusst. Da eine Quantifizierung der SEI aufgrund der Reinigung der Schichten im Verlauf der Probenpräparation für die XPS-Messungen nicht möglich ist, lassen sich keine Aussagen darüber treffen, ob die Dicke der SEI vom Materialsystem abhängt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit am I. Physikalischen Institut entwickelten NbVO_x- und TaVO_x-Elektroden stellen eine Alternative zum bisher beim Projektpartner eingesetzten TiVO_x-System dar. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere Tantalvanadiumoxid diesem überlegene optische Eigenschaften besitzt. TaVO_x-Schichten einer Dicke von 175 nm lassen normierte Einfärbeeffizienzen von ca. 2 cm²/C (im Vergleich: TiVO_x ca. 5 cm²/C) bei ausreichender Ladungskapazität erwarten, zudem konnte die Farbneutralität verbessert werden. Wellenlängenabhängige Messungen der Veränderung der optischen Dichte beim Beladen zeigen, dass die Mischsysteme wie V₂O₅ ein gemischt kathodisch/anodisches elektrochromes Verhalten aufweisen. Die qualitative Beschreibung des Absorptionsverhalten während der Ioneninterkalation gelingt analog zu Vanadiumoxid durch eine scheinbare Aufweitung der Bandlücke, die zu größerer Transmission im blauen Bereich des Spektrums führt (Burstein-Moss-Effekt) sowie durch zwei polaronische Mechanismen, welche das Entstehen von Absorptionsbanden im Sichtbaren zur Folge haben.

Weiteres Optimierungspotential besteht im Hinblick auf die Reaktionskinetik der TaVO_x-Elektroden, wobei hierfür – mit der Verringerung des Sauerstoffanteils des Sputtergases – ein möglicher Weg aufgezeigt werden konnte. Offen bleibt auch die Langzeitstabilität der Ioneninterkalation, welche im Labor nur abgeschätzt werden konnte. Die Aufskalierung des Herstellprozesses auf mittlere Größen sowie die gleichzeitige Portierung auf ein DC-Sputterverfahren stellen den nächsten Schritt im Hinblick auf eine industrielle Umsetzung dar und ermöglichen die Herstellung von kompletten Schichtsystemen, welche dann auch Langzeittests unterzogen werden können.

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen der verschiedene Systeme im Vergleich mit zusätzlich hergestellten undotierten Vanadiumoxidschichten weisen darauf hin, dass die Mischoxide eigene chemische Strukturen ausbilden, die sich positiv auf die Reversibilität der Interkalationsreaktion auswirken. XPS-Messungen an beladenen Schichten zeigen, dass im Verlauf der Interkalationsreaktion in allen Systemen ausschließlich Vanadiumatome elektrochemisch reduziert werden, während die

Photoemissionslinien der jeweiligen Dotanden lediglich leicht energetisch verschoben und verbreitert werden. Dotierte Schichten weisen eine größere Reversibilität der Vanadiumreduktion auf, wie sich mittels des nach der Deinterkalation verbleibenden Anteils an V^{4+} -Zuständen demonstrieren lässt.

Die Entstehung einer elektrodenbedeckenden Zwischenphase, der Solid-Elektrolyte-Interphase (SEI), aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten (Lithiumperchlorat in Propylencarbonat) ist Konsequenz der Ioneninterkalation und konnte in den XPS-Spektren zweifelsfrei nachgewiesen werden. Signale, die dieser Schicht zugeordnet werden müssen, sind auch nach der Deinterkalation der Elektroden aller Systeme in den Spektren sichtbar und weisen darauf hin, dass die Bildung der SEI nicht vollständig reversibel ist. Mögliche langfristige negative Konsequenzen auf die Elektroden Eigenschaften sind durch ein Anwachsen dieser Schicht während vieler Schaltzyklen zu erwarten. Eine quantitativ zwischen den Materialsystemen differenzierende Analyse der SEI ist aufgrund der vor den XPS-Untersuchungen nötigen Behandlung zur Reinigung der Schichten nicht möglich. Von der Anwendung zumindest dieser Elektroden-Elektrolyt-Kombinationen im Schichtsystem ist aufgrund dieser Erkenntnisse abzura-
ten.

Nicht nur deswegen, sondern auch wegen einer hohen Empfindlichkeit gegenüber UV-Strahlung, Wasser und Sauerstoff, erscheint es sinnvoll, in der industriellen Umsetzung elektrochromer Fenster langfristig auf organische Komponenten zu verzichten. Die Ersetzung des Polymerelektrolyten durch einen inorganischen Ionenleiter wie LiPON ist anzustreben und ermöglicht die Herstellung monolithischer "all-solid-state" Mehrschichtsysteme in einem In-Line-Prozess.

Literaturverzeichnis

- [1] UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME: BUILDINGS AND CLIMATE CHANGE – Status, Challenges and Opportunities. 2007. – Forschungsbericht
- [2] JÄGER-WALDAU, A.: REF-SYST Status Report 2004, EUR 21297 EN, JRC / JRC, Ispra, Italy. 2004. – Forschungsbericht
- [3] Internetauftritt der Firma EControl-Glas GmbH & Co. KG. www.econtrol-glas.de, Abruf: 29.05.2010
- [4] Madison Gas and Electric Company. http://www.mge.com/business/saving/madison/art/PA_6_2.gif, Abruf: 23.03.2010
- [5] LEE, SH ; SELKOWITZ, SE ; CLEAR, RD ; DIBARTOLOMEO, DL ; KLEMS, JH ; FERNANDES, LL ; WARD, GJ ; INKAROJRIT, V ; YAZDANIAN, M: Advancement of Electrochromic Windows. *California Energy Commission, PIER, Publication number CEC-500-2006-052* (2006)
- [6] ZINZI, M: Office worker preferences of electrochromic windows: a pilot study. *Building and Environment* 41 (2006), Nr. 9, S. 1262–1273
- [7] RICHARDSON, TJ ; SLACK, JL ; ARMITAGE, RD ; KOSTECKI, R ; FARANGIS, B ; RUBIN, MD: Switchable mirrors based on nickel–magnesium films. *Applied Physics Letters* 78 (2001), S. 3047
- [8] HUIBERTS, JN ; GRIESSEN, R ; RECTOR, JH ; WIJNGAARDEN, RJ ; DEKKER, JP ; GROOT, DG D. ; KOEMAN, NJ: Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties. *Nature* 380 (1996), Nr. 6571, S. 231–234
- [9] HSU, Wen-Chia ; CHAN, Chih-Chieh ; PENG, Chia-Hsiang ; CHANG, Chung-Chieh: Hydrogen sensing characteristics of an electrodeposited WO₃ thin film

- gasochromic sensor activated by Pt catalyst. *Thin Solid Films* 516 (2007), Jan, Nr. 2-4, S. 407–411
- [10] GEORG, A ; GRAF, W ; NEUMANN, R ; WITTEW, V: Mechanism of the gasochromic coloration of porous WO_3 films. *Solid State Ionics* 127 (2000), Jan, Nr. 3-4, S. 319–328
- [11] WITTEW, V ; DATZ, M ; ELL, I ; GEORG, A ; GRAF, W ; WALZE, G: Gasochromic windows. *SOL ENERG MATER SOL CELLS* 84 (2004), Jan, Nr. 1-4, S. 305–314
- [12] CHRISTMANN, T: Thermo-chromic VO_2 thin films studied by photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films* 287 (1996), Oct, Nr. 1-2, 134–138
- [13] YOSHIMURA, Kazuki ; YAMADA, Y ; BAO, Shanhu ; TAJIMA, K ; OKADA, Masahisa: Preparation and characterization of gasochromic switchable-mirror window with practical size. *SOL ENERG MATER SOL CELLS* 93 (2009), Nr. 12, S. 2138–2142
- [14] GRANQVIST, C. G.: *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier, 1995
- [15] DEB, SK: Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Philosophical Magazine* 27 (1973), Nr. 4, S. 801–822
- [16] AVENDANO, Esteban ; AZENS, Andris ; NIKLASSON, Gunnar A. ; GRANQVIST, Claes G.: Sputter deposited electrochromic films and devices based on these: Progress on nickel-oxide-based films. *Materials Science & Engineering B* 138 (2007), Mar, Nr. 2, 112–117
- [17] DEMIRYONT, Hulya ; MOOREHEAD, David: Electrochromic emissivity modulator for spacecraft thermal management. *SOL ENERG MATER SOL CELLS* 93 (2009), Mar, Nr. 12, 2075-2078
- [18] FRANKE, EB ; TRIMBLE, C.L ; SCHUBERT, M ; WOOLLAM, J.A ; HALE, J.S: All-solid-state electrochromic reflectance device for emittance modulation in the far-infrared spectral region. *Applied Physics Letters* 77 (2000), Jan, Nr. 7, S. 930
- [19] SAUVET, K ; SAUQUES, L ; ROUGIER, A: IR electrochromic WO_3 thin films: From optimization to devices. *SOL ENERG MATER SOL CELLS* 93 (2009), Nr. 12, S. 2045–2049

- [20] LAMPERT, CM: Chromogenic smart materials. *Materials Today* 7 (2004), Nr. 3, S. 28–35
- [21] HECKNER, KH ; KRAFT, Alexander: Similarities between electrochromic windows and thin film batteries. *Solid State Ionics* 152 (2002), S. 899–905
- [22] COGAN, S ; NGUYEN, N ; PERROTTI, S ; RAUH, R: Optical properties of electrochromic vanadium pentoxide. *J. Appl. Phys.* (1989), Jan
- [23] WEST, K ; ZACHAU-CHRISTIANSEN, B ; JACOBSEN, T ; SKAARUP, S: Lithium insertion into Vanadium Pentoxide bronzes. *Solid State Ionics* 76 (1995), Jan, Nr. 1-2, S. 15–21
- [24] ALKAHLOUT, A ; AEGERTER, MA: Coloration mechanisms of sol-gel NiO-TiO₂ layers studied by EQCM. *SOL ENERG MATER SOL CELLS* 91 (2007), Feb, Nr. 4, S. 213–223
- [25] CAMINO, D ; DEROO, D ; SALARDENNE, J ; TREUIL, N: (CeO₂)_x-(TiO₂)_{1-x}: Counter electrode materials for lithium electrochromic devices. *SOL ENERG MATER SOL CELLS* 39 (1995), Jan, Nr. 2-4, 349-366
- [26] AVELLANEDA, CO ; PAWLICKA, A: Preparation of transparent CeO₂-TiO₂ coatings for electrochromic devices. *Thin Solid Films* 335 (1998), Nr. 1-2, S. 245–248
- [27] AVENDANO, Esteban: *Electrochromism in Nickel-based Oxides*, Univ. Uppsala, Diss., May 2004
- [28] AVENDANO, Esteban ; BERGGREN, Lars ; NIKLASSON, Gunnar A. ; GRANQVIST, Claes G. ; AZENS, Andris: Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films. *Thin Solid Films* 496 (2006), Feb, Nr. 1, S. 30–36
- [29] NAGAI, J ; MCMEEKING, GD ; SAITOH, Y: Durability of electrochromic glazing. *SOL ENERG MATER SOL CELLS* 56 (1999), Jan, Nr. 3-4, S. 309–319
- [30] AZENS, A ; VAIVARS, G ; VESZELEI, M ; KULLMAN, L ; GRANQVIST, CG: Electrochromic devices embodying W oxide/Ni oxide tandem films. *J. Appl. Phys.* 89 (2001), S. 7885

- [31] DAUTREMONT-SMITH, WC ; SCHIAVONE, LM ; HACKWOOD, S ; BENI, G ; SHAY, JL: Electrochromic cells with iridium oxide display electrodes. *Solid State Ionics* 2 (1981), Nr. 1, S. 13–18
- [32] STIEBICH, J: *Elektrochrome Beschichtungen: Herstellung und Analyse von elektrochromen Metalloxiden*, JLU Gießen, Diss., Jan 2009. <http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2009/7262>
- [33] BECKER, Martin: Herstellung und Charakterisierung von V_2O_5 -Schichten im Hinblick auf deren Nutzung als Gegenelektroden für elektrochrome Zellen. *Bachelor Thesis, JLU Gießen* (2008)
- [34] BECKER, Leon: Herstellung und Charakterisierung von Ta_2O_5 -Dünnschichten im Hinblick auf die Verwendung als elektrochromes Material. *Bachelor Thesis, JLU Gießen* (2008)
- [35] HOFMANN, E.: *Herstellung und Charakterisierung von Lithiumphosphoroxynitrid (LiPON)*, JLU Gießen, Diplomarbeit, 2010
- [36] REINHARD, Herwig: *Aufbau einer Oberflächenanalysenanlage und Untersuchungen an AlO_xN_y -Schichten mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie*, JLU Gießen, Diss., 1992
- [37] CAZAUX, J: About the charge compensation of insulating samples in XPS. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 113 (2000), Jan, Nr. 1, S. 15–33
- [38] METSON, J B.: Charge compensation and binding energy referencing in XPS analysis. *Surf Interface Anal* 27 (1999), Nr. 12, 1069–1072
- [39] CROS, A: Charging effects in X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 59 (1992), Nr. 1, S. 1–14
- [40] WU, Qi-Hui ; THISSEN, A ; JAEGERMANN, W ; LIU, M: Photoelectron spectroscopy study of oxygen vacancy on vanadium oxides surface. *Applied Surface Science* 236 (2004), Nr. 1-4, S. 473–478
- [41] OLIVERO, JJ ; LONGBOTHUM, RL: Empirical fits to the Voigt line width: a brief review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 17 (1977), Nr. 2, S. 233–236

- [42] HESSE, R: *Unifit 2005 for Windows*, Oct 2004. – 1–167 S.
- [43] SHIRLEY, D: High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys Rev B* 5 (1972), Jun, Nr. 12, 4709–4714
- [44] TOUGAARD, S: Inelastic background correction and quantitative surface analysis. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 52 (1990), Jan, 243–271
- [45] KOOPMANS, T: Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica* 1 (1934), S. 104–113
- [46] SCOFIELD, J: Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8 (1976), Jan, Nr. 2, 129–137
- [47] WAGNER, C.D ; DAVIS, LE ; ZELLER, MV ; TAYLOR, JA ; RAYMOND, RH ; GALE, LH: Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surf Interface Anal* 3 (1981), Jan, Nr. 5, S. 211–225
- [48] OPFERMANN, H.: *Vanadiumoxide*. Akademie-Verlag Berlin, 1983
- [49] TEPPER, B: Elektronenspektroskopische Untersuchungen an Vanadiumoxidoberflächen. *Dissertation, FU Berlin* (2001)
- [50] CALATAYUD, M ; MGUIG, B ; MINOT, C: Modeling catalytic reduction of NO by ammonia over V_2O_5 . *Surface Science Reports* 55 (2004), Nr. 6-8, S. 169–236
- [51] RAIBLE, I ; BURGHARD, M ; SCHLECHT, U ; YASUDA, A ; VOSSMEYER, T: V_2O_5 nanofibres: novel gas sensors with extremely high sensitivity and selectivity to amines. *Sensors & Actuators: B. Chemical* 106 (2005), Nr. 2, S. 730–735
- [52] LI, HX ; JIAO, LF ; YUAN, HT ; ZHAO, M ; ZHANG, M ; WANG, YM: High-performance Cu-doped vanadium oxide ($Cu_xV_2O_5$) prepared by rapid precipitation method for rechargeable batteries. *Materials Letters* 61 (2007), Nr. 1, S. 101–104
- [53] ZHAN, SY ; WANG, CZ ; NIKOLOWSKI, K ; EHRENBERG, H ; CHEN, G ; WEI, YJ:

- Electrochemical properties of Cr doped V_2O_5 between 3.8 V and 2.0 V. *Solid State Ionics* 180 (2009), Nr. 20-22, S. 1198–1203
- [54] GIES, A ; PECQUENARD, B ; BENAYAD, A ; MARTINEZ, H ; GONBEAU, D ; FUESS, H ; LEVASSEUR, A: Effect of silver co-sputtering on V_2O_5 thin films for lithium microbatteries. *Thin Solid Films* 516 (2008), Nr. 21, S. 7271–7281
- [55] LEE, K ; CAO, G: Enhancement of intercalation properties of V_2O_5 film by TiO_2 addition. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), Nr. 24, S. 11880–11885
- [56] LI, YM ; HIBINO, M ; TANAKA, Y ; WADA, Y ; NOGUCHI, Y ; TAKANO, S ; KUDO, T: Evaluation of Mo-doped amorphous V_2O_5 films as a positive electrode for lithium batteries. *Solid State Ionics* 143 (2001), Nr. 1, S. 67–72
- [57] WU, Qi-Hui: *Photoelectron spectroscopy of intercalation phases: Na and Li in V_2O_5 thin films and $LiMn_2O_4$* , TU Darmstadt, Diss., 2003
- [58] FIERMANN, L ; VENNICK, J: Single crystal V_2O_5 and lower oxides. A survey of their electronic, optical, structural, and surface properties. *physica status solidi (a)* 59 (1980), Nr. 2, 485–504
- [59] MOSSANEK, R. J. O. ; MOCELLIN, A ; ABBATE, M ; SEARLE, B. G. ; FONSECA, P. T. ; MORIKAWA, E: Cluster model and band structure calculations of V_2O_5 : Reduced V^{5+} symmetry and many-body effects. *Phys Rev B* 77 (2008), Jan, Nr. 7, 075118
- [60] WU, Qi-Hui: *Photoelectron Spectroscopy of Intercalation Phases*, TU Darmstadt, Diss., 2003. <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/342/>
- [61] ZIMMERMANN, R ; CLAESSEN, R ; REINERT, F ; STEINER, P ; HÜFNER, S: Strong hybridization in vanadium oxides: evidence from photoemission and absorption spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (1998), Jun, 5697
- [62] SAWATZKY, G. A. ; POST, D: X-ray photoelectron and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides. *Phys Rev B* 20 (1979), Aug, Nr. 4, 1546–1555
- [63] BOCQUET, A ; MIZOKAWA, T ; MORIKAWA, K ; FUJIMORI, A ; BARMAN, S ; MAITI, K ; SARMA, D ; TOKURA, Y ; ONODA, M: Electronic structure of early 3d-transition-metal oxides by analysis of the 2p core-level photoemission spectra. *Phys Rev B* 53 (1996), Jan, Nr. 3, 1161–1170

- [64] EYERT, V ; HÖCK, KH: Electronic structure of V_2O_5 Role of octahedral deformations. *Phys Rev B* 57 (1998), Nr. 20, S. 12727–12737
- [65] TALLEDO, A ; GRANQVIST, Claes G.: Electrochromic vanadium–pentoxide–based films: Structural, electrochemical, and optical properties. *J. Appl. Phys.* 77 (1995), S. 4655
- [66] JULIEN, CM: Lithium intercalated compounds - Charge transfer and related properties. *Mat Sci Eng R* 40 (2003), Jan, Nr. 2, S. 47–102
- [67] DELMAS, C ; COGNAC-AURADOU, H ; COCCIANTELLI, JM ; MENETRIER, M ; DOUMERC, JP: The $Li_xV_2O_5$ system: An overview of the structure modifications induced by the lithium intercalation. *Solid State Ionics* 69 (1994), Nr. 3-4, S. 257–264
- [68] LINDSTROM, 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. *Electrochimica Acta* 51 (2006), Jun, Nr. 23, S. 5001–5011
- [69] ŚWIATOWSKA-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. *Electrochimica Acta* 52 (2007), Nr. 18, S. 5644–5653
- [70] BRAITHWAITE, JS ; CATLOW, CRA ; GALE, JD ; HARDING, JH: Lithium intercalation into vanadium pentoxide: a theoretical study. *Chemistry of materials* 11 (1999), Nr. 8, S. 1990–1998
- [71] WU, QH ; THISSEN, A ; JAEGERMANN, W: Photoelectron spectroscopic study of Li intercalation into V_2O_5 thin films. *Surface Science* 578 (2005), Nr. 1-3, S. 203–212
- [72] TALLEDO, A ; ANDERSSON, AM ; GRANQVIST, Claes G.: Structure and optical absorption of $Li_yV_2O_5$ thin films. *J. Appl. Phys.* 69 (1991), Jan, Nr. 5, S. 3261–3265
- [73] RAUH, R ; COGAN, S: Counter Electrodes in Transmissive Electrochromic Light Modulators. *Solid State Ionics* 28-30 (1988), Jan, 29-36
- [74] 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* 485 (2005), Aug, Nr. 1-2, S. 284–289
- [75] GREEN, M ; PITA, K: Lithium vanadium bronze thin films for electrochromic applications. *J. Appl. Phys.* 81 (1997), S. 3592
- [76] PECQUENARD, Brigitte ; DIDIER GOURIER a ; CAURANT, Daniel: Electron Nuclear Double Resonance of Polarons in α - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. *J. Phys. Chem.* 100 (1996), 9152–9160
- [77] BURDIS, M: Properties of sputtered thin films of vanadium–titanium oxide for use in electrochromic windows. *Thin Solid Films* 311 (1997), Jan, 286-298
- [78] LIM, Ju W. ; YOO, Sung J. ; PARK, Sun H. ; YUN, Seong U. ; SUNG, Yung-Eun: High electrochromic performance of co-sputtered vanadium-titanium oxide as a counter electrode. *SOL ENERG MATER SOL CELLS* 93 (2009), Nr. 12, 2069-2074
- [79] BELLENGER, F ; CHEMARIN, C ; DEROO, D ; MAXIMOVITCH, S ; VUK, AS ; OREL, B: Insertion of lithium in vanadium and mixed vanadium-titanium oxide films. *Electrochimica Acta* 46 (2001), Jan, Nr. 13-14, S. 2263–2268
- [80] DAVIES, Andrew ; HOBSON, Richard J. ; HUDSON, Michael J. ; MACKLIN, William J. ; NEAT, Robin J.: Sol-gel-derived vanadium and titanium oxides as cathode materials in high-temperature lithium polymer-electrolyte cells. *J. Mater. Chem.* 6 (1996), Jan, Nr. 1, 49
- [81] VUK, A S.: Spectroelectrochemical studies of V/Ti-, V/Ti/Zr- and V/Ti/Ce-oxide counter-electrode films. *Electrochimica Acta* 44 (1999), May, Nr. 18, 3075–3084
- [82] CHEN, W ; KANEKO, Y ; KINOMURA, N: Preparation and electrochromic properties of V–Nb mixed-oxide films by evaporation. *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003), Jan, Nr. 6, 515–518
- [83] COGAN, SF ; RAUH, RD ; NGUYEN, NM ; PLANTE, TD ; WESTWOOD, JD: Electrochromism in Nb-V and Cr-V Mixed-Oxides. *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993), S. 112
- [84] PICARDI, G ; VARSANO, F ; DECKER, Franco ; OPARA-KRASOVEC, U ; VUK, A S. ; OREL, B: Electrochemical characterization of optically passive CeVO_4 counterelectrodes. *Electrochimica Acta* 44 (1999), Nr. 18, S. 3157–3164

- [85] VARSANO, Franco ; DECKER, Franco ; MASETTI, E: Thin Film Counterelectrodes with High Li Charge Capacity for Electrochromic Windows. *Monatshefte fuer Chemie/Chemical Monthly* 132 (2001), Jan, Nr. 1, 83–95
- [86] VARSANO, F ; DECKER, F ; MASETTI, E ; CROCE, F: Lithium diffusion in cerium–vanadium mixed oxide thin films: a systematic study. *Electrochimica Acta* 46 (2001), Nr. 13-14, S. 2069–2075
- [87] AVELLANEDA, CO: Electrochromic performance of sol–gel deposited V_2O_5 :Ta films. *Materials Science & Engineering B* 138 (2007), Mar, Nr. 2, S. 118–122
- [88] ZANONI, R ; DECKER, F ; COLUZZA, C ; ARTUSO, F ; CIMINO, N ; SANTO, G D. ; MASETTI, E: Surface evolution of Ni-V transparent oxide films upon Li insertion reactions. *Surf Interface Anal* 33 (2002), Nr. 10-11, S. 815–824
- [89] ARTUSO, F ; BONINO, F ; DECKER, Franco ; LOURENCO, A ; MASETTI, E: Study of lithium diffusion in RF sputtered Nickel–Vanadium mixed oxides thin films. *Electrochimica Acta* 47 (2002), Nr. 13-14, S. 2231–2238
- [90] REDDY, M ; WANNEK, C ; PECQUENARD, B ; VINATIER, P ; LEVASSEUR, A: Preparation and characterization of $LiNiVO_4$ powder and non-stoichiometric $LiNi_xV_yO_z$ films. *Materials Research Bulletin* 43 (2008), Jun, Nr. 6, 1519–1527
- [91] LOURENCO, A ; MASETTI, E ; DECKER, Franco: Electrochemical and optical characterization of RF-sputtered thin films of vanadium-nickel mixed oxides. *Electrochimica Acta* 46 (2001), Jan, Nr. 13-14, S. 2257–2262
- [92] LI, Y ; KUDO, T: Properties of mixed-oxide MoO_3/V_2O_5 electrochromic films coated from peroxo-polymolybdovanadate solutions. *SOL ENERG MATER SOL CELLS* 39 (1995), Jan, Nr. 2-4, 179-190
- [93] JIN, A ; CHEN, W ; ZHU, Q ; YANG, Y ; VOLKOV, VL ; ZAKHAROVA, GS: Structural and electrochromic properties of molybdenum doped vanadium pentoxide thin films by sol–gel and hydrothermal synthesis. *Thin Solid Films* 517 (2009), Nr. 6, S. 2023–2028
- [94] CIMINO, N ; ARTUSO, F ; DECKER, F ; OREL, B: XPS and IR studies of transparent $InVO_4$ films upon Li charge-discharge reactions. *Solid State Ionics* 165 (2003), Nr. 1-4, S. 89–96

- [95] ARTUSO, F ; DECKER, F ; KRASILNIKOVA, A ; LIBERATORE, M ; LOURENCO, A ; MASETTI, E ; PENNISI, A ; SIMONE, F: Indium-Vanadium Oxides Deposited by Radio Frequency Sputtering: New Thin Film Transparent Materials for Li-Insertion Electrochemical Devices. *Chem. Mater* 14 (2002), Nr. 2, S. 636–642
- [96] CHEN, W: Electrochromism of vanadium oxide films doped by rare-earth (Pr, Nd, Sm, Dy) oxides. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 559 (2003), Nov, S. 83–86
- [97] OHSUKU, T ; HIRAI, T: An electrochromic display based on titanium dioxide. *Electrochimica Acta* 27 (1982), Nr. 9, S. 1263–1266
- [98] LIN, SY ; CHEN, YC ; WANG, CM ; LIU, CC: Effect of heat treatment on electrochromic properties of TiO₂ thin films. *Journal of Solid State Electrochemistry* 12 (2008), Nr. 11, S. 1481–1486
- [99] SODERGREN, S ; SIEGBAHN, H ; RENSMO, H ; LINDSTROM, H ; HAGFELDT, A ; LINDQUIST, SE: Lithium Intercalation in Nanoporous Anatase TiO₂ Studied with XPS. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), Nr. 16, S. 3087–3090
- [100] WAGEMAKER, M ; LUTZENKIRCHEN-HECHT, D ; WELL, AA van ; FRAHM, R: Atomic and electronic bulk versus surface structure: Lithium intercalation in anatase TiO₂. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), Nr. 33, S. 12456–12464
- [101] AVELLANEDA, CO ; VIEIRA, D ; ALKAHLOUT, A ; LEITE, E ; PAWLICKA, A ; AEGERTER, MA: Solid-state electrochromic devices with Nb₂O₅:Mo thin film and gelatin-based electrolyte. *Electrochimica Acta* 53 (2007), Dec, Nr. 4, S. 1648–1654
- [102] ÖZER, N ; RUBIN, MD ; LAMPERT, CM: Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering A comparison. *SOL ENERG MATER SOL CELLS* 40 (1996), Nr. 4, S. 285–296
- [103] SCHMITT, Michael: Entwicklung dotierter und undotierter Nb₂O₅ Sol-Gel-Schichten zur Anwendung als färbende Elektrode in elektrochromen Systemen. *PhD Thesis* (1999), Apr, S. 200
- [104] SCHMITT, M ; AEGERTER, MA: Electrochromic properties of pure and doped Nb₂O₅ coatings and devices. *Electrochimica Acta* 46 (2001), Nr. 13-14, S. 2105–2111
- [105] HEUSING, S ; SUN, DL ; OTERO-ANAYA, J ; AEGERTER, MA: Grey, brown and

- blue coloring sol-gel electrochromic devices. *Thin Solid Films* 502 (2006), Nr. 1-2, S. 240–245
- [106] KUMAGAI, N ; TANNO, K ; NAKAJIMA, T ; WATANABE, N: Structural changes of Nb₂O₅ and V₂O₅ as rechargeable cathodes for lithium battery. *Electrochimica Acta* 28 (1983), Nr. 1, S. 17–22
- [107] COGAN, SF ; PLANTE, TD ; PARKER, MA ; RAUH, RD: Electrochromic solar attenuation in crystalline and amorphous Li_xWO₃. *Sol Energ Mater* 14 (1986), Jan, Nr. 3-5, S. 185–193
- [108] STEPHENSON, NC ; ROTH, RS: Structural systematics in the binary system Ta₂O₅-WO₃. V. The structure of the low-temperature form of tantalum oxide L-Ta₂O₅. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 27 (1971), Nr. 5, S. 1037–1044
- [109] CORBELLA, C: Influence of the porosity of RF sputtered Ta₂O₅ thin films on their optical properties for electrochromic applications. *Solid State Ionics* 165 (2003), Dec, Nr. 1-4, S. 15–22
- [110] FU, ZW ; HUANG, F ; CHU, YQ ; ZHANG, Y ; QIN, QZ: Characterization of Amorphous TaO Film as a Novel Anode Material. *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003), S. A776
- [111] JÖDICKE, D.: *persönliche Mitteilung (EControl-Glas GmbH & Co KG)*
- [112] *EControl-Glas GmbH & Co KG – interner Forschungsbericht. – nicht veröffentlicht*
- [113] DEMETER, Mihaela C. ; NEUMANN, M ; REICHELT, W: Mixed-valence vanadium oxides studied by XPS. *Surface Science* 454 (2000), S. 41–44
- [114] SILVERSMIT, G ; DEPLA, D ; POELMAN, H ; MARIN, GB ; GRYSE, R D.: An XPS study on the surface reduction of V₂O₅ (001) induced by Ar⁺ ion bombardment. *Surface Science* 600 (2006), Nr. 17, S. 3512–3517
- [115] ANTONIDES, E ; JANSE, E ; SAWATZKY, G. A.: LMM Auger spectra of Cu, Zn, Ga, and Ge, II. Relationship with the L₂₃ photoelectron spectra via the L₂L₃M₄₅ Coster-Kronig process. *Phys Rev B* 15 (1977), May, Nr. 10, 4596–4601

- [116] HÜFNER, S ; SCHMIDT, S ; REINERT, F: Photoelectron spectroscopy—an overview. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A* 547 (2005), Nr. 1, S. 8–23
- [117] SCHRECKENBACH, JP ; STRAUCH, P: Microstructure study of amorphous vanadium oxide films. *Applied Surface Science* 143 (1999), Jan, Nr. 1-4, S. 6–10
- [118] CUI, J ; DA, D ; JIANG, W: Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods. *Applied Surface Science* 133 (1998), Nr. 3, S. 225–229
- [119] OTTAVIANO, L: RF sputtered electrochromic V_2O_5 films. *Optical Materials* 27 (2004), Nov, Nr. 2, S. 307–313
- [120] NABAVI, M ; SANCHEZ, C ; LIVAGE, J: Structure and properties of amorphous V_2O_5 . *Philosophical Magazine B: Structural, Electronic, Optical, and Magnetic Properties* 63 (1991), Nr. 4, S. 941–53
- [121] BOCQUET, A ; MIZOKAWA, T ; SAITOH, T ; NAMATAME, H ; FUJIMORI, A: Electronic structure of 3d-transition-metal compounds by analysis of the 2p core-level photoemission spectra. *Phys Rev B* 46 (1992), Aug, Nr. 7, 3771–3784
- [122] SILVERSMIT, G ; DEPLA, D ; POELMAN, H ; MARIN, G ; DEGRYSE, R: Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+}). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 135 (2004), Apr, Nr. 2-3, 167–175
- [123] SALVIA, Anna M. ; GUASCITO, M ; DEBONIS, A ; SIMONE, F: Lithium intercalation on amorphous V_2O_5 thin film, obtained by rf deposition, using in situ sample transfer for XPS analysis. *Surf Interface Anal* 35 (2003), Jan, Nr. 11, 897-905
- [124] WU, Qi-Hui ; THISSEN, A ; JAEGERMANN, W: Photoelectron spectroscopic study of Li oxides on Li over-deposited VO thin film surfaces. *Applied Surface Science* 250 (2005), Aug, Nr. 1-4, S. 57–62
- [125] DECKER, Franco ; DONSANTI, Frederique ; SALVIA, Anna M. ; IBRIS, Neluta ; CASTLE, James E.: Li+ Distribution into V_2O_5 Films resulting from Electrochemical Intercalation Reactions. *J. Braz. Chem. Soc* 19 (2008), Jan, Nr. 4, 667-671
- [126] CASTLE, James E. ; DECKER, Franco ; SALVIA, Anna M. ; MARTIN, Frantz A. ;

- DONSANTI, Frederique ; IBRIS, Neluta ; ALAMARGUY, David: XPS and TOF-SIMS study of the distribution of Li ions in thin films of vanadium pentoxide after electrochemical intercalation. *Surf Interface Anal* 40 (2008), Jan, Nr. 3-4, 746–750
- [127] ALAMARGUY, David ; CASTLE, James E. ; LIBERATORE, M ; DECKER, Franco: Distribution of intercalated lithium in V_2O_5 thin films determined by SIMS depth profiling. *Surf Interface Anal* 38 (2006), Nr. 4, S. 847–850
- [128] IBRIS, Neluta ; SALVIA, Anna M. ; LIBERATORE, M ; DECKER, Franco: XPS study of the Li intercalation process in sol-gel-produced V_2O_5 thin film: Influence of substrate and film synthesis modification. *Surf Interface Anal* 37 (2005), Jan, Nr. 12, 1092-1104
- [129] CASTLE, James E. ; GUASCITO, MR ; SALVIA, Anna M. ; DECKER, Franco: An electrochemical cell for study by XPS of lithium intercalation in oxide films. *Surf Interface Anal* 34 (2002), Jan, Nr. 1, S. 619–622
- [130] MANDRINO, D ; OREL, B: Ir and X-Ray photoelectron spectroscopy of V_2O_5 , TiO_2 and V/Ti-oxide sol-gel oxide derived films. *KOVINE, ZLITINE, TEHNOLOGIJE* 32 (1998), Nr. 6, 487
- [131] 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. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150 (2006), Nr. 1, S. 1–10
- [132] BENAYAD, A ; MARTINEZ, H ; GIES, A ; PECQUENARD, B ; LEVASSEUR, A ; GONBEAU, D: Vanadium pentoxide thin films used as positive electrode in lithium microbatteries: An XPS study during cycling. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006), May, Nr. 5-6, S. 1320–1324
- [133] LINDSTRÖM, R ; MAURICE, V ; ZANNA, S ; KLEIN, L ; GROULT, H ; PERRIGAUD, L ; COHEN, C ; MARCUS, P: Thin films of vanadium oxide grown on vanadium metal: oxidation conditions to produce V_2O_5 films for Li-intercalation applications and characterisation by XPS, AFM, RBS/NRA. *Surface and Interface Analysis* 38 (2006), Nr. 1, S. 6–18
- [134] CASTLE, James E. ; SALVIA, Anna M. ; OREL, B ; VUK, A S.: Site Occupancy

- and Auger Parameter in Lithium Ion Intercalation of Vanadium Pentoxide. *ECS Proceedings* 17 (2003), Aug, S. 130–140
- [135] ALAMARGUY, David ; CASTLE, James E. ; IBRIS, Neluta ; SALVIA, Anna M.: Characterisation of sol-gel crystalline V_2O_5 thin films after Li intercalation cycling. *Surf Interface Anal* 38 (2006), Nr. 4, S. 801–804
- [136] KUMAGAI, N ; IKENOYA, N ; ISHIYAMA, I ; TANNO, K: Electrochemical and structural characteristics of niobium vanadium oxide electrodes in a secondary lithium battery. *Solid State Ionics* 28-30 (1988), Sep, 862–867
- [137] SALVIA, Anna M. ; DECKER, Franco ; VARSANO, F ; SPERANZA, G: Use of XPS for the study of cerium-vanadium (electrochromic) mixed oxides. *Surf Interface Anal* 31 (2001), Jan, Nr. 4, 255-264
- [138] MALHERBE, JB ; HOFMANN, S ; SANZ, JM: Preferential sputtering of oxides: a comparison of model predictions with experimental data. *Applied Surface Science* 27 (1986), Nr. 3, S. 355–365
- [139] THISEN, A ; ENSLING, D ; LIBERATORE, M ; WU, Qi-Hui ; MADRIGAL, F. J. F. ; BHUVANESWARI, M. S. ; HUNGER, R ; JAEGERMANN, W: Experimental routes to in situ characterization of the electronic structure and chemical composition of cathode materials for lithium ion batteries during lithium intercalation and deintercalation using photoelectron spectroscopy and related techniques. *Ionics* 15 (2009), Aug, Nr. 4, 393–403
- [140] REDDY, M ; PECQUENARD, B ; VINATIER, P ; WANNEK, C ; LEVASSEUR, A ; MORETTO, P: RBS and NRA analyses of lithium inserted amorphous $Li_{1+x}NiVO_4$ films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 246 (2006), May, Nr. 2, 397–401
- [141] ATANASSOVA, E: AES and XPS study of thin RF-sputtered Ta_2O_5 layers. *Applied Surface Science* 84 (1995), Feb, Nr. 2, 193–202
- [142] ÖZER, N ; BARRETO, T ; BÜYÜKLİMANLI, T ; LAMPERT, CM: Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices. *SOL ENERG MATER SOL CELLS* 36 (1995), Nr. 4, S. 433–443
- [143] NIST: *X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.5* (National Institute of

Standards and Technology, Gaithersburg, 2003); <http://srdata.nist.gov/xps/>

- [144] CHIARELLO, G ; ROBBA, D ; DEMICHELE, G ; PARMIGIANI, F: An X-ray photoelectron-spectroscopy study of the vanadia titania catalysts. *Applied Surface Science* 64 (1993), Jan, Nr. 2, S. 91–96
- [145] GROOT, F: Multiplet effects in X-ray spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005), Nr. 1-2, S. 31–63
- [146] CONTARINI, S ; RABALAIS, JW: Ion bombardment-induced decomposition of Li and Ba sulfates and carbonates studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 35 (1985), Nr. 3-4, S. 191–201
- [147] ZHUANG, G ; WANG, K ; ROSS, PN: XPS characterization of the reactions of Li with tetrahydrofuran and propylene carbonate. *Surface Science* 387 (1997), Nr. 1-3, S. 199–212
- [148] AURBACH, D ; WEISSMAN, I ; SCHECHTER, A ; COHEN, H: X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Lithium Surfaces Prepared in Several Important Electrolyte Solutions. A Comparison with Previous Studies by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Langmuir* 12 (1996), Nr. 16, S. 3991–4007
- [149] PAPAGEORGOPOULOS, CA ; KAMARATOS, M ; PAPAGEORGOPOULOS, DC ; TONTI, D ; PETTENKOFER, C ; JAEGERMANN, W: Exchange reaction between Li and Na intercalated into TiS_2 . *Surface Science* 436 (1999), Nr. 1-3, S. 213–219
- [150] BAHL, MK: ESCA studies of some niobium compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 36 (1975), Nr. 6, S. 485–491
- [151] KHALIFA, Z.S ; LIN, H ; SHAH, S. I.: Structural and electrochromic properties of TiO_2 thin films prepared by Metallorganic Chemical Vapor Deposition. *Thin Solid Films* (2010)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den Menschen danken, die direkt oder über Umwege zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Prof. Dr. Bruno K. Meyer für die Möglichkeit, in seinem Institut promovieren zu dürfen und für die Betreuung dieser Dissertation.
- Prof. Dr. Derck Schlettwein für die Begutachtung dieser Arbeit.
- PD Dr. Angelika Polity für die Leitung des Projektes, in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist, für Rat und Tat und schließlich fürs Korrekturlesen.
- Dr. Jennifer Stiebich für das Sputtern unzähliger Proben, viele Diskussionen und die exzellente Zusammenarbeit in den letzten Jahren.
- Dr. Eberhard Pitt für die Übernahme vieler administrativer Tätigkeiten im Rahmen des MAXHELL-Projektes.
- Dr. Niklas Volbers, Andreas Laufer und Benedikt Kramm für die lange Zeit mit manchem Frust und viel Schrauberei an der altherwürdigen ESCA-Anlage.
- Martin Becker, Leon Becker und Eric Hofmann, die durch ihre Arbeiten auf dem Gebiet der elektrochromen Schichten zu dieser Dissertation beitragen konnten.
- Reinhard Rüdiger, Karl Laudenschlager, Udo Bachmann, Hans-Peter Jorde und Norbert Kurmann für vielfältige technische Unterstützung nicht nur an der ESCA-Anlage.
- Dem Team der Elektronikwerkstatt um Thomas Nimmerfroh und Björn Bellof sowie dem Team der Feinmechanischen Werkstatt.
- Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des I. Physikalischen Instituts für eine angenehme Arbeitsatmosphäre und die große Hilfsbereitschaft.

Schließlich danke ich meinen Eltern, die es mir ermöglicht haben, mich immer auf mein Studium und meine Promotion konzentrieren zu können.

Erklärung

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

Gießen, den