

THERMOCHROMES VO₂ FÜR DIE ANWENDUNG ALS FENSTERGLASBESCHICHTUNG

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

vorgelegt im Fachbereich Mathematik und Informatik, Physik, Geographie
der Justus-Liebig-Universität Gießen

von

Marc Konstantin Dietrich

1. Physikalisches Institut
Justus-Liebig-Universität Gießen

Prüfer:

Prof. Dr. Peter J. Klar
Prof. Dr. Jürgen Janek
Prof. Dr. Martin Eickhoff
Prof. Dr. Derck Schlettwein

Inhaltsverzeichnis

Motivation.....	1
Kapitel 1 Theoretische Grundlagen	7
1.1 Komplexe optische Konstanten.....	7
1.2 Emissionsgrad und kirchhoffsches Gesetz	7
1.3 Schwarzer Strahler und das Sonnenspektrum	8
1.4 Helligkeits- und Farbempfindlichkeit des Auges.....	11
1.5 Reflexion an Zweifachschichten und Antireflexionsschichten.....	12
Kapitel 2 Eigenschaften von Vanadiumdioxid	15
2.1 Thermochromer Effekt und Anwendungsbereiche von VO ₂	15
2.2 Kristallstruktur	16
2.3 Bandstruktur	17
2.4 Mott-Hubbard-Übergang.....	19
2.5 M ₂ -Phase	20
2.6 Einflüsse auf die Übergangstemperatur	21
2.7 Herstellungsmethoden.....	21
2.8 Weitere Oxide des Vanadiums.....	22
Kapitel 3 Energieeffiziente Fensterglasbeschichtungen	25
3.1 Stand der Technik.....	25
3.2 Intelligent schaltbare Fenster (Smart Windows).....	26
3.3 Berechnungsverfahren zur Bewertung der energetischen und optischen Eigenschaften für Fensterglas	29
3.4 Allgemeine Anforderungen an Fensterglas und an thermochrome Fensterglasbeschichtungen.....	37
3.5 Energieersparnis von thermochromen Fenstersystemen	39
Kapitel 4 Analytische und experimentelle Methoden.....	41
4.1 Verwendete Messtechniken.....	41
4.2 Sputteranlage zur Dünnschichtabscheidung.....	49
Kapitel 5 Einfluss der Dotierung mit W und F auf die Übergangstemperatur des Metall- Isolator-Übergangs von VO ₂	55
5.1 Einführung.....	55
5.2 Deposition von Schichten aus undotiertem VO ₂	56
5.3 Dotierung mit F	63
5.4 Dotierung mit W.....	71
5.5 Zusammenfassung und Ausblick	77
Kapitel 6 Einfluss der Dotierung mit Erdalkalimetallen auf die thermochromen Eigenschaften von VO ₂	79
6.1 Einführung.....	79
6.2 Strukturanalyse.....	83
6.3 Erhöhung der optischen Bandlückenenergie.....	97

6.4	Übergangstemperatur des Metall-Isolator-Übergangs	102
6.5	Berechnung der energetischen Eigenschaften.....	107
6.6	Schichtdeposition bei niedrigen Temperaturen.....	111
6.7	Berechnung der Farbwiedergabeeigenschaften.....	114
6.8	Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstandes.....	116
6.9	Zusammenfassung und Ausblick	120
Kapitel 7	Design von Schichtsystemen mit funktionalen thermochromen Schichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO ₂	123
7.1	Einführung.....	123
7.2	Anpassen der Schichtdicke und Wahl des Materials für die Pufferschicht.....	125
7.3	Anpassen der Schichtdicke der thermochromen Schicht	131
7.4	Erhöhung der Lichttransmission durch Antireflexionsschichten.....	135
7.5	Emissionsgrad von Schichten aus V _{1-x} Sr _x O ₂	143
7.6	Zusammenfassung und Ausblick	143
Kapitel 8	Herstellung von thermochromen Dünnschichten aus V _{1-x-y} Sr _x W _y O ₂	147
8.1	Einführung.....	147
8.2	Ergebnisse und Diskussion.....	148
8.3	Zusammenfassung	151
Kapitel 9	Nanodrahtstrukturen aus V _{1-x} Sr _x O ₂	155
9.1	Einführung.....	155
9.2	Struktur und Stöchiometrie	156
9.3	Optische und elektrische Schalteigenschaften	166
9.4	Diskussion	169
9.5	Zusammenfassung und Ausblick	178
	Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussbemerkungen	181
	Literaturverzeichnis	185
	Abbildungsverzeichnis.....	204
	Tabellenverzeichnis	211
	Publikationen.	213

Verwendete Größen und Abkürzungen

Häufig verwendete Größen

Atomkonzentration des Elements A in at.%	$x(A)$
Bandlückenenergie	$E_g = h\nu_g$
Depositionsdauer	t_{Dep}
Color Rendering Index, allgemeiner Farbwiedergabewert	R_a
Herstellungs- bzw. Substrattellertemperatur	ϑ_S
Hysteresebreite	$\Delta\vartheta_c$
Lichtreflexionsgrad (luminous reflectance)	R_{lum}
Lichttransmissionsgrad (luminous transmittance)	T_{lum}
Schichtdicke	d
Solarer Transmissionsgrad	T_{sol}
Solarer Reflexionsgrad	R_{sol}
Temperatur (i. d. R. die Messtemperatur)	ϑ
Übergangstemperatur oder kritische Temperatur des MIT	$\vartheta_c = \frac{\vartheta_{M \rightarrow R} + \vartheta_{M \leftarrow R}}{2}$

Sonstige Größen

Absorptionskoeffizient	α
Brechungsindex	$\tilde{n} = n + i\kappa$
Brechungsindex Imaginärteil	κ
Brechungsindex Realteil	n
Emissionsgrad	ε
Energiedurchlassgrad	g
Gruppengeschwindigkeit	v_g
Leistung	P
Phasengeschwindigkeit	v_p
Reflexionsgrad	R
Reflexionskoeffizient	ρ
Solarenergie	G
Strahlungsintensität	$I = \frac{d\Phi}{d\Omega}$
Strahlungsleistung	$\Phi = \frac{dQ}{dt}$

Transmissionsgrad	T
Transmissionskoeffizient	τ
Vakuumwellenlänge	λ_0
Wärmemenge	Q
Wärmestromdichte	$q = \frac{\dot{Q}}{A}$
Wärmeleitfähigkeit	λ
Wellenzahl	$k = \frac{2\pi n}{\lambda_0}$
Wärmedurchlassgrad	u
Wärmeübergangskoeffizient	h
Wärmedurchlasswiderstand	$R_T = \frac{1}{u}$
Wärmeübergangswiderstand	R_s

Konstanten

Astronomische Einheit	$au = 1,496 \cdot 10^{11} \text{ m}$
Boltzmann-Konstante	$k_B = 1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Dielektrizitätskonstante	$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2} = 8,854187 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$
Helligkeitsempfindlichkeitskurve	g_λ (tabellierte Werte, $0,36 < \lambda < 0,83 \text{ }\mu\text{m}$)
Magnetische Feldkonstante	$\mu_0 = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} = 12,56637 \cdot 10^{-7} \frac{\text{N}}{\text{A}^2}$
Plancksches Wirkungsquantum	$h = 6,62606957 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Solarkonstante	$G_{SK} = 1367 \text{ kW/m}^2$
Sonnenradius	$r_s = 6,960 \cdot 10^8 \text{ m}$
Stefan-Boltzmann-Konstante	$\sigma = 5,670373 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4}$
Vakuumlichtgeschwindigkeit	$c = 299792458 \text{ m/s}$

Abkürzungen und Begriffe

AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
AR	Antireflexionsschicht
AZO	Al-dotiertes Zinkoxid, ZnO:Al
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage, internationale Beleuchtungskommission
CRI	Color Rendering Index, allgemeiner Farbwiedergabeindex, definiert von der CIE
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition)
DIN	Deutsches Institut für Normung ist Teil der ISO
D65	Üblicherweise verwendete Standardbeleuchtung entsprechend der Norm ISO 11664, definiert von der CIE für Licht der Farbtemperatur von etwa 6500 K
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy)
EN	Europäische Norm des Europäischen Komitee für Normung (CEN)
EnEV	Energieeinsparverordnung der deutschen Bundesregierung, Teil des Bundesverwaltungsrechts

ESCA	siehe XPS
FTO	F-dotiertes Zinnoxid, SnO ₂ :F
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
IR	Infraroter Spektralbereich, $\lambda > 0,75 \mu\text{m}$
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards des Internationales Zentrum für Beugungsdaten ICDD (International Centre for Diffraction Data)
LC	Flüssigkristall (Liquid Crystal)
ISO	Internationale Organisation für Normung (International Organization for Standardization)
ITO	In-dotiertes Zinnoxid, In ₂ O ₃ :Sn
LED	Leuchtdiode (Light Emitting Diode)
Low-E	Niedrigemissionsscheibe zur Wärmeeinsparung durch hohe IR-Reflexion um die Abstrahlung der thermischen elektromagnetischen Strahlung aus dem Gebäudeinneren zu unterbinden (von low thermal emissivity)
M _i	<i>i</i> -te monokline Phase (von VO ₂)
MIR	Mittlerer infraroter Spektralbereich, $3 < \lambda < 50 \mu\text{m}$
MIT	Metall-Isolator-Übergang (Metal-Insulator Transition)
NIR	Naher infraroter Spektralbereich, $0,75 < \lambda < 3 \mu\text{m}$
PDLC	Polymer-Flüssigkristall (Polymer Dispersed Liquid Crystal)
PLD	Laserstrahlverdampfen (Pulsed Laser Deposition)
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapor Deposition)
R	Rutilstruktur (von VO ₂)
REM	Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM)
RF	Radio-Frequenz
SHGC	Solar Heat Gain Coefficient, entspricht dem Energiedurchlassgrad ($\approx g$ -Wert)
SIMS	Sekundärionen-Massenspektroskopie (Secondary Ion Mass Spectrometry)
Solar-Control	Sonnenschutzscheibe zur Energieeinsparung durch Reflexion der Sonnenstrahlung von außen mit besonders niedrigen <i>g</i> -Werten $< 0,4$
SPD	Suspended Particle Device, Fensterglas mit Flüssigkristallfüllung zur Regulierung der optischen Transmission
Tauc-Plot	Graph zur Darstellung von $(h\nu\alpha)^m$ dem energiedispersiven Absorptionskoeffizienten hoch <i>m</i> auf der Ordinate gegen $h\nu$ auf der Abszisse zur Bestimmung der Bandlückenenergie
TCO	Transparentes leitfähiges Oxid (Transparent Conductive Oxide)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)
UV	Ultravioletter Spektralbereich, $\lambda < 0,4 \mu\text{m}$
VIS	Sichtbarer Spektralbereich, $0,4 < \lambda < 0,75 \mu\text{m}$
WMO	Weltorganisation für Meteorologie (World Meteorological Organization)

Verwendete Größen und Abkürzungen

XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, auch: ESCA, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
XRD	Röntgendiffraktometrie (X-ray Diffraction)
XRR	Röntgenreflektometrie (X-ray Refraction)

Motivation

Angesichts begrenzter Vorkommen fossiler Energieträger und zunehmender Umweltbelastungen wird die Entwicklung von umweltschonenden, energiesparenden und nachhaltigen Technologien mehr in den Vordergrund rücken. In Zukunft wird dabei die Nutzung der solaren Energie immer wichtiger werden. Einerseits kann sie über die Photovoltaik mittels Solarzellen direkt in elektrische Energie umgewandelt werden, andererseits kann die Sonneneinstrahlung für die Temperaturregulierung in Räumen oder Fahrzeugen effektiv genutzt werden. Auf den Gebäudesektor entfallen für Beleuchtung, Heizung und Kühlung etwa 40 % des globalen Primärenergiebedarfs und etwa ein Drittel der Treibhausgasemissionen [1]. Neue und verbesserte Konzepte für Gebäude können somit einen sehr großen und direkten Einfluss auf die globale Erwärmung [2], die Energiesicherheit und die Entwicklung von städtischen Wärmeinseln haben [3]. Vor allem in Südostasien und Nordamerika werden heute im Alltag zunehmend Klimaanlage verwendet, die zu einem steigenden Verbrauch von elektrischer Energie führen. Im Jahr 2010 wurden 88 % aller Neubauten in den USA mit Klimaanlage ausgestattet [4]. Dabei wird für die Stromerzeugung immer mehr Kohlendioxid produziert und andere schädliche Gase in die Atmosphäre ausgestoßen. In den USA veranschlagt der Energieverbrauch durch Kühlung mit Klimaanlage etwa 9 % des gesamten Primärenergiebedarfs für Wohnungen, die Heizung etwa 45 % und die Beleuchtung etwa 6 % [4]. Seit dem Jahr 2010 hat China die USA als den größten Energieverbraucher der Welt abgelöst. In China ist der Energieverbrauch für Klimaanlage in den letzten Jahren dramatisch gestiegen und beläuft sich heute auf etwa 30 % des Primärenergiebedarfs für Gebäude [5]. Mit der sich dort abzeichnenden urbanen Entwicklung wird sich dieser Trend fortsetzen.

Eine aktuelle Studie von 2013 aus den USA zeigte, dass im Gebäudebereich bis zum Jahr 2030 in Neubauten durch neue Technologien etwa 70 % der Energie eingespart werden können und darüber hinaus auf lange Sicht mehr als 90 % [6]. Diese Problematik ist vor allem in den hochindustrialisierten Ländern relevant, da hier die Menschen über 90 % ihrer Zeit in Gebäuden und Fahrzeugen verbringen [7]. Fenster sind innerhalb eines Gebäudes eines der kritischsten Bauelemente. Denn der Energieaustausch, der alleine durch die Fenster getragen wird, beläuft sich auf ca. 50 % des gesamten Wärmetransfers im Gebäude. Der Energiebedarf für die Kühlung wird vor allem in warmen Regionen oder für große Fensterflächen mittels Sonnenschutzbeschichtungen (Solar-Control-Beschichtungen) auf gas- oder vakuumgefüllten, mehrfachverglasten Fenstern deutlich reduziert. Wohingegen die in kühlen Regionen verwendeten Niedrigemissionsgläser (mit Low-E-Beschichtungen), die speziell zur Verringerung des Wärmeverlusts konzipiert wurden, die Wärmestrahlung aus dem Innenraum reflektieren, um Heizkosten einzusparen.

Die Entwicklung neuer Fensterglasbeschichtungen führte zu der Klasse der sogenannten Smart Windows. Auf diesen Fenstergläsern ist eine funktionale Beschichtung aufgebracht, die die Durchlässigkeit für die solare Energie (T_{sol}) als Reaktion auf eine externe Stimulation verändern kann (z. B. eine angelegte elektrische Spannung). Während Sonnenschutzgläser die Wärmetransmission und die Lichttransmission (T_{lum}) statisch (um einen festen Wert)

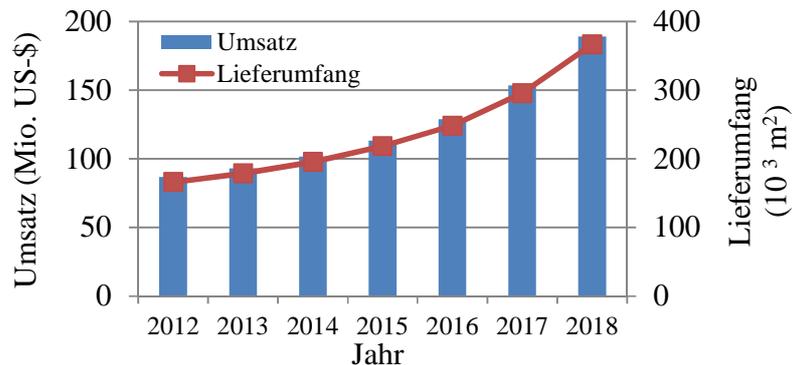


Abbildung 0.1: Voraussagen zur Marktentwicklung von Smart Windows bis 2018 (gerundete Daten) basierend auf dem Jahr 2013, herausgegeben Ende 2013 [8].

herabsetzen, wurden Smart Windows konstruiert, um eine regulierbare Anpassung dieser Eigenschaften zu ermöglichen. Smart Windows sind eine sehr neue Technologie und es spricht viel für ein enormes Wachstum dieser Branche in den nächsten Jahren. Für den im Jahr 2013 in Europa und Nordamerika erzielten Jahresumsatz für Smart Windows wurde 93 Mio. US-Dollar angegeben (siehe Abbildung 0.1). Eine vom Institut Frost & Sullivan durchgeführte Marktprognose für Smart Windows prognostiziert einen Anstieg des Jahresumsatzes um mehr als 100 % auf 189 Mio. US-Dollar bis zum Jahr 2018 [8].

In Deutschland gibt es seit dem Jahr 1995 eine gesetzliche Wärmeschutzverordnung (WärmeschutzV), die die Installation von energieeffizienten Fenstern in neu errichteten Wohnungen und öffentlichen Gebäuden verpflichtend macht [9]. Die Energieeinsparverordnung (EnEV) aus dem Jahr 2002 erweiterte und ersetzte diese Wärmeschutzverordnung. Die neueste Fassung der EnEV von 2007 berücksichtigt für die Vorschriften im Gebäudebau nun auch die Energiebilanz, die z. B. durch die solare Wärmenutzung eines Gebäudes erhöht werden kann. Dabei sind für Architekten bei der Planung von Neubauten erstmalig u. a. der Transmissionswärmeverlust und der Sonneneintragskennwert relevant geworden. Der Sonneneintragskennwert bezieht dabei den Gesamtenergiedurchlassgrad des Fensters, welcher im Wesentlichen die solare Transmission beinhaltet, die Innenraumfläche und zusätzliche Sonnenschutzvorrichtungen am Fenster mit ein [10,11]. Die Anforderungen an Neubauten bezüglich deren Energiebilanz werden in Deutschland Jahr für Jahr zunehmend verschärft, deshalb steigt das Interesse an energieeffizienten Fenstergläsern [12]. Zusätzlich gibt es finanzielle Anreize vom Staat, die den Einbau energieeffizienter Fenster fördern [13].

Zur effektiven Temperaturregulierung im Innenraum gibt es heute bereits verschiedene Möglichkeiten. Die Anbringung automatikgesteuerter Jalousien oder Lamellenvorhänge stellt die einfachste, aber nicht immer billigste, Lösung dar. Die elektrochromen Smart Windows erfüllen diesen Zweck sehr gut, sind jedoch eine sehr kostenintensive Variante. Eine schaltende Scheibe mit elektrochromer Beschichtung ändert die Farbe von tiefblau zu transparent, wobei der solare Energiedurchlass steigt (Abbildung 0.2). Eine Alternative zu elektrochromen Smart Windows stellen die thermochromen dar. Thermochrome Beschichtungen werden schon seit längerer Zeit für den Einsatz auf Fensterglas diskutiert, da sie zwei große Vorteile aufweisen. Zum einen schalten sie den solaren Wärmedurchlass der beschichteten Scheibe



Abbildung 0.2: Mit elektrochromer Beschichtung versehenes Fensterglas. Oben Hoch- und unten Niedrigtransmissionszustand (SAGE Electrochromics Inc.). Aus: [14]

reversibel in Abhängigkeit von der Außentemperatur* und zum anderen bleibt die Transparenz für sichtbares Licht im Gegensatz zur elektrochromen Beschichtung konstant. Beim Schaltvorgang wird der Innenraum nicht abgedunkelt, da die thermochrome Beschichtung ausschließlich die Strahlungsdurchlässigkeit innerhalb des infraroten Spektralbereichs reguliert. Thermochrome Beschichtungen beispielsweise aus Vanadiumdioxid sind aber aufgrund einiger Probleme noch nicht auf dem Markt verfügbar.

Das thermochrome Vanadiumdioxid (VO_2) ist ein halbleitendes Material, welches oberhalb einer kritischen Temperatur von etwa 68°C einen Phasenübergang in einen Zustand mit metallischem Charakter vollzieht (MIT, Metal-Isolator Transition). Dabei verändern sich die Kristallstruktur und damit auch die elektrischen und optischen Eigenschaften des Materials. Infrarote Strahlung wird im halbleitenden Zustand vorwiegend transmittiert und im metallischen Zustand fast vollständig absorbiert bzw. reflektiert. Durch das Einbringen geringer Mengen von verschiedenen Dotierstoffen kann die kritische Temperatur auf 15 bis 25°C herabgesetzt werden. Mit dem Einsatz als Beschichtung für Fensterglas bietet VO_2 neue Möglichkeiten Energie einzusparen. Die Funktionalität des VO_2 besteht im von der Außentemperatur geregelten Schaltvorgang der solaren Strahlungstransmission. Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz war ein thermochromes Schichtsystem zu entwerfen, das die Wärmestrahlung der Sonne im Sommer (bei hoher Außentemperatur) reflektiert, wobei der Innenraum kühl gehalten wird, und die Wärmestrahlung im Winter transmittiert, wodurch diese zur Erwärmung beitragen kann [15]. Ein solches System zeichnet sich durch die thermische Regulierung seiner optischen Eigenschaften aus. Im Gegensatz zu thermochromen Systemen weisen übliche Fenstergläser konstante bzw. statische optische Eigenschaften auf. Fenstergläser sind also entweder für hohe Außentemperaturen ausgelegt (Sonnenschutzglas) oder für Niedrigtemperaturen (Niedrigemissionsglas). Durch thermochrome Systeme kann der Energieverbrauch im Gebäude sowohl für die Kühlung als auch für die Heizung gesenkt werden.

Diese Arbeit stellt die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen an Dünnschichten aus dotiertem VO_2 dar. Die Experimente zielten vor allem darauf ab, die Lichtdurchlässigkeit der Schichtsysteme im sichtbaren Spektralbereich zu erhöhen und die Schalteffizienz der

* Die thermochrome Beschichtung wird auf der äußeren Scheibe einer Mehrfachverglasung aufgebracht. Durch die Wärmeisolierung nach innen entspricht ihre Temperatur etwa der Außentemperatur.

solaren Energie zu verbessern. Beides fällt für Schichten aus undotiertem VO₂ eher niedrig aus, so dass einerseits wenig sichtbares Sonnenlicht durch eine mit VO₂ beschichtete Scheibe gelangt ($T_{lum} \approx 30\%$) und andererseits die Veränderung der Transmission der solaren Strahlungsintensität für diese zwischen Tief- und Hochtemperaturzustand nur $\Delta T_{sol} \approx 6\%$ beträgt. Die Dotierungen mit den Erdalkalimetallen Mg, Ca, Sr und Ba hatten zu großen Erfolgen bei der Erhöhung der Lichttransmission geführt. Wobei zur Anpassung der kritischen Temperatur der Schichten, die für eine thermochrome Architekturglasbeschichtung im Bereich von ungefähr 25°C liegen sollte, erstmalig die Co-Dotierungen mit F oder W und einem Erdalkalimetall untersucht wurden. Dabei sollte herausgefunden werden, ob ein thermochromes Smart Window entwickelt werden kann, das die bestehenden Anforderungen für Gebäudefenster erfüllt. Um diese Anforderungen zu erreichen, wurde ein Multischichtsystem bestehend aus bis zu vier Einzelschichten mit einer Schicht aus dotiertem VO₂ hergestellt. Diese Arbeit ist in einen Grundlagenteil (Kapitel 1 und 3) und Methodenteil (Kapitel 4) sowie einen Ergebnisteil (Kapitel 5 – 9) untergliedert.

Als Diskussionsbasis wurden die theoretischen Grundlagen (Kapitel 1) und die aktuellen Erkenntnisse aus der Literatur dargestellt, die zum Thermochromismus von VO₂ vorlagen (Kapitel 2). Anschließend wurden die Berechnungsverfahren der optischen, thermischen und energetischen Kennwerte definiert, die üblicherweise zur Charakterisierung von Fenstergläsern verwendet werden. Die Darstellung des aktuellen Stands der Technik der verschiedenen Typen von Fensterglassystemen zeigte, dass die auf dem Markt verfügbaren Smart Windows noch nicht vollständig ausgereift waren. Darüber hinaus wurden die verschiedenen Smart Windows mit elektrochromen, thermochromen oder gasochromen Beschichtungen bezüglich ihrer optischen und energetischen Eigenschaften verglichen (Kapitel 3).

Im Kapitel 5 wurden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der F- und W-Dotierung von VO₂ dargestellt. Beide Dotanden hatten einen großen Einfluss auf die kritische Temperatur des MIT von VO₂. Anschließend wurde der Einfluss der Erdalkalimetall-Dotierung auf die optischen Eigenschaften des VO₂ sowie auf die Energie der optischen Bandlücke dargestellt (Kapitel 6). Für den Einsatz als Architekturglasbeschichtung wurde ein Drei- und Vierschichtsystem mit Antireflexionsschichten entwickelt und optimiert (Kapitel 7). Die Ergebnisse der Untersuchung der Co-Dotierung von VO₂ mit Sr und W wurden in Kapitel 8 dargestellt. Bei Schichten aus Sr-dotiertem VO₂ (V_{1-x}Sr_xO₂), die bei hohen Temperaturen $\geq 600^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, bildeten sich Kristallite mit drahtförmigen Nanostrukturen. Die Ergebnisse der Untersuchungen des Wachstumsprozesses von Nanodrähten aus V_{1-x}Sr_xO₂ auf unterschiedlichen Substraten (Quarzglas, Saphir und Rutil) wurden im letzten Kapitel dieser Arbeit dargestellt (Kapitel 9). Abschließend wurden alle Ergebnisse der in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen auf Seite 181 zusammengefasst.

Zu Beginn dieser Promotion wurden außerdem Untersuchungen an gasochromen Systemen durchgeführt, die die Verbesserung bzw. Optimierung eines Schichtsystems basierend auf einer Magnesium-Metall-Legierung zum Ziel hatten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der im Jahr 2013 veröffentlichten Patentschrift „Gas sensor for detection of hydrogen gas“ [16] und in der Veröffentlichung „Hydrogen sorption and desorption kinetics and hydrogenation stability of Mg-metal-hydride thin films“ [17] zu finden und wurden nicht in dieser Arbeit dargestellt. Darüber hinaus wurde im Jahr 2013 ein Patent mit dem Titel „Thermochromic glass comprising a coating of neutral-colour vanadium dioxide“ [18] angemeldet, das die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen die in dieser Arbeit dargestellt wurden abdeckt.

Grundlagen

Kapitel 1 Theoretische Grundlagen

1.1 Komplexe optische Konstanten

Elektromagnetische Wellen, die sich in einem ladungsfreien, isotropen, nicht magnetischen Festkörper ausbreiten, lassen sich über die Maxwell-Gleichungen beschreiben, erweitert um die Terme, die den Einfluss der Materie beinhalten. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v_{ph} ist innerhalb eines Mediums um einen Faktor $n > 1$ kleiner als die Lichtgeschwindigkeit c im Vakuum, es gilt also $v_{ph} = c/n$. Der Brechungsindex n ist abhängig von der Wellenlänge λ . Dieses Phänomen nennt man Dispersion. Fällt Licht durch ein Medium, wird immer auch ein Teil davon absorbiert. Die Absorption wird durch den komplexen Brechungsindex \tilde{n} berücksichtigt:

$$\tilde{n} = n + i\kappa. \quad 1.1$$

Dabei ist n der Realteil und κ der Imaginärteil. Setzt man die Gleichung in den Ausdruck für eine ebene elektromagnetische Welle ein, indem man für die Wellenzahl $k = \frac{2\pi n}{\lambda_0}$ einsetzt mit λ_0 der Wellenlänge im Vakuum. Mit der komplexen Wellenzahl $\tilde{k} = \frac{2\pi\tilde{n}}{\lambda_0} = \frac{2\pi(n+i\kappa)}{\lambda_0}$ ergibt sich für die Feldgleichung der ebenen Welle:

$$\vec{E}(z) = e^{-\frac{2\pi\kappa z}{\lambda_0}} \operatorname{Re}(\vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)}). \quad 1.2$$

Der vordere Term gibt die Abnahme der Amplitude beim Durchgang durch das Medium mit der Dicke z an. Setzt man für die Intensität $I = c\varepsilon_0 E^2$ (mit der Dielektrizitätskonstanten ε_0) erhält man aus Gleichung 1.2 das Lambert-Beersche Gesetz:

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad 1.3$$

wo I_0 die Intensität des einfallenden Strahls angibt und der Absorptionskoeffizient definiert ist als $\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0}$.

1.2 Emissionsgrad und Kirchhoffsches Gesetz

Das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz gilt für jede Wellenlänge λ und jede Temperatur ϑ und lautet:

$$\varepsilon(\lambda, \vartheta) - A(\lambda, \vartheta)E_s(\lambda, \vartheta) = 0, \quad 1.4$$

wobei E_s das Emissionsvermögen eines Schwarzen Körpers angibt [19]. Das bedeutet, dass bei gegebenem λ und ϑ das Verhältnis aus Emissionsvermögen $\varepsilon(\lambda, \vartheta)$ eines beliebigen Körpers zu seinem Absorptionsvermögen $A(\lambda, \vartheta)$ gleich dem Emissionsvermögen des schwarzen

Körpers ist. Die Besonderheit dieser Aussage liegt darin, dass die Strahlung eines beliebigen Temperaturstrahlers alleine von seinem Absorptionsvermögen abhängt. Das Verhältnis $\varepsilon(\lambda, \vartheta) / A(\lambda, \vartheta)$ ist also eine vom Körper unabhängige Größe, also eine universelle von der Wellenlänge und der Temperatur abhängige Funktion.

1.3 Schwarzer Strahler und das Sonnenspektrum

Ein Schwarzer Körper (auch planckscher Strahler) ist per Definition ein Körper, der alle auf ihn einfallende elektromagnetische Strahlung absorbiert, so dass $A(\lambda, \vartheta) = 1$. Bei allen Temperaturen, außer beim absoluten Nullpunkt, sendet der Schwarze Körper eine charakteristische Wärmestrahlung bzw. elektromagnetische Strahlung aus. Das plancksche Strahlungsgesetz beschreibt die wellenlängenabhängige elektromagnetische Energieabstrahlung des Schwarzen Körpers:

$$I(\lambda, \vartheta) = \frac{8\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B \vartheta}} - 1}, \quad 1.5$$

wobei h das plancksche Wirkungsquantum, λ die Wellenlänge, ϑ die Temperatur (in K), k_B

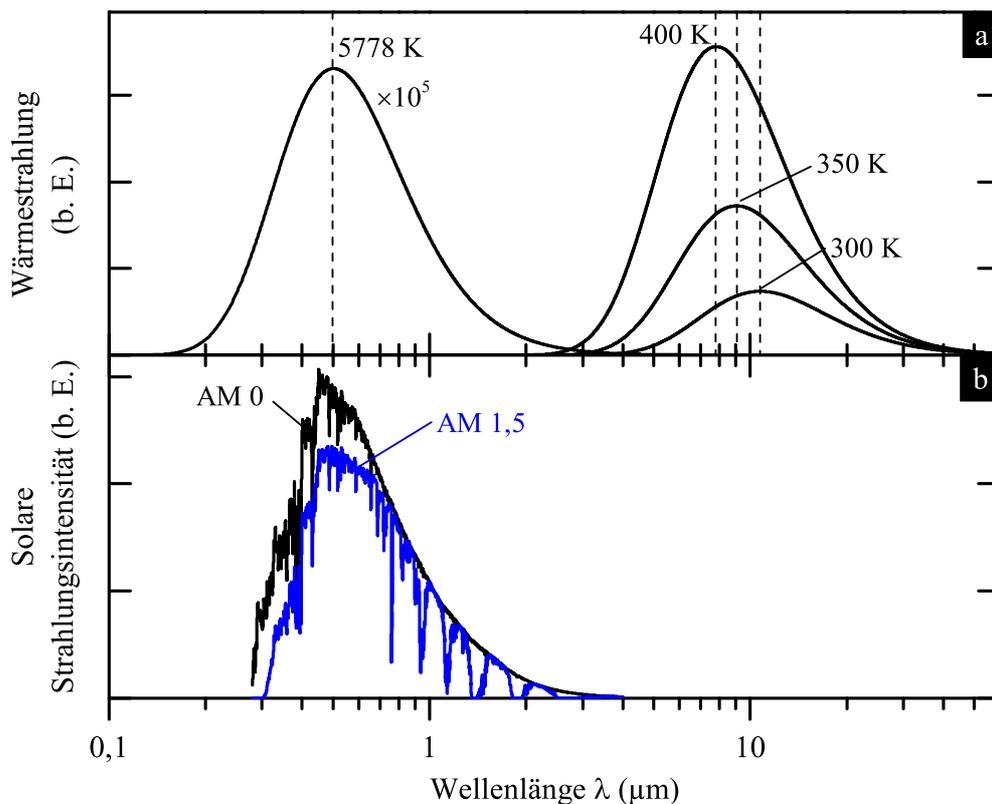


Abbildung 1.1: a) Strahlung eines Schwarzen Körpers entsprechend dem planckschen Strahlungsgesetz nach Gleichung 1.5 für $\vartheta = 300, 350, 400$ und 5778 K. b) Sonnenspektrum AM 0 außerhalb der Erdatmosphäre und AM 1,5 am Erdboden im Einstrahlwinkel von $48,2^\circ$ zum Zenit nach ISO 9845 [20].

die Boltzmann-Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit angibt [19]. Das wiensche Verschiebungsgesetz gibt die Wellenlänge an, bei der ein Schwarzer Körper bei einer entsprechenden Temperatur das Maximum der ausgestrahlten Energie aufweist:

$$\lambda_{max} \cdot \vartheta = b, \quad 1.6$$

wobei $b = 2.8977721 \cdot 10^{-3}$ mK ist. Die Wellenlänge des Energiemaximums λ_{max} des Strahlungsspektrums verschiebt mit steigender Temperatur zu niedrigeren Wellenlängen (siehe Abbildung 1.1a). Man verwendet das wiensche Verschiebungsgesetz auch, um damit die Temperatur eines Schwarzen Körpers zu bestimmen. Integriert man die Formel des planckschen Strahlungsgesetzes (Gleichung 1.5) über den gesamten Halbraum und über die Frequenz $\nu = c/\lambda$, erhält man das Stefan-Boltzmann-Gesetz, das die abgestrahlte bzw. emittierte Leistung P_S pro Flächeneinheit A bei der Temperatur ϑ (in K) angibt [19]:

$$P_S = \sigma A \vartheta^4 \quad 1.7$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten $\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^2} = 5,670373 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$.

Das Strahlungsspektrum der Sonne entspricht dem eines Schwarzen Körpers. Für die Temperatur der Sonnenoberfläche von 5778 K emittiert ein Schwarzer Körper eine Strahlungsleistung von 64 MW/m^2 mit der maximalen Strahlungsleistung bei $\lambda_{max} = 501,5 \text{ nm}$, weswegen ein großer Teil der Sonnenstrahlung im sichtbaren Spektralbereich liegt.

Das Spektrum der Sonne wird von einer Vielzahl von Absorptionslinien, den sogenannten Fraunhoferlinien geprägt, die durch Resonanzabsorption der Gase in der Sonnenphotosphäre entstehen (z. B. H, He, O₂, Fe, Mg, etc.). Das Sonnenspektrum, wie es oberhalb der Erdatmosphäre gemessen werden kann, wurde durch die schwarze Kurve in Abbildung 1.1b dargestellt. Auch die Gase in der Atmosphäre der Erde absorbieren einen Teil der Strahlung, wobei auf der Erdoberfläche noch der Einstrahlwinkel berücksichtigt werden muss bzw. die durchstrahlte Luftmenge. Das Spektrum, das durch die blaue Kurve in Abbildung 1.1b dargestellt wurde, entspricht der Strahlungsleistung pro Fläche am Erdboden bei einem Einstrahlwinkel von $48,2^\circ$ zum Zenit. Dieses Spektrum wird wegen der durchstrahlten Weglänge durch die Luftmasse von 1,5 im Vergleich zur minimalen Weglänge beim senkrechten Einstrahlen Air Mass 1,5 bzw. AM 1,5 genannt. Es liegt größtenteils im Wellenlängenbereich $0,3 < \lambda < 3 \mu\text{m}$, wurde in der Norm CEI/IEC 904-3 definiert und wird als Standard für die Vermessung von Solarmodulen verwendet [21].

Es gibt ein Fenster im Absorptionsspektrum der Atmosphäre zwischen $8 < \lambda < 13 \mu\text{m}$, das von Schwarzen Körpern mit Temperaturen von 300 bis 400 K durchstrahlt wird [22]. Ein Schwarzer Körper bei $\vartheta = 300 \text{ K}$ hat eine Strahlungsleistung von 460 W/m^2 . Das Energiemaximum liegt im mittleren Infrarotbereich (MIR) bei $\lambda_{max} = 9,66 \mu\text{m}$. In Abbildung 1.1a wurden die planckschen Strahlungsspektren von Schwarzen Körpern mit Temperaturen zwischen 300 und 400 K dargestellt. In Abbildung 1.1b ist das Strahlungsspektrum AM 1,5 zu sehen. Es tritt fast kein Überlapp des Sonnenspektrums und der anderen dargestellten Schwarzkörperspektren auf. In kalten Regionen des mitteleuropäischen Raums ist es üblich Low-E-Fenstergläser zu verwenden. Diese Fenstergläser reflektieren die thermische Strahlung von Körpern im Innenraum, die im Spektralbereich der Strahlungsspektren von Schwarzen Körpern zwischen 300 und 400 K liegt, um die Abkühlung durch die abgestrahlte Wärmeenergie aus dem Innenraum zu verhindern. Eine den Durchlass der Solarstrahlung

schaltende Beschichtung z. B. aus VO₂ könnte also gleichzeitig mit üblichen Low-E-Beschichtungen kombiniert werden.

Bezogen auf die Gesamtmenge der elektromagnetischen Strahlungsleistung pro Fläche fällt etwa ein Anteil von 6,4 % auf den UV-Bereich, 48,0 % auf den sichtbaren Bereich und 45,6 % auf den IR-Bereich [24]. Die an der Erdoberfläche eintreffende Intensität der Sonnenstrahlung ist stark vom Wetter, der Jahreszeit und natürlich der Tageszeit abhängig. Die Einstrahlungsinintensität der Sonne wird als Solarkonstante G_{SK} bezeichnet und ergibt sich aus der gemittelten senkrecht einfallenden elektromagnetischen Sonneneinstrahlleistung ($\Phi = 3,845 \cdot 10^{26} \text{ W}$) im Abstand von einer astronomischen Einheit $au = r_0 = 1,496 \cdot 10^{11} \text{ m}$, die etwa dem mittleren Abstand Erde-Sonne entspricht [25]. Die gesamte Strahlung wird um das Verhältnis aus dem Abstand Erde-Sonne zum Sonnenradius $r_s = 6,960 \cdot 10^8 \text{ m}$ verringert. Die Solarkonstante ist also:

$$\begin{aligned}
 G_{SK} &= \frac{\Phi}{A_s} \left(\frac{r_s}{r_0} \right)^2 \\
 &= \frac{3,845 \cdot 10^{26} \text{ W}}{6,087 \cdot 10^{18} \text{ m}^2} \left(\frac{6,960 \cdot 10^8}{1,496 \cdot 10^{11}} \right)^2 \\
 &= 1367 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}
 \end{aligned}
 \tag{1.8}$$

mit A_s als Oberfläche der Sonne. Die vollständige Herleitung der Solarkonstanten ist in „Solare Technologien für Gebäude“ von Eicker zu finden [23]. Φ wird mit Hilfe von Satelliten in der Umlaufbahn der Erde gemessen. Somit berücksichtigt dieser Wert nicht die Absorption

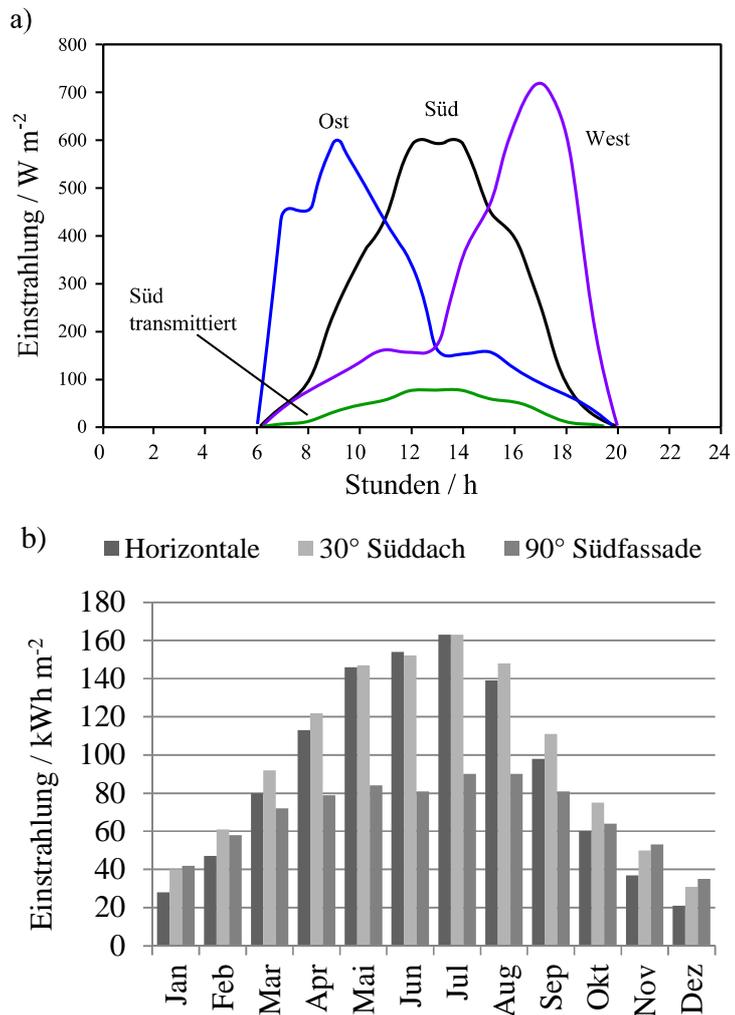


Abbildung 1.2: a) Tagesverlauf der Sonneneinstrahlung der verschiedenen Gebäudefronten. b) Monatsverlauf der eingestrahelten Sonnenenergie pro Fensterfläche (für Deutschland). Aus: [23]

durch die Erdatmosphäre [26]. Auf der Erdoberfläche kommen durchschnittlich etwa 54 % der Strahlung an, also etwa 740 W/m^2 . Im Perihel bzw. Aphel steigt bzw. sinkt die Intensität um etwa 3,3 %. Für das Spektrum AM 1,5 ergibt sich eine Gesamtstrahlungsintensität von 1000 W/m^2 sowie 936 W/m^2 für $380 < \lambda < 3000 \text{ nm}$, 480 W/m^2 für $380 < \lambda < 780 \text{ nm}$ und 456 W/m^2 für $780 < \lambda < 3000 \text{ nm}$. In Abbildung 1.2a ist die gemessene Strahlungsdichte im Tagesverlauf und in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Gebäudefront zu sehen (für Deutschland). Die größte Strahlungsdichte tritt demzufolge erwartungsgemäß für die Südseite auf, während für die Ostseite am Morgen und für die Westseite am Abend die höchste Strahlungsdichte gemessen wird. Die mittlere jährliche Einstrahlsumme liegt für Süddeutschland bei etwa $1200 \text{ kWh/m}^2\text{a}$ und bei etwa $1000 \text{ kWh/m}^2\text{a}$ für Norddeutschland [23]. Die Veränderung der Strahlungsdichte der Sonne zwischen Sommer- und Winterperiode ist relativ groß. In Abbildung 1.2b ist zu sehen, dass die Sonneneinstrahlung durch ein Südfenster im Juli um mehr als das Fünffache höher ist als im Dezember.

1.4 Helligkeits- und Farbempfindlichkeit des Auges

Die monochromatische Lichtstrahlung ist die energetisch gemessene Strahlungsleistung $\Phi_{e\lambda}$ proportional zum subjektiv empfundenen Lichtstrom Φ_λ , wobei g_λ den Proportionalitätsfaktor darstellt. g_λ ist für die verschiedenen Lichtwellenlängen λ , die den Farben des Spektrums (Rot bis Violett) zugeordnet sind, nicht konstant. Deshalb gilt:

$$g_\lambda = \frac{\Phi_\lambda}{\Phi_{e\lambda}}, \quad 1.9$$

mit Φ_λ in Lumen (lm) und $\Phi_{e\lambda}$ in W, wodurch g_λ die Dimension lm/W hat. g_λ als Funktion der Wellenlänge stellt die sogenannte Helligkeitsempfindlichkeitskurve dar, die mit der Methode der heterochromatischen Photometrie z. B. mit einem geeichten Flimmerphotometer gemessen wird. Der Maximalwert von g_λ wird auf 1 normiert. Die normierten Werte werden dann mit V_λ bezeichnet. Die Werte für Φ_λ und V_λ wurden von der Internationalen Beleuchtungskommission (CIE) festgelegt und tabelliert [27].

Entsprechend einer großen Anzahl von Messungen an verschiedenen Individuen wurde der sogenannte Normalbeobachter definiert (auch Standard Observer), der den ermittelten Durchschnittswerten entspricht und als international anerkanntes Maß fungiert [28]. Man sieht in Abbildung 1.3, dass g_λ an den Grenzen des

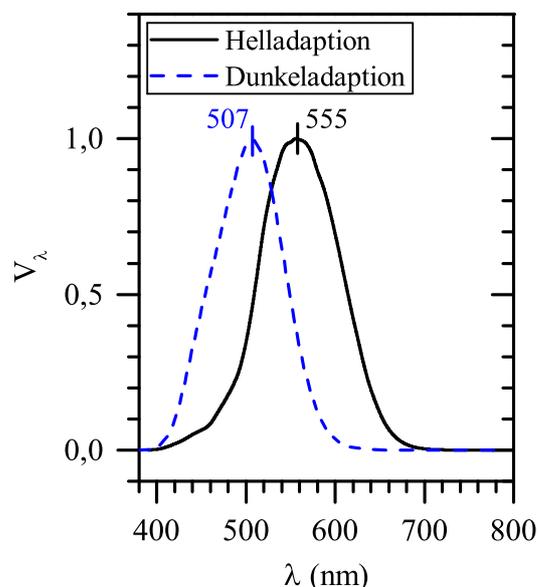


Abbildung 1.3: Empfindlichkeitskurve des Auges bei Helladaption (skotopisch) bzw. Tagsehen und bei Dunkeladaption (photopisch) bzw. Nachtsehen.

sichtbaren Spektrums bei 0,4 und 0,75 μm sehr klein ist. Die Empfindlichkeit des Auges ist für diese Wellenlängen sehr gering. Die spektrale g_λ -Kurve hat ein Maximum im Gelbgrünen bei $\lambda = 0,555 \mu\text{m}$.

Tagsehen oder photopisches Sehen (Zapfensehen) nennt man das Sehen des Menschen bei ausreichender Helligkeit. Fotorezeptoren des Auges sind die Zapfen der Netzhaut. Sinkt die Beleuchtungsstärke z. B. in der Nacht unter 3 Lux, treten die Stäbchen in Funktion, da keine Zapfen auf der Netzhautperipherie vorhanden sind. Dann erhält man, anstatt der g_λ -Kurve in Abbildung 1.3 für das photopische Sehen (durchgezogene Kurve), für das Nachtsehen oder skotopische Sehen (Stäbchensehen) eine veränderte Spektralkurve (gestrichelte Kurve), deren Maximum im Blaugrünen bei $\lambda = 0,510 \mu\text{m}$ liegt. Beim skotopischen Sehen werden Blautöne gegenüber Rottönen bevorzugt wahrgenommen. Dieses Phänomen wird heute auch als das Purkinje-Phänomen bezeichnet [29].

1.5 Reflexion an Zweifachschichten und Antireflexionsschichten

Die Reflexionsverminderung durch Antireflexionsschichten (AR-Schichten) wurde im Jahr 1892 von Taylor zuerst entdeckt [30]. Außerdem wurde von Smakula, der damals bei Carl Zeiss AG arbeitete, im Jahr 1935 ein praktikables Verfahren zur Antireflexionsbeschichtung von optischen Bauteilen entwickelt [31-33]. Eine AR-Schicht ist ein übliches Mittel, um die natürliche Reflexion einer optischen Oberfläche eines Materials zu vermindern, z. B. von Linsen oder Objektiven. Der Reflexionsgrad einer Fläche wird aufgrund destruktiver Interferenz der reflektierten Strahlen reduziert. Ein einfallender Strahl I_0 ($\lambda = \lambda_0$) wird entsprechend Abbildung 1.4a teilweise an der Oberfläche der AR-Schicht reflektiert (Strahl R_1) und teilweise transmittiert und an der Grenzschicht von der AR-Schicht zum Material wieder reflektiert (Strahl R_2). Die beiden reflektierten Strahlen R_1 und R_2 interferieren destruktiv, wenn sie einen Phasenunterschied von $\Delta\varphi = \pi$ bzw. einen Gangunterschied von $\Delta s = \lambda_0/2$ aufweisen. Vollständige destruktive Interferenz ergibt sich, wenn die Amplituden von R_1 und R_2 gleich groß sind. Das ergibt sich für senkrechten Einfall von I_0 , wenn

$$n_1^2 = n_0 \cdot n_2 \quad 1.10$$

erfüllt ist, wobei n_1 der Brechungsindex der AR-Schicht, n_2 der des Materials und n_0 der des Mediums vor der AR-Schichtoberfläche ist, z. B. $n_0 = 1$ für Luft. Diese Beziehung kann aus den fresnelschen Formeln einfach hergeleitet werden [34]. Die Weglänge l muss wegen des nötigen Phasensprungs um π genau $k\lambda_0/2$ mit $k = 1, 3, 5, \dots$ betragen. Die optimale Schichtdicke der AR-Schicht ist also

$$d \cdot n_1 = \frac{\lambda_0}{4} \Rightarrow d = \frac{\lambda_0}{4n_1} \quad 1.11$$

für $k = 1$. Unter Berücksichtigung des Einfallswinkels α_1 wird mit dem snelliusschen Brechungsgesetz aus dieser Formel dann

$$d = \frac{\lambda_0}{4\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \alpha_1}} \quad 1.12$$

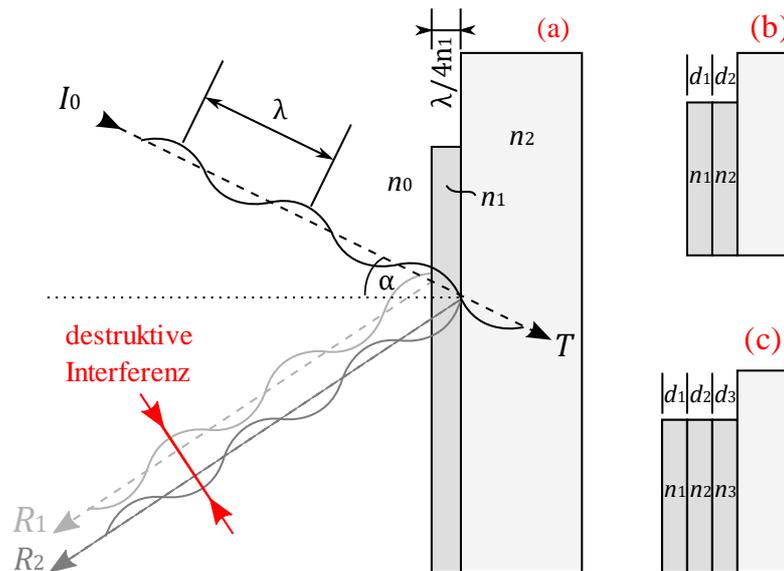


Abbildung 1.4: a) Einfache Antireflexionsbeschichtung einer spiegelnden Schichtoberfläche, b) Zweifach-, und c) Dreifachantireflexionsschichten.

Für die Reflexion R eines Zweischichtsystems gilt für einen senkrechten Einstrahlwinkel $\alpha_1 = 0^\circ$ die sehr einfache Formel:

$$R = \left(\frac{n_0 n_1 - n_2^2}{n_0 n_1 + n_2^2} \right)^2. \quad 1.13$$

Die Herleitung dieser Gleichung ist in „Optics“ von Hecht zu finden [35]. Für ein Zweischichtsystem aus AR-Schicht und zu entspiegelnder Schicht wird entsprechend Gleichung 1.11 ein Reflexionsminimum $R(\lambda_0)$ bei einer bestimmten Wellenlänge λ_0 erzeugt. Mit der Transfermatrixmethode kann die Reflexion für ein komplexeres Schichtsystem aus 3 oder 4 Schichten berechnet werden (Abbildung 1.4b und c), wobei die Bedingung in Gleichung 1.10 modifiziert werden muss. Für ein Dreischichtsystem mit n_0, n_1, n_2 und n_3 , ergeben sich aus den Berechnungen bis zu zwei Reflexionsminima und bis zu drei Minima für ein Vier-schichtsystem, womit die Reflexion durch geschicktes Design des Schichtsystems z. B. auch in einem bestimmten Wellenlängenbereich herabgesetzt werden kann. Hierbei gelten dann anstatt Gleichung 1.10 und 1.11 folgende Bedingungen, die in „Optics“ von Hecht hergeleitet wurden [35]:

$$n_1 d_1 = n_2 d_2 = n_3 d_3 = \frac{\lambda}{4}, \quad 1.14$$

$$n_1 n_2 = n_0 n_3 \text{ (zweifach)}, \quad 1.15$$

$$n_2^2 = n_1 n_3 = n_0 n_4 \text{ (dreifach)}. \quad 1.16$$

In der Regel ist es schwierig, den idealen Stoff mit idealem Brechungsindex n_1 entsprechend Gleichung 1.10 bzw. 1.14 bis 1.16 für ein bestimmtes Material zu finden. Die Werte für die effektive Reflexverminderung (R) von AR-Schichten aus verschiedenen Materialien im Ver-

gleich zum unbeschichteten halbleitenden monoklinem VO_2 , die entsprechend Gleichung 1.13 berechnet wurden, sind in Tabelle 7.3 aufgelistet.

Kapitel 2 Eigenschaften von Vanadiumdioxid

2.1 Thermochromer Effekt und Anwendungsbereiche von VO₂

Vanadiumdioxid (VO₂) ist ein Stereotyp eines Materials mit starker Elektronenwechselwirkung (strongly correlated electron material), welches einen Metall-Isolator-Übergang (MIT) vollzieht, der im Jahr 1959 zuerst von Morin et al. an VO₂-Einkristallen beobachtet wurde. Beim Überschreiten der kritischen Temperatur ϑ_c von $\approx 68^\circ\text{C}$ verändert sich die Kristallstruktur des VO₂ [36,37]. In der metallischen Phase für Temperaturen $\vartheta > \vartheta_c$ liegt eine rutile Kristallstruktur (R) vor, während die isolierende (halbleitende) Phase für $\vartheta < \vartheta_c$ eine monokline Struktur (M₁) aufweist. Beim Phasenübergang verändert sich die elektrische Leitfähigkeit des VO₂ um den Faktor $10^3 - 10^5$. Die Transmission im infraroten Spektralbereich $1000 < \lambda < 3000 \text{ nm}$ ist in der halbleitenden monoklinen Phase besonders hoch, während in der rutilen Phase aufgrund des metallischen Charakters eine sehr hohe Infrarotreflektivität auftritt. Diese Transmissionsveränderung, die hauptsächlich im infraroten Spektralbereich auftritt, wird als thermochromer Effekt bezeichnet.

Die Anwendungsbereiche von VO₂ sind aufgrund seiner optischen und elektrischen Eigenschaften sowie der Veränderung seiner Eigenschaften angesichts des Phasenübergangs nahe der Raumtemperatur sehr vielfältig. Mit optischen Pump-Probe-Messungen mit einem Femtosekunden-Laserimpuls können auch photoinduziert Übergänge angeregt werden. Dabei wurden extrem niedrige Schaltzeiten von $\approx 100 \text{ fs}$ gemessen, was VO₂ für die Anwendung als optischen Schalter interessant macht [38]. Außerdem konnte der MIT auch mit von außen angelegten elektrischen Feldern hervorgerufen werden [39-42]. Aufgrund seiner breiten Temperaturhysterese könnte VO₂ als optischer Datenspeicher eingesetzt werden. Die Auslesung über ein Reflexionsinterferometer funktioniert üblicherweise, wenn die Hysterese breit ausfällt (etwa $\Delta\vartheta = 15 - 20 \text{ K}$), der Übergang sprunghaft stattfindet und die Steigung im Bereich von $4 - 6 \text{ K}$ liegt [43]. Dünnschichten und Nanostrukturen aus VO₂ wurden außerdem als Gassensoren [44] oder IR-Detektoren [45,46] eingesetzt. Des Weiteren gibt es Untersuchungen aus dem Jahr 2013, bei denen für VO₂ ein positiver Emissionsverlauf bei Temperaturerhöhung festgestellt wurde. Entsprechende Beschichtungen könnten als Smart Radiator Devices (SRD) für die passive Temperaturkontrolle, z. B. für Raumfahrzeuge oder Solarzellen, eingesetzt werden [47-49].

Die Anwendung als thermochrome Fensterglasbeschichtung zur Temperaturregulierung der Solarenergietransmission in Gebäuden oder Fahrzeugen wird schon seit längerem diskutiert. Um diese Anwendung zu ermöglichen, muss die Übergangstemperatur des VO₂ bis auf etwa 25°C reduziert werden, was durch die Dotierungen mit W, F oder Nb erreicht werden kann [50]. Am 1. Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Universität in Gießen wird Vana-

dioxid schon seit fast 2 Jahrzehnten untersucht [51-54]. In den 1990er Jahren gab es einige Erfolge bei der Verringerung der Übergangstemperatur durch die Dotierung mit W und F [51,52]. Jedoch gab es u. a. Probleme wegen des gelbbraunen Farbeindrucks und der niedrigen Lichttransmission der VO₂-Schichten, die die Anwendung als Fensterglasbeschichtung bisher nicht möglich machten.

2.2 Kristallstruktur

In der metallischen Phase bei $\vartheta > \vartheta_c$ befindet sich VO₂ in der tetragonalen Rutilstruktur (R) der Raumgruppe $P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14} , Nr. 136) [55]. Die Rutilstruktur weist eine oktaedrische Koordination von sechs O²⁻-Anionen und einem V⁴⁺-Kation in der Mitte auf (siehe Abbildung 2.1). Die Abstände der O²⁻-Anionen sind nicht äquidistant, wodurch jedes Oktaeder

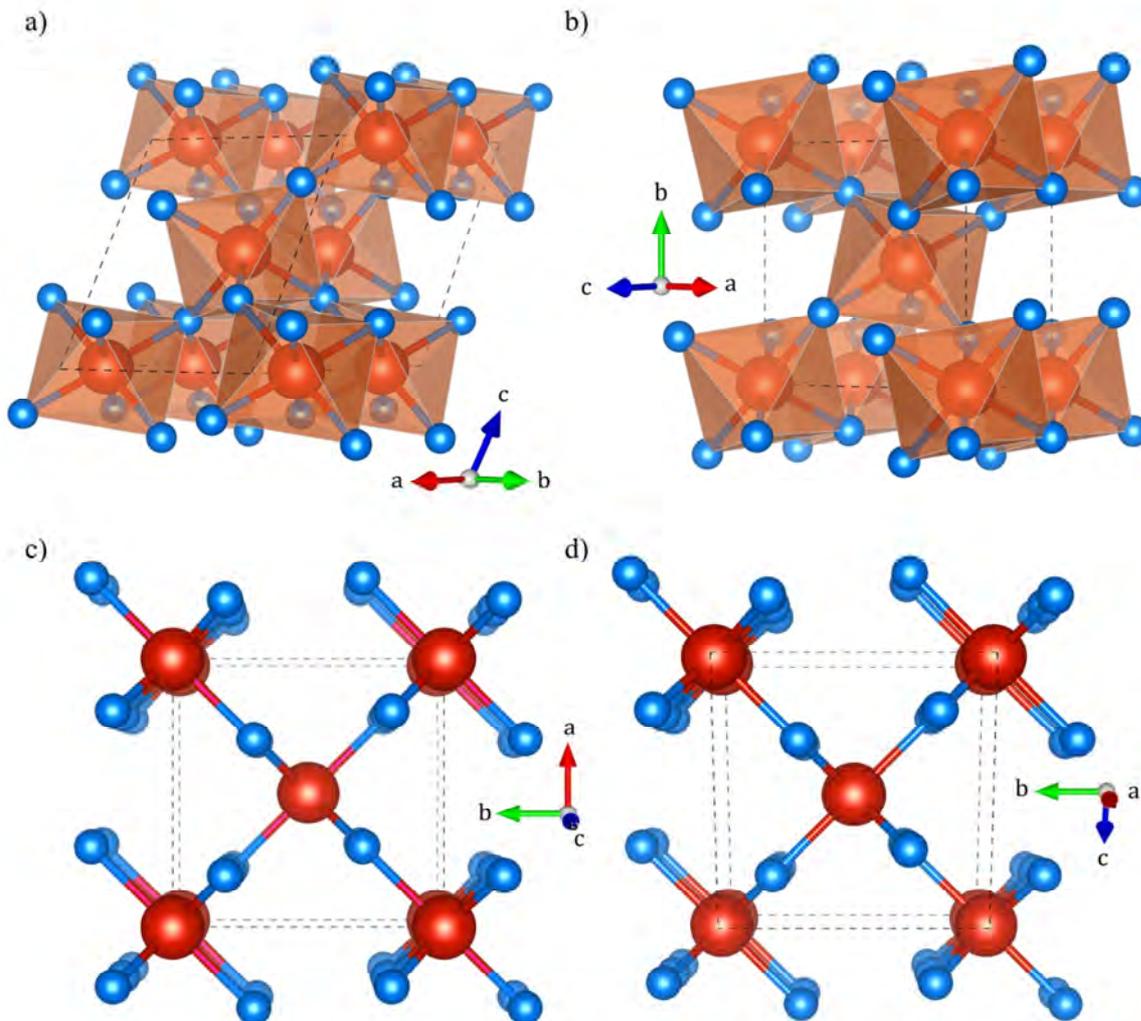


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von VO₂ für die monokline M₁-Phase (a,c) und die rutil R-Phase (b,d). V-Kationen (rot) und O-Anionen (blau). Beide Strukturen sind unten ausgerichtet entlang der c-Achse bzw. der pseudo-c-Achse (a-Achse für die M₁-Phase) dargestellt.

leicht verzerrt ist. Die rutile Einheitszelle enthält 6 Atome mit der Basis $\vec{k} = \{V_1, V_2, O_1, O_2, O_3, O_4\}$. Die primitiven Translationsvektoren sind

$$\vec{a}_r = \begin{pmatrix} a_r \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_r = \begin{pmatrix} 0 \\ a_r \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{c}_r = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{c_r}{a_r} \end{pmatrix}. \quad 2.1$$

Die Gitterkonstanten sind $a_r = 4,5546 \text{ \AA}$ und $c_r = 2,8514 \text{ \AA}$ sowie $u = 0,3001$ [55]. Ein Oktaeder ist jeweils entlang einer gemeinsamen Kante mit zwei weiteren Oktaedern verknüpft, so dass sich V-Ketten entlang der c -Achse bilden. Damit hat die Struktur eine 4_2 -Schraubenachse. Die Positionen der Atome sind $V_1: (0, 0, 0)_r$, $V_2: (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})_r$, $O_{1,2}: (\pm u, \pm u, \frac{1}{2})_r$ und $O_{3,4}: (\frac{1}{2} \pm u, \frac{1}{2} \mp u, \frac{1}{2})_r$.

In der Tieftemperaturphase bildet das VO_2 -Kristallgitter eine monokline Struktur (M_1) mit geringerer Symmetrie als in der rutilen Struktur aus. Die Raumgruppe ist $P2_1/c$ (C_{2h}^5 , Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a_m = 5,7517 \text{ \AA}$, $b_m = 4,5378 \text{ \AA}$ und $c_m = 5,3825 \text{ \AA}$ sowie $\beta = 122,646^\circ$ [56]. Die Verschiebungen der Atome beim Phasenübergang bewirken eine Verdopplung der rutilen c -Gitterkonstanten und der rutilen a -Gitterkonstanten. Dadurch ergibt sich eine Vervierfachung des Volumens der Einheitszelle. Im monoklinen Gitter wird die rutile c -Achse zur monoklinen a -Achse, die rutile a -Achse wird zur monoklinen b -Achse und die monokline c -Achse setzt sich aus $(a - c)$ der rutilen zusammen [57]:

$$\vec{r}_m = \begin{pmatrix} x_m \\ y_m \\ z_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_r \\ y_r \\ z_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2z_r \\ x_r \\ y_r - z_r \end{pmatrix} \quad 2.2$$

Die Atompositionen der monoklinen Kristallstruktur für die Darstellung in Abbildung 2.1 sind in der Arbeit von Andersson zu finden [57]. Beim Phasenübergang findet zwischen den V-Atomen, die in der Rutilstruktur entlang der c -Achse kettenartig im Abstand $V - V = 2,88 \text{ \AA}$ angeordnet sind, eine Paarung statt, so dass $V - V$ -Abstände von $2,65$ und $3,12 \text{ \AA}$ auftreten. Dabei findet eine Zickzack-artige Verschiebung der V-Atome statt.

2.3 Bandstruktur

Die von Eyert berechnete Bandstruktur von VO_2 in der M_1 - und R-Phase ist in Abbildung 2.2 zu sehen [58]. Sie basiert auf der von Goodenough im Jahr 1971 vorgeschlagenen Struktur, welche sich im Wesentlichen bis heute bestätigt hat [50]. Das fünffach entartete $V 3d$ -Band spaltet in der metallischen Rutilstruktur in ein höher liegendes, zweifach entartetes e_g -Niveau und ein niedriger liegendes, dreifach entartetes t_{2g} -Niveau auf. Die Wechselwirkung mit dem oktaedrischen O-Ligandenfeld hebt die Entartung dieser Niveaus wieder auf [59]. Die auf die O-Liganden ausgerichteten $V 3d_{x^2-y^2}$ - und $V 3d_{z^2}$ -Orbitale bilden das bindende und antibindende σ - und σ^* -Band mit den O $2p$ -Orbitalen. Die $V 3d_{xz}$ - und $V 3d_{yz}$ -Orbitale bilden mit den O $2p$ -Orbitalen das π - und π^* -Band. Die t_{2g} -Niveaus, welche sich in der Nähe des Fermilevels befinden, spalten in einen d_{\parallel} -Zustand, dessen Orbitale entlang der c -Achse ausgerichtet sind, und die restlichen π^* -Zustände auf (siehe Abbildung 2.3).

In der monoklinen Phase spaltet das d_{\parallel} -Band in gefüllte bindende und nicht gefüllte antibindende Zustände auf, während die π^* -Bänder aufgrund der antiferromagnetischen Zick-

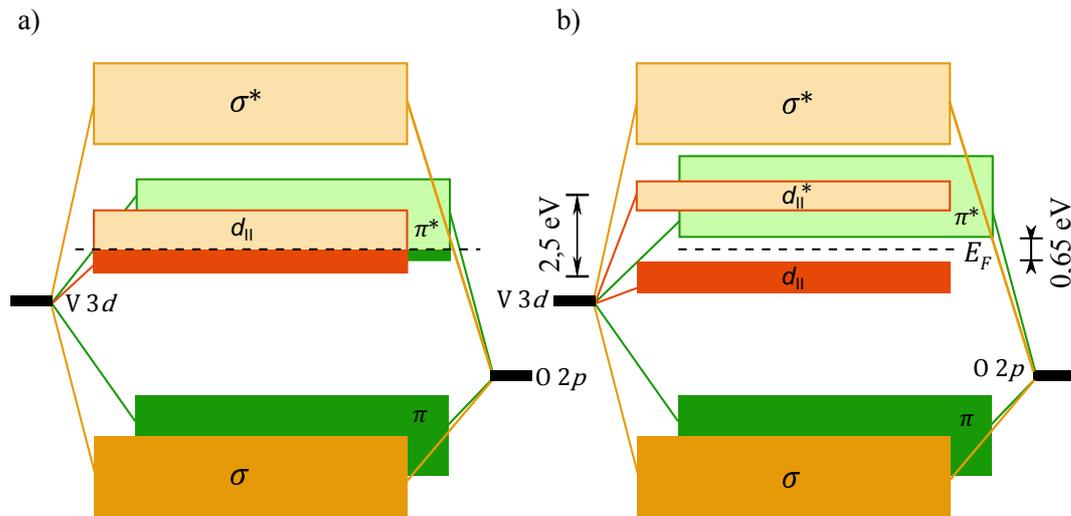


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur von VO₂ im Bereich der Fermienergie beim Phasenübergang von metallischer rutiler R- (a) zu halbleitender monokliner M₁-Kristallstruktur (b).

zack-artigen Verschiebung der V-Atome zu höheren Energien verschieben [50]. Dadurch bildet sich zwischen dem d_{\parallel} -Band und den anderen t_{2g} -Bändern eine Bandlücke. Die Aufspaltung zwischen d_{\parallel} und d_{\parallel}^* ist $\approx 2,5$ eV. Die Verschiebung des π^* -Bands ist $\approx 0,5$ eV [60]. Bei der Verschiebung der V-Atome (Verdrehung um $\delta \approx 7^\circ$) während des Phasenübergangs von rutil nach monoklin bleiben die O-Atome im Wesentlichen an der ursprünglichen Stelle [61]. Dabei steigt die Bindungsenergie zwischen Metall- und Sauerstoffatomen, woraus die Erhöhung der Energieniveaus der π^* -Bänder herrührt.

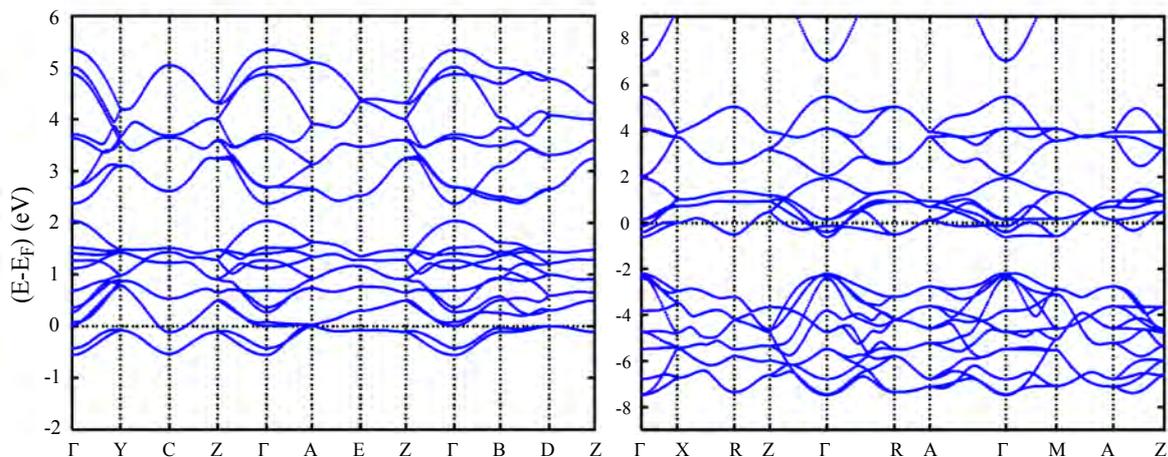


Abbildung 2.2: Berechnete Bandstruktur von VO₂ in der monoklinen M₁-Struktur (links) und in der Rutilstruktur R (rechts). Aus: [58]

2.4 Mott-Hubbard-Übergang

VO₂ zeigt einen MIT erster Ordnung bei der Abkühlung unter die kritische Temperatur $\vartheta_c \approx 68^\circ\text{C}$ [37,58,62]. Dabei erhöht sich der elektrische spezifische Widerstand um bis zu 5 Größenordnungen. In einkristallinem VO₂ vollzieht sich der MIT in einer schmalen Temperatur-Widerstandshystereseschleife. Für polykristalline Dünnschichten hängt die Breite und die Steigung der Hystereseschleife typischerweise sehr stark von der Schichtmorphologie und -stöchiometrie ab.

Das V-Atom besitzt in seiner Elektronenhülle zwei 4s- und drei 3d-Elektronen. Zur O-Bindung in VO₂ werden nur 4 Elektronen benötigt, so dass ein 3d-Elektron übrig bleibt und zur hohen elektrischen Leitfähigkeit in der rutilen Phase beiträgt. Oberhalb der Übergangstemperatur in der rutilen Phase sind die V-Atome äquidistant angeordnet. Die V-Atome des rutilen VO₂ können praktisch als einwertiges Metall betrachtet werden. Bei der Temperaturerhöhung über die kritische Temperatur $\vartheta > \vartheta_c$ verschwindet die Bandlücke im V 3d-Band, wie bei einem Metall [63]. Unterhalb der Übergangstemperatur in der monoklinen Phase bilden je zwei V-Atome einen dem H₂-Molekül ähnlichen Komplex, worin die zwei 3d-Elektronen als Bindungselektronen mit antiparallelem Spin lokalisiert werden [64]. In guter Übereinstimmung mit dieser Vorstellung sind die Ergebnisse von Suszeptibilitätsmessungen von Kosuge. Dieser Autor zeigte, dass die Suszeptibilität beim Übergang vom monoklinen in den rutilen Zustand deutlich ansteigt, was darauf zurückgeführt werden kann, dass sich der Spin der dann ungebundenen 3d-Elektronen im äußeren Feld frei einstellen kann [65]. Ein weiterer entscheidender Faktor beim MIT ist die Veränderung der Kristallstruktur von monoklin (M₁) nach rutil (R), woraus die Verrückung der V-Atome resultiert. Blaauw et al. führten temperaturabhängige XPS-Messungen durch, die Aufschluss über die Elektronenstruktur während des Phasenübergangs geben [66].

Über die Art des Übergangs wurde in der Vergangenheit viel diskutiert und es gab einige Kontroversen ob der MIT durch die starke Elektron-Elektron-Korrelationen getrieben wird, verbunden mit einem Mott-Übergang, oder über Elektron-Phonon-Wechselwirkungen als typischer Peierls-Übergang [61]. Unter dem Titel „VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A View from Band Theory“ wurde von Wentzcovitch et al. im Jahr 1994 ein Artikel veröffentlicht, wonach auf der Basis von Berechnungen mit LDA (Local Density Approximations) ein Mott-Hubbard-Isolator, bei dem die Coulomb-Wechselwirkungen dominiert, für die halbleitende Phase von VO₂ ausgeschlossen wurde. Vielmehr sollte es sich bei VO₂ um einen Peierls-Isolator handeln [67]. Neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass die halbleitende Phase des VO₂ Mott-Hubbard-artig ist. Dies wurde auf das Auftauchen der zusätzlichen Phase M₂ zurückgeführt, die unter Zugspannungen oder bei der Dotierung entsteht. Das Auftreten dieser Phase kann mit der Peierls-Theorie nicht erklärt werden [68,69]. Dieses Thema wird von Eyert ausführlich diskutiert [58]. Boyarsky et al. untersuchten das magnetische Verhalten während des Phasenübergangs von VO₂, wobei sie anhand der Kernresonanz (NMR) von ⁵¹V zeigten, dass beim Übergang von metallischer zu halbleitender Phase eine Veränderung der elektronischen Zustände von V⁴⁺ ↔ V³⁺ + V⁵⁺ stattfindet. Dabei existieren die zwei Ionen V³⁺ und V⁵⁺ gleichzeitig im monoklinen Kristallgitter [70].

2.5 M₂-Phase

Abgesehen von der metallischen tetragonalen Rutilstruktur (R) und der halbleitenden Monoklinstruktur, die mit M₁ bezeichnet wird, gibt es zwei zusätzliche Phasen, die bei uniaxialer Spannung oder durch geringe Dotierkonzentrationen z. B. von Cr, Fe, Al oder Ga auftauchen [62,71-75]. Es können insgesamt 3 halbleitende Phasen, die monoklinen M₁ und M₂ sowie eine triklin T beobachtet werden. Bei mit niedrigen Cr-Konzentrationen dotiertem VO₂ wird mit sinkender Temperatur die Sequenz R → M₂ → T → M₁ durchlaufen. Die M₂- und die T-Phase zeichnen sich durch eine besondere Verzerrung der V-Ketten des Kristallgitters aus [76]. Bei der M₂-Phase ist bei der einen Hälfte der V-Atome eine Zickzack-Verschiebung und bei der anderen Hälfte eine Kation-Kation-Paarbildung zu beobachten [68]. Bei der T-Phase erfährt die Hälfte der V-Atome, die in der M₂-Phase dimerisiert sind, nun eine Verschiebung und die Hälfte, die in der M₂-Phase verschoben werden, sind nun dimerisiert. Das passiert mit sinkender Temperatur so lange, bis die M₁-Phase erreicht ist, so dass beide V-Ketten identisch sind (siehe Abbildung 2.4a).

Beim Übergang von R zu M₁ zu M₂ verändert sich die Größe der pseudo-rutilen *c*-Achse von $2c_R = 5,728 \text{ \AA}$ zu $c_{M_1} = 5,755 \text{ \AA}$ zu $c_{M_2} = 5,797 \text{ \AA}$ und damit auch die Form und Größe der Einheitszelle. Kompressive Spannung entlang dieser Achse führt zur Verringerung der Phasenübergangstemperatur ϑ_c [77,78]. Das Temperatur-Kompositions-Phasendiagramm von mit Cr dotiertem VO₂, welches aus XRD-Pulverspektren ermittelt wurde, ist in Abbildung 2.4a zu sehen. Dabei zeigt sich neben den Phasen R und M₁ bei Cr-Konzentrationen > 0,2 at.% zusätzlich M₂ sowie M₃ (= T) bei > 0,3 at.% [62]. Cao et al. gelang es die M₂-Phase zu stabilisieren [77]. Eine interessante Eigenschaft der M₂-Phase ist z. B. ihre besonders hohe elektrische Leitfähigkeit, die dreimal größer ist als für die M₁-Phase. Ein ähnliches Phasendiagramm wie für Cr-dotiertes VO₂ wurde von Ghedira et al. für Al-dotiertes VO₂ ermittelt [79]. Das Auftreten von M₂ und T kann, wie in Abbildung 2.4b

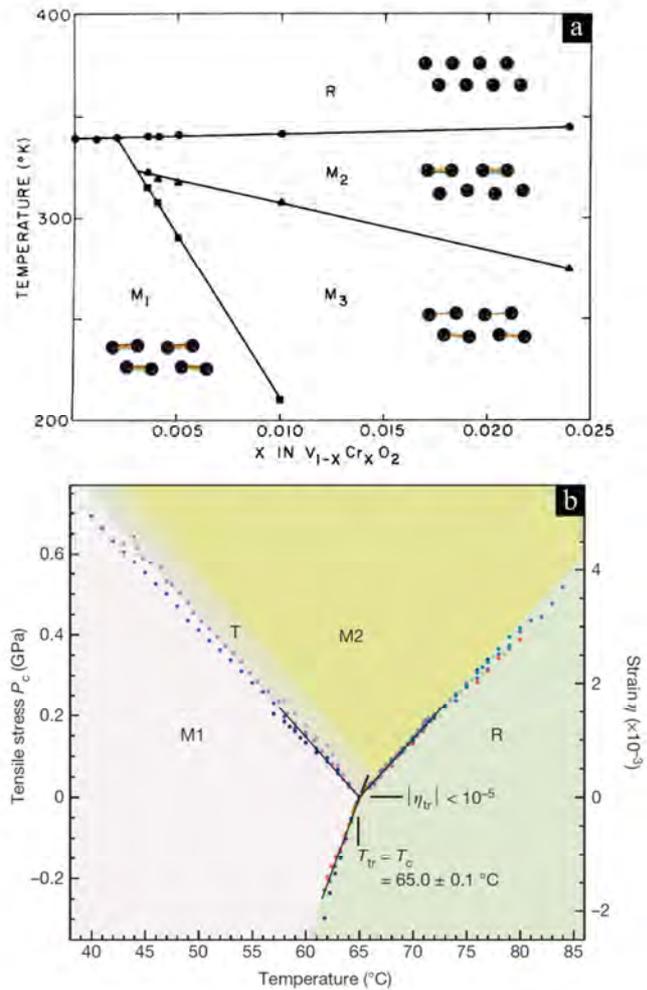


Abbildung 2.4: a) Phasendiagramm von $V_{1-x}Cr_xO_2$ für Temperatur gegen Komposition aus XRD-Pulverspektren ermittelt. R ist die rutil Phase, M₁ die monokline und M₂ sowie M₃ sind monokline Zwischenphasen. Verschiebung der V-Atome beim Phasenübergang von R nach M₂ nach M₃ nach M₂. Aus: [62] b) Phasendiagramm von VO₂ unter uniaxialer Spannung gegen Temperatur. Aus: [68]

skizziert, aber auch durch uniaxiale Spannung in der rutilen c -Achsenrichtung herbeigeführt werden. Bei hoher tensiler Spannung in c -Richtung werden bei Erhöhung der Temperatur die Phasen von M_1 , T, M_2 nach R nacheinander durchlaufen. Bei kompressiver Spannung entlang der rutilen c -Achse tauchen nur die Phasen M_1 und R auf, wobei außerdem die Phasenübergangstemperatur mit steigender kompressiver Spannung sinkt [68].

2.6 Einflüsse auf die Übergangstemperatur

Im vorherigen Abschnitt wurde festgestellt, dass kompressive Spannung entlang der c -Achse der Rutilstruktur des VO_2 die Phasenübergangstemperatur bzw. die kritische Temperatur (ϑ_c) absenken kann. Die Dotierung von VO_2 kann ϑ_c ebenfalls beeinflussen. Da intrinsisches VO_2 n-Leitung aufweist, führt das Einbringen von Donatoren zur Erhöhung der Leitfähigkeit in der halbleitenden Phase. Die Substitution von V^{4+} -Kationen durch Kationen mit höherer Oxidationszahl, z. B. Nb^{5+} [80-84], Mo^{6+} [80,82,85-90], W^{6+} [46,51,80,81,88,91-93] oder Re^{5+} [94], führt zur Verringerung von ϑ_c . Kationen mit niedrigerer Oxidationszahl, z. B. Cr^{3+} [36,62,75,81,95], Ga^{3+} [73], Al^{3+} [36,73,81,96,97] und Fe^{3+} [36,73,74], auf V^{4+} -Plätzen bilden akzeptorartige Defekte aus und erhöhen ϑ_c , wobei die n-Leitung kompensiert wird. Des Weiteren führt die Substitution des O^{2-} -Anions mit Anionen mit niedrigerer Oxidationszahl, z. B. F^{1-} , ebenfalls zur Herabsetzung der Übergangstemperatur [51]. Die Dotierung verschlechtert außerdem in der Regel die Kristallqualität des VO_2 und verringert die Kristallitgrößen.

Brückner et al. untersuchten nichtstöchiometrisches dotiertes $\text{VO}_{2+\delta}$ mit $\delta < 0$ [73]. Die donatorartigen O^{2-} -Defizite im VO_2 -Gitter führten zur Verringerung von ϑ_c , wobei die Dotierung mit zusätzlichen akzeptorartigen Me^{3+} -Dotanden ($\text{Me} = \text{Ga}, \text{Al}, \text{Fe}$) im niedrigen Dotierkonzentrationsbereich $< 0,5$ at.% den Effekt kompensierte [73]. Chen et al. berichten, dass auch V-Fehlstellen sich entsprechend einer akzeptorartigen Dotierung im VO_2 auswirken (Erhöhung der intrinsischen Ladungsträgerdichte) und zur Erhöhung der Löcherkonzentration führen [98]. O-Fehlstellen führen zur erhöhten Elektronenlokalisierung und wirken wie eine donatorartige Dotierung in VO_2 , wodurch Dotierungen mit Fremdatomen kompensiert werden können [98].

Die Übergangstemperatur von polykristallinem VO_2 wird außerdem durch Verspannungen, Schichtdicke, Nichtstöchiometrie, Schichtstruktur und Kristallitgrößen beeinflusst [68,98-100]. Aetukuli et al. stellten VO_2 -Dünnschichten auf RuO_2 -Pufferschichten verschiedener Dicken her, wobei starke Verspannungen im VO_2 -Kristallgitter beobachtet werden konnten. Die Übergangstemperatur konnte mit zunehmender tensiler Verspannung entlang der rutilen c -Achse von ≈ 285 K auf ≈ 345 K erhöht werden. Dabei verringerte sich außerdem die V – O-Bindungslänge [101].

2.7 Herstellungsmethoden

Für die meisten Anwendungen von VO_2 sind Dünnschichten von polykristalliner Struktur notwendig. Einkristalle aus VO_2 sind ungeeignet, da sie die durch den MIT auftretende Spannung nicht überstehen. VO_2 -Einkristalle zerbrechen nach wenigen Schaltzyklen. Polykristalline Dünnschichten können hingegen reversibel ohne alterungsbedingte Degenerie-

rung geschaltet werden. Diese können mit Depositionsmethoden der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) hergestellt werden, z. B. im Sputterverfahren [51-53] oder mit Pulsed Laser Deposition (PLD) [46,89]. Außerdem werden die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) und vor allem die Atmospheric Pressure CVD (APCVD) zur Herstellung von VO₂ verwendet [82,102]. Die APCVD-Methode ist z. B. auch eine übliche Herstellungsmethode von Beschichtungen für Sonnenschutzglas. Des Weiteren können mit Sol-Gel-Verfahren nanoporöse VO₂-Schichten mit erhöhter Lichttransmission hergestellt werden [81,88,90,97,100]. Einen guten Überblick über die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von VO₂ und deren Funktionsweise liefert eine Untersuchung von Nag und Haglund [103]. Mögliche Herstellungsverfahren für die Abscheidung von VO₂-Nanostrukturen z. B. von VO₂-Nanodrähten werden in Abschnitt 9.1 vorgestellt.

2.8 Weitere Oxide des Vanadiums

Aufgrund seiner Elektronenstruktur und vier möglicher Oxidationsstufen +2, +3, +4 und +5 bildet Vanadium zahlreiche Oxidphasen aus (siehe Abbildung 2.5). Es gibt VO, V₂O₃, VO₂, V₂O₅ und eine Serie von Scherstrukturen: V_nO_{2n-1} (3 ≤ n ≤ 9), die triklinen Magnéli-Phasen, sowie V_{2n}O_{5n-2} (3 ≤ n ≤ 8), die Wadsley-Phasen [105]. Einige der Phasen zeigen

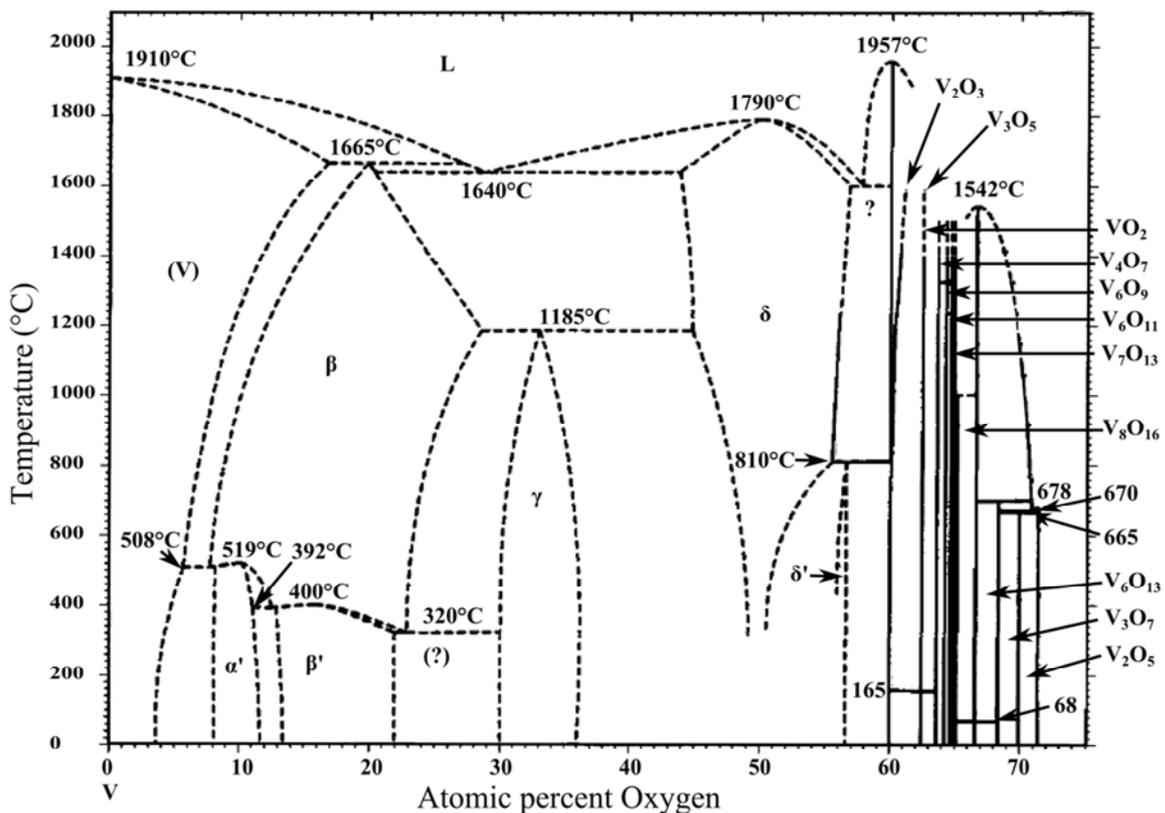


Abbildung 2.5: Temperatur-Kompositions-Phasendiagramm für Vanadiumoxid. Aus: [104]

wie VO_2 temperaturabhängige Metall-Isolator-Übergänge. Tabelle 2.1 zeigt die Übergangstemperaturen einiger Vanadiumoxide.

Die größte technische Bedeutung hat V_2O_5 . Es wird vor allem für die chemische Katalyse, z. B. zur Schwefelsäuregewinnung, zur Zersetzung von Stickstoffoxiden oder der Gewinnung von Phthalsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Im V_2O_5 liegt V in der höchsten Oxidationsstufe +5 vor. Es hat eine direkte optische Bandlücke bei 2,3 eV und eine indirekte bei 2,1 eV. Es ist gesundheitsgefährdend, umweltgefährlich und außerdem leicht toxisch ($\text{LD}_{50} = 470 \text{ mg/kg}$).

V_2O_3 ist antiferromagnetisch unterhalb der Néel-Temperatur und hat einen MIT bei $\approx 160 \text{ K}$. Die V-Atome liegen im Oxidationszustand +3 vor. Bei Raumtemperatur verhält sich V_2O_3 wie ein paramagnetisches Metall. Es kristallisiert in der rhomboedrischen Kristallstruktur ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) und hat im halbleitenden Zustand für $\vartheta < 160 \text{ K}$ eine Bandlücke von $\approx 0,2 \text{ eV}$. An der Luft ist es nicht stabil und zerfällt zu V_2O_4 [106]. Auch V_2O_3 ist giftig und krebserregend [107]. Jin et al. beobachteten bei gesputtertem VO_2 auf $11\bar{2}0$ - bzw. a -Saphirsubstraten eine dünne Haftungsschicht aus V_2O_3 auf der Saphiroberfläche [108].

V_5O_9 hat unterhalb des MIT bei 120 K eine schmale Bandlücke von 0,15 eV. Die Bandlücke von V_4O_7 ist unterhalb von 200 K etwa 0,8 eV breit. VO ist aufgrund seines teilweise gefüllten Leitungsbands und der Delokalisierung der t_{2g} -Orbitale ein elektrischer Leiter. Das V-Kation liegt im VO im Oxidationszustand +2 vor. VO kristallisiert in der Kochsalzstruktur und hat einen MIT bei 120 K. Es ist typischerweise nicht stöchiometrisch, so dass das Kristallgitter meist eine große Anzahl von Sauerstoffleerstellen aufweist, insofern liegt seine Zusammensetzung zwischen $\text{VO}_{0,8}$ und $\text{VO}_{1,3}$ [63].

Tabelle 2.1: Eigenschaften der Vanadiumoxide. E_g : Bandübergänge, ϑ_c : Übergangstemperatur des strukturellen Phasenübergangs.

	Oxidationszustand	Kristallstruktur	E_g (eV)	ϑ_c (K)	Ref.
V_2O_5	V^{5+}	orthorhombisch	1,9/2,3	–	[109,110]
V_6O_{13}	$4\text{V}^{4+} + 2\text{V}^{5+}$	monoklin	N/A	177	[60,65]
VO_2	V^{4+}	rutil/monoklin	0,65/1,7	340	[37,60,65,111-114]
V_9O_{17}	$2\text{V}^{3+} + 7\text{V}^{4+}$	(rutil)/triklin	N/A	–	[65,113]
V_8O_{15}	$2\text{V}^{3+} + 6\text{V}^{4+}$	(rutil)/triklin	N/A	70	[113]
V_7O_{13}	$2\text{V}^{3+} + 5\text{V}^{4+}$	(rutil)	–	0 (metallisch)	[113,115]
V_6O_{11}	$2\text{V}^{3+} + 4\text{V}^{4+}$	(rutil)/triklin	N/A	177	[65,116]
V_5O_9	$2\text{V}^{3+} + 3\text{V}^{4+}$	(rutil)/triklin	1,5	139	[65,113,117]
V_4O_7	$2\text{V}^{3+} + 2\text{V}^{4+}$	(rutil)/monoklin	N/A	250	[65,113,118]
V_3O_5	$2\text{V}^{3+} + 1\text{V}^{4+}$	(rutil)/monoklin	NA	(133)	[65,113,119]
V_2O_3	V^{3+}	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /monoklin	0,2	150	[60,65,116,120]
VO	V^{2+}	NaCl	–	120	[37]

Kapitel 3 Energieeffiziente Fensterglasbeschichtungen

3.1 Stand der Technik

Im Jahr 2015 werden von den großen Glasherstellern viele unterschiedliche Verglasungen bzw. Fenstersysteme zur Energieregulierung im Gebäudeinnenraum angeboten. Für das kühle mitteleuropäische oder nordamerikanische Klima wurden die sogenannten Low-E- bzw. Low-Emissivity-Gläser (oder Niedrigemissionsgläser) entwickelt, um in erster Linie das Entweichen der Wärmestrahlung aus dem (Raum-)Inneren zu verhindern und die thermische Isolation von innen nach außen zu gewährleisten. Low-E-Gläser verfügen im Allgemeinen über Beschichtungen aus einer dünnen Silberschicht (≈ 10 nm) sowie einer darüber und darunter liegenden ungefähr 50-nm-dicken SnO_2 -Schicht. Des Weiteren gibt es Ausführungen mit in SnO_2 oder ZnO eingefassten Silberschichtsystemen sowie Mehrfachsilberschichten, die wiederum voneinander durch SnO_2 oder ZnO getrennt werden. Die Pilkington Group Ltd. vertreibt die Low-E-Systeme auf doppelverglasten Fensterscheiben unter dem Namen *Pilkington K Glass* mit einer solaren Transmission im Bereich $68 < T_{sol} < 84$ %, einer Lichttransmission von $73 < T_{lum} < 83$ % und einem Color Rendering Index (CRI) bzw. Farbwiedergabewert von $97 < R_a < 99$ [121]. Der Emissionsgrad liegt für *Pilkington K Glass* bei $\varepsilon = 0,17$ und für *Pilkington Optitherm S1* bei nur 0,013 [122].

Im Gegensatz dazu weisen die Sonnenschutzgläser, die sogenannten Solar-Control-Gläser, deutlich niedrigere Werte für T_{sol} und T_{lum} auf und werden vor allem in heißen Klimazonen oder an besonders großen Fensterfronten eingesetzt. Diese Gläser verfügen über Beschichtungen, die die Strahlung der Sonne im infraroten Spektralbereich $0,8 < \lambda < 3$ μm sehr stark reflektieren, um das Aufheizen des Innenraums zu verhindern. Die Solar-Control-Beschichtung wird in der Regel auf der nach innen zeigenden Oberfläche der äußeren Scheibe aufgebracht (zum Schutz vor der Witterung) und besteht im Allgemeinen aus einem transparenten leitfähigen Oxid (TCO), z. B. Zinn-dotiertem Indiumoxid (ITO), Fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO) oder Aluminium-dotiertem Zinkoxid (AZO). Die Pilkington Group Ltd. bietet Solar-Control-Glas mit dem Namen *Pilkington Suncool* oder *Pilkington Solar-E* an. Die solare Transmission dieser Gläser beträgt $16 < T_{sol} < 47$ %, die Lichttransmission für den sichtbaren Spektralbereich liegt bei $26 < T_{lum} < 70$ % und der Farbwiedergabewert im Bereich von $70 < R_a < 99$ [121].

Die sogenannten intelligent schaltbaren Fenster bzw. Smart Windows stellen eine relativ neue Form der energieeffizienten Fenstergläser dar. Sie ermöglichen im Gegensatz zu den oben genannten Gläsern eine steuerbare Anpassung der optischen Eigenschaften entsprechend der klimatischen Gegebenheiten (z. B. Sommer \rightleftharpoons Winter, warm \rightleftharpoons kalt bzw. he \rightleftharpoons niedrige Sonneneinstrahlung).

3.2 Intelligent schaltbare Fenster (Smart Windows)

Der Begriff der intelligent schaltbaren Fenstergläser wurde vor mehr als 25 Jahren eingeführt [123,124]. Dabei handelt es sich um mit chromogenen Materialien beschichtete Gläser, deren Lichttransmission sich durch bestimmte Stimulationen verändert, z. B. durch Anlegen oder Verändern eines elektrischen Potentials für eine elektrochrome Beschichtung. Üblicherweise werden diese Fenstergläser auch im deutschen Sprachraum mit dem Begriff Smart Windows bezeichnet. Im Gegensatz zu üblichen Beschichtungen (Ag/ZnO o. ä.) für energieeffiziente Fenster, welche über statische optische und thermische Eigenschaften verfügen, zeichnen sich chromogene Materialien durch ihren dynamischen Durchlass des eingestrahlten Lichts aus. Aktuelle Studien zeigen, dass Smart Windows als Fensterverglasung im Gebäudebereich den Energieverbrauch für die Heizung, die Kühlung (Klimaanlage) und die Beleuchtung deutlich reduzieren können [125-127] und auch die Installation und Instandhaltung von motorisierten Jalousien, Rollläden oder Sonnenblenden zur Regulierung des Lichteinfalls unnötig machen können. Es wird zwischen verschiedenen Kategorien von Smart Windows unterschieden, es gibt

- a) chromogene Systeme, wozu die
 - 1) elektrochromen,
 - 2) thermochromen,
 - 3) photochromen und
 - 4) gasochromen gehören, das
- b) LC-Glass (Liquid Crystal) und
- c) SPD-Glass (Suspended Particle Devices).

Elektrochrome Fensterglassysteme werden seit einiger Zeit von diversen Glasherstellern angeboten, z. B. EControl-Glas GmbH, Saint-Gobain (SAGE Electrochromics Inc.), Guardian Industries und Gesimat GmbH [128,129]. Als weiteren Anbieter gibt es die Firma ChromoGenics AB, die als Spin-off von Granqvist und Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe von der Universität von Uppsala entstand [130]. Beim elektrochromen System wird eine Spannung i. d. R. zwischen einem Li-Ionenleiter und einer elektrochromen Schicht z. B. aus WO_3 angelegt, wodurch die transparente WO_3 -Schicht aufgrund der Beladung mit Li-Ionen eine bläuliche Färbung erhält. Dabei wird der solare Transmissionsgrad von etwa 47 auf 6 % reduziert [129]. Granqvist et al. berichten, dass mit gesputterten WO_3 -Schichten für den Lichttransmissionsgrad (T_{lum}) zwischen 74 % für den gefärbten und 3 % im aufgehellten Zustand erreicht werden [131]. Zu den elektrochromen Materialien zählen u. a. die Oxide der Metalle der 4. Periode des Periodensystems von Ti bis Ni sowie die Gruppen von V bis Ta, Cr bis W und Co bis Ir [132]. Diese wurden bisher hinsichtlich der Anwendung als schaltbare Fensterglasbeschichtung umfangreich untersucht. Der aktuelle Forschungsschwerpunkt im Bereich der elektrochromen Systeme liegt auf der Entwicklung von neuen Festkörperelektrolyten als Li-Ionenleiter, um den bisher verwendeten Flüssigelektrolyten oder das ionenleitfähige Polymer zu ersetzen [133,134]. Aktuelle Untersuchungen beschäftigen sich z. B. mit elektrochromem WO_3 und NiO auf flexiblen Folien [135,136]. Die mögliche Energieersparnis fällt im Vergleich zu anderen chromogenen Systemen für elektrochrome Systeme auf WO_3 -Basis sehr



Abbildung 3.1: Elektrochrome Glasbeschichtung auf Fensterglas entlang des Skywalks zu den Laboren des Fraunhofer IST in Braunschweig im eingefärbten (rechts) und im aufgehellten Zustand (links). Aus: [128]

hoch aus. Die erreichbaren Kosteneinsparungen (durch die Verringerung des Energieverbrauchs für Heizung oder Kühlung) von verschiedenen chromogenen Systemen im Vergleich zu üblichen Fenstergläsern wurde von Granqvist et al. untersucht [137]. Die Energiebilanz für aktuell verfügbare elektrochrome Fenster (von SAGE Electrochromics Inc.) im Vergleich zu normalem Fensterglas wurde von Lee et al. im Jahresverlauf von 2011 ausgerechnet. Dabei konnten mit elektrochromen Fenstern 47 % der Energie für die Heizung, 24 % für die Kühlung (Klimaanlage), 35 % für Ventilation, 49 % für die Beleuchtung und 36 % der Gesamtenergie eingespart werden, was insgesamt $171 \text{ kWh/m}^2\text{a}$ entspricht [14]. Der größte Nachteil des elektrochromen Systems ist der komplizierte Herstellungsprozess und die damit verbundenen hohen Anschaffungskosten.

Fenster auf der Basis von photochromen und thermochromen Materialien werden unter dem Begriff der *passiven Smart Windows* zusammengefasst. Viele Oxide wie $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_9$, Ti_2O_3 , NbO_2 , FeSiO_2 , VO_2 oder V_2O_3 sind thermochrom, wovon VO_2 aufgrund seiner Phasenübergangstemperatur in der Nähe der Raumtemperatur die besten Voraussetzungen zum Einsatz als thermochrome Fensterglasbeschichtung aufweist. VO_2 verändert seine „Farbe“ beim Phasenübergang hauptsächlich im infraroten Spektralbereich des Lichts, wobei sich der solare Transmissionsgrad verändert. Die thermochromen Systeme sind in den letzten Jahren in den Blickpunkt der Glashersteller geraten, vor allem weil sie einfach und kostengünstig hergestellt werden können. Bei einem thermochromen System handelt es sich um ein einfaches Schichtsystem aus zumeist weniger als drei Einzelschichten, das genauso wie übliche Low-E- oder Solar-Control-Systeme hergestellt werden kann. Des Weiteren kann eine thermochrome Beschichtung gut mit üblichen energieeffizienten Fensterglasbeschichtungen, z. B. mit Low-E-Beschichtungen, kombiniert werden. Die schwarze Kurve in Abbildung 3.2 zeigt die spektrale Strahlungsintensität der Sonne für einen Einfallswinkel von $48,2^\circ$ zum

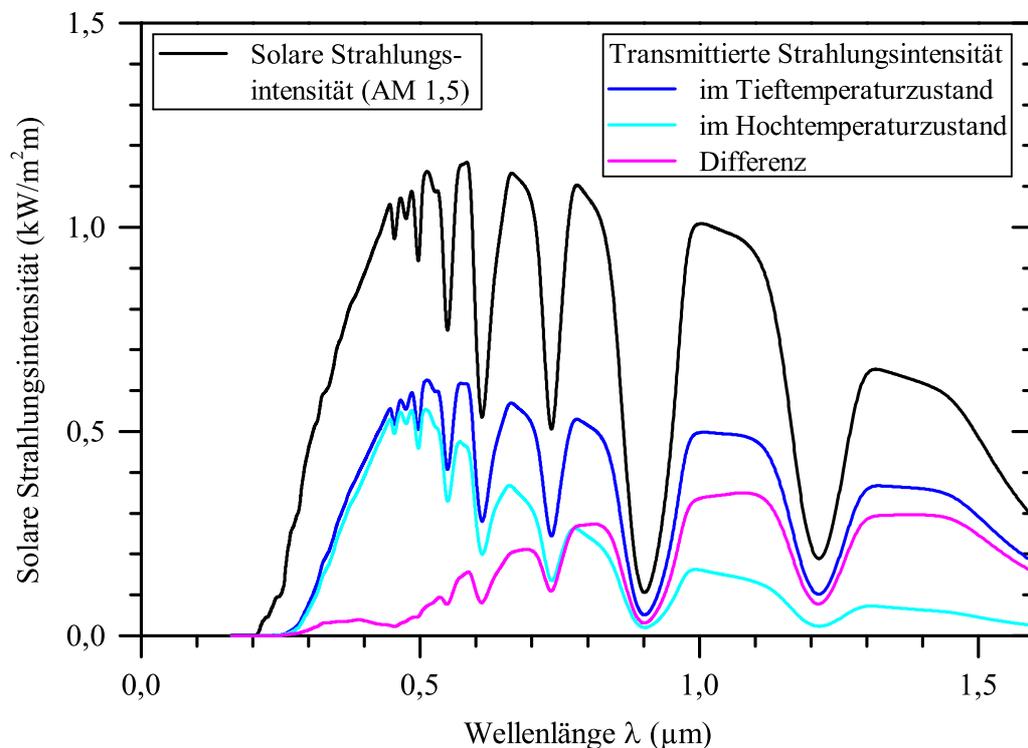


Abbildung 3.2: Spektrale solare Strahlungsintensität AM 1,5 für einen Einstrahlwinkel von $48,2^\circ$ zum Zenit aus ISO 9845 [20] (schwarze Kurve), vermindert durch thermochrome VO_2 -Beschichtung (≈ 80 nm) im Tieftemperaturzustand (blaue) und im Hochtemperaturzustand (cyane). Differenz zwischen Hoch- und Tieftemperaturzustand (magenta).

Zenit (AM 1,5). Die blaue Kurve zeigt die verminderte spektrale Strahlungsintensität, die durch eine Beschichtung aus VO_2 (auf Glas) im halbleitenden Tieftemperaturzustand hindurchfällt. Die cyane Kurve zeigt die spektrale Strahlungsintensität für den metallischen Hochtemperaturzustand, die vor allem für die hohen Wellenlängen $> 0,6 \mu\text{m}$ vergleichsweise niedrig ausfällt. Die magentafarbene Kurve zeigt die Differenz der spektralen Strahlungsintensität zwischen beiden Zuständen, die im infraroten Spektralbereich am größten ausfällt.

Die photochromen Systeme basieren auf einem chemischen Stoff, der reversibel zwischen zwei Formen umgewandelt werden kann [138,139]. Beide Formen weisen unterschiedliche Absorptionsspektren auf. Die Formveränderung vollzieht sich direkt durch die Belichtung des Stoffes. Diese lichtinduzierte Umwandlung eines Stoffes wurde zuerst von den deutschen Chemikern ter Meer und Markwald in den 1880er Jahren beobachtet [140]. Die bekannteste Anwendung für photochrome Systeme sind farbverändernde Linsen für Sonnenbrillen. Die Anwendung photochromer Systeme für Fensterglas wird aufgrund der begrenzten Lebensdauer limitiert, die unter direktem Sonnenlicht weniger als 1000 Stunden beträgt.

Bei gasochromen Materialien findet eine Farbveränderung aufgrund der Exposition mit einem Gas statt. Magnesiummetallverbindungen (z. B. MgFe), die in früheren Arbeiten untersucht wurden, sind gasochrom bei der Exposition mit Wasserstoffgas [16,17]. Diese Magnesiummetallverbindungen wurden auf ihre Funktionalität als Gassensor untersucht, nichtsdestoweniger ist ihre Anwendung als farbregulierende Fensterglasbeschichtung bzw. als

Smart Window denkbar. Diese hochreflektierende Magnesiummetallverbindungen vollziehen unter geringen Konzentrationen von Wasserstoffgas eine Phasenumwandlung zu einem optisch transparenten Magnesiummetallhydrid. Für Mg_3Ni wurde für die Transmission $T(\lambda = 670 \text{ nm}) = 0,1 \%$ im metallischen und $T(\lambda = 670 \text{ nm}) = 47 \%$ im halbleitenden Zustand erreicht [141]. Die meisten elektrochromen Materialien können unter Wasserstoffexposition einen Phasenübergang vollziehen. Der gasochrome Effekt wurde z. B. für WO_3 , NiO , MoO_3 und V_2O_5 beobachtet [142-144]. Bei WO_3 führte dieser zu einer Blaufärbung, wobei sich der solare Transmissionsgrad von $T_{\text{sol}} = 75$ auf 15% und die Lichttransmission von $T_{\text{lum}} = 76$ auf 18% verringerte [145]. Das übertrifft die Schalteffizienz der meisten elektrochromen Systeme. Diese gasochromen Systeme benötigen allerdings eine sehr gute Gasflusskontrolle und können ein Sicherheitsrisiko darstellen (Gasflaschen), vor allem bei der Verwendung von hochexplosivem Wasserstoffgas. In der Regel wird auf einer gasochromen Schicht eine wenige Nanometer dünne Schicht aus Pt oder Pd aufgebracht, um als Katalysator die Aufspaltung des H_2 -Moleküls herbeizuführen. Dadurch können H-Atome in die gasochrome Schicht eindiffundieren und bei RT die Phasenumwandlung einleiten. Dieser Effekt wird auch für die Detektion von Wasserstoffgas ausgenutzt, indem die induzierte Veränderung des elektrischen Schichtwiderstandes oder Reflexionsgrades aufgezeichnet wird.

Die sogenannten Suspended Particle Devices (SPD) sind eine sehr neue Entwicklung der Firma SPD Control Systems Corporation, die als Glasbeschichtung für das Automobil und die Luft- und Schifffahrt entwickelt wurde [146]. Der ausgenutzte Effekt ist dem von Flüssigkristallbildschirmen (LCD) sehr ähnlich. Eine Dünnschicht aus stabförmigen Nanopartikeln innerhalb einer Flüssigkeit zwischen zwei Glasplatten dient zur Lichtabsorption. Legt man eine Spannung an, werden die zuvor zufällig angeordneten, hochabsorbierenden Partikel geordnet, wodurch sie transparent für das einfallende Licht werden. Durch die Stärke der angelegten Spannung kann die Orientierung der Nanopartikel beeinflusst werden, wodurch sich die Lichttransmission kontinuierlich regulieren lässt. Saint-Gobain bietet mit der *SGG PRIVA-LITE Technology* ein ähnliches System auf der Basis von LC (liquid crystal) an [147]. Im Vergleich zum elektrochromen System zeichnet sich diese Technologie vor allem durch den schnellen Schaltvorgang im Bereich von 1 bis 3 Sekunden aus. Die sogenannten PDLC-Gläser (polymer dispersed liquid crystal) basieren auf einem Polymer-Flüssigkristall.

3.3 Berechnungsverfahren zur Bewertung der energetischen und optischen Eigenschaften für Fensterglas

3.3.1 Wärmedurchgangskoeffizient

Der Wärmedurchgangskoeffizient u gibt den von innen nach außen gerichteten Wärmestrom durch Konvektion und Wärmestrahlung durch einen Körper an. Im Bauwesen ist der u -Wert ein wichtiger Parameter zur Bestimmung der Transmissionswärmeverluste von Bauteilen. Abgesehen von der Wärmeisolierung durch die Vermeidung von Konvektion (mittels gasgefüllten Zweifachverglasungen), ist die Transmission der Wärmestrahlung und das

thermische Emissionsvermögen entscheidend für den u -Wert. Deswegen wird Wärmeschutzglas mit speziellen Materialien beschichtet, die die thermische Emissivität herabsetzen (siehe Abbildung 3.2). Entsprechend dem fourierschen Gesetz [148] ist

$$\dot{Q} = \frac{\lambda}{d} \cdot A \cdot (\vartheta_i - \vartheta_a) \quad 3.1$$

mit der Fläche A , der Wärmeleitfähigkeit λ und der Schichtdicke d wird im stationären Zustand die Wärmemenge

$$Q = q \cdot A \cdot \Delta t \quad 3.2$$

durchgelassen. Im stationären Zustand ist die Wärmestromdichte q für eine Temperaturdifferenz $\vartheta_i - \vartheta_a$ über einen konstanten Faktor u verknüpft:

$$q = u \cdot (\vartheta_i - \vartheta_a). \quad 3.3$$

Der Wert u ist also ein Maß für die durchgelassene Wärmemenge pro Fläche pro Sekunde, die pro Grad Celsius durch eine Trennwand zwischen den Räumen i und a transmittiert wird. Damit gibt u den Verlust der Wärmemenge bei gegebener Temperaturdifferenz $\vartheta_i - \vartheta_a$ durch die Fläche A innerhalb des Zeitintervalls Δt an:

$$Q = u \cdot (\vartheta_i - \vartheta_a) \cdot A \cdot \Delta t. \quad 3.4$$

Die Berechnung erfolgt je nach Bauteil entsprechend der Normen für allgemeine Berechnungsverfahren ISO 6946 [149] und ISO 673 [150] und für tabellierte Bemessungswerte ISO 12524 [151] sowie ISO 9346 [152] und ISO 7345 [153] für die Definition von physikalischen Größen. Mit dem Wärmedurchgangswiderstand R_T wird der u -Wert von Bauteilen bestimmt als:

$$\frac{1}{u} = R_T = R_{se} + \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2} + \dots + R_{si} \quad 3.5$$

mit

R_{se} = äußerer Wärmeübergangswiderstand,

R_{si} = innerer Wärmeübergangswiderstand,

d_i = Dicke der Schicht i und

λ_i = spezifische Wärmeleitfähigkeit der Schicht i .

Der Wärmeübergangswiderstand ergibt sich näherungsweise mit dem Wärmeübergangskoeffizient durch Konvektion h_c sowie dem Wärmeübergangskoeffizient durch die Wärmestrahlung h_r als

$$R_s = \frac{1}{h_c + h_r}, \quad 3.6$$

wobei h_r über den Emissionsgrad ε der Oberfläche (siehe Abschnitt 1.2) definiert ist als

$$h_r = \varepsilon \cdot h_{r0} = 4 \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4. \quad 3.7$$

Der Wert h_{r0} liegt bei 20°C bei 5,7 W/m²K. Um einen niedrigen u -Wert zu erzielen, sollte der Emissionsgrad ε eines Fensterglases also möglichst gering ausfallen. Für eine typische Einfachverglasung liegt er bei etwa $\varepsilon = 0,83$. Low-E-Fenster haben Emissionsgrade bis zu 0,013 [121,154].

Bei der Definition des u -Werts von Fenstern wird noch zwischen u_g dem Wert der Verglasung, u_f für den Rahmen und u_w dem Wert für das komplette Fenster unterschieden. Für Isolierglas ergeben sich für typische Einfachverglasungen u_g -Werte von etwa $5,8 \text{ W/m}^2\text{K}$, etwa $2,8 \text{ W/m}^2\text{K}$ für Doppelverglasungen und etwa $0,7 \text{ W/m}^2\text{K}$ für Dreischeiben-Wärmeschutzverglasung [155]. Die Verordnung für Energieeinsparung in Gebäuden (EnEV) aus dem Jahr 2009 schreibt in Deutschland für Fenster, die in neue Gebäude eingebaut oder ausgetauscht werden, einen oberen Grenzwert von $1,7 \text{ W/m}^2\text{K}$ für den u_g -Wert vor [10].

3.3.2 Solare Transmission und Lichttransmission

Der Energiedurchlassgrad, der auch als g -Wert bezeichnet wird, ist ein Maß für die Durchlässigkeit einer Fensterscheibe (o. ä.) für abgestrahlte Energie. Während in Europa die Bezeichnung g -Wert geläufig ist, wird im nordamerikanischen Raum der Begriff Solar Heat Gain Coefficient (SHGC) für die gleiche Eigenschaft verwendet. Der Energiedurchlassgrad ergibt sich aus dem Verhältnis \dot{Q}_{ges}/A_f des Gesamtwärmestroms pro Fensterfläche zu der eingestrahlten Solarenergie G (siehe Abbildung 3.3). \dot{Q}_i ist der nach innen gerichtete Wärmestrom. Damit gilt:

$$g = \frac{\frac{\dot{Q}_{ges}}{A_f}}{G} = \frac{T_{sol} \cdot G + \frac{\dot{Q}_i}{A_f}}{G} = T_{sol} + q_i. \quad 3.8$$

Der g -Wert ist die Summe aus der aufgrund direkter Transmission durchgelassenen Sonnenstrahlung T_{sol} und der Wärmeabgabe nach innen q_i , die durch die Wärmestrahlung entsteht, die in der Scheibe absorbiert wird. q_i fällt in den meisten Fällen sehr klein aus, insbesondere wenn auf der nach außen gerichteten Oberfläche der Innenscheibe des Fensters eine Low-E-

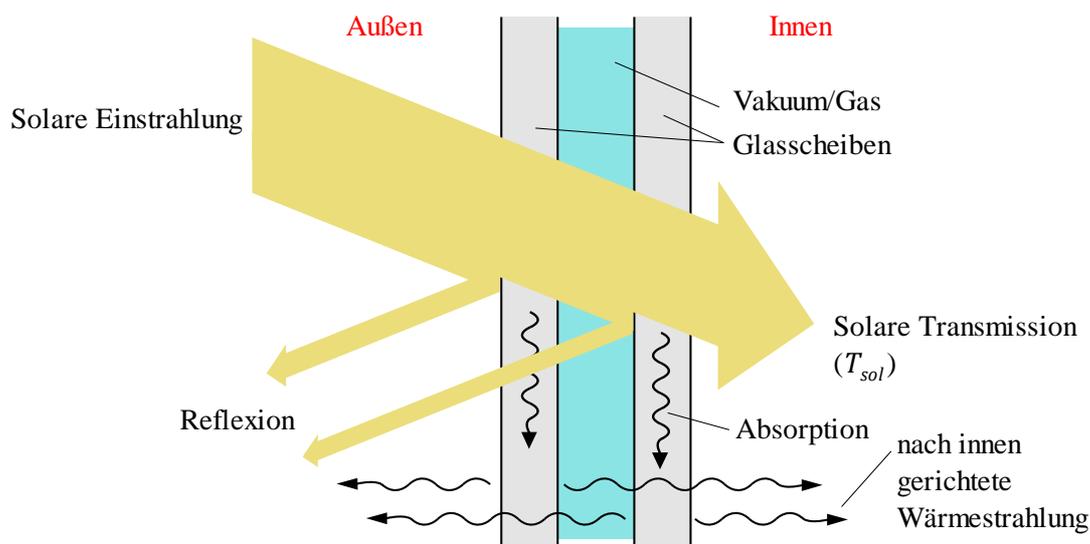


Abbildung 3.3: Solare Transmission T_{sol} eines zweifachverglases Fensters. Die einfallende solare Strahlung wird an den Oberflächen der Fensterscheiben reflektiert bzw. absorbiert. Die absorbierte solare Strahlung erwärmt die Scheiben, die wiederum Wärmestrahlung emittieren.

Beschichtung aufgebracht ist. Somit gilt näherungsweise:

$$g \approx T_{sol}. \quad 3.9$$

Die solare Transmission T_{sol} bzw. g kann auch direkt gemessen werden, was aber in den meisten Fällen sehr aufwendig und schwierig umzusetzen ist. Die Berechnung von T_{sol} und der solaren Reflexion R_{sol} erfolgt entsprechend DIN EN 410 [156] über die gemessene spektrale Transmission $T(\lambda)$ bzw. Reflexion $R(\lambda)$ der Schicht mit

$$T_{sol} = \frac{\int_{0,3 \mu m}^{2,5 \mu m} d\lambda T(\lambda) \varphi_\lambda}{\int_{0,3 \mu m}^{2,5 \mu m} d\lambda \varphi_\lambda}, \quad 3.10$$

$$R_{sol} = \frac{\int_{0,3 \mu m}^{2,5 \mu m} d\lambda R(\lambda) \varphi_\lambda}{\int_{0,3 \mu m}^{2,5 \mu m} d\lambda \varphi_\lambda}, \quad 3.11$$

wobei für φ_λ die tabellierten Werte für die spektrale Sonneneinstrahlung des in Abschnitt 1.3 beschriebenen Spektrums AM 1,5 eingesetzt werden, die sich entsprechend ISO 9845 ergeben [20,157]. Die solare Transmission für einfaches Fensterglas liegt bei etwa 90 % und für eine Zweifachverglasung bei etwa 80 %.

Die Transmission für sichtbares Licht wird durch die sogenannte Lichttransmission T_{lum} beschrieben, die auch als luminous transmittance bezeichnet wird [156]. Die Lichttransmission wird über die spektrale Helligkeitsempfindlichkeit g_λ bzw. die Farbempfindlichkeit des menschlichen Auges und über eine Referenzlichtquelle definiert. Analog ist die Lichtreflexion R_{lum} definiert.

$$T_{lum} = \frac{\int_{0,4 \mu m}^{0,75 \mu m} d\lambda T(\lambda) S_\lambda \cdot g_\lambda}{\int_{0,4 \mu m}^{0,75 \mu m} d\lambda S_\lambda \cdot g_\lambda} = \int_{0,4 \mu m}^{0,75 \mu m} d\lambda T(\lambda) S_\lambda \cdot g_\lambda, \quad 3.12$$

$$R_{lum} = \int_{0,4 \mu m}^{0,75 \mu m} d\lambda R(\lambda) S_\lambda \cdot g_\lambda. \quad 3.13$$

Die Werte für g_λ sind in der Norm DIN 5031 [158] zu finden. Sie wurden von der CIE empirisch ermittelt und im Bereich von 360 nm bis 830 nm für einen sogenannten 2-Grad-Normalbeobachter (Standard Observer) festgelegt [27]. Für die Berechnung wird als Referenzlichtquelle die CIE-Normlichtart D65 verwendet (CIE Standard Illuminant D65). Diese wurde von der CIE definiert und ist in der Norm ISO 11664-2 zu finden [159]. Das üblicherweise verwendete D65-Spektrum hat entsprechend Gleichung 1.6 eine Farbtemperatur von etwa 6500 K, während das seltener verwendete D55-Spektrum, das dem Spektrum des direkten Sonnenlichts entspricht, eine Farbtemperatur von etwa 5500 K aufweist [160].

Mit den Gleichungen 3.10 – 3.13 werden die Licht- und Strahlungsdurchlässigkeit eines Bauteils berechnet. Der MIT von VO_2 führt zur Veränderung der spektralen Transmission. Deshalb werden die Differenzen für die VO_2 -Probenschichten zwischen monoklinem Tieftemperaturzustand (Messtemperatur $\vartheta = 20^\circ C$) und rutilem Hochtemperaturzustand ($\vartheta = 100^\circ C$) wie folgt berechnet:

$$\Delta T_{sol} := T_{sol}^{\vartheta < \vartheta_c} - T_{sol}^{\vartheta > \vartheta_c}, \quad 3.14$$

$$\Delta T_{lum} := T_{lum}^{\vartheta < \vartheta_c} - T_{lum}^{\vartheta > \vartheta_c}, \quad 3.15$$

$$\Delta R_{sol} := R_{sol}^{\vartheta < \vartheta_c} - R_{sol}^{\vartheta > \vartheta_c}, \quad 3.16$$

$$\Delta R_{lum} := R_{lum}^{\vartheta < \vartheta_c} - R_{lum}^{\vartheta > \vartheta_c}. \quad 3.17$$

ΔT_{sol} gibt dabei die Schalteffizienz der Schicht an. Diese entspricht der Veränderung des Energiedurchlassgrades bzw. der Veränderung der solaren Transmission beim MIT von $\vartheta < \vartheta_c$ nach $\vartheta > \vartheta_c$. ΔT_{lum} gibt die Veränderung der Lichttransmission beim MIT an und analog ΔR_{sol} bzw. ΔR_{lum} die Veränderungen der Reflexion.

3.3.3 Farbwiedergabe und Color Rendering Index (CRI)

XYZ-Valenzsystem

Das menschliche Auge hat drei verschiedene Fotorezeptoren (Zapfen) im zentralen Bereich der Netzhaut. Der S-Typ hat seine spektrale Absorptionskurve im blauen, der M-Typ im grünen und der L-Typ im roten Spektralbereich (siehe Abbildung 3.4). Von der CIE wurde das CIE-Normvalenzsystem CIEXYZ (CIE 1931 XYZ Color Space) für einen sogenannten Normalbeobachter im Sichtfeld von 2° eingeführt (2° CIE Standard Observer). Dieses wurde aus experimentellen Untersuchungen der 1920-iger Jahre extrahiert. Dabei wurde eine

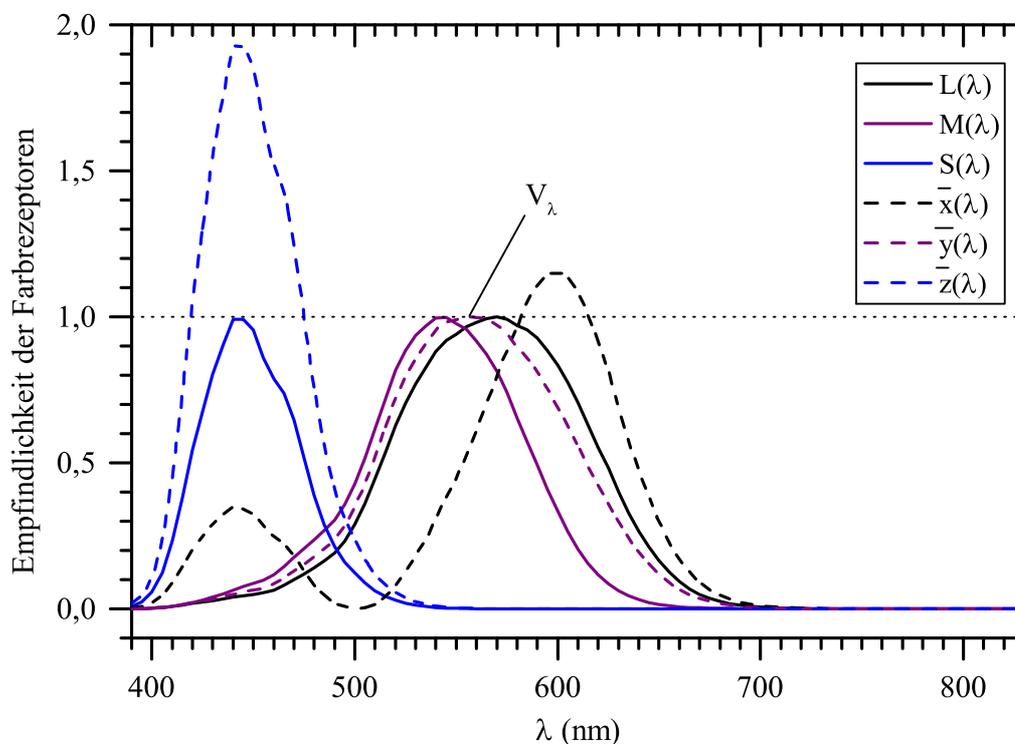


Abbildung 3.4: Spektrale Empfindlichkeit $L(\lambda)$, $M(\lambda)$ und $S(\lambda)$ der drei verschiedenen Farbrezeptoren (Zapfen) des menschlichen Auges (durchgezogene Kurven) sowie die Funktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ des Tristimulus XYZ entsprechend des 2° CIE Standard Observer (CIE 1931 XYZ Color Space) [161].

Tabelle 3.1: Farbwiedergabewerte von VO₂ und CIE-Standardnormlicht im XYZ-, RGB- bzw. L* a* b*-Farbraum sowie Color Rendering Index (CRI) R_a nach DIN 6169 und CIE 1931 (2° Standard Observer) [161]. Dargestellt wurden die Werte einer auf Quarzglas bei ϑ_S = 550°C abgeschiedenen, 80 nm dicken VO₂-Schicht in Tief- und Hochtemperaturzustand bei ϑ = 20 (monoklin) bzw. 100°C (rutil) sowie die Spektren D50 (für horizontale Sonneneinstrahlung), D55 (am Morgen), D65 (Tageslicht) und D75 (Tageslicht, nördliche Hemisphäre).

Spektren	R _a	x	y	z	r	g	b	L*	a*	b*
D50		0,34567	0,35850	0,29583	0,353	0,355	0,292			
D55		0,33242	0,34743	0,32015	0,326	0,354	0,321			
D65		0,31271	0,32902	0,35827	0,284	0,349	0,368			
D75		0,29902	0,31485	0,38613	0,254	0,343	0,403			
E (theoretisch)		1/3	1/3	1/3	1/3	1/3	1/3			
Monoklines VO ₂	89,6	0,39595	0,40302	0,20104	0,450	0,364	0,186	66,5	-0,2	85,5
Rutiles VO ₂	92,2	0,42206	0,41228	0,16567	0,501	0,350	0,149	64,6	4,6	101,8

Farbskala entsprechend der spektralen Empfindlichkeit der Farbrezeptoren des menschlichen Auges definiert. Die Farbrezeptoren haben ein Absorptionsmaximum bei hohen (*L*, 560 – 580 nm), mittleren (*M*, 530-540 nm) und niedrigen Wellenlängen (*S*, 420 – 440 nm). Eine Farbe wird in der Regel von mehr als einem Farbrezeptor wahrgenommen. Dadurch ergibt sich ein Farbbereich, der mit den Variablen *X* und *Z* beschrieben werden kann, die aus der Wahrnehmung des *S*-Farbrezeptors (*X*) sowie der Linearkombination aller Farbrezeptoren hervorgehen (*Z*). Da das menschliche Auge z. B. Grüntöne heller wahrnimmt als Blau oder Rot, wird außerdem die Variable *Y* als Beleuchtungsstärke eingeführt (siehe Abschnitt 1.4). Der Farbbereich wird über den sogenannten Tristimulus XYZ definiert. Die drei Funktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ stellen die numerische Beschreibung der chromatischen Wahrnehmung für den 2° CIE Standard Observer dar und ermöglichen die Berechnung von *X*, *Y* bzw. *Z* für beliebige spektrale Strahlungsintensitätsverteilungen $I(\lambda)$ mit

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \int_{0,38 \mu m}^{0,78 \mu m} I(\lambda) \begin{pmatrix} \bar{x}(\lambda) \\ \bar{y}(\lambda) \\ \bar{z}(\lambda) \end{pmatrix} d\lambda. \quad 3.18$$

$\bar{y}(\lambda)$ ist hierbei exakt gleich der Empfindlichkeitskurve des menschlichen Auges bei Helladaptation V_λ in Abbildung 1.3. Damit ergibt sich z. B. für eine thermochrome Dünnschicht aus VO₂ (Schichtdicke ≈ 80 nm) im monoklinen Tieftemperaturzustand

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}^m = \begin{pmatrix} 0,315 \\ 0,320 \\ 0,160 \end{pmatrix} \text{ und im rutilen Hochtemperaturzustand } \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}^r = \begin{pmatrix} 0,326 \\ 0,318 \\ 0,128 \end{pmatrix}. \text{ Die Werte für}$$

die typischen Lichtspektren D50 (für horizontale Sonneneinstrahlung), D55 (am Morgen), D65 (Tageslicht) und D75 (Tageslicht, nördliche Hemisphäre) wurden in Tabelle 3.1 dargestellt. Für farbneutrale (graue) Körper ist $X = Z$. Man normiert die Werte *X*, *Y* bzw. *Z* mit

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}. \quad 3.19$$

RGB- und $L^*a^*b^*$ -Valenzsystem

Die Umrechnung vom Tristimulus des CIEXYZ-Valenzsystems zum CIERBG-Valenzsystem (CIE 1931 RGB Color Space) erfolgt entsprechend der üblichen Berechnungsverfahren [162] mit

$$\begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,41847 & -0,15866 & -0,082835 \\ -0,091169 & 0,25243 & 0,015708 \\ 0,0009209 & -0,0025498 & 0,1786 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}. \quad 3.20$$

Des Weiteren wird das häufig verwendete CIELAB-Valenzsystem (CIE 1976 $L^*a^*b^*$ Color Space) entsprechend DIN EN ISO 11664-4 [163] definiert als

$$L^* = 116 \cdot f_y - 16, \quad a^* = 500 \cdot (f_x - f_y), \quad b^* = 200 \cdot (f_y - f_z) \quad 3.21, 3.22, 3.23$$

mit

$$f_x = \begin{cases} \left(\frac{X}{X_n}\right)^{1/3}, & \text{für } \frac{X}{X_n} > \varepsilon, \\ \frac{\kappa \frac{X}{X_n} + 16}{116}, & \text{für } \frac{X}{X_n} \leq \varepsilon \end{cases}, \quad f_y = \begin{cases} \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3}, & \text{für } \frac{Y}{Y_n} > \varepsilon, \\ \frac{\kappa \frac{Y}{Y_n} + 16}{116}, & \text{für } \frac{Y}{Y_n} \leq \varepsilon \end{cases}, \quad f_z = \begin{cases} \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{1/3}, & \text{für } \frac{Z}{Z_n} > \varepsilon, \\ \frac{\kappa \frac{Z}{Z_n} + 16}{116}, & \text{für } \frac{Z}{Z_n} \leq \varepsilon \end{cases} \quad 3.24, 3.25, 3.26$$

mit X_n , Y_n und Z_n als unnormierte Farbwerte ($Y_n = 1$ gesetzt) der Bezugslichtart z. B. D65 und $\varepsilon = 0,008856$ sowie $\kappa = 903,3$ [160]. Dabei beschreibt L^* die Helligkeit im Skalenbereich von 0 bis 100, a^* die Grün-Rot-Achse von -150 bis $+100$ und b^* die Blau-Gelb-Achse von -100 bis $+150$.

Farbwiedergabeindex (CRI)

Für die Berechnung des CRI wird das CIEUCS-System (CIE 1960 Color Space) benötigt, das mit

$$\begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1/2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad 3.27$$

berechnet wird. Daraus werden die Variablen u , v und w wie folgt berechnet:

$$u = \frac{U}{U + V + W} = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z}, \quad 3.28 \quad w = \frac{V}{U + V + W}, \quad 3.29$$

$$v = \frac{V}{U + V + W} = \frac{6Y}{X + 15Y + 3Z}, \quad 3.30 \quad 1 = u + v + w. \quad 3.31$$

Mit dem Farbwiedergabeindex, dem CRI, wird in der Regel die Qualität der Farbwiedergabe von Lichtquellen mit der gleichen korrelierten Farbtemperatur definiert. Das Verfahren verwendet die genormten Strahldichtefaktoren von 14 definierten Testfarben (siehe Abbildung 3.5), die in DIN 6169 definiert sind [161]. Für eine Testfarbe i wird der Farbwiedergabewert R_i entsprechend der Farbabstandsformel in CIE 1964 bestimmt, wobei ein Spektrum mit konstanter Intensitätsverteilung einen R_i von 100 liefert.

$$R_i = 100 - 4,6\Delta E_i. \quad 3.32$$

Zur Berechnung der Farbwertverschiebung ΔE_i müssen zunächst alle CIEXYZ-Variablen X, Y, Z, x und y mit den Gleichungen 3.28 – 3.31 bzw. mit der Matrix 3.27 in die Variablen u und v umgerechnet werden. Um die Farbveränderung der Testfarbe (i) für die getestete spektrale Verteilung bzw. im Licht einer getesteten Lampe (k) und einer Referenzbeleuchtung (r) z. B. Tageslicht (D65) zu ermitteln, wird die Verschiebung auf der Farbskala (u, v) mit folgenden Formeln berechnet:

$$u'_{k,i} = \frac{10,872 + 0,404 \frac{c_r}{c_k} c_{k,i} - 4 \frac{d_r}{d_k} d_{k,i}}{16,518 + 1,481 \frac{c_r}{c_k} c_{k,i} - \frac{d_r}{d_k} d_{k,i}}, \quad 3.33$$

$$v'_{k,i} = \frac{5,52}{16,518 + 1,481 \frac{c_r}{c_k} c_{k,i} - \frac{d_r}{d_k} d_{k,i}}. \quad 3.34$$

Nun muss in das CIEUVW-Valenzsystem (CIE 1964 Color Space) transformiert werden:

$$U_{r,i}^* = 13W_{r,i}^*(u_{r,i} - u_r), \quad 3.35 \quad U_{k,i}^* = 13W_{k,i}^*(u'_{k,i} - u'_k), \quad 3.36$$

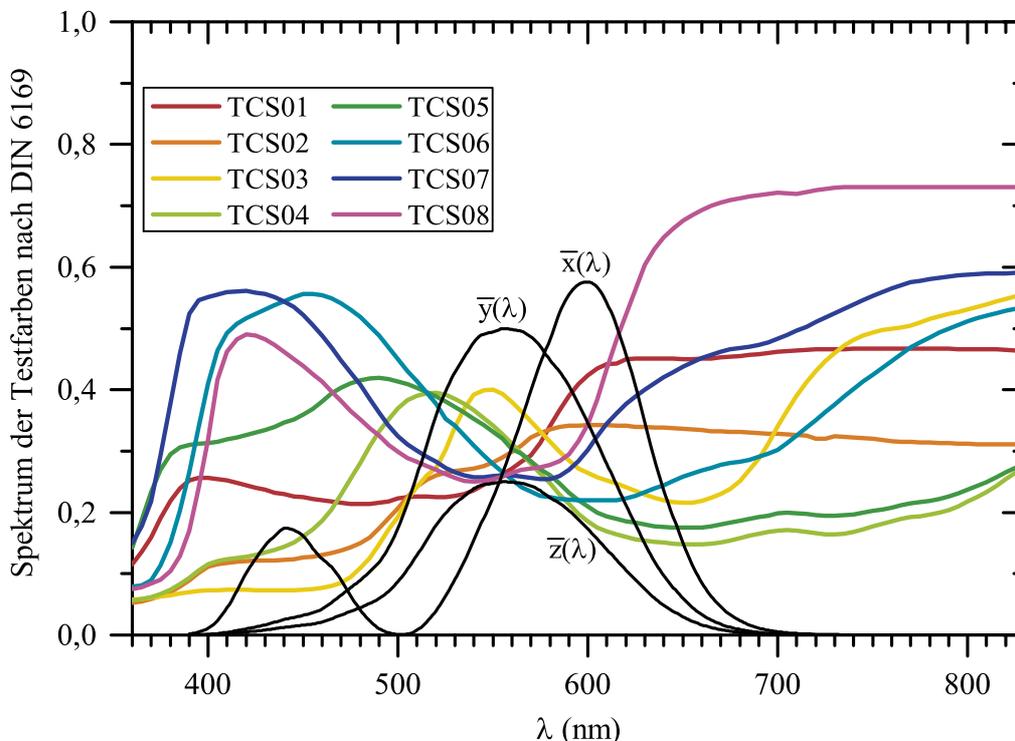


Abbildung 3.5: Spektren der 8 Testfarben (TCS, Test Color Sample) zur Berechnung des CRI bzw. des allgemeinen Farbwiedergabewertes R_a nach DIN 6169 [161] sowie die Funktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ des Tristimulus XYZ entsprechend des 2° CIE Standard Observer (CIE 1931 XYZ Color Space).

$$V_{r,i}^* = 13W_{r,i}^*(v_{r,i} - v_r), \quad 3.37 \quad V_{k,i}^* = 13W_{k,i}^*(v'_{k,i} - v'_k), \quad 3.38$$

$$W_{r,i}^* = 25Y_{r,i}^{1/3} - 17, \quad 3.39 \quad W_{k,i}^* = 25Y_{k,i}^{1/3} - 17. \quad 3.40$$

Damit kann die resultierende Farbverschiebung für eine Testfarbe i mit

$$\Delta E_i = \sqrt{(\Delta U_i^*)^2 + (\Delta V_i^*)^2 + (\Delta W_i^*)^2} \quad 3.41$$

berechnet werden. Mit Gleichung 3.32 und 3.41 kann der Farbwiedergabewert für eine Testfarbe i z. B. für eine D65-Referenzlichtquelle berechnet werden [150,156,164]. Der Wert R_a beschreibt den allgemeinen Farbwiedergabewert, der nur die ersten 8 Testfarben R_1 bis R_8 einbezieht. Dieser wird als CRI bezeichnet. Anschließend wird der R_a als der Mittelwert aus allen acht R_i gebildet. Eine Glühlampe kann bis $R_a = 100$ erreichen, während eine weiße LED R_a -Werte zwischen 70 und 95 hat. Der CRI kann darüber hinaus auch Aufschluss über die Farbwiedergabe eines beleuchteten oder durchleuchteten Objekts geben, indem das Strahlungsspektrum der vom Objekt reflektierten bzw. transmittierten Referenzstrahlung betrachtet wird. Der CRI wird von der Industrie üblicherweise zur Charakterisierung (der Farbneutralität) von Fenstergläsern verwendet.

3.4 Allgemeine Anforderungen an Fensterglas und an thermochrome Fensterglasbeschichtungen

Granqvist stellte in einem Artikel aus dem Jahr 2003 die verschiedenen Möglichkeiten zur passiven Energiegewinnung durch solare Strahlung zusammen. Dabei wurden verschiedene Low-E-Gläser, Sonnenschutzgläser sowie Systeme auf der Basis von chromogenen Materialien verglichen, z. B. elektrochrome und thermochrome Beschichtungen [165]. Für Low-E-Gläser gilt es die niederfrequente IR-Strahlung im Bereich $3 < \lambda < 50 \mu\text{m}$ zu reflektieren. Sonnenschutzgläser (Solar-Control) sollen die Strahlung im Spektralbereich der Sonne bzw. im nahen IR-Bereich $0,8 < \lambda < 3 \mu\text{m}$ reflektieren. Die fundamentale Funktion eines Fensters ist die visuelle Verbindung des Gebäudes zwischen innen und außen. Deshalb sollten beide Typen für Strahlung im sichtbaren Spektralbereich des Lichts möglichst transparent sein. Die idealisierten Anforderungen an die Low-E- und Sonnenschutzgläser sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Ein chromogenes bzw. thermochromes System konkurriert vor allem mit Sonnenschutzglas und muss je nach Anforderung mit einer Low-E-Beschichtung kombiniert werden.

Es existieren Anforderungen für Bauteile, die für Gebäudefenster ausgelegt sind, die auch von einer thermochromen Beschichtung erfüllt werden müssen [166]. Die thermochromen Systeme sind außerdem hinsichtlich deren Energieeffizienz beim Schalten und eines angepassten Schaltpunktes (und entsprechender Übergangstemperatur) zu optimieren. Li et al. stellten in einer Untersuchung aus dem Jahr 2012 die Mindestan-

Tabelle 3.2: Idealisierte Anforderungen an Low-E- und Solar-Control-Gläser für Reflexion $R(\lambda)$ und Transmission $T(\lambda)$.

	$0,4 < \lambda < 0,8 \mu\text{m}$		$0,8 < \lambda < 3 \mu\text{m}$		$3 < \lambda < 50 \mu\text{m}$	
	$R(\lambda)$	$T(\lambda)$	$R(\lambda)$	$T(\lambda)$	$R(\lambda)$	$T(\lambda)$
Low-E	0 %	100 %	–	–	100 %	0 %
Solar Control	0 %	100 %	100 %	0 %	–	–

forderungen für eine thermochrome Beschichtung auf, die folgendermaßen definiert wurden [167]:

- a) Lichttransmission $T_{lum} \gg 40 \%$,
- b) Energiedurchlassgrad $T_{sol} \approx 40 \%$,
- c) Schalteffizienz $\Delta T_{sol} > 10 \%$
- d) Übergangstemperatur $\vartheta_c \approx 25^\circ\text{C}$ [127].

Des Weiteren sollte die thermochrome Beschichtung eine möglichst neutrale Farbwiedergabe aufweisen. Schichten aus undotiertem VO_2 zeigen eine Braungelbfärbung. Elektrochrome Schichtsysteme mit WO_3 -Schichten weisen im gefärbten Zustand eine blaue Färbung auf.

Die Übergangs- bzw. Schalttemperatur könnte höhere Werte von über 30°C aufweisen, wenn die thermochrome Beschichtung auf einer sonnenzugewandten Fensterscheibe aufgebracht wird. Im Sommer können für die Außenscheibe einer Mehrfachverglasung sehr hohe Temperaturen auftreten. Für ein elektrochromes System wird angegeben, dass sich die beschichtete Scheibe im Betrieb auf Temperaturen von bis zu 70°C aufheizte [168]. In einer Untersuchung von Lee et al. aus dem Jahr 2012 von handelsüblichem elektrochromen Fenstern (von SAGE Electrochromics Inc.), die an der Westseite in einem Konferenzraum in Washington DC angebracht wurden, wurde zwischen 9:00 und 17:00 Uhr für die mittlere Oberflächentemperatur der elektrochromen Glasscheibe 15°C an kalten und bewölkten, 19°C an kalten und sonnigen und 32°C an warmen Tagen festgestellt [14].

Bringt man eine thermochrome Beschichtung auf ein typisches mehrfachverglastes Fenster auf, ist die Position 2 (siehe Abbildung 3.6) optimal. Falls ein dreifachverglastes Fenster vorliegt, ist auch Position 3 denkbar. Die Oberfläche der äußersten Scheibe (Position 1) ist wegen der Abnutzung durch die Witterung oder die Fensterreinigung eher ungeeignet. Generell wird auf Position 5 (bzw. Position 3 bei einer Zweifachverglasung) entsprechend dem aktuellen Stand der Technik für Mehrfachverglasungen eine Low-E-Beschichtung aufgebracht. Eine Sonnenschutzbeschichtung ist in der Regel auf Position 2 oder 3 zu finden.

Der Vorteil des thermochromen Systems gegenüber Low-E- oder Sonnenschutzfenstern besteht darin, dass die optischen und energetischen Eigenschaften durch die temperaturabhängige Regulierung ganzjährig effektiv sind. Ye et al. stellten in einem Vergleich von aktiven und passiven Smart Windows mit Low-E-Fenstern fest, dass die relativ hoch ausfallende Emissivität von elektrochromen Systemen problematisch werden kann. Die Energiebilanz des elektrochromen Systems fiel im Winter deutlich schlechter aus als für übliche Low-E-Beschichtungen [126]. Die Emissivität für elektrochrome Systeme liegt im Bereich von 0,84 (wie für unbeschichtetes Glas) während aktuelle Low-E-Schichtsysteme etwa $\varepsilon \approx 0,05$ erreichen. Die Autoren schlagen deswegen eine Kombination vor, die ein den nahen infraroten Spektralbereich regulierendes Material und ein die thermische Emission bzw. den langwelligen Spektralbereich regulierendes Material beinhaltet [127].

Von Fu et al. wurde die Langzeitstabilität von Dünnschichten aus VO_2 mit Antioxidationsdeckschichten untersucht [169]. Bei der Lagerung für 5 Jahre (in Luft) wurde festgestellt, dass die thermochromen Eigenschaften vollständig erhalten blieben. Außerdem untersuchten die Autoren die Temperaturstabilität der Schichten aus VO_2 . Reines VO_2 blieb bis 300°C in Luft und bis 500°C im Vakuum stabil [169].

3.5 Energieersparnis von thermochromen Fenstersystemen

Für die Anwendung als Fensterglasbeschichtung ist für den Energieverbrauch eine komplexe Verbindung aus dem effektiven Wärmegewinn, dem effektiven Kühlungseffekt, etwaigen Randbereichsbelastungen sowie dem Energieverbrauch aufgrund von Beleuchtung zu berücksichtigen. Es ist schwer die tatsächlichen Energieersparnisse des thermochromen Systems zu berechnen. Neben thermischen und optischen Eigenschaften sind weitere Aspekte zu berücksichtigen, z. B. die Ausrichtung des Fensters oder die klimatischen Bedingungen der Region in der das thermochrome System eingesetzt werden soll.

In einer Untersuchung von Hoffmann et al. aus dem Jahr 2014 wird ein thermochromes System auf seine Energieersparnis für zwei Standorte in den USA in Chicago und Houston untersucht [125]. Für diese Untersuchung wurde eine thermochrome Beschichtung mit einer Niedrigemissionsschicht ($\epsilon = 0,04$) kombiniert, um die Transmission der niederfrequenten Strahlung zu reduzieren. Das thermochrome System wurde außerdem mit einem Low-E-Fenster verglichen. In Chicago schneit es im Winter und das Klima ist kühl. Im Sommer ist es warm. Chicago ist ein gutes Beispiel der gemäßigten Klimazone, wozu z. B. Nord-USA, Kanada, Mitteleuropa oder Nordchina gehören. Für Chicago werden im Durchschnitt Temperaturen von $-2,8^{\circ}\text{C}$ im kältesten Monat (Januar) und $24,3^{\circ}\text{C}$ im heißesten Monat (Juli) bei einer durchschnittlichen Sonnenscheindauer von 2508 h pro Jahr angegeben [170]. Für den Schaltbereich von $14 - 20^{\circ}\text{C}$ wurde für das thermochrome Fenster im Vergleich zum Low-Fenster eine Energieersparnis von $14 - 21 \text{ kWh/m}^2$ Fensterfläche pro Jahr berechnet, was einer Gesamtenergieersparnis von $12 - 14 \%$ entsprach [125]. Die Region um die Stadt Houston ist ein gutes Beispiel für ein relativ warmes, subtropisches Klima, das mit den Klimazonen des Mittelmeerraumes, Südchinas, Nordindiens oder Australiens vergleichbar ist. Die Durchschnittstemperatur liegt bei 32°C im Juli und bei 6°C im Januar bei einer durchschnittlichen Sonnenscheindauer von 2578 h pro Jahr [170]. Damit wurde für das thermochrome gegenüber dem Low-Fenster eine Energieersparnis von $10 - 19 \text{ kWh/m}^2$ Fensterfläche pro Jahr bzw. $10 - 17 \%$ errechnet [125].

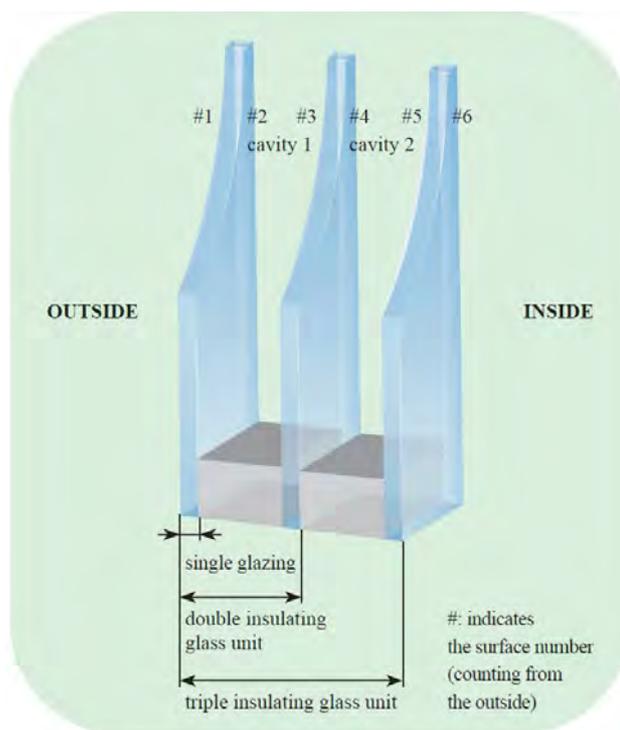


Abbildung 3.6: Aufbau eines dreifachverglasteten Fensters. Die thermochrome Beschichtung kann auf Position 2 oder 3 aufgebracht werden. Sonnenschutzbeschichtungen werden i. d. R. auf Position 2 und Low-E-Beschichtungen auf Position 5 (bzw. Position 3 für ein zweifachverglastes Fenster) aufgebracht. Aus: [121].

Kapitel 4 Analytische und experimentelle Methoden

4.1 Verwendete Messtechniken

4.1.1 Röntgendiffraktometrie

Zur Kristallstrukturanalyse und zur Schichtdicken- sowie Dichtebestimmung wurden die Methoden der Röntgendiffraktometrie (XRD, X-Ray Diffraction) und der Röntgenreflektometrie (XRR, X-Ray Reflection) verwendet. Dazu stand ein Röntgendiffraktometer vom Typ *Siemens D5000* am 1. Physikalischen Institut zur Verfügung. Dieses verwendete Cu-K_{α_1} -Strahlung mit $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ und arbeitete in der Bragg-Brentano-Anordnung. Für die XRD- und XRR-Messungen wurde für die Röntgenröhre eine Beschleunigungsspannung von 40 kV und eine Stromstärke von 30 mA eingestellt. Alle XRD-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung des verwendeten Diffraktometers und der Messmethode ist in der Dissertation von Kronenberger zu finden [171].

4.1.2 Oberflächenmikroskopie

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs *HREM MERLIN* der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH, das am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Gießen zur Verfügung stand, wurde zur Oberflächenmikroskopie und Strukturbestimmung verwendet. An diesem Gerät waren als bildgebende Detektoren ein konventioneller Sekundärelektronendetektor, ein Inlens-Detektor und ein Rückstreuelektronendetektor (BSE, Back Scatter Electron Detector) sowie ein ASB-Detektor (Angle Selective Back Scattering) zur Bestimmung des lateralen Materialmassenkontrastes vorhanden. Außerdem war ein EDX-Detektor zur Elementkonzentrationsanalyse angeschlossen. Bei der Durchführung von REM-Oberflächen-aufnahmen betrug der Arbeitsabstand 3 mm und die Beschleunigungsspannung 3 kV, während bei den EDX-Messungen 8,5 mm bzw. 8 kV gewählt wurden.

Darüber hinaus wurde ein REM des Typs *JSM 7001F* der Firma JEOL Ltd. des 1. Physikalischen Instituts der Universität Gießen verwendet, womit Aufnahmen der Bruchkanten der Probenschichten durchgeführt wurden. Für den Arbeitsabstand wurden 7,5 mm und für die Beschleunigungsspannung wurden 10 keV gewählt. Hierbei stand ein konventioneller Sekundärelektronendetektor zur Verfügung.

4.1.3 Röntgenspektroskopie

Die Methode der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy) wurde genutzt, um die Elementkonzentrationen der abgeschiedenen Proben-schichten zu bestimmen. Dazu stand ein Gerät des Typs *PHI VersaProbe Scanning XPS Microprobe* der Firma Physical Electronics Inc. am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Gießen zur Verfügung, das eine monochromatische Al- K_{α} -Röntgenquelle (1486,6 eV) zur Elektronenanregung verwendete. Bei den XPS-Messungen an Schichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 wurde zur Aufladungskorrektur nicht wie üblich das C 1s-Signal verschoben, sondern das O 1s-Signal auf die Bindungsenergie 530,0 eV [172-175]. XPS-Tiefenspektren wurden aufgenommen, nachdem die Probenoberfläche schrittweise mit einer $^{60}\text{C}^+$ - oder Ar^+ -Ionenstrahlkanone abgetragen wurde. Bei der Messung von Metalloxid-dünnschichten musste dabei der Effekt des präferenziellen Sputterns berücksichtigt werden. Dieser führt dazu, dass bei dem Absputtern verschiedene Elemente (V, Ti, O, o. ä.) mit unterschiedlichen Sputterraten abgetragen werden. Dadurch entsteht ein abweichendes Verhältnis der Elementzusammensetzungen. Dieses fällt dann zu Beginn des Sputtervorgangs anders aus als nach einigen Sputterschritten, wenn sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Darüber hinaus konnte die XPS-Methode zur Untersuchung der chemischen Verschiebungen der Elektronenbindungsenergie (BE) der gemessenen Photoelektronenlinien von Metallen verwendet werden. Dadurch konnten beispielsweise die Oxidationszustände der Metalle bestimmt werden und Rückschlüsse auf das vorliegende Materialsystem gezogen werden.

Die Methode der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) wurde als zusätzliche Methode zur Bestimmung der Elementkonzentrationen verwendet. Hierfür wurde eine Kombination eines EDX-Detektors vom Typ *INCA X-Max* von Oxford Instruments mit einem Rasterelektronenmikroskop eingesetzt (siehe Abschnitt 4.1.1). Die untere Nachweisgrenze für die Elementkonzentrationen der EDX-Methode liegt je nach Element bei 0,1 bis 0,5 at.% und fällt für leichte Elemente i. d. R. höher aus als für schwere. Mit EDX konnten z. B. F und W (im niedrigen Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,3 at.%) für Probenschichten aus F- oder W-dotiertem VO_2 nicht nachgewiesen werden. Deswegen wurden für die Bestimmung der Konzentrationen von F und W die XPS- und SIMS-Methode verwendet.

4.1.4 Massenspektroskopie

Zur Elementkonzentrationsanalyse wurden zwei Sekundärionen-Massenspektrometer (SIMS) des 1. Physikalischen Instituts verwendet. Das Spektrometer vom Typ *MIQ 56A* von der Firma CAMECA/Riber verwendete eine O_2^+ - und eine Ga^+ -Primärionenquelle. Das *MIQ 256* verfügte über eine O_2^+ - und eine Cs^+ -Primärionenquelle. Weitere Informationen zu den verwendeten Geräten finden sich in der Dissertation von Burkhardt [176].

Mit der SIMS-Methode wurden auch tiefenaufgelöste Messungen durchgeführt, um die Tiefenhomogenität der Elementzusammensetzung zu überprüfen sowie mögliche Diffusionsverläufe an der Grenzflächen von Mehrfachsichten zu untersuchen. Bei tiefenaufgelösten SIMS-Messungen kann der weiter oben beschriebene Effekt des präferenziellen Sputterns zum Tragen kommen. Darüber hinaus ist der Matrixeffekt zu berücksichtigen. Die Ionisationswahrscheinlichkeiten für ein Element hängt demzufolge von seiner lokalen Umgebung während des Sputterprozesses ab. Dadurch treten z. B. für Metalle deutlich höhere Teilchen-

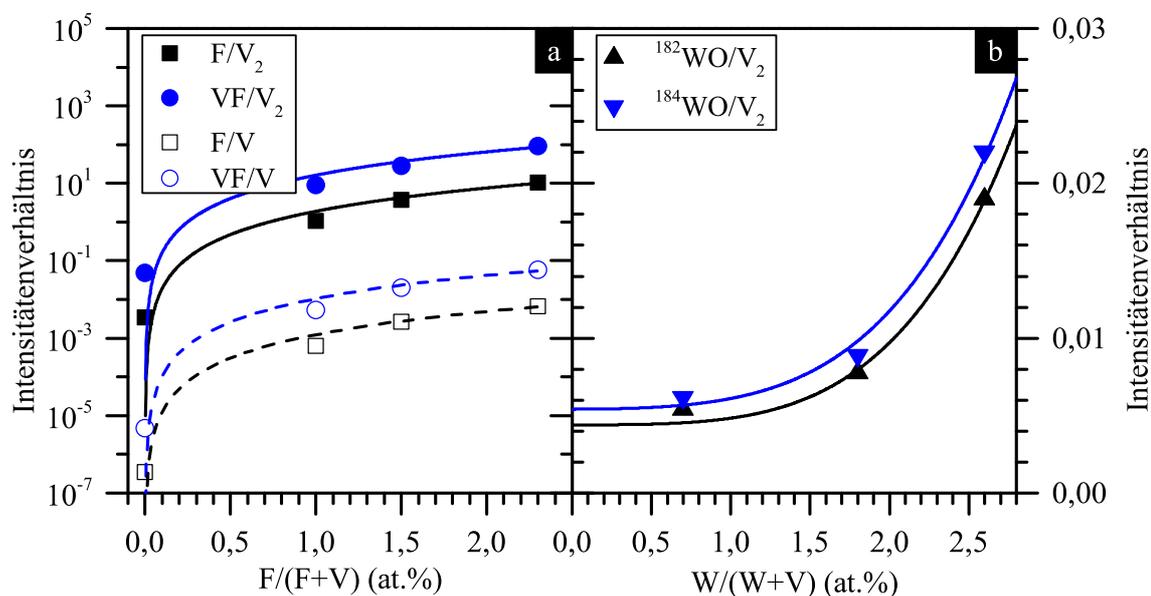


Abbildung 4.1: Intensitätenverhältnisse aus SIMS-Messungen im Vergleich zu den anhand von XPS-Messungen bestimmten Dotierkonzentrationen $x(F) = F/(F + V)$ (a) sowie $x(W) = W/(W + V)$ (b). Anpassungskurven entsprechend Gleichung 4.1.

ausbeuten bei der Anwesenheit von Sauerstoff auf, wodurch die Empfindlichkeit für Metalle und die gemessenen Intensitäten steigen. Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit für positiv geladene Sekundärionen werden O_2^+ -Primärionen verwendet. Und zur Erhöhung der Ausbeute von negativ geladenen Sekundärionen werden z. B. Cs^+ oder Ga^+ -Primärionen verwendet.

Die Beschreibung der verwendeten Methode zur quantitativen Bestimmung der F- und W-Konzentrationen anhand der SIMS- und XPS-Messungen ist in der Dissertation von Burkhardt zu finden [176]. Es wurden zunächst mit XPS-Messungen die Elementkonzentrationen von einigen dotierten VO_2 -Schichten nach einem Sputterschritt bestimmt. Dadurch wurde die nachoxidierte Oberfläche des VO_2 abgetragen. Anschließend wurden SIMS-Messungen an diesen Probenschichten durchgeführt. Dabei konnten folgende Abhängigkeiten festgestellt werden, womit die quantitative Auswertung der SIMS-Signalintensitäten durchgeführt werden konnte.

$$x_{A/B}(X) = \frac{X}{X + V} = \sqrt{\frac{I_A/I_B}{a}} - b \quad 4.1$$

mit $X = W$ oder F , I_A und I_B den Signalintensitäten von A und $B = F, V, VF, V_2, {}^{182}WO$ oder ${}^{184}WO$ sowie a und b den Parametern der Anpassungskurven (siehe Abbildung 4.1). Die

Tabelle 4.1: Anpassungsparameter a und b zur Bestimmung der W- und F-Dotierkonzentration aus den Signalverhältnissen I_A/I_B der SIMS-Messungen ($\sqrt{R^2}$ = Determinationskoeffizient).

A/B	a	b	$\sqrt{R^2}$
F/V	$1,23 \cdot 10^{-3}$	0	0,987
VF/V	$1,047 \cdot 10^{-3}$	0	0,980
F/ V_2	1,9	0	0,984
VF/ V_2	$1,62 \cdot 10^1$	0	0,972
${}^{182}WO/V_2$	$4,98 \cdot 10^{-3}$	$4,98 \cdot 10^{-3}$	0,994
${}^{184}WO/V_2$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	0,994

Parameter der Anpassungskurven sind in Tabelle 4.1 zu finden. Die effektiven Dotierkonzentrationen $x(X) = X/(X + V)$ wurden als Mittelwerte aus den 4 bzw. 2 Werten $x_{A/B}(X)$ aus Gleichung 4.1 berechnet.

4.1.5 Hall-Effekt-Messung in Van-der-Pauw-Geometrie

Hall-Effekt-Messungen wurden zur Bestimmung der Ladungsträgerdichten n , der Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_H , der Hall-Konstanten R_H und der spezifischen Widerstände $\rho_H (= 1/\sigma_H)$ der Probenschichten eingesetzt. Die Magnetfelder betragen bis 1 T und die Stromstärke bis zu ≈ 10 nA. Zur Impedanzwandlung zwischen Probenwiderstand und Spannungsausgang wurde eine *Keithley 6065* Messkarte verwendet. Eine ausführliche Darstellung des verwendeten Hall-Effekt-Messaufbaus ist in anderen Arbeiten zu finden [177].

Zur Bestimmung der Phasenübergangstemperatur von VO_2 (ϑ_c^H) wurden temperaturabhängige Hall-Effekt-Messungen durchgeführt. Die Temperatur wurde mit der Zuführung von flüssigem Stickstoff und einem Widerstandsheizler zwischen etwa 80 und 500 K im 5 K-Schritten variiert. Der spezifische Widerstand ρ_H einer Dünnschicht aus VO_2 wurde in Abbildung 4.2a in Abhängigkeit von der Messtemperatur dargestellt. VO_2 erfährt beim Phasenübergang vom halbleitenden monoklinen zum metallischen rutilen Zustand bei $\vartheta_c^H \approx 335$ K eine sprunghafte Veränderung von ρ_H , wobei sich ρ_H ungefähr um den Faktor 100 verringert. Die Phasenübergangstemperatur ϑ_c^H wurde anhand der ersten Ableitung von $\rho_H(\vartheta)$ nach ϑ mit einer Gauß-Anpassungskurve ermittelt (siehe Abbildung 4.2b).

Die elektrische Leitfähigkeit $\sigma_H = 1/\rho_H$ eines intrinsischen Halbleiters ist von der Temperatur abhängig:

$$\sigma_H(\vartheta) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B\vartheta}\right) \quad 4.2$$

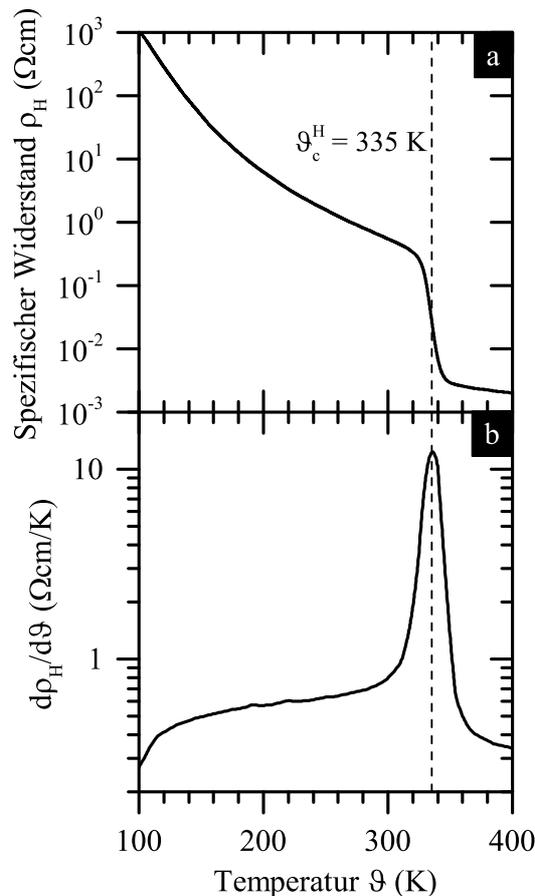


Abbildung 4.2: a) Spezifischer elektrischer Widerstand ρ_H in Abhängigkeit von der Messtemperatur für eine Dünnschicht aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm), abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. b) Ableitung von ρ_H nach ϑ .

mit einem schwach von der Temperatur abhängigen Faktor A , der Energie der Bandlücke E_g und der Boltzmann-Konstanten k_B [178]. Im halbleitenden Zustand der Probenschicht aus VO_2 sinkt σ_H in Übereinstimmung mit Gleichung 4.2 exponentiell mit sinkender Temperatur und bleibt etwa konstant im metallischen Zustand des VO_2 (siehe Abbildung 4.2a).

4.1.6 Optische Spektroskopie

Zur Charakterisierung und Analyse der optischen Eigenschaften der Probenschichten wurde ein optisches Spektrometer vom Typ *Lambda 900* der Firma PerkinElmer Inc. verwendet. Es diente zur Aufnahme des spektralen optischen Transmissions- und Reflexionsgrades $T(\lambda)$ bzw. $R(\lambda)$ im Wellenlängenbereich $180 < \lambda < 3300$ nm. Die von der Proben-temperatur abhängige Messung der optischen Eigenschaften wurde mit einem selbstkonstruierten Probenhalter durchgeführt (siehe Abbildung 4.3). Die zu messende Probenschicht wurde auf einer im Lichtstrahl fixierten Blende festgeklemmt. Die Messtemperatur, die über einen Platin-Messwiderstand (Pt100) auf der Oberfläche der Probenschicht ausgelesen werden konnte, konnte mit einer Kombination aus Widerstandsheizern und Peltier-Elementen zwischen $\vartheta = -10$ und $+100^\circ\text{C}$ über einen Regler eingestellt werden.

Solartransmission/ -reflexion und Lichttransmission/ -reflexion

Die solare Transmission T_{sol} und die Lichttransmission T_{lum} wurden wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben mit den Gleichungen 3.10 und 3.12 anhand von $T(\lambda)$ berechnet. Zur Bestimmung von T_{sol} wurde $T(\lambda)$ mit der spektralen Sonnenstrahlungsintensität φ_λ des genormten Spektrums AM 1,5 über die Wellenlänge λ integriert. Zur Bestimmung von T_{lum} wurde $T(\lambda)$ mit der spektralen Effizienz des menschlichen Auges g_λ und der Intensitätsverteilung der D65-Referenzlichtquelle über die Wellenlänge λ integriert. Analog wurden die solare Reflexion R_{sol} und die Lichtreflexion R_{lum} anhand von $R(\lambda)$ mit den Gleichungen 3.11 und 3.13 berechnet. Die von der Messtemperatur ϑ abhängige Veränderung der solaren Transmission und Reflexion ΔT_{sol} bzw. ΔR_{sol} sowie die Veränderung der Lichttransmission und Lichtreflexion ΔT_{lum} bzw. ΔR_{lum} beim Phasenübergang (MIT) vom halbleitenden zum metallischen Zustand wurden mit den Gleichungen 3.14 bis 3.17 anhand von $T(\lambda, \vartheta = 20^\circ\text{C})$ und $T(\lambda, \vartheta = 100^\circ\text{C})$ sowie $R(\lambda, \vartheta = 20^\circ\text{C})$ und $R(\lambda, \vartheta = 100^\circ\text{C})$ berechnet.

Bestimmung der Absorptionskante λ_K

Je nach Schichtdicke wurde für Probenschichten aus undotiertem VO_2 bei $\lambda = 450$ bis 550 nm ein starker Abfall der Transmission $T(\lambda)$ und ein sprunghafter Anstieg der Absorption beobachtet (siehe Abbildung 4.4a). Die Absorptionskante λ_K wurde aus der ersten Ableitung von $T(\lambda, \vartheta = 20^\circ\text{C})$ nach λ bestimmt (siehe Abbildung 4.4b). Dabei gab das Maximum λ_K einer Lorentz-Anpassungskurve (cyane Kurve) die Absorptionskante an.

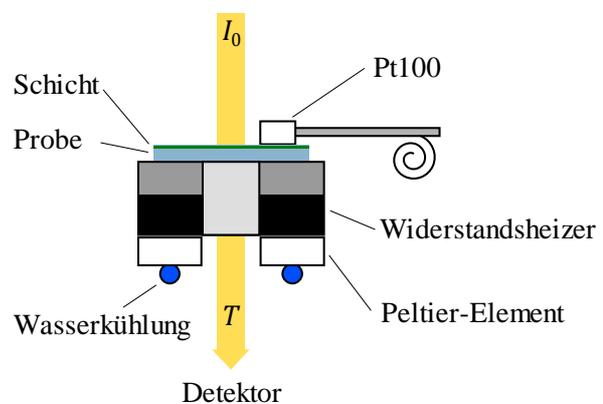


Abbildung 4.3: Heiz-/ Kühlaufbau für die temperaturabhängige Messung der spektralen Transmission.

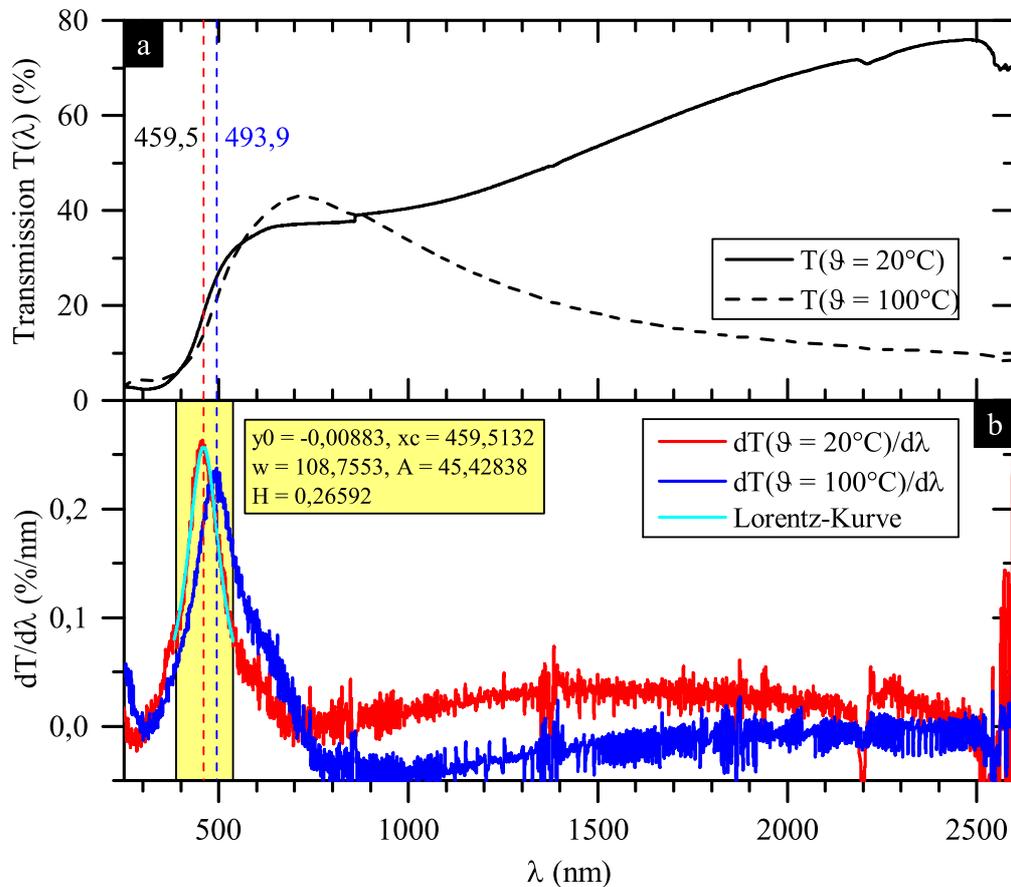


Abbildung 4.4: a) Transmission $T(\lambda)$ einer Schicht aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm) im halbleitenden Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurve) und im Hochtemperaturzustand bei 100°C (gestrichelte), abgeschieden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschicht. b) Erste Ableitung von $T(\lambda)$ nach λ und Lorentz-Anpassungskurve zur Bestimmung der Absorptionskante λ_K .

Temperatur-Transmissionshysterese

Um den Temperaturgang der Transmission $T(\vartheta, \lambda)$ beim MIT für Probenschichten aus VO_2 sichtbar zu machen, wurden Temperatur-Transmissionshysterese-messungen bei konstanter Lichtwellenlänge λ durchgeführt. Dazu wurde $T(\vartheta, \lambda)$ bei schrittweise steigender Temperatur und anschließend bei sinkender Temperatur im Bereich $0 < \vartheta < 100^\circ\text{C}$ gemessen (siehe Abbildung 4.5a). Die Temperatur wurde um etwa $2^\circ\text{C}/\text{min}$ erhöht bzw. verringert. Die größte temperaturbedingte Veränderung von $T(\vartheta, \lambda)$ trat für VO_2 im nahen infraroten Spektralbereich auf, weswegen die Hysterese-messungen bei $\lambda = 2500$ nm durchgeführt wurden. In der Literatur wurde für Temperatur-Transmissionshysterese-messungen von VO_2 üblicherweise diese Wellenlänge gewählt. Dabei wurden die Übergangstemperaturen ϑ_c^i und ϑ_c^d bei Erhöhung bzw. Verringerung der Temperatur ermittelt. Hierzu wurde die erste Ableitung

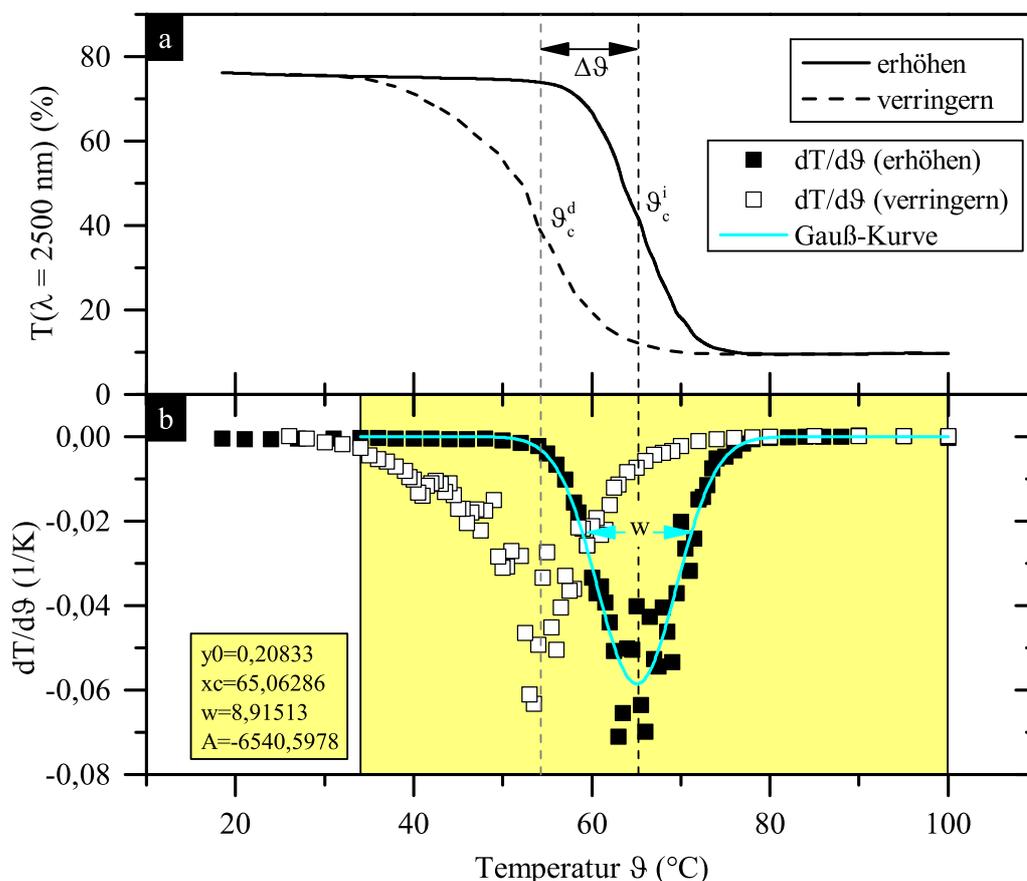


Abbildung 4.5: a) Temperatur-Transmissionshysterese $T(\vartheta, \lambda = 2500 \text{ nm})$ von einer Schicht aus undotiertem VO_2 ($\approx 80 \text{ nm}$), abgeschieden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschicht, bei Temperaturerhöhung (durchgezogene Kurve) bzw. Temperaturverringern (gestrichelte). b) Erste Ableitung von $T(\vartheta, \lambda = 2500 \text{ nm})$ nach ϑ und Gauß-Anpassungskurve zur Bestimmung der Übergangstemperatur ϑ_c .

von $T(\vartheta, \lambda = 2500 \text{ nm})$ nach ϑ mit einer Gauß-Kurve angepasst (siehe Abbildung 4.5b). Die Übergangstemperatur ϑ_c wurde dann mit

$$\vartheta_c = \frac{\vartheta_c^i + \vartheta_c^d}{2} \quad 4.3$$

berechnet. Die Hysteresebreite $\Delta\vartheta$ wurde aus der Differenz

$$\Delta\vartheta = \vartheta_c^i - \vartheta_c^d \quad 4.4$$

gebildet. Die Hysteresesteigungen $(dT/d\vartheta)^i$ und $(dT/d\vartheta)^d$ entsprechen den Halbwertsbreiten w der Gauß-Kurven. Die durchschnittliche Hysteresesteigung S wird als Mittelwert von $(dT/d\vartheta)^i$ und $(dT/d\vartheta)^d$ angegeben:

$$S = \frac{\left(\frac{dT}{d\vartheta}\right)^i + \left(\frac{dT}{d\vartheta}\right)^d}{2} \quad 4.5$$

Bandlückenbestimmung mit der Tauc-Methode

Tauc zeigte 1966 eine einfache Möglichkeit die Energie der Bandlücken von Halbleitermaterialien zu bestimmen [179]. Die Absorptionskonstante α hängt mit dem Imaginärteil des komplexen Brechungsindex κ zusammen: $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$. Die optische Bandlücke $E_g = hv_g$ ergibt sich dann aus folgender Gleichung:

$$(\alpha hv)^m = A(hv - E_g), \tag{4.6}$$

wobei h das plancksche Wirkungsquantum, hv die Photonenenergie und A eine Konstante ist. Der Exponent m hängt von der Art des optischen Übergangs ab. Es gilt $m = 1/2$ für indirekt-erlaubte, $m = 1/3$ für indirekt-verbotene, $m = 2$ für direkt-erlaubte und $m = 2/3$ für direkt-verbotene optische Übergänge [180,181]. Für amorphe Halbleiter wird in der Regel mit $m = 1/2$ gerechnet [182]. Der Absorptionskoeffizient α wurde anhand von $T(\lambda, \vartheta = 20^\circ\text{C})$ mit Gleichung 1.3 bestimmt. Daraus folgt mit $\ln(I/I_0) = \ln(T) = -\alpha d$ für den Absorptionskoeffizienten

$$\alpha = \frac{-\ln(T)}{d}, \tag{4.7}$$

wobei d die Schichtdicke darstellt.

Ein Tauc-Plot stellt üblicherweise den Faktor $(\alpha hv)^m$ entlang der Ordinate und die Energie hv entlang der Abszisse dar. Die Kurve verläuft in dem Bereich wo die Absorption beginnt linear. Die Bandlückenenergie kann entsprechend Gleichung 4.6 als Schnittpunkt der

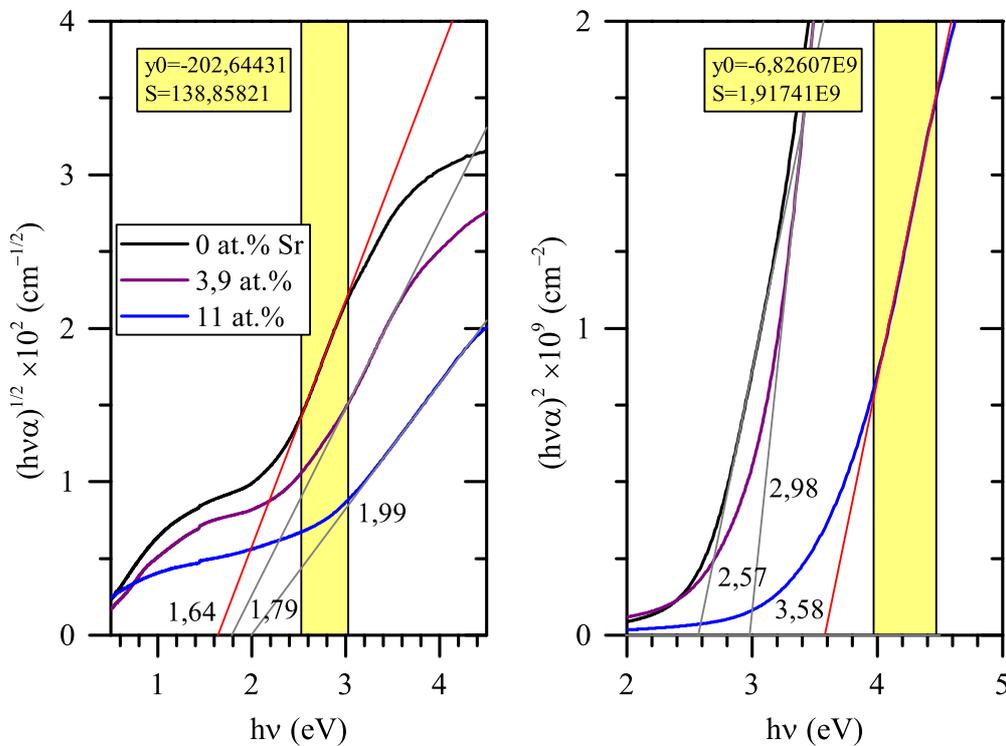


Abbildung 4.6: Bandlückenbestimmung aus energiedispersivem Absorptionskoeffizienten entsprechend der Tauc-Methode für Schichten aus Sr-dotiertem VO₂ (≈ 100 nm) mit verschiedenen Sr-Dotierkonzentrationen $x(\text{Sr}) = 0, 3,9$ und $11 \text{ at.}\%$, abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas.

Geraden aus der linearen Regression mit der Abszisse ($ahv = 0$) gebildet werden. Bei der Bandlückenbestimmung mit der Tauc-Methode von Schichten aus VO₂ kann man einen optisch-verbotenen Bandübergang bei $\approx 0,65$ eV [59,60,111,114,183] für den Übergang vom unteren $d_{||}$ - zum π^* -Band und einen optisch-erlaubten Übergang bei etwa 1,7 eV für den Übergang von $0\ 2p$ zu π^* finden [111,112,184-186]. Über die Natur des Übergangs bei etwa 1,7 eV wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Es wird angenommen, dass es sich bei diesem um einen indirekt-erlaubten Übergang handelt (siehe Abbildung 4.6). Da die Bandstruktur von halbleitendem VO₂ bisher nicht eindeutig geklärt ist, könnte es sich dabei aber auch um einen direkt-erlaubten Übergang handeln (siehe Abbildung 2.2). Deshalb werden in der Literatur auch Werte für die Bandlückenenergie für direkt-erlaubte Übergänge angegeben, die zwischen 2,5 und 2,7 eV liegen [114,187].

4.1.7 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie wurde zusätzlich zur XRD-Methode zur Kristallstrukturanalyse der Probenschichten verwendet. Am 1. Physikalischen Institut der Universität Gießen stand ein *inVia Raman Microscope* der Firma Renishaw GmbH zur Verfügung. Es wurde ein $50\times$ Mikroskopobjektiv verwendet, das typischerweise eine spektrale Auflösung von $< 1,5\text{ cm}^{-1}$ aufweist. Es wurde ein grüner Laser mit 532 nm verwendet. Die fokale Länge des verwendeten Mikroskops betrug 250 mm. Das Spektrometer verfügte über einen CCD-Detektor. Für die Aufnahme von temperaturabhängigen Raman-Messungen wurde eine heiz- und kühlbare Messkammer verwendet.

4.2 Sputteranlage zur Dünnschichtabscheidung

4.2.1 Aufbau der Sputteranlage

Für die Herstellung von verschiedenen Oxiddünnschichten wurde eine am 1. Physikalischen Institut selbstkonstruierte Sputteranlage (Bezeichnung: SPOCK) verwendet, die im Zuge dieser Doktorarbeit eingefahren und erprobt wurde. Die neue Anlage wurde im Jahr 2011 konstruiert. Als Matchbox wurde die von einer *SP 430* Sputteranlage der Firma R. D. Mathis Company verwendet (siehe Abbildung 4.7). Diese Sputteranlage wurde als Radio-Frequency-Sputteranlage (RF) konstruiert und verwendete einen Sender bzw. RF-Generator des Typs *Cesar* der Firma Advanced Energy Industries Inc. Dieser lieferte eine regelbare Ausgangsleistung von bis zu 1,2 kW und arbeitete mit einer Funkfrequenz von 13,56 MHz. Die Plasmaimpedanz wurde über die Matchbox induktiv über ein in sich drehbares Spulenpaar an die Ausgangsimpedanz des RF-Generators angepasst. Die Prozessleistung konnte zwischen 0 und 600 W variiert werden. Bei einer Prozessleistung von 600 W lag die Flächenleistungsdichte bei etwa $7,6\text{ W/cm}^2$.

Der Abstand der Targetoberfläche zur Substrattelleroberfläche betrug etwa 4 Zoll (bei $\frac{1}{4}$ Zoll Targetdicke). Vor jedem Depositionsprozess wurde die Prozesskammer auf Hoch-

vakuumniveau evakuiert (bis zu $8 \cdot 10^{-8}$ mbar). Die Sputteranlage verfügte über drei separat zu betreibende Targetplätze, die mit 4-Zoll-Targets bestückt werden konnten (siehe Abbildung 4.8a). Einer der Targetplätze war am Targethalter mit Klemmen ausgestattet. Das Target wurde mit 3 Metallklemmen direkt festgeklemmt. Die zwei anderen Targetplätze verfügen über Targethalter zum Einschrauben der Targets.

Es waren insgesamt 3 Gaszuleitungen mit Massenflussreglern vorhanden. Für das Trägergas Ar konnten Gasflüsse zwischen 0 und 145 sccm eingestellt werden. Für die Reaktivgase O_2 und Tetrafluormethan CF_4 konnten 0 bis 10 sccm bzw. 0 bis 0,4 sccm gewählt werden. Ein integrierter Heizungsaufbau erlaubte die Temperatur des Substrattellers (Substrattellertemperatur := ϑ_s) zwischen Labortemperatur $\approx 18^\circ C$ und $800^\circ C$ zu variieren (siehe Abbildung 4.8b). Die Prozesskammer wurde mit Stickstoffgas belüftet. Eine ausführliche Beschreibung der SPOCK-Sputteranlage und die Konstruktionsskizzen sind in der Diplomarbeit von Rusert zu finden [188]. Die Methode der RF-Sputterdeposition wird woanders beschrieben [177].



Abbildung 4.7: SPOCK-Sputteranlage links und Steuerkonsole rechts (Foto).

4.2.2 Depositionsmaterialien

Zur Abscheidung von Metalloxiden kamen metallische Targets aus V, Ti und Mg (alle an geschraubten Targethaltern) sowie kristallines Si zum Einsatz (am geklemmten Targethalter).

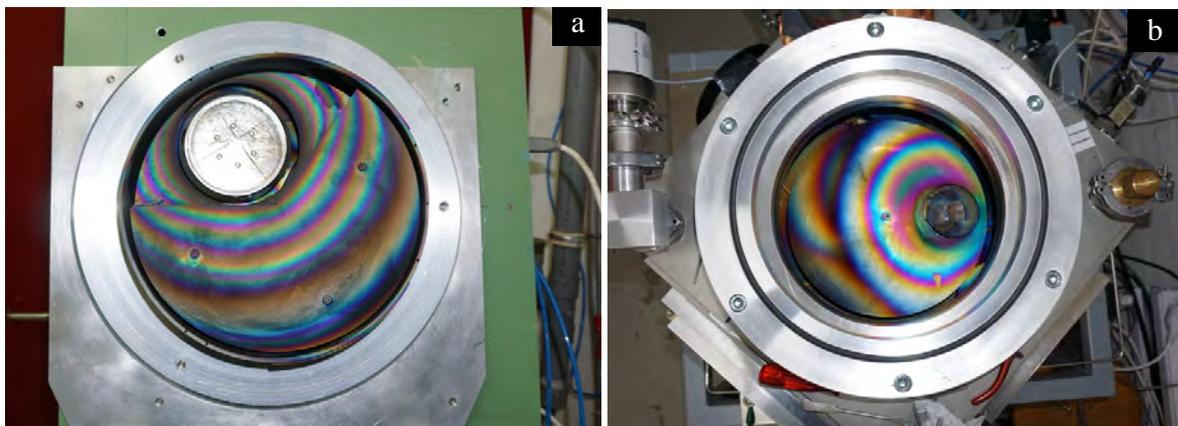


Abbildung 4.8: Targethalter der SPOCK-Sputteranlage mit eingeschraubtem V-Target (a) und Substratteller (b) (Foto).

Tabelle 4.2: Für die Sputterdeposition verwendete Targets und Materialien.

Material	Art	Maße	Hersteller	Reinheit (%)
V	Target	4 Zoll \times ¼ Zoll	Kurt J. Lesker Company	99,5
Ti	Target	4 Zoll \times ¼ Zoll	Kurt J. Lesker Company	99,7
Mg	Target	4 Zoll \times ¼ Zoll	Kurt J. Lesker Company	99,95
Si	Target	4 Zoll \times ¼ Zoll	Kurt J. Lesker Company	99,999
W	Stab (Schrauben)	6 mm	N/A	99,95
V	Stab (Schrauben)	6 mm	Kurt J. Lesker Company	99,95
Sr	Stab (Scheiben)	$< 30 \times 2 \text{ mm}^2$	ESPI metals	99
Ba	Stab (Scheiben)	$< 30 \times 2 \text{ mm}^2$	Alfa Aesar	99
Mg	Stab (Scheiben)	$< 10 \times 2 \text{ mm}^2$	Alfa Aesar	99,8
Ca	Granulat (Scheiben, gepresst)	$< 30 \times 2 \text{ mm}^2$	Goodfellow Inc.	99

Das V-Target wurde mit sechs Bohrungen ausgestattet, die mit Schrauben ausgefüllt wurden. Zur Abscheidung von Vanadiumoxid wurden die Schraubenlöcher mit V-Schrauben versehen. Des Weiteren standen Schrauben aus verschiedenen anderen Metallen zur Dotierung des VO_2 zur Verfügung, die aus den entsprechenden Metallstäben hergestellt wurden (siehe Tabelle 4.2). Zur Dotierung wurden außerdem Erdalkalimetalle verwendet. Die Erdalkalimetalle der höheren Ordnungszahlen (Ca, Sr, Ba) sind hochreaktiv mit der Raumluft (mit Sauerstoff- und Stickstoffgas). Sie wurden deshalb in einer Glove-Box in Ar-Atmosphäre bearbeitet und in Hochvakuumatmosphäre oder in Hexadecan gelagert. Das Hexadecan ließ sich durch Abpusten mit Stickstoffgas sehr gut entfernen. Zur Herstellung von mit Erdalkalimetallen dotierten Vanadiumdioxidschichten wurden Stäbe in Scheiben geschnitten bzw. Stücke zu Scheiben gepresst, die mit einer Vanadiumklemme auf der Targetoberfläche festgeklemmt wurden (siehe Abbildung 6.1).

4.2.3 Depositionsparameter

In Tabelle 4.3 sind die im Zuge dieser Arbeit verwendeten Herstellungsparameter zur Sputterdeposition von Dünnschichten aus undotiertem und dotiertem VO_2 aufgelistet. Als Substrate wurden Kalknatronglas, Quarzglas (*Suprasil*), rutilen TiO_2 sowie Saphir verwendet.

Tabelle 4.3: Parameter und Einstellungen zur Abscheidung von VO₂-Dünnschichten.

Depositionsdauer t_{Dep}	30 Min.
Vorsputterdauer	30 – 90 Min.
Schichtdicke d	80 – 100 nm
Sputterleistung	300 – 400 W
Ar-Massenfluss	39 sccm
Ar-Partialdruck	$3,4 \cdot 10^{-3}$ mbar
O ₂ -Massenfluss	1,1 sccm
O ₂ -Partialdruck	$1,9 \cdot 10^{-4}$ mbar
O ₂ /Ar	2,8 %
CF ₄ -Massenfluss	0 – 0,4 sccm
CF ₄ -Partialdruck	$< 8 \cdot 10^{-5}$ mbar
CF ₄ /Ar	$< 1,0$ %
Prozessdruck	$3,4 \cdot 10^{-3}$ mbar
Basisdruck	$0,08 - 1 \cdot 10^{-6}$ mbar
Herstellungs- bzw. Substrattellertemperatur ϑ_S	RT – 800°C
Abstand Target-Substratteller	4 Zoll
Targetdurchmesser	4 Zoll
Targetmaterial	V

Ergebnisse und Diskussion

– Teil 1 –

Kapitel 5 Einfluss der Dotierung mit W und F auf die Übergangstemperatur des Metall-Isolator-Übergangs von VO₂

5.1 Einführung

Die Übergangstemperatur ϑ_c des MIT von Dünnschichten aus undotiertem VO₂ konnte auf bis zu 32°C verringert werden [189,190]. Bei der Dotierung mit verschiedenen Metallen (Me) zeigte sich, dass V-Atome im Kristallgitter V_{1-x}Me_xO₂ durch Dotanden ersetzt werden. Beim Einbringen der Metalle W, Re, Ru, Mo, Nb, Os, Ta, Ti, Sn, In, Au, Al, Ga, Fe, Ge oder Cr wurde ϑ_c erhöht oder verringert. Zur Absenkung von ϑ_c hatten sich vor allem W mit -21 bis -28 K/at.% [51,52,81,85,91,92,108,191-197], Re mit -18 K/at.% [94] sowie Nb mit -8 bis -13 K/at.% [84,198-200] und Mo mit -12 bis -15 K/at.% [80,86,87,195,200] als geeignet erwiesen. Außerdem konnte F, das als Dotand die O-Atome ersetzt, im Kristallgitter VO_{2-x}F_x eingebracht werden. Dabei konnte ϑ_c um -14 bis -19 K/at.% F abgesenkt werden [52,72,201]. Einige Metalle erhöhten ϑ_c , z. B. Al um +7 K/at.% [36,73,81,96], Ga um +8 K/at.% [73] oder Fe um +2 K/at.% [73,74].

Als sehr vielversprechender Dotand zur Absenkung von ϑ_c erwies sich in einer Untersuchung von Theis neben W auch Mo. ϑ_c konnte mit geringen Mo-Dotierkonzentrationen bis auf einen Wert von etwa 30°C gesenkt werden [202]. Dabei wurden im RF-Sputterprozess W- und Mo-Schrauben in ein metallisches V-Target eingesetzt. Andere vom Autor untersuchte Elemente wie Ti oder Nb hatten einen schwächeren Einfluss auf ϑ_c , weswegen deutlich höhere Dotierkonzentrationen benötigt wurden und Legierungstargets mit jeweils etwa 5 at.% Ti bzw. Nb verwendet wurden. Dabei konnte ϑ_c bis auf 37,8°C für eine Dotierkonzentration von 4,2 at.% Nb bzw. bis auf 57,8°C für 2,5 at.% Ti abgesenkt werden [202]. Burkhardt et al. untersuchten die W- und F-Dotierung von VO₂ sowie die Kombination von beiden Elementen bei der Co-Dotierung. Für ϑ_c konnte je nach W- bzw. F-Konzentration zwischen 0 und 58°C erreicht werden. Die Absorptionskante konnte außerdem durch die F-Dotierung von 445 nm für undotiertes VO₂ auf 416 nm für mit 2,1 at.% F dotiertes VO₂ verschoben werden. Dabei vergrößerte sich die Bandlückenenergie um etwa 0,15 eV [51,52,176].

In dieser Arbeit wurden die Dotierkonzentrationen als $x(\text{Me}) = \text{Me}/(\text{Me} + \text{V})$ angegeben bzw. als $x(\text{F}) = \text{F}/(\text{F} + \text{O})$. Die spezifische Elementkonzentration bezog sich also auf die Gesamtkonzentration der Kationen bzw. der Anionen, die ersetzt werden sollten. In der Literatur wurde dies zum Großteil genauso gehandhabt. In dieser Arbeit wurde für die Angabe von Dotierkonzentrationen durchgehend, wenn nicht anders angegeben, die oben genannte Notation verwendet. Literaturwerte wurden auch entsprechend umgerechnet.

5.2 Deposition von Schichten aus undotiertem VO₂

Die Herstellung von Schichten aus undotiertem VO₂ war der erste Arbeitsschritt an der neu konstruierten RF-Sputteranlage. Die Depositionsparameter wurden optimiert, um eine möglichst hohe Depositionsrate und Kristallqualität der Probenschichten zu erhalten. Vanadium bildet eine Vielzahl verschiedener Oxidphasen.

Variation des O₂-Reaktivgasflusses

Der Massenfluss des Reaktivgases O₂, als einer der wichtigsten Parameter des Sputterprozesses zur Bestimmung der Stöchiometrie des abgeschiedenen Materials, wurde zwischen 0 und 10 sccm eingestellt, während der Massenfluss des Arbeitsgases Ar 39 sccm betrug und konstant gehalten wurde. Die Probenschichten aus Vanadiumoxid wurden bei einer Herstellungstemperatur von $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Substraten aus Quarzglas abgeschieden.

XRD-Messungen wurden an den Schichten aus Vanadiumoxid, die bei unterschiedlichen O₂-Massenflüssen im Bereich von 0,6 bis 10 sccm abgeschieden wurden, für 2 Θ -Winkel zwischen 20 und 90° durchgeführt. In Abbildung 5.1 sind die XRD-Messungen für den Bereich von 20 bis 50° zu sehen, in dem für die Probenschichten Röntgenreflexe beobachtet werden konnten. Es konnten Röntgenreflexe für bei O₂-Massenflüssen von 0,6 bis 3 sccm abgeschiedene Schichten beobachtet werden. Für diese Probenschichten bildete sich eine polykristalline Kristallstruktur. Für O₂-Massenflüsse von 0,8 bis 3 sccm konnte für die entsprechenden Probenschichten ein Röntgenreflex bei $\approx 27,7^\circ$ beobachtet werden, der entsprechend JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) Nr. 43-1051 den (011)-Kristallgitterebenen von monoklinem VO₂ (M₁-Phase) zugeordnet werden konnte. Andere Röntgenreflexe waren für diese Probenschichten nicht zu sehen, weswegen ausgeschlossen werden konnte, dass weitere Oxidphasen oder Kristallite mit anderen Vorzugsorientierungen vorhanden waren. Für die Probenschicht die bei einem O₂-Massenfluss von 0,6 sccm abgeschieden wurde konnten Röntgenreflexe bei 38,6° und 44,5° festgestellt werden, die entsprechend JCPDS Nr. 77-2173 den (111)- und (200)-Kristallgitterebenen von kubischem VO zugeordnet werden konnten. Die (011)-Röntgenreflexe der monoklinen VO₂-Gitterstruktur zeigten für Probenschichten die bei O₂-Massenflüssen von 0,8 bis 1,2 sccm abgeschieden wurden ein Maximum der Reflexintensität (siehe Abbildung 5.1b). Mit der Erhöhung der O₂-Massenflüsse $> 1,2$ sccm nahm die Intensität des (011)-Reflexes der entsprechenden Probenschichten kontinuierlich ab. Darüber hinaus verschoben die (011)-Röntgenreflexe für steigende O₂-Massenflüsse $\geq 0,8$ sccm zu höheren 2 Θ -Winkellagen. Der anhand der Bragg-Gleichung berechnete Wert für den (011)-Gitterebenenabstand der monoklinen VO₂-Kristallstruktur verringerte sich und verschob in Richtung des Literaturwerts für stöchiometrisches VO₂.

Eine weitere Möglichkeit der Probenanalyse, um einzuschätzen, ob eine optimale VO₂-Kristallqualität vorliegt, ergab sich aus der Berechnung der solaren Transmission T_{sol} . Dazu wurden Transmissionsmessungen im Wellenlängenbereich von 200 bis 3000 nm bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und 100°C durchgeführt. T_{sol} wurde für die bei unterschiedlichen O₂-Massenflüssen abgeschiedenen Probenschichten anhand von Gleichung 3.10 für den Tief- und Hochtemperaturzustand berechnet. Die Differenz $\Delta T_{sol} = T_{sol}(\vartheta = 20^\circ\text{C}) - T_{sol}(\vartheta = 100^\circ\text{C})$ wurde für die Probenschichten in Abbildung 5.2a dargestellt. Von Griffiths und Eastwood konnte anhand von temperaturabhängigen Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands ρ_H von Schichten aus VO₂ festgestellt werden, dass die Veränderung von ρ_H für stöchiometri-

ches VO₂ maximal wurde [203]. Der Wert ΔT_{sol} war ebenfalls ein sehr guter Indikator zur Einschätzung der Stöchiometrie des VO₂. ΔT_{sol} wies für den grau schattierten Bereich in Abbildung 5.2a ein Maximum auf, für Probenschichten die bei einem O₂-Massenfluss zwischen 1,0 und 1,3 sccm abgeschieden wurden. Für bei niedrigeren O₂-Massenflüssen < 1,0 sccm abgeschiedene Probenschichten nahm ΔT_{sol} deutlich ab. Für O₂-Massenflüsse > 1,3 sccm sank ΔT_{sol} sukzessive von 8,2 % für die mit 1,1 sccm abgeschiedene Probenschicht auf 4,4 % für die mit 4 sccm.

Des Weiteren wurde die optische Bandlückenenergie E_g für die Vanadiumoxidschichten mit der Tauc-Methode anhand von Gleichung 4.6 bestimmt (siehe Abschnitt 4.1.6). Die Art des optischen Bandübergangs von VO₂ war zu diesem Zeitpunkt nicht vollständig geklärt. Bei der Anpassung des Tauc-Plots wurde für den Exponenten zum einen $m = 2$ für erlaubtdirekte Bandübergänge und zum anderen $m = 1/2$ für erlaubtdirekte Bandübergänge verwendet. Für den direkten optischen Übergang des VO₂ wurde in der Literatur etwa 2,6 eV angegeben und etwa 1,7 eV für den indirekten. Die berechneten Energien der optischen Bandlücken E_g sind in Abbildung 5.2a in Abhängigkeit vom O₂-Massenfluss der jeweiligen Probenschicht dargestellt (ausgefüllte Symbole). E_g war für den O₂-Massenflussbereich von 1 bis 1,4 sccm sowohl für $m = 2$ als auch für $m = 1/2$ in sehr guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Literaturwerten für VO₂. Für niedrigere O₂-Massenflüsse $\leq 0,9$ sccm sank E_g gegen Null (für 0,6 sccm). Dieses Verhalten von E_g war für das sich bei niedrigen O₂-Massenflüssen bildende VO aufgrund seines metallischen Charakters zu erwarten. Für

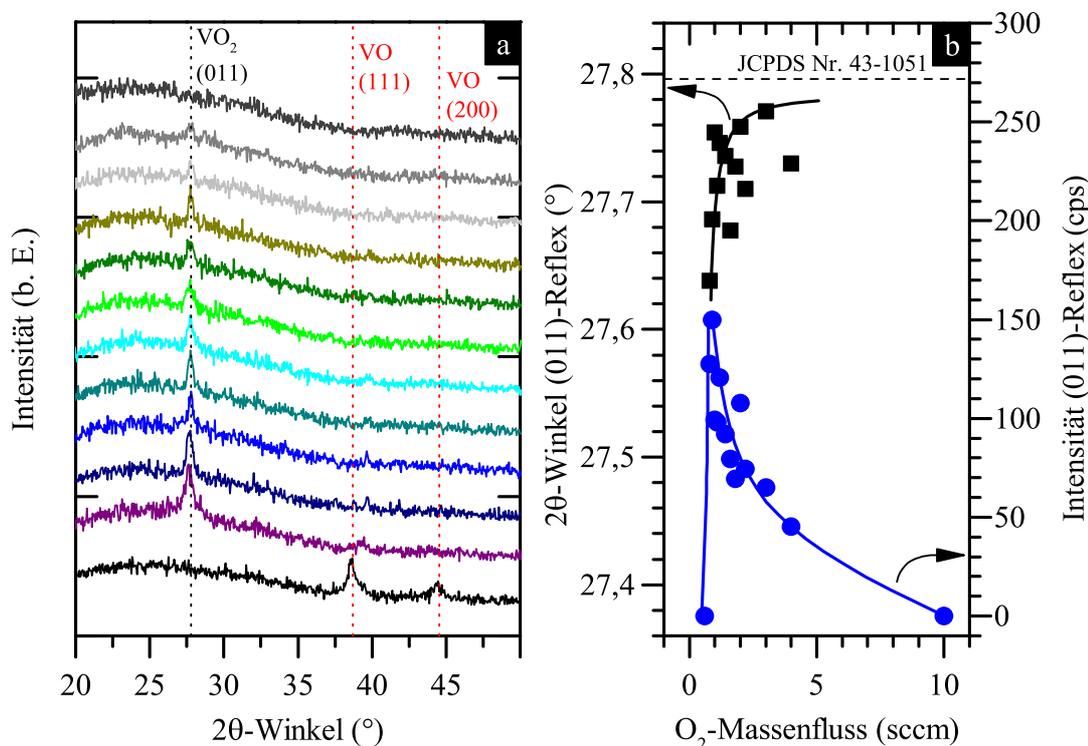


Abbildung 5.1: a) XRD-Messung von Dünnschichten aus Vanadiumoxid (≈ 80 nm), abgeschieden bei von oben nach unten ansteigenden O₂-Massenflüssen von 10, 4, 3, 2, 1,8, 1,6, 1,4, 1,2, 1,0, 0,9, 0,8 und 0,6 sccm bei $\vartheta_5 = 550^\circ\text{C}$ auf TiO₂-Pufferschichten (≈ 10 nm). b) 2θ -Winkellage und Intensität des (011)-Röntgenreflexes der monoklinen VO₂-Kristallstruktur in Abhängigkeit vom O₂-Massenfluss der Probenschichten.

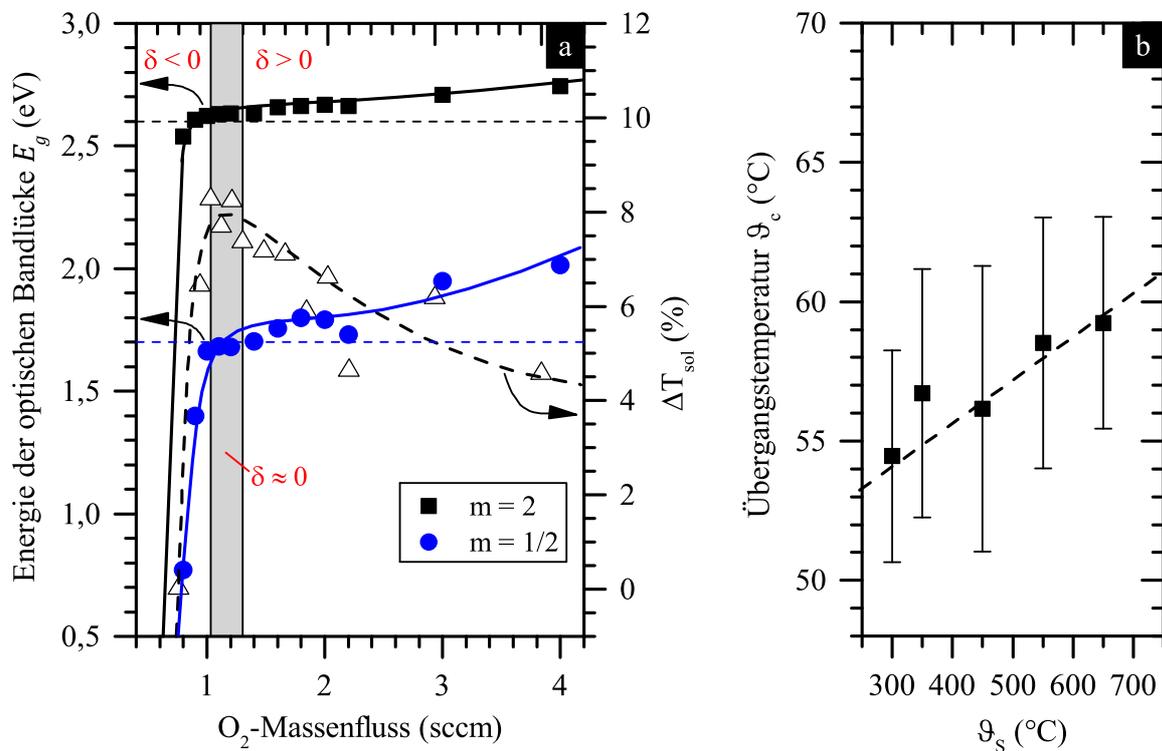


Abbildung 5.2: a) Energie der optische Bandlücke E_g von Schichten aus Vanadiumoxid in Abhängigkeit vom O₂-Massenfluss während des Sputterprozesses, abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. Berechnung unter Annahme eines indirekten Bandübergangs für $m = 1/2$ (Kreise) und eines direkten Bandübergangs mit $m = 2$ (Vierecke) entsprechend Gleichung 4.6. Dreiecke zeigen die Veränderung der solaren Transmission ΔT_{sol} der Probenschichten zwischen Tief- ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$) und Hochtemperaturzustand (100°C). b) Übergangstemperatur ϑ_c von Schichten aus VO₂ in Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur $250 \leq \vartheta_s \leq 650^\circ\text{C}$, abgeschieden auf Quarzglas bei einem O₂-Massenfluss von 1,1 sccm (Balken zeigen obere bzw. untere Übergangstemperatur).

hohe O₂-Massenströme $> 1,4$ sccm stieg E_g kontinuierlich von 1,70 eV für 1,4 sccm auf 2,01 eV für 4 sccm bei $m = 1/2$ bzw. von 2,63 auf 2,74 eV bei $m = 2$. Da bei den XRD-Messungen keine Röntgenreflexe von V₂O₅ oder anderen Oxidphasen beobachtet werden konnten, war davon auszugehen, dass sich für O₂-Massenströme $> 1,4$ sccm O₂ vor allem nichtstöchiometrisches VO_{2+ δ} mit O-Überschuss bildete ($\delta > 0$). Und für O₂-Massenströme $< 0,8$ sccm bildete sich VO_{2+ δ} mit O-Defizit ($\delta < 0$). Für VO₂ konnten also geringe Abweichungen vom stöchiometrischen V/O-Verhältnis auftreten, wobei die thermochromen und die strukturellen Eigenschaften des VO₂ erhalten blieben. Diese Annahme konnte anhand von XRD-Messungen und Berechnungen von der Veränderung der solaren Transmission ΔT_{sol} sowie anhand der Bandlückenbestimmung von Vanadiumoxidschichten bestätigt werden. Für O₂-Massenströme von $1,1 \pm 0,2$ sccm konnten entsprechende Schichten aus VO_{2+ δ} mit $\delta \approx 0$ synthetisiert werden.

Griffiths und Eastwood zeigten für gesputterte Schichten aus VO₂, die bei unterschiedlichen O₂-Partialdrücken abgeschieden wurden, dass für stöchiometrisches VO₂ die Größe der monoklinen Einheitszelle minimal wurde [203]. Mit steigendem O-Defizit des VO₂ war bei der Untersuchung der Autoren außerdem eine Verringerung der Änderung der elektrischen

Leitfähigkeit beim Phasenübergang zu verzeichnen. Dasselbe wurde auch für O-Überschuss beobachtet [203].

Variation der Herstellungstemperatur

Mit der Erhöhung der Herstellungstemperatur ϑ_S konnte die Kristallqualität der Proben-schichten aus VO_2 verbessert werden. ϑ_S wurde für die Untersuchungen, die in diesem Kapitel dargestellt wurden, zwischen 350 und 650°C variiert. Die Verbesserung der Kristallqualität bei hohen ϑ_S zeigte sich außerdem in der Erhöhung von ΔT_{sol} .

Auf Substraten aus Quarzglas konnten polykristalline Schichten aus VO_2 mit guten thermochromen Eigenschaften nur für $\vartheta_S \geq 550^\circ\text{C}$ abgeschieden werden. Bei niedrigeren ϑ_S entstand auf Quarzglassubstraten amorphes VO_2 , das keine thermochromen Eigenschaften aufwies. Um bei niedrigeren ϑ_S thermochromes schaltendes VO_2 zu erhalten, können andere Substrate z. B. aus rutilem TiO_2 , SnO_2 oder tetragonalem SiO_2 verwendet werden. Theis zeigte für gesputterte Schichten aus VO_2 auf Schichten aus TiO_2 , dass die Herstellungstemperatur des VO_2 bis auf $\vartheta_S = 100^\circ\text{C}$ abgesenkt werden konnte [202]. Die Kristallisation und der Wachstumsprozess von Schichten aus VO_2 findet in der Hochtemperaturphase in der Rutilstruktur statt, wenn die Herstellungstemperatur über der Übergangstemperatur des MIT liegt: $\vartheta_S \geq \vartheta_c \approx 340\text{ K}$. Deswegen konnte die Kristallqualität des VO_2 mit Pufferschichten z. B. aus rutilem TiO_2 verbessert werden. Dabei wird die rutile Kristallstruktur des TiO_2 zu Beginn der Deposition an der Grenzfläche auf die aufwachsende Schicht aus VO_2 übertragen.

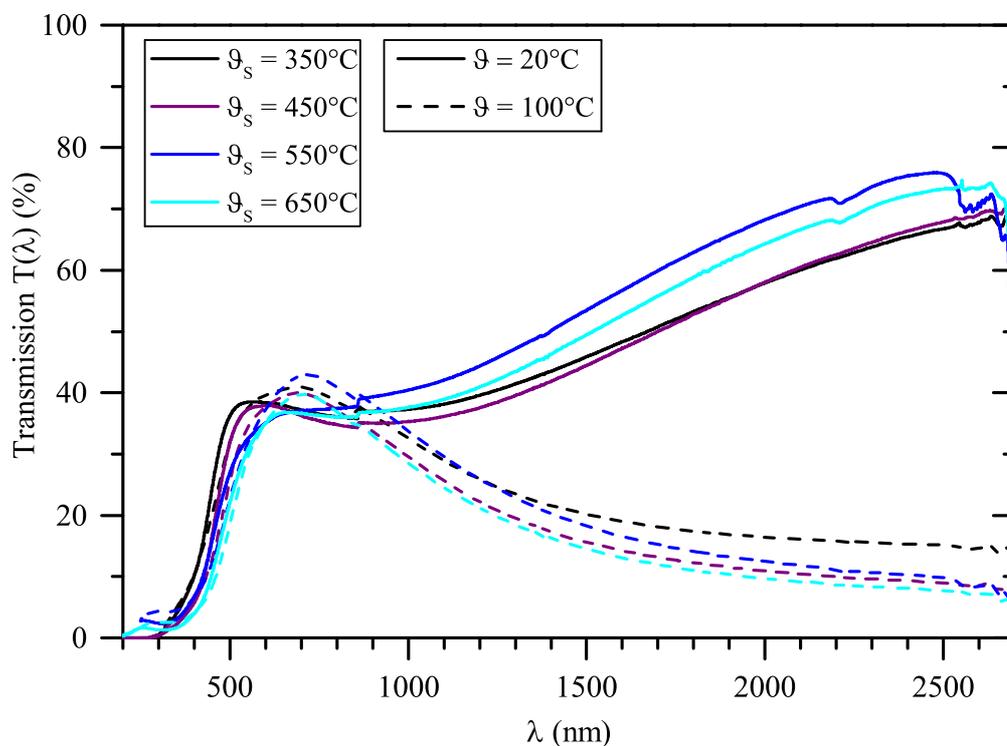


Abbildung 5.3: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus undotiertem VO_2 ($\approx 80\text{ nm}$) im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurve) und im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte), abgeschieden bei $\vartheta_S = 350^\circ\text{C}$, 450°C (auf TiO_2 -Pufferschichten), 550°C und 650°C (auf Quarzglas). Der O_2 -Massenfluss betrug $1,1\text{ sccm}$.

Für Probenschichten aus VO₂, die bei niedrigen Herstellungstemperaturen $\vartheta_S < 550^\circ\text{C}$ abgeschiedenen wurden, wurden Substrate aus Kalknatronglas verwendet. Außerdem wurden vor der Deposition des VO₂ dünne Schichten aus rutilm TiO₂ aufgebracht. Diese Pufferschichten aus TiO₂ (≈ 10 nm) wurden bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ abgeschieden. Für bei hohen $\vartheta_S \geq 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas abgeschiedene Probenschichten aus VO₂ wurden keine Pufferschichten aus TiO₂ aufgebracht, da für hohe ϑ_S festgestellt wurde, dass es zur starken Durchmischung bzw. zur Interdiffusion von Ti und V an der Grenzfläche TiO₂/VO₂ kam.

In Abbildung 5.3 ist die Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus undotiertem VO₂ (≈ 80 nm) im Wellenlängenbereich $250 < \lambda < 2700$ nm zu sehen, die bei $\vartheta_S = 350$ und 450°C auf TiO₂-Pufferschichten sowie bei 550 und 650°C auf Quarzglas abgeschieden wurden. Der Ar- bzw. O₂-Massenfluss betrug 39 bzw. $1,1$ sccm. Die durchgezogenen Kurven zeigen die Tieftemperaturmessung von $T(\lambda)$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ ($< \vartheta_c$), und die gestrichelten Kurven zeigen die Hochtemperaturmessung bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ ($> \vartheta_c$) nach dem Durchlaufen des MIT. $T(\lambda)$ war für alle Probenschichten im Hochtemperaturzustand deutlich niedriger als im Tieftemperaturzustand. Für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ lag $T(\lambda)$ im infraroten Bereich ($\lambda > 2000$ nm) über 60% und für $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ nur bei $\approx 10\%$, was auf den metallischen Charakter der rutilen Hochtemperaturphase des VO₂ zurückzuführen war. Freie Ladungsträger führten demzufolge zur Absorption bzw. Reflexion von Photonen im nahen Infrarot. Des Weiteren verschiebt die Absorptionskante λ_k für die Probenschichten mit steigendem ϑ_S zu höheren Wellenlängen λ . Die Erhöhung der Absorptionskante λ_k mit steigendem ϑ_S könnte auf die Verbesserung der Kristallqualität und steigende Kristallitgrößen zurückzuführen sein.

In Abbildung 5.4 wurden REM-Oberflächenaufnahmen von bei unterschiedlichen ϑ_S abgeschiedenen Probenschichten aus VO₂ dargestellt, die auf Quarzglassubstraten abgeschieden wurden. Für die Probenschichten war eine polykristalline Kristallstruktur zu beobachten. Die Kristallitgrößen nahmen mit steigendem ϑ_S zu.

Die Übergangstemperatur ϑ_c des MIT von Schichten aus VO₂ wurde aus der ersten Ableitung der Temperatur-Transmissionshysterese $T(\vartheta, \lambda)$ bei $\lambda = 2500$ nm ermittelt (siehe Abschnitt 4.1.6). Die berechneten Werte von ϑ_c für Schichten aus VO₂, die bei unterschiedlichen ϑ_S hergestellt wurden, wurden in Abbildung 5.2b dargestellt. Die Probenschichten mit $\vartheta_S \leq 450^\circ\text{C}$ wurden auf TiO₂-Pufferschichten und die mit $\vartheta_S \geq 550^\circ\text{C}$ wurden auf Quarzglas abgeschieden. Die Übergangstemperatur stieg von $\vartheta_c = 53,6^\circ\text{C}$ auf $59,2^\circ\text{C}$ mit Erhöhung der Herstellungstemperatur ϑ_S von 300 auf 650°C . Für einkristallines VO₂ wurde in der Literatur

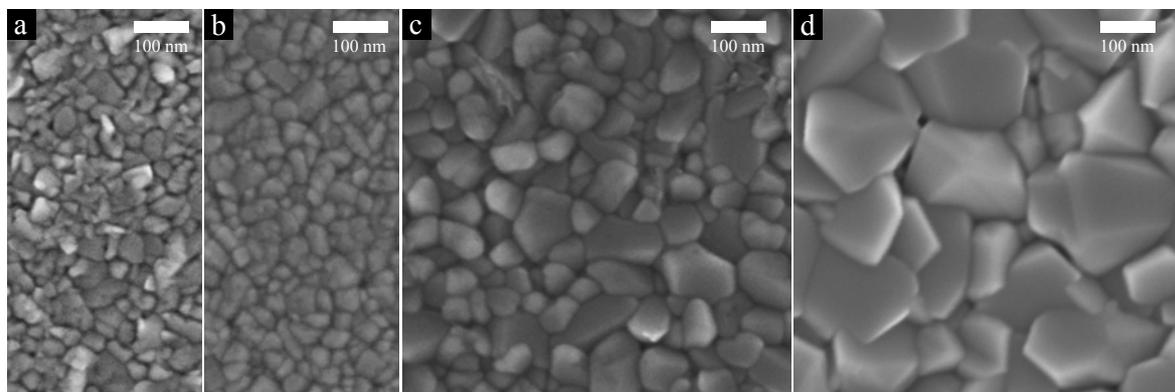


Abbildung 5.4: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus VO₂ (≈ 80 nm), abgeschieden bei $\vartheta_S = 350^\circ\text{C}$ (a), 450°C (b), 550°C (c) und 650°C (d) auf Quarzglas bei einem O₂-Massenfluss von $1,1$ sccm.

allerdings etwa $\vartheta_c \approx 68^\circ\text{C}$ angegeben [36]. Die Abweichung von ϑ_c zum Literaturwert könnte auf Verspannungen oder Fehlstellen zurückzuführen sein. Verspannungen oder Fehlstellen im VO_2 -Kristallgitter können einen großen Einfluss auf ϑ_c haben [68,99,101,190,204]. Anhand der REM-Oberflächenaufnahmen dieser Probenschichten ist zu sehen, dass mit der Erhöhung von ϑ_s die Größe der Kristallite deutlich anstieg (siehe Abbildung 5.4). Für $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ war die durchschnittliche Kristallitgröße etwa 67,2 nm und für $\vartheta_s = 650^\circ\text{C}$ etwa 107 nm. Die Vergrößerung der Kristallite korrelierte sowohl mit der Erhöhung von ϑ_s als auch mit dem Anstieg von ϑ_c . Dieses Phänomen konnte von anderen Autoren ebenfalls beobachtet werden. Die Verringerung der Kristallitgrößen führte zur Absenkung der Übergangstemperatur ϑ_c [190,195,205,206]. Für polykristalline Schichten aus VO_2 war im Gegensatz zu einkristallinem VO_2 zu erwarten, dass Verspannungen und vor allem Defekte an Korngrenzen dominant werden. Verspannungen und Defekte wurden in der Literatur ebenfalls als Ursache für die Absenkung von ϑ_c angegeben [68,99]. Die Übergangstemperatur ϑ_c wurde außerdem von der Stöchiometrie des VO_2 beeinflusst [73,203]. Griffiths und Eastwood beobachteten für gesputtertes VO_2 , dass sich ϑ_c für $\text{VO}_{2+\delta}$ mit O-Defizit ($\delta < 0$) oder O-Überschuss ($\delta > 0$) auf bis zu 57°C verringerte. Für stöchiometrisches VO_2 (also $\delta = 0$) wurde für ϑ_c ein Maximum bei $\vartheta_c = 67^\circ\text{C}$ festgestellt [203].

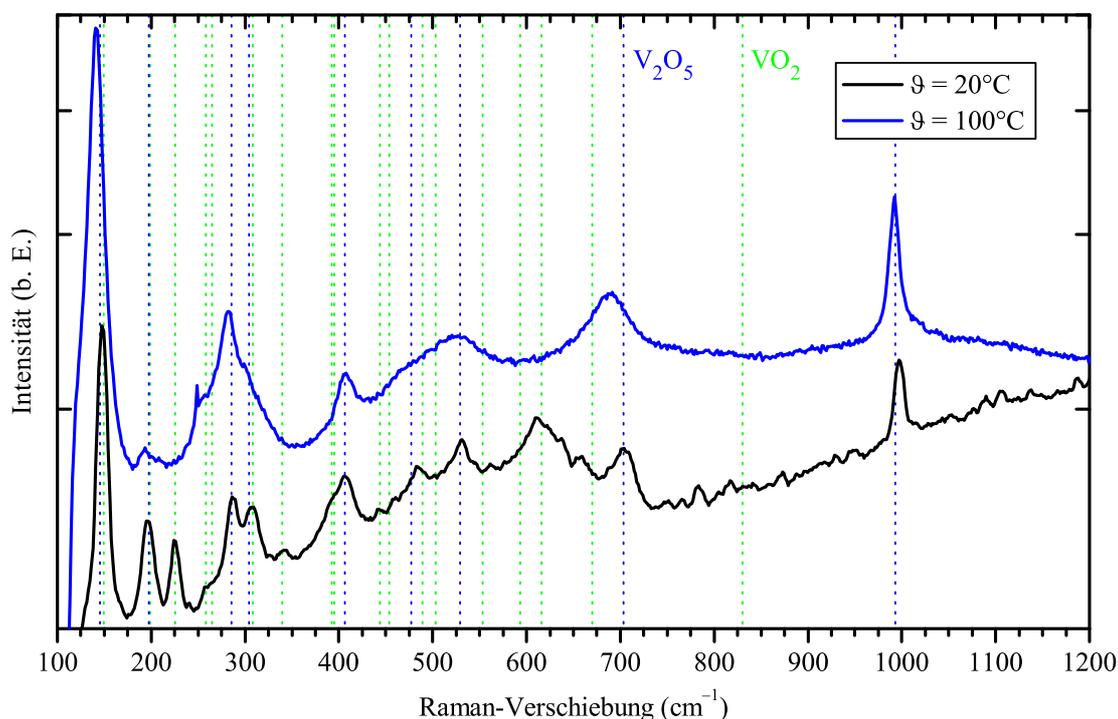


Abbildung 5.5: Raman-Messung einer Schicht aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm, Probe S1) im monoklinen Tieftemperaturzustand (schwarze Kurve) und im rutilen Hochtemperaturzustand (blaue). Senkrechte Linien in blau und grün markieren die V_2O_5 bzw. VO_2 zuordenbaren Raman-Moden [207,208]. Die Probenschicht wurde abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas bei einem O_2 -Massenfluss von 1,1 sccm.

Temperaturabhängige Raman-Untersuchung

Jede primitive Einheitszelle des monoklinen VO₂ enthält 4 äquivalente V-Atome und 8 O-Atome (V₄O₈). Daraus ergeben sich insgesamt $(3n - 3)$ Zweige von langwelligen Phononmoden. Aus der Gruppentheorie folgt, dass es 15 IR-aktive und 18 Raman-aktive Moden gibt [50,209].

Eine Schicht aus VO₂ (Probe S1), die bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas mit 1,1 sccm O₂ abgeschieden wurde, wurde mit einem grünen Laser mit 532 nm angeregt und im Spektralbereich von 100 bis 1200 cm⁻¹ mit der Raman-Methode untersucht (siehe Abbildung 5.5). Bei der Raman-Messung bei einer Messtemperatur von $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ konnten Raman-Moden bei 148, 195, 225, 257, 265, 285, 308, 338, 405, 443, 474, 483, 502, 531, 610, 654, 703 und 998 cm⁻¹ beobachtet werden (schwarze Kurve). Dem V₂O₅ konnten mit guter Übereinstimmung die Reflexe bei 285, 405, 531, 703 und 998 cm⁻¹ zugeordnet werden [207,211,212]. Alle anderen beobachteten Reflexe konnten Raman-Moden von monoklinem VO₂ zugeordnet werden oder ergaben sich aus entsprechenden Überlagerungen mit V₂O₅-artigen Reflexen [208,210,212,213]. Es konnten keine Raman-Moden von anderen Vanadiumoxiden beobachtet werden. Das Auftauchen von V₂O₅ war zu erwarten, da VO₂ i. d. R. oberflächlich nachoxidierte (einige Nanometer dick) [213]. Bei XPS-Tiefenprofilmessungen wurden auch beide

Tabelle 5.1: Raman-Moden (in cm⁻¹) und ihre Zuordnungen (ZO) für eine Schicht aus undotiertem VO₂ (≈ 80 nm, Probe S1) im monoklinen Tieftemperaturzustand ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$) und im rutilen Hochtemperaturzustand ($\vartheta = 100^\circ\text{C}$). ww, w, m, s, ss: sehr schwache, ... , sehr starke Intensität; sh: Schulter.

Probe S1		VO ₂		ZO	Probe S1		V ₂ O ₅		ZO
$\vartheta = 20^\circ\text{C}$		Ref. [210]	[208]		$\vartheta = 100^\circ\text{C}$		Ref. [207]		
–		–	–		141	ss	147		B _{1g} /B _{3g}
148	ss	–	149	–					
195	s	194	199	A _g	191	w	198		A _g /B _{2g}
225	m	225	225	A _g	–		–		
257	ww	258	259	B _g	–		–		
265	sh	265	265	B _g	–		–		
285	m	–	–		282	s	285		B _{1g} /B _{3g}
–		–	–		303	w	305		A _g
308	m	308	313	B _g	–		–		
338	w	339	339	A _g	–		–		
391	sh	392	392	A _g	–		–		
–		395	395	B _g	–		–		
405	m	–	–		406	m	405		A _g
443	ww	444	444	B _g	–		–		
474	ww	453	453	B _g	–		–		
–		–	–		474	sh	476		A _g
483	w	489	489	A _g	–		483		
502	ww	503	503	A _g	–		–		
531	w	–	–		529	w	529		A _g
–		585	593	A _g	–		–		
610	m	618	618	A _g	–		–		
654	w	650	670	B _g	–		–		
703	m	–	–		692	m	703		B _{1g} /B _{3g}
–		830	830	B _g	–		–		
998	s	–	–		993	s	993		A _g

Oxide VO_2 und V_2O_5 anhand der für das V 2p-Signal zuordenbaren Oxidationsstufen V^{4+} und V^{5+} festgestellt, während bei XRD-Messungen nur der monoklinen VO_2 -Struktur zuordenbare Röntgenreflexe beobachtet werden konnten. Die beobachteten Raman-Moden und deren Zuordnung zum entsprechenden Oxid sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Bei der Erhöhung der Messtemperatur auf $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ verschwanden bei der Raman-Messung dieser Probenschicht alle dem VO_2 zuordenbaren Reflexe und es tauchten Reflexe bei 141, 191, 282, 303, 406, 474, 529, 692 und 993 cm^{-1} auf (blaue Kurve). Diese Reflexe konnten anhand des Vergleichs mit den Raman-Untersuchungen von Sanchez et al. mit guter Übereinstimmung den Raman-Moden von V_2O_5 zugeordnet werden [207]. Die Zuordnungen der beobachteten Raman-Moden sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Aus den temperaturabhängigen Raman-Messungen der Probenschicht aus VO_2 ging hervor, dass die VO_2 -artigen Raman-Moden beim Phasenübergang von der halbleitenden Monoklinstruktur bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ in die metallische Rutilstruktur $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ verschwanden. Im VO_2 sind die Elektronen, die die V – V-Bindungen bilden und in der halbleitenden Monoklinstruktur zwischen den VO_6 -Oktaedern lokalisiert sind, in der metallischen Rutilstruktur quasi delokalisiert. Diese freien Elektronen wirken an der Oberfläche des rutilen VO_2 abschirmend auf einfallende Photonen (was zur Reflexion führt), wodurch typischerweise keine Raman-Moden von rutilen VO_2 detektiert werden können. Anhand dieser Delokalisierung der Elektronen kann das Verschwinden der Raman-Moden, die dem monoklinen VO_2 zugeordnet wurden, bei der untersuchten Probenschicht erklärt werden. Beim Phasenübergang des VO_2 zwischen 20 und 100°C bleibt das V_2O_5 im halbleitenden Zustand, so dass sowohl bei der Hoch- als auch bei der Tieftemperaturmessung die dem V_2O_5 zugeordneten Raman-Moden beobachtet werden konnten. Long et al. stellten bei der Untersuchung von VO_2 mittels IR-Spektroskopie fest, dass die IR-Vibrationsmoden des monoklinen VO_2 beim Übergang zur rutilen Phase ebenfalls verschwanden [214].

5.3 Dotierung mit F

Für die Dotierung von VO_2 mit F wurde während des Sputterprozesses CF_4 als zweites Reaktivgas hinzugegeben, das unter geringem Partialdruck im Plasma ($\text{Ar}/\text{O}_2/\text{CF}_4$ -Gemisch) zur Verfügung gestellt wurde. Dabei wurde das Verhältnis des Gasflusses Ar/O_2 konstant bei 39/1,1 gehalten, während der CF_4 -Gasfluss zwischen 0,002 und 0,4 sccm variiert wurde. Zur F-Dotierung musste die Herstellungstemperatur der Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ auf $\vartheta_S = 300^\circ\text{C}$ abgesenkt werden. Die Probenschichten wurden deswegen auf Pufferschichten aus rutilen TiO_2 ($\approx 10\text{ nm}$) abgeschieden.

In Abbildung 5.6 ist die Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ mit F-Dotierkonzentrationen $x(\text{F}) = 0, 0,25, 0,66, 0,71$ und $0,95\text{ at.}\%$ für den Wellenlängenbereich von 200 bis 2800 nm zu sehen. Für diese Probenschichten betrug der CF_4 -Massenfluss 0, 0,08, 0,12, 0,16 und 0,24 sccm. Die Transmission $T(\lambda)$ der Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ fiel im gesamten Wellenlängenbereich sowohl für den Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ ($< \vartheta_c$) als auch für den Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ ($> \vartheta_c$) deutlich höher aus als für Schichten aus undotiertem VO_2 . Mit der Erhöhung von $x(\text{F})$ erhöhte sich $T(\lambda)$ in beiden Zuständen. Für alle Probenschichten war im sichtbaren Spektralbereich bei etwa 500 nm ein

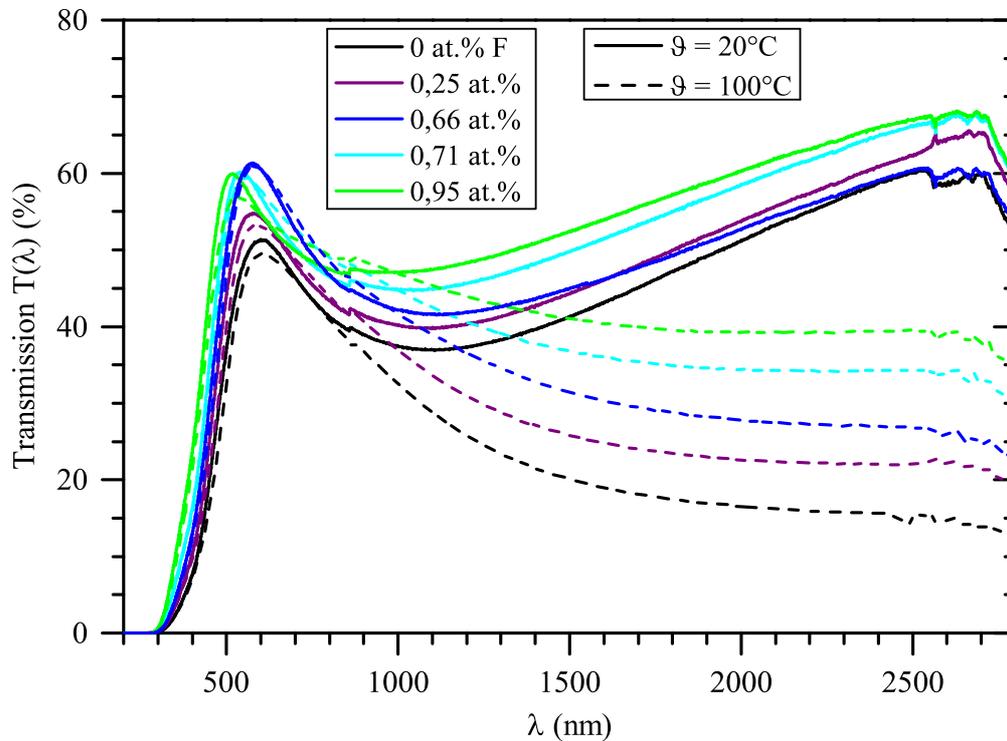


Abbildung 5.6: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ mit verschiedenen Dotierkonzentrationen $x(\text{F}) = 0, 0,25, 0,66, 0,71$ und $0,95$ at.%, abgeschieden bei $\vartheta_s = 300^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten. Die durchgezogene Kurve zeigt den Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und die gestrichelte den Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$.

Maximum von $T(\lambda)$ festzustellen. Dieses verschob bei der Erhöhung von $x(\text{F})$ zu niedrigeren Wellenlängen. Des Weiteren war für die Probenschichten mit steigendem $x(\text{F})$ eine Verschiebung der Absorptionskante λ_k zu niedrigeren Wellenlängen zu beobachten. Für die Absorptionskante der Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ ergab sich $\lambda_k = 468$ nm für $x(\text{F}) = 0$ at.% und $\lambda_k = 433$ nm für $x(\text{F}) = 0,95$ at.%.

Abbildung 5.7 zeigt die Temperatur-Transmissionshysteresen $T(\lambda = 2500$ nm) von Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ mit unterschiedlichen Dotierkonzentrationen $x(\text{F})$ bei Erhöhung (durchgezogene Kurve) und Verringerung der Messtemperatur (gestrichelte) im Temperaturbereich $10 < \vartheta < 100^\circ\text{C}$. Mit steigendem $x(\text{F})$ verschoben die Hystereseschleifen in Richtung niedriger Temperaturen. Außerdem stieg die Transmission $T(\lambda = 2500$ nm) in den Plateaubereichen im Hoch- ($\vartheta > 80^\circ\text{C}$) und Tieftemperaturzustand ($\vartheta < 15^\circ\text{C}$) mit steigendem $x(\text{F})$. Anhand der Temperatur-Transmissionshysteresen $T(\lambda = 2500$ nm) wurde die Übergangstemperatur ϑ_c der Probenschichten bestimmt (siehe Abbildung 5.9b). ϑ_c sank ungefähr linear mit der Erhöhung von $x(\text{F})$, wodurch ϑ_c von $53,6^\circ\text{C}$ für $x(\text{F}) = 0$ at.% auf $34,1^\circ\text{C}$ für $x(\text{F}) = 0,95$ at.% abnahm. Darüber hinaus war eine Verringerung der Hysterese Steigung S und der Hysteresebreite $\Delta\vartheta$ mit steigendem $x(\text{F})$ zu beobachten. Für die Probenschicht mit $x(\text{F}) = 0,25$ at.% betrug $\Delta\vartheta = 7,3$ K und für die mit $x(\text{F}) = 0,95$ at.% lag $\Delta\vartheta$ bei $4,1$ K. Für die Probenschicht aus undotiertem VO_2 betrug $\Delta\vartheta = 7,8$ K.

In Abbildung 5.8 wurde die Schichtdicke und die F-Dotierkonzentration $x(\text{F})$ der Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ dargestellt. Die Dotierkonzentration $x(\text{F})$ wurde anhand von XPS- und SIMS-Messungen bestimmt (siehe Abschnitt 4.1.4). Mit XRR-Messungen wurden die Schichtdicken ermittelt. Die Dotierkonzentration $x(\text{F})$ korrelierte mit dem während des Sputtervorgangs zugeführten Massenfluss des CF_4 -Reaktivgases. Bei der Zugabe von 0,24 sccm CF_4 zum Ar/O_2 -Plasma konnten effektiv 0,95 at.% F eingebaut werden. Für Probenschichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ die bei CF_4 -Massenflüssen zwischen 0 und 0,24 sccm abgeschieden wurden lag die ermittelte Schichtdicke zwischen 59 und 83 nm. Die Beschichtungsrate fiel für hohe CF_4 -Massenflüsse $\geq 0,32$ sccm ($\geq 2,1$ at.%) stark ab, wodurch die Schichtdicke für bei 0,32 sccm CF_4 abgeschiedene Schichten nur noch 15 nm betrug.

Abbildung 5.9a stellt die berechnete solare Transmission T_{sol} und die Lichttransmission T_{lum} der Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ in Abhängigkeit von der F-Dotierkonzentration $x(\text{F})$ dar. Sowohl T_{sol} als auch T_{lum} stiegen für $0,25 \leq x(\text{F}) \leq 0,71$ at.% und blieben für $x(\text{F}) > 0,71$ at.% etwa konstant. Für deutlich höhere Dotierkonzentrationen $\geq 2,1$ at.% F stiegen beide Werte deutlich an, da die Schichtdicke der bei hohen CF_4 -Massenflüssen $\geq 0,32$ sccm abgeschiedenen Probenschichten deutlich niedriger wurde. Des Weiteren fiel die Variation von T_{sol} zwischen Hoch- und Tieftemperaturzustand, also ΔT_{sol} , mit steigendem $x(\text{F})$ immer niedriger aus. Das war vermutlich auf die Verschlechterung der Kristallqualität des $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ mit zunehmendem F-Einbau und auf die daraus resultierende Störung des VO_2 -Kristallgitters zurückzuführen. Denn auch die XRD-Reflexe vom monoklinen VO_2 verschwanden mit stei-

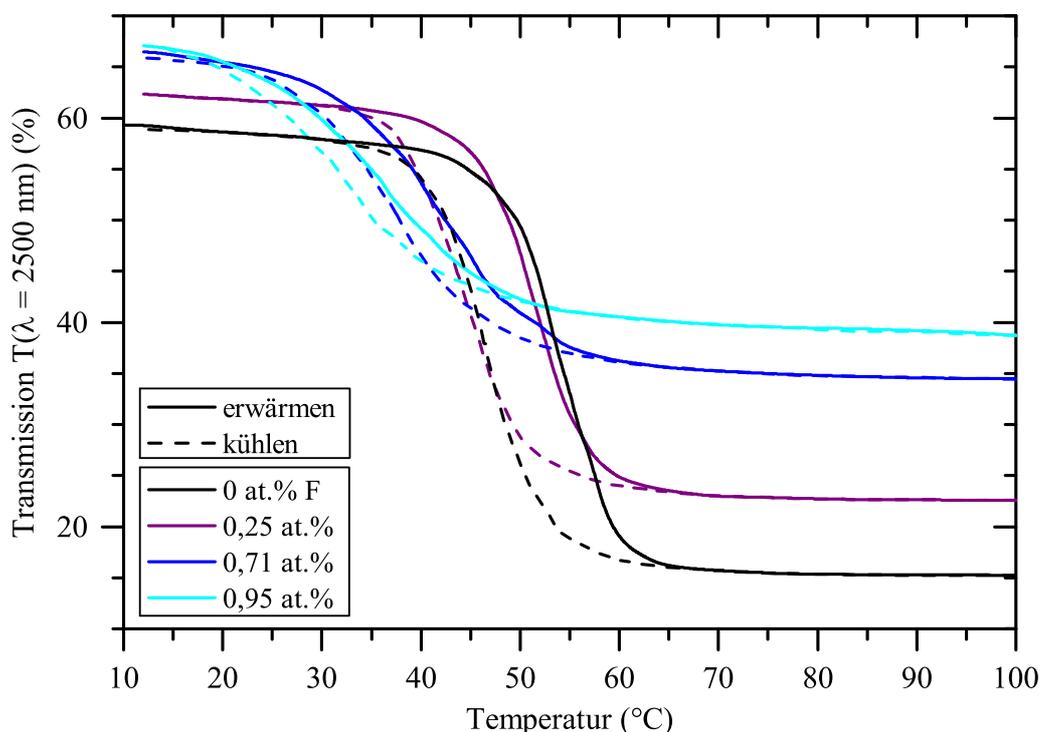


Abbildung 5.7: Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ von Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ mit verschiedenen Dotierkonzentrationen $x(\text{F}) = 0, 0,25, 0,71$ und $0,95$ at.%, abgeschieden bei $\vartheta_s = 300^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten. Die durchgezogenen Kurven zeigen den Transmissionsverlauf beim Erhöhen der Messtemperatur und die gestrichelten den bei der Temperaturverringerng.

gendem $x(F)$ (nicht dargestellt). Mit steigendem $x(F)$ nahm die Lichttransmission für die Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ von $T_{lum} = 34,8\%$ für $x(F) = 0$ at.% auf $T_{lum} = 46,0\%$ für $x(F) = 0,95$ at.% zu. Dabei vergrößerte sich auch die anhand von Gleichung 4.6 berechnete Energie der optischen Bandlücken E_g (siehe Abbildung 5.9b).

Die Schichtdicke der Proben-schichten blieb für $0 \leq x(F) \leq 0,95$ at.% etwa konstant (≈ 67 nm) und wurde für hohe $x(F) > 0,95$ at.% deutlich niedriger. Die Probenschichten mit hohen $x(F) > 0,95$ at.% zeigten eine starke Verschiebung der Absorptionskante λ_k und eine Erhöhung der Lichttransmission. Dieser Effekt konnte in erster Linie auf die Verringerung der Schichtdicke der Probenschichten zurückgeführt werden. Granqvist et al. berichteten ebenfalls von einer Erhöhung von T_{lum} für Schichten aus VO_2 und $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$, die mit der Verringerung der Schichtdicken einherging [215].

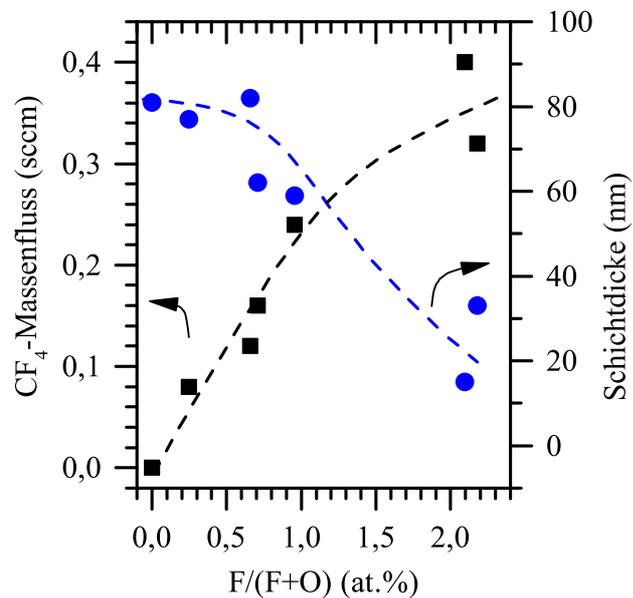


Abbildung 5.8: Der CF_4 -Massenfluss korreliert für $\leq 0,24$ sccm für Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ linear mit der F-Dotierkonzentration $x(F)$. Die Schichtdicke nimmt bei hohen CF_4 -Massenflüssen $> 0,24$ sccm überproportional ab.

Veränderung der strukturellen Eigenschaften und der Übergangstemperatur ϑ_c

Die F-Dotierung von VO_2 führt zu zwei gegensätzlichen Prozessen, die sich auf die Bildung der Kristallstruktur des VO_2 auswirken. Der Einbau von F-Atomen im VO_2 -Kristallgitter bewirkt zum einen eine Stabilisierung der halbleitenden monoklinen Phase. Das impliziert eine stärkere und stabilere Bindung der F-Atome im Gitter gegenüber den O-Atomen, wodurch die Energie der optischen Bandlücke des VO_2 mit steigender F-Konzentration ansteigt. Zum anderen wird durch den elektronischen Ladungstransfer vom F^- -Anion zum V^{4+} -Kation, der zur Bildung von $\text{V}^{4+} - \text{V}^{3+}$ -Komplexen führt, die metallische rutil Phase stabilisiert. Dadurch sinkt die Übergangstemperatur mit steigender F-Dotierkonzentration. Auf der Basis der Ergebnisse der Transmissionsmessungen $T(\lambda)$ der Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$, die in dieser Arbeit dargestellt wurden, konnte davon ausgegangen werden, dass die Stabilisierung der monoklinen Phase dominant war, da $T(\lambda)$ mit der Erhöhung von $x(F)$ sowohl im monoklinen als auch im metallischen rutilen Zustand anstieg. Dies stand im Gegensatz zu den Ergebnissen für die W-Dotierung (siehe Abschnitt 5.4). Für $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ wurde in erster Linie die metallische rutil Phase stabilisiert. $T(\lambda)$ verringerte sich für Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ in beiden Phasen mit der Erhöhung der W-Dotierkonzentration $x(W)$. Die Stabilisierung der metallischen Phase von $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ konnte auch anhand von Hall-Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von hoch dotierten $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ -Einkristallen gezeigt werden. Diese zeigten in der monoklinen Phase einen metallischen Charakter [201]. F wird als Dotand im VO_2 -Kristallgitter auf einem O-Platz einge-

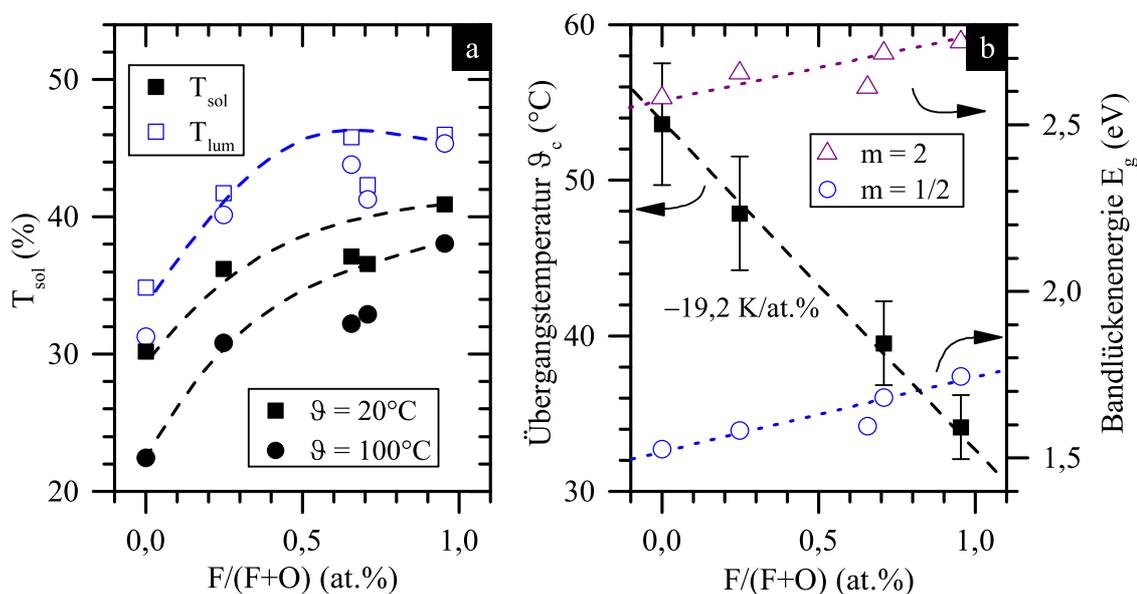


Abbildung 5.9: a) Berechnete solare Transmission T_{sol} von Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ in Abhängigkeit von der F-Dotierkonzentration $x(\text{F})$. b) Übergangstemperatur ϑ_c (Balken zeigen obere bzw. untere Übergangstemperatur) und Bandlückenenergie E_g berechnet mit Gleichung 4.6 für $m = 2$ und $m = 1/2$ für direkten bzw. indirekten optischen Bandübergang.

baut. Die O-Substitution durch F erzeugt ein zusätzliches d -Elektron, das den Überlapp von den t_{2g} - und den π -Bändern beeinflusst. Bayard et al. zeigten anhand von elektrischen Widerstandsmessungen von Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$, dass es einen Zusammenhang von $x(\text{F})$ mit der Aktivierungsenergie der Ladungsträger in der monoklinen Phase gab. Dabei sank die Aktivierungsenergie mit der Erhöhung von $x(\text{F})$ von $\approx 0,5 \text{ eV}$ auf $< 0,01 \text{ eV}$ [72,201].

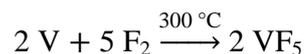
Für die untersuchten Probenschichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ betrug die Absenkung der Übergangstemperatur $d\vartheta_c/dx = -19,2 \text{ K/at.}\%$ F. Das entsprach einem Wert von $-29,5 \text{ K/at.}\%$ F bezogen auf die Gesamtelementkonzentration (V, O und F). In der Literatur wurde für die Absenkung der Übergangstemperatur durch die F-Dotierung zwischen -14 und $-19 \text{ K/at.}\%$ F angegeben [52,72,201]. Für $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ -Einkristalle mit $0 \leq x \leq 20,8 \text{ at.}\%$ konnten Bayard et al. eine Veränderung der Übergangstemperatur von $-13,5 \text{ K/at.}\%$ feststellen [201]. Mit XRD-Messungen konnten sie einen Einfluss auf die Struktur des VO_2 -Kristallgitters mit steigender F-Dotierkonzentration $x(\text{F})$ feststellen. Dabei erhöhte sich die rutile a -Gitterkonstante, während c konstant blieb. Außerdem erhöhte sich das Volumen der tetragonalen Einheitszelle mit steigendem $x(\text{F})$. Dieser Effekt konnte bei der F-Dotierung von anderen Oxiden, z. B. von V_2O_5 , WO_3 oder MoO_3 , ebenfalls festgestellt werden [72].

Bei der Untersuchung des Einflusses der F-Dotierkonzentration auf $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ -Einkristalle konnte beobachtet werden, dass das metallische Verhalten und die Absenkung der Übergangstemperatur des MIT in guter Übereinstimmung mit der von Goodenough vorgeschlagenen Theorie zur elektronischen Struktur des VO_2 waren [50,72,201]. Dieser Theorie zufolge ist das untere $3d_{||}$ -Band mit einem Elektron pro V-Atom vollständig gefüllt und erklärt somit die halbleitenden Eigenschaften des monoklinen VO_2 . Entsprechend dieser Vorstellung wird ein F^- -Anion auf einem O^{2-} -Gitterplatz eingebaut, wobei die rutile Phase

stabilisiert wird. Das Volumen der rutilen Einheitszelle erhöht sich und die Übergangstemperatur ϑ_c sinkt (mit steigender F-Konzentration). Wenn ein F^- -Anion ein gebundenes O^{2-} -Anion substituiert, gibt es dabei ein zusätzliches, ungebundenes $3d$ -Elektron frei, wodurch die halbleitende Phase geschwächt wird. Trotz des stark elektronegativen Verhaltens des F^- -Anions und der damit verbundenen Eigenschaft, die freien Elektronen zu binden, wird die Elektronenleitung nicht geblockt. Der metallische Charakter wird sogar verstärkt [216]. Mit UPS-Untersuchungen konnte für $VO_{2-x}F_x$ mit steigender F-Dotierkonzentration $x(F)$ eine Verschiebung des O $2p$ -Valenzbandes zu höheren Energien festgestellt werden [51]. Der Niedrigenergiebereich des O $2p$ -Signals wurde den π -Orbitalen und der Hochenergiebereich den σ -Orbitalen zugeordnet. Die Bandverschiebung konnte als eine Reduktion der Zustandsdichte der π -Orbitale interpretiert werden. Das V $3d$ -Valenzband verschob bei Erhöhung der F-Dotierkonzentration ebenfalls sukzessive zu höheren Energien, während die Zustandsdichte anstieg [51].

Einfluss auf die Schichtdicken

Der Effekt der Verringerung der Schichtdicken der untersuchten Schichten aus $VO_{2-x}F_x$ mit steigendem $x(F)$ könnte auf eine Reaktion des CF_4 -Reaktivgases mit der Schichtoberfläche der abgeschiedenen Schicht zurückgeführt werden. Fluorverbindungen reagieren im Plasma mit adsorbierten $V_xO_yF_z$ -Targetpartikeln, die wiederum in die Gasphase überführt werden. Ein weiteres Indiz für diesen Effekt (neben der Verringerung der Beschichtungsrate) ging aus der Tatsache hervor, dass zum einen bei höheren Herstellungstemperaturen $\vartheta_s > 300^\circ C$ überhaupt kein F mehr in den Probenschichten eingebaut wurde, was mit SIMS-Messungen festgestellt werden konnte. Und zum anderen ging es daraus hervor, dass bei hohen CF_4 -Massenflüssen (≈ 2 sccm) kein Schichtwachstum stattfand. Diese Oberflächenreaktion des VO_2 mit dem CF_4 könnte zum Abätzen der deponierten Schichtoberfläche führen. Überträfe also die Ätzrate die Beschichtungsrate, fände kein effektives Schichtwachstum statt. Die Bildung von VF_5 findet üblicherweise in einem exothermen Prozess bei $300^\circ C$ statt. Dabei reagieren



[217]. Würde diese Reaktion gegenüber dem Einbau von F als Dotand im VO_2 -Kristallgitter, also der Bindung von F mit adsorbiertem VO_2 , bevorzugt stattfinden, wüchse keine Schicht auf. Die Verbindung VF_5 ist außerdem für ihre Fähigkeit zur besonders starken Halogenierung (Fluorierung) bekannt und ist äußerst reaktionsfreudig. Darüber hinaus ist bekannt, dass andere stabilere Vanadiumfluorverbindungen bei $325^\circ C$ u. a. zu VF_5 reagieren [218]. Da das Produkt VF_5 über $47,9^\circ C$ gasförmig ist und die verwendete Herstellungstemperatur deutlich höher bei $\vartheta_s = 300^\circ C$ liegt, könnte VF_5 beim Sputterprozess von der Turbopumpe mit den restlichen Sputtergasen abgesaugt werden [217].

Die Deposition von Schichten aus $VO_{2-x}F_x$ war nur bei Temperaturen $\vartheta_s \leq 300^\circ C$ möglich war. Dies war ein großer Nachteil, da die Kristallqualität der bei niedrigen Herstellungstemperaturen entstehenden Schichten typischerweise schlechter ausfällt als für die bei höheren Temperaturen $\vartheta_s \geq 450^\circ C$ deponierten Schichten (siehe Abschnitt 5.2). Diese Beobachtung machten auch Burkhardt et al. bei der Untersuchung von gesputterten Schichten aus F-dotiertem VO_2 . Die Autoren stellten fest, dass der effektive Einbau von F nur bei Herstellungstemperaturen unterhalb von 600 K möglich war [52,176].

Elementkonzentrationen (SIMS-Tiefenprofile)

Zur Bestimmung der F-Dotierkonzentration $x(\text{F})$ der in dieser Arbeit untersuchten Proben-schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ wurden SIMS-Tiefenprofilmessungen durchgeführt, wobei O_2^+ -Primärionen verwendet wurden. Die in Abbildung 5.10 dargestellten SIMS-Tiefenprofilmessungen von undotiertem VO_2 (a) und $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ mit $x(\text{F}) = 0,95$ at.% (b) und 2,1 at.% (c) zeigten anhand der tiefenaufgelöst aufgenommenen VF- und F-Signale, dass F homogen über die gesamte Schichtdicke eingebaut wurde (Bereich B). Es war lediglich ein leichter Abfall des VF-Signals mit steigender SIMS-Sputterdauer zu beobachten. Beim Absputtern der Probenoberfläche wurde für die Probenschicht mit $x(\text{F}) = 2,1$ at.% schon nach etwa 1000 sec die TiO_2 -Pufferschicht (Bereich C) und nach etwa 1500 sec das SiO_2 -Substrat (Bereich S) erreicht.

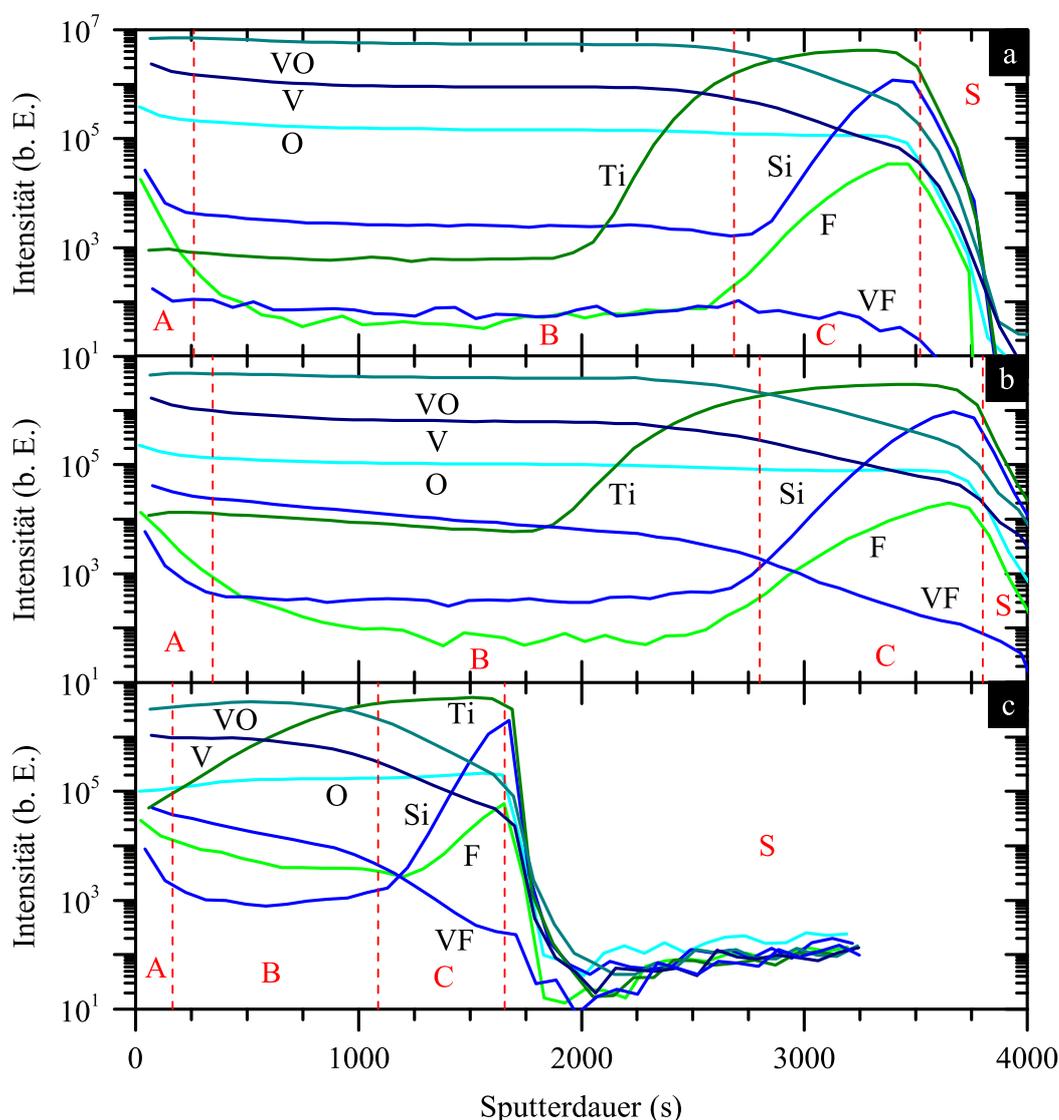


Abbildung 5.10: SIMS-Tiefenprofilmessungen von Schichten aus VO_2 (a) und $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ mit $x(\text{F}) = 0,95$ at.% (b) und 2,1 at.% (c), abgeschieden bei $\vartheta_s = 300^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten. Bereich A und B zeigen den oberflächennahen bzw. inneren Bereich der VO_2 -Schicht und C den der TiO_2 -Schicht sowie S den des Substrats aus Kalknatronglas.

erreicht. Dies konnte auf die geringe Schichtdicke dieser Probenschicht zurückgeführt werden. An der Schichtoberfläche (Bereich A) war für alle drei Probenschichten ein deutlicher Anstieg des F-Signals zu beobachten, der auf einen typischen SIMS-Oberflächeneffekt zurückgeführt werden konnte. C-Signale von C-Verbindungen von Verunreinigungen an der Oberfläche überlagern mit dem $^{19}\text{F}^{1-}$ -Signal, z. B. $^{26}\text{Mg}^{12}\text{C}^{2-}$. Für diese Annahme sprach auch, dass die gemessenen Signale von Li, H, Si, Ca und Mg im oberflächennahen Bereich ebenfalls um etwa eine Größenordnung anstiegen (nicht dargestellt). Des Weiteren war nicht von einem Anstieg der F-Konzentration an der Oberfläche auszugehen, da das VF-Signal im Gegensatz zum F-Signal an der Oberfläche nicht anstieg.

Um eine quantitative Bestimmung der F-Konzentration anhand der SIMS-Messungen zu ermöglichen, wurden zusätzlich XPS-Messungen durchgeführt. Die anhand der SIMS-Signalintensitäten berechnete F-Konzentration konnte mit Hilfe einer Ausgleichskurve entsprechend Gleichung 4.1 bestimmt werden. Die Verhältnisse der Intensitäten der Signale VF zu V bzw. F zu V wurde über die Sputterdauer (proportional zur Tiefe) integriert. Die XPS-Signalintensitäten der Photoelektronenlinie von F 1s wurde nach dem Absputtern (mit Ar^+) der Oberfläche ermittelt. Aus XPS-Signalintensitäten und SIMS-Signalintensitätsverhältnissen VF/V bzw. F/V wurden zwei Vergleichskurven erstellt (siehe Abbildung 4.1).

Die Ergebnisse der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Co-Dotierungen mit F und Erdalkalimetallen sind in der Patentschrift „Thermochromic glass comprising a coating of neutral-colour vanadium dioxide“ zu finden [18].

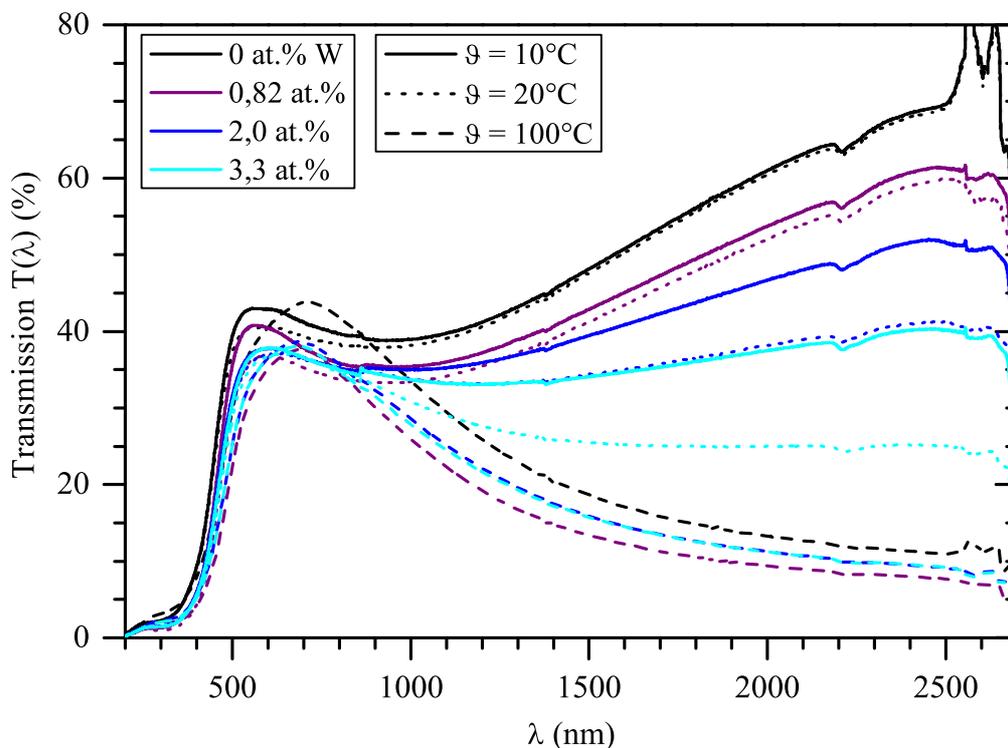


Abbildung 5.11: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ mit verschiedenen Dotierkonzentrationen $x(\text{W}) = 0, 0,82, 2,0$ und $3,3$ at.%, abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. Die durchgezogene Kurve zeigt den Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 10^\circ\text{C}$, die gepunktete den Zustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und die gestrichelte den Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$.

5.4 Dotierung mit W

Zur W-Dotierung von VO_2 wurden W-Schrauben in das V-Sputtertarget eingeschraubt. Im V-Sputtertarget waren sechs konzentrisch angeordnete Schraubenlöcher vorhanden. Insgesamt konnte mit bis zu sechs W-Schrauben (6 mm Durchmesser) ein Oberflächenverhältnis von W zu V zwischen 0,36 und 2,2 % erreicht werden. Zur Variation der W-Konzentration $x(\text{W})$ wurde zum einen die Anzahl der eingesetzten Schrauben variiert und zum anderen die Position des Substrats auf dem Substratteller verändert. Die effektiv erreichte Dotierkonzentration lag zwischen $0,82 \leq x(\text{W}) \leq 3,3$ at.% mit $x(\text{W}) = \text{W}/(\text{W} + \text{V})$. Die Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$, die in diesem Abschnitt dargestellten Untersuchung, wurden bei hohen Herstellungstemperaturen von $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglassubstraten bei 1,1 sccm O_2 - und 39 sccm Ar-Massenfluss abgeschieden.

In Abbildung 5.11 wurde die Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ im Wellenlängenbereich $200 < \lambda < 2700$ nm dargestellt, die unterschiedliche W-Dotierkonzentrationen $0 \leq x(\text{W}) \leq 3,3$ at.% aufwiesen. Die Messtemperatur von $T(\lambda)$ betrug $\vartheta = 10^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven), 20°C (gepunktete) und 100°C (gestrichelte). Im Gegensatz zur F-Dotierung wurde der Tieftemperaturzustand ($\vartheta = 10^\circ\text{C}$) mit der Erhöhung von $x(\text{W})$ zunehmend destabilisiert, wodurch $T(\lambda)$ im infraroten Spektralbereich $780 < \lambda < 3000$ nm sank. Die Absorptionskante λ_k der Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ verschob mit steigendem $x(\text{W})$ zu höheren Wellenlängen. Für die Probenschichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ wurde der umgekehrte

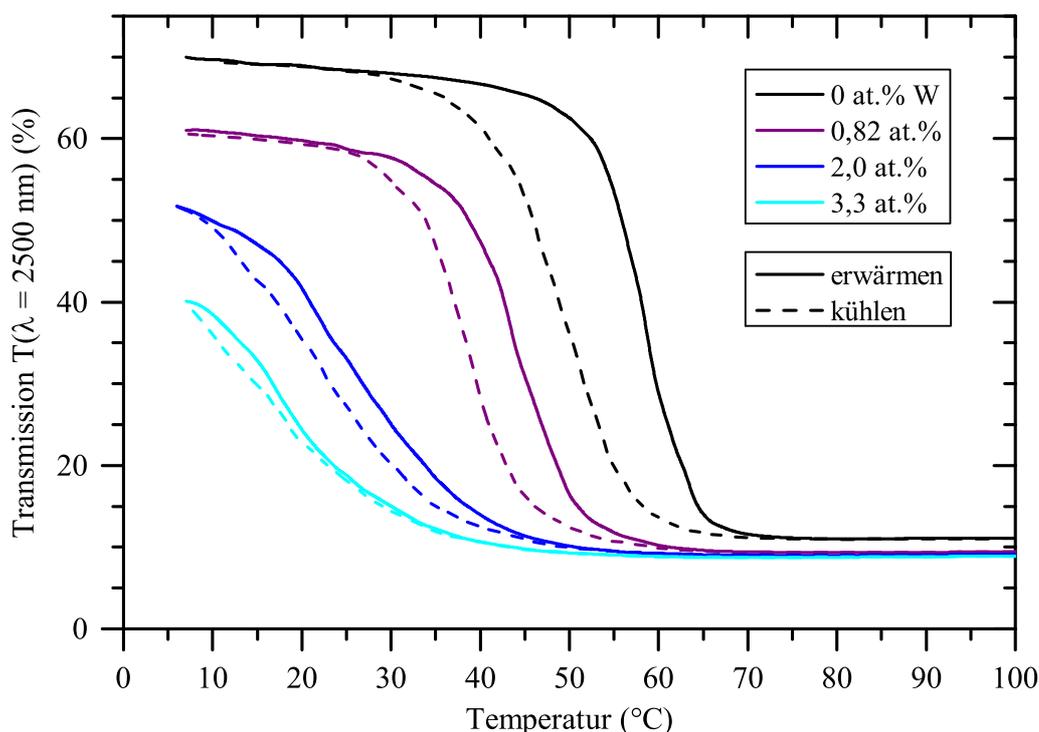


Abbildung 5.12: Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ mit verschiedenen Dotierkonzentrationen $x(\text{W}) = 0, 0,82, 2,0$ und $3,3$ at.%, abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. Die durchgezogenen Kurven zeigen den Transmissionsverlauf beim Erhöhen der Messtemperatur und die gestrichelten den bei der Temperaturverringerng.

Effekt beobachtet. Zudem verringerte sich die Energie optische Bandlücke E_g mit steigendem $x(W)$ von 2,68 eV für undotiertes VO_2 auf 2,63 eV für $\text{V}_{0,967}\text{W}_{0,033}\text{O}_2$ für $m = 2$ bzw. von 1,86 auf 1,74 eV für $m = \frac{1}{2}$ (siehe Abbildung 5.13b).

In Abbildung 5.12 sind die Temperatur-Transmissionshysteresen $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ für verschiedene W-Dotierkonzentrationen $x(W) = 0, 0,82, 2,0$ und 3,3 at.% zu sehen. Die Messtemperatur wurde im Bereich $6 \leq \vartheta \leq 100^\circ\text{C}$ zunächst schrittweise erhöht (durchgezogene Kurven) und anschließend verringert (gestrichelte). Der Phasenübergang von monoklin zu rutil trat mit steigendem $x(W)$ bei immer niedrigeren Übergangstemperaturen ϑ_c ein. Außerdem verringerte sich die Hysteresebreite $\Delta\vartheta$ mit steigendem $x(W)$. Für undotiertes VO_2 betrug die Hysteresebreite $\Delta\vartheta = 9,0 \text{ K}$. Für mit $x(W) = 3,3 \text{ at.}\%$ W dotiertes VO_2 trat fast keine Hysterese auf ($\Delta\vartheta = 1,3 \text{ K}$). Die Hysterese Steigung S der Probenschichten nahm ebenfalls mit steigendem $x(W)$ zu.

Abbildung 5.13a zeigt die berechnete solare Transmission T_{sol} und die Lichttransmission T_{lum} der Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der W-Dotierkonzentration $x(W)$. Im Tieftemperaturzustand (bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$) sank T_{sol} für steigende $x(W)$ von 36,4 % für undotiertes VO_2 auf 28,1 % für $\text{V}_{0,967}\text{W}_{0,033}\text{O}_2$. Da der Phasenübergang für die Probenschichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ mit hohen W-Dotierkonzentrationen $x(W)$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ nicht vollständig abgeschlossen war, wurde die Messtemperatur auf $\vartheta = 10^\circ\text{C}$ abgesenkt. Für $\vartheta = 10^\circ\text{C}$ stieg T_{sol} auf 30,6 % für die Schicht aus $\text{V}_{0,967}\text{W}_{0,033}\text{O}_2$. Darüber hinaus sank ΔT_{sol} (zwischen $\vartheta = 10$ und 100°C) für die Probenschichten mit steigendem $x(W)$ von 7,5 % für undotiertes VO_2 auf 5,0 % für $\text{V}_{0,967}\text{W}_{0,033}\text{O}_2$. Die Lichttransmission T_{lum} sank ebenfalls mit steigendem $x(W)$. Die Verringerung von T_{sol} und T_{lum} mit steigendem $x(W)$ korrelierte mit der Verringerung der Energie der optischen Bandlücke E_g (siehe Abbildung 5.13b). Die Bandlückenenergie verringerte sich mit steigendem $x(W)$. Deswegen wurde weniger Licht im sichtbaren

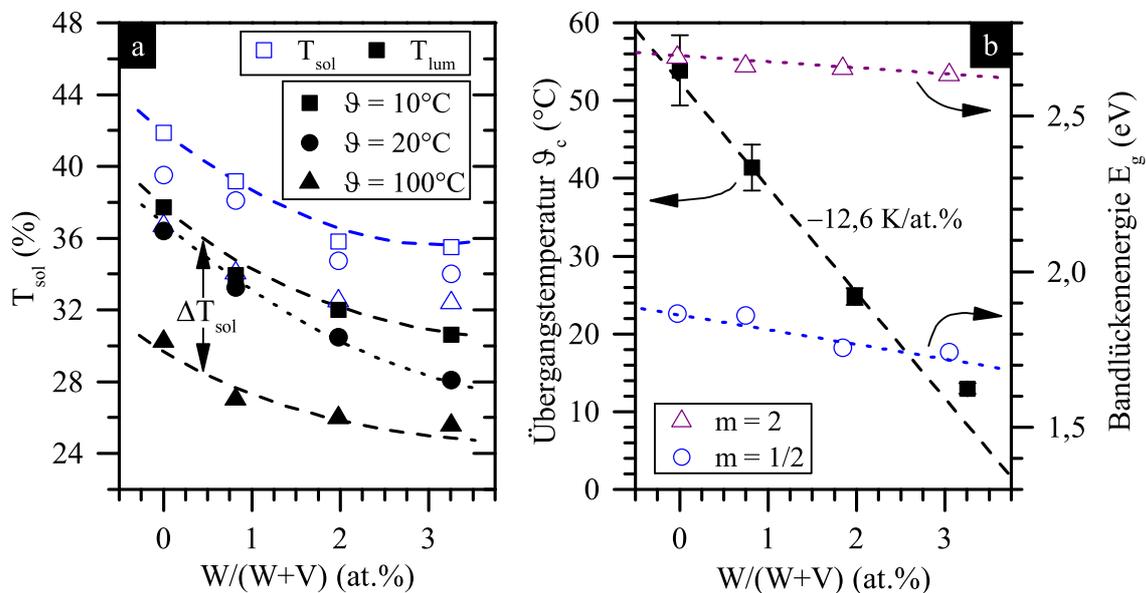


Abbildung 5.13: a) Berechnete solare Transmission T_{sol} von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der W-Dotierkonzentration $x(W)$, abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. b) Übergangstemperatur ϑ_c (Balken zeigen obere bzw. untere Übergangstemperatur) und Bandlückenenergie E_g berechnet mit Gleichung 4.6 für $m = 2$ und $m = 1/2$ für direkten bzw. indirekten optischen Bandübergang.

Spektralbereich transmittiert und T_{lum} sank. Die Schichten aus $V_{1-x}W_xO_2$ zeigten eine dunkelbraune Färbung.

Einfluss auf die Übergangstemperatur ϑ_c

In Abbildung 5.13b sind die anhand der Temperatur-Transmissionshysteresen für $\lambda = 2500$ nm ermittelten Übergangstemperaturen ϑ_c von Schichten aus $V_{1-x}W_xO_2$ in Abhängigkeit von der W-Dotierkonzentration $x(W)$ dargestellt. ϑ_c zeigte einen linearen Zusammenhang mit $x(W)$. Die Steigung war $d\vartheta_c/dx = -12,6$ K/at.% W. Das entsprach einer Verringerung von $-37,8$ K/at.% W bezogen auf die Gesamtelementkonzentration. In der Literatur wurde zwischen -19 und -28 K/at.% W für $V_{1-x}W_xO_2$ -Einkristalle angegeben [51,52,91-93,102,108,196,197,199,219] und -8 bis -16 K/at.% W für gesputterte Dünnschichten aus $V_{1-x}W_xO_2$ [51,220].

W hat als Dotand neben F den größten Einfluss auf die Übergangstemperatur ϑ_c von VO_2 und bot sich besonders als Dotand zur Verringerung von ϑ_c bis auf niedrige Temperaturen im Bereich von $\approx 25^\circ\text{C}$ an, der für die Smart-Window-Anwendung erreicht werden sollte. Mit First-Principle-Rechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie konnte gezeigt werden, dass aufgrund der Gitterdeformation eine Verringerung der Übergangstemperatur von -25 K/at.% W zu erwarten war [219]. Den Rechnungen zufolge stabilisiert W die rutil Phase des VO_2 , wobei die Energiedifferenz zwischen der monoklinen und der rutilen Phase gegenüber dem undotierten VO_2 sinkt [219]. Blackman et al. untersuchten den Phasenübergang von W-dotiertem VO_2 für den Dotierkonzentrationsbereich von 0,2 bis 8,2 at.% W. Dabei stellten sie eine lineare Abhängigkeit der Übergangstemperatur ϑ_c von $x(W)$ im Bereich von $0 < x(W) \leq 3,5$ at.% fest, die -22 K/at.% W betrug. Bei höheren Dotierkonzentrationen $> 3,5$ at.% W war die Veränderung der Übergangstemperatur ϑ_c mit -2 K/at.% W deutlich niedriger [102].

Für den Dotierkonzentrationsbereich $0 < x(W) < 7$ at.% trat bei der W-Dotierung von VO_2 eine Absenkung von ϑ_c auf, die mit einer Gitterverzerrung einherging [192]. Die c -Gitterkonstante der rutilen Kristallstruktur erfuhr mit steigendem $x(W)$ eine Dehnung, so dass eine tensile Spannung in rutiler c -Richtung auftrat [91,192]. Der ausgeprägte metallische Charakter von $V_{1-x}W_xO_2$ konnte als eine Stärkung der rutilen gegenüber der monoklinen Phase erklärt werden. Bei XPS- und UPS-Untersuchungen konnte dabei aber keine signifikante Veränderung der Zustandsdichten im Bereich der Fermikante festgestellt werden [52]. Bei Untersuchungen von W-dotiertem VO_2 mittels IR-Spektroskopie konnte beobachtet werden, dass die Intensität der IR-Moden, die monoklinem VO_2 zugeordnet wurden, bei steigenden W-Dotierkonzentrationen kontinuierlich abnahmen. Die Autoren führten dies auf die Verschiebung der Kristallgitterstruktur von der monoklinen zur rutilen zurück, was aus der steigenden Gitterverzerrung durch das Einbringen der W-Atome herrührte [214].

Einfluss auf die Hysteresebreite $\Delta\vartheta$

Bei der W-Dotierung von VO_2 konnte festgestellt werden, dass die Hysteresebreite $\Delta\vartheta$ für steigende $x(W)$ abnahm. Anhand von REM-Oberflächenaufnahmen der untersuchten Schichten aus $V_{1-x}W_xO_2$ konnte beobachtet werden, dass die Kristallitgrößen mit steigendem $x(W)$ abnahmen (siehe Abbildung 5.14). Die durchschnittliche Größe der beobachteten Kristallite war mit 37,7 nm für eine Schicht aus $V_{0,9918}W_{0,0082}O_2$ deutlich kleiner als für eine Schicht aus undotiertem VO_2 mit 67,2 nm. Die Abnahme der Kristallitgrößen mit steigendem

$x(W)$ wurde auch von anderen Autoren für W-dotiertes VO_2 festgestellt [51,195]. Brassard et al. konnten bei Hall-Untersuchungen des spezifischen elektrischen Widerstandes von Schichten aus gesputtertem VO_2 einen Zusammenhang von den Kristallitgrößen mit den Hysteresebreiten $\Delta\theta$ beobachten. Dabei stieg $\Delta\theta$ mit kleiner werdenden Kristallitgrößen [221]. Andere Autoren stellten für undotiertes VO_2 ebenfalls steigende $\Delta\theta$ mit sinkenden Kristallitgrößen fest, sowohl experimentell [5,222] als auch anhand von Berechnungen [43].

Andererseits wurde der Effekt der Reduktion von $\Delta\theta$ für Schichten aus VO_2 auf die Verringerung der Verteilung der Korngrößen zurückgeführt [5,43,222]. Anhand der REM-Oberflächenaufnahmen war zu beobachten, dass für $V_{0,9918}W_{0,0082}O_2$ neben relativ großen Kristalliten von ≈ 60 nm Korngröße auch eine sehr große Anzahl sehr kleiner Kristallite von 10 bis 30 nm Korngröße auftauchten. Die Verteilung der Kristallitgrößen der Probenschichten nahm aufgrund der W-Dotierung also zu, während die Hysteresebreite von $\Delta\theta = 9,0$ für VO_2 auf 5,9 K für $V_{0,9918}W_{0,0082}O_2$ abnahm.

Bayard et al. nahmen an, dass der Einbau von Fremdatomen zur Störung des Kristallgitters führte. Die Verringerung von $\Delta\theta$ wurde auf diese Störung des Gitters zurückgeführt [201]. Es konnte also davon ausgegangen werden, dass das Einbringen von Fehlstellen bei der W-Dotierung dazu führte, dass die Nukleation der rutilen Phase innerhalb der monoklinen Matrix nicht nur an den Korngrenzen sondern auch an defektinduzierten Fehlstellen stattfand. Dabei erhöhte die W-Dotierung die Dichte von strukturellen Defekten im Kristallgitter, wodurch die Aktivierungsenergie für die koordinierten Sprünge der V-Kationen beim MIT herabgesetzt wurde [89]. Der Energiebedarf für die Transformation beeinflusst die Breite der Hysterese, was auch mit experimentellen Untersuchungen gezeigt werden konnte [223]. Die Vermutung, die Störung des Kristallgitters beim Einbau von Fremdatomen, führe zur Verringerung von $\Delta\theta$, wird durch die Beobachtungen für W-dotierte VO_2 -Einkristalle bestätigt. Kim et al. beobachteten, dass die Hysteresebreiten bei hohen W-Dotierkonzentrationen auch für $V_{1-x}W_xO_2$ -Einkristalle schmaler wurden [91].

Bei der CVD-Abscheidung von Partikeln aus W-dotierten VO_2 stellten Binions et al. fest, dass abgesehen von den zuvor genannten Einflussfaktoren (der Größe der Kristallite, der Distribution der Kristallitgrößen und der Störung des Kristallgitters) außerdem die Kristallorientierung einen Einfluss auf die Hysteresebreite hatte [193]. Bei der Erhöhung der W-Konzentrationen nahmen die Verspannungen des Kristallgitters zu und die Hysteresebreiten nahmen ab. Die Autoren beobachteten bei XRD-Messungen für undotiertes VO_2 genau dann sehr breite Hysteresen (von 33 K), wenn eine Vorzugsorientierung der Kristallite vorlag. Bei den XRD-Messungen zeigten sich nur die (011)-Gitterebenen des monoklinen VO_2 und die zuvor auftretenden (200)- und (210)-Ebenen verschwanden [193]. Für die in dieser Arbeit dargestellten Schichten aus $V_{1-x}W_xO_2$ wurden ausschließlich Röntgenreflexe der (011)-Gitterebenen des monoklinen

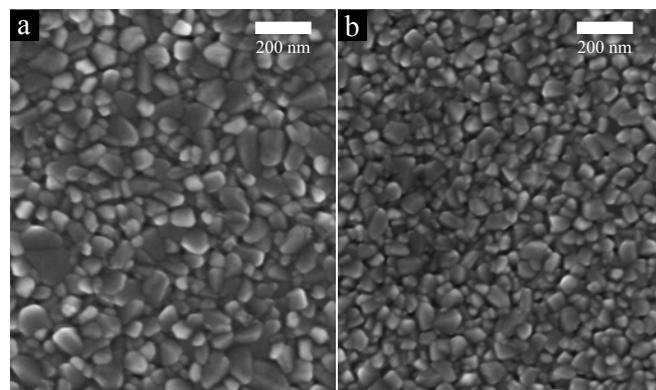


Abbildung 5.14: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus VO_2 (a) und aus $V_{0,9918}W_{0,0082}O_2$ (b), abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ C$ auf Quarzglas.

VO₂ beobachtet, wobei die Reflexintensitäten mit steigendem $x(W)$ stark abnehmen (nicht dargestellt).

Elementkonzentrationen und Oxidationszustände des Vanadiums (XPS-Messungen)

XPS-Oberflächenmessungen der Probenschichten aus $V_{1-x}W_xO_2$ wurden aufgenommen, um die W-Dotierkonzentrationen $x(W)$ zu bestimmen (siehe Abbildung 5.15). Diese XPS-Spektren wurden auf das C 1s-Signal normiert. Die gemessenen Photoelektronenlinien im Bereich von 50 bis 15 eV, die V $3p_{3/2}$ sowie W $4f_{5/2}$ und W $4f_{7/2}$ zugeordnet werden konnten, wurden mit Gauß-Lorentz-Kurven angepasst. Ebenso wurden die O 1s, V $2p_{1/2}$ und V $2p_{3/2}$ zuordenbaren Linien im Bereich von 534 bis 514 eV angepasst. Die Quantifizierungen der XPS-Messungen zur Konzentrationsbestimmung wurden anhand der stärksten Signale O 1s, V $2p_{3/2}$ und W $4f_{7/2}$ durchgeführt. Außerdem wurde von allen XPS-Spektren der Untergrund anhand von Shirley-Anpassungskurven abgezogen.

In Abbildung 5.16a wurden die XPS-Oberflächenspektren und in Abbildung 5.16b die XPS-Tiefenspektren (nach 60 s Absputtern mit Ar⁺) für den Spektralbereich von 520 bis 512 eV für die Probenschicht mit $x(W) = 0,82$ at.% (Probe S2) dargestellt. Das XPS-Signal konnte dem V $2p_{3/2}$ zugeordnet werden. Für dieses XPS-Signal wurde eine Multipeak-Anpassung durchgeführt. In der Literatur wurde der BE des Signals, das V $2p_{3/2}$ zugeordnet wird, aufgrund der chemischen Verschiebung für den Oxidationszustand V⁴⁺ für VO₂ ein Wert von $\approx 515,6$ eV zugewiesen [173]. Dem V³⁺ für V₂O₃ wurde $\approx 513,67$ eV zugeordnet [224] und dem V⁵⁺ für V₂O₅ ein Wert von $\approx 517,0$ eV [173]. Dementsprechend konnte das V $2p_{3/2}$ -Signal der XPS-Oberflächenmessung mit zwei Peaks angepasst werden, die den Oxidationszuständen V⁵⁺ und V⁴⁺ zugeordnet werden konnten. Für die XPS-Tiefenmessung

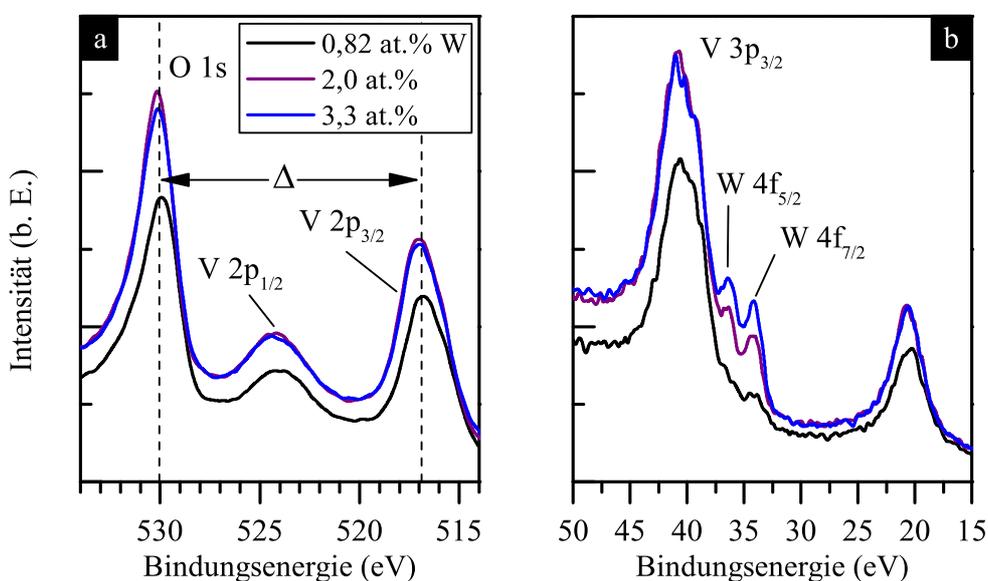


Abbildung 5.15: XPS-Oberflächenmessungen von $V_{1-x}W_xO_2$ -Schichten (≈ 80 nm) mit unterschiedlicher W-Dotierkonzentration $x(W) = 0,82, 2,0$ und $3,3$ at.%, die bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas abgeschieden wurden. a) Der Spektralbereich von 534 bis 514 eV zeigt die Bindungsenergien (BE) der Photoelektronenlinien von O 1s, V $2p_{1/2}$ und V $2p_{3/2}$. b) Der Spektralbereich von 50 bis 15 eV zeigt die BE für V $3p_{3/2}$ sowie W $4f_{5/2}$ und W $4f_{7/2}$.

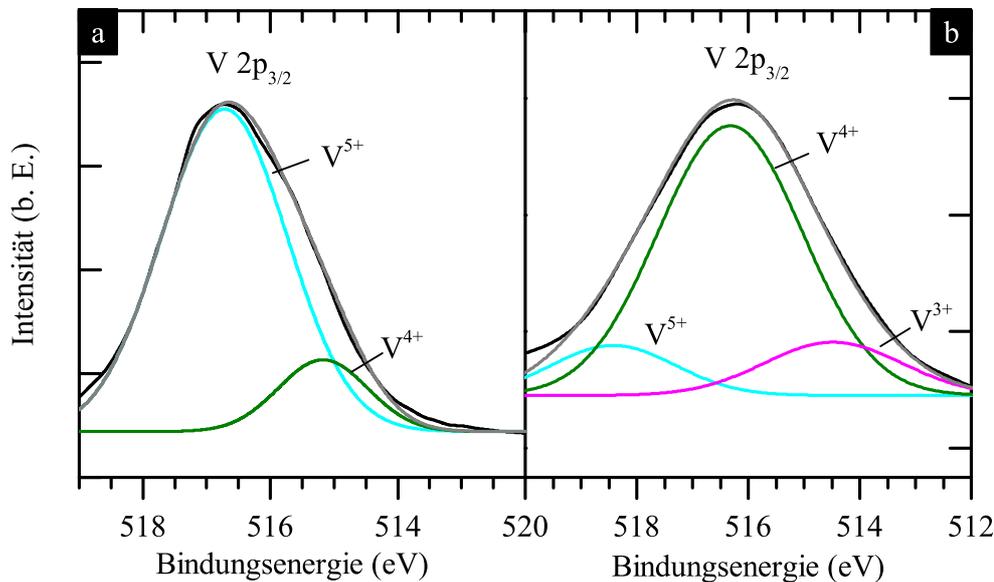


Abbildung 5.16: a) XPS-Oberflächenmessung im Spektralbereich von 519 bis 515 eV einer $V_{0,9918}W_{0,0082}O_2$ -Schicht (≈ 80 nm), abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. Zu sehen ist das $V 2p_{3/2}$ -Signal. b) XPS-Tiefenmessung an dieser Probe (nach 60 s Sputtern mit Ar^+) im Spektralbereich von 520 bis 512 eV. Für beide XPS-Spektren wurde der Untergrund anhand von Shirley-Anpassungskurven subtrahiert. Die Anpassungskurven für verschiedene Bindungsenergien (BE) wurden entsprechend der chemischen Verschiebungen aufgrund der Oxidationszustände V^{5+} , V^{4+} und V^{3+} erstellt. Die entsprechenden Anpassungskurven werden durch die blauen, grünen bzw. magentafarbenen Kurven dargestellt [173,224].

konnten dem $V 2p_{3/2}$ -Signal die Oxidationszustände V^{5+} , V^{4+} und V^{3+} zugeordnet werden. Die ermittelten BE und die Zuordnungen der beobachteten Peaks sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Entsprechend der Untersuchung von Mendialdua et al. wurden außerdem die Differenzen (Δ) der BE der $V 2p_{3/2}$ -Signale zu den BE der $O 1s$ -Signale gebildet [224]. Für die XPS-Oberflächenmessungen aller Proben ergab sich durchschnittlich $\Delta \approx 12,8$ eV für $V^{5+} 2p_{3/2}$ und $\Delta \approx 14,0$ eV für $V^{4+} 2p_{3/2}$ (siehe Tabelle 5.2). Für die XPS-Tiefenmessungen ergab sich analog $\Delta \approx 11,8$ eV für $V^{5+} 2p_{3/2}$, $\Delta \approx 13,8$ eV für $V^{4+} 2p_{3/2}$ und $\Delta \approx 15,6$ eV für $V^{3+} 2p_{3/2}$. Diese Werte für Δ waren in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten in der Literatur, die den Photoelektronenlinien von $V 2p_{3/2}$ aufgrund der chemischen Verschiebung der ver-

Tabelle 5.2: XPS-Anpassungsparameter für die Signale von $V 2p_{3/2}$ für Schichten aus $V_{1-x}W_xO_2$ (≈ 80 nm) an der Oberfläche sowie nach dem Absputtern mit Ar^+ nach 60 s. Die W-Dotierkonzentration betrug $x(W) = 0,82, 2,0$ und $3,3$ at.% (Probe S2, S3 und S4). Die Probenschichten wurden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas abgeschieden.

Probe	$x(W)$ (at.%)	BE (eV) (Oberfläche)			BE (eV) (Tiefenspektrum)			Δ (eV)		Δ (eV)		
		$V 2p_{3/2}$			$V 2p_{3/2}$			(Oberfläche)		(Tiefenspektrum)		
		5+	4+	3+	5+	4+	3+	5+	4+	5+	4+	3+
S2	0,82	516,87	515,48	–	518,19	516,1	514,23	13,13	14,52	11,81	13,90	15,77
S3	2,0	517,5	516,31	–	518,18	516,21	514,43	12,5	13,69	11,82	13,79	15,57
S4	3,3	517,38	516,15	–	518,21	516,17	514,44	12,62	13,85	11,79	13,83	15,56

schiedenen Oxidationszustände zugewiesen wurden [173,224]. Der Unterschied zwischen den XPS-Oberflächenmessungen und den XPS-Tiefenmessungen war in erster Linie auf die Oxidation der Probenoberflächen zurückzuführen. VO₂ oxidierte zum höhervalenten V₂O₅.

Tang et al. propagierten anhand der Untersuchung der temperaturabhängigen Magnetisierung in W-dotiertem VO₂, dass jedes eingebrachte W-Kation eine homopolare V⁴⁺ – V⁴⁺-Bindung im VO₂-Gitter aufbricht. Zur Ladungskompensation wandern zwei 3d-Elektronen zu den nächsten benachbarten V⁴⁺-Kationen und bilden dabei ein V³⁺ – W⁶⁺-Paar sowie ein V³⁺ – V⁴⁺-Paar [93]. Die heteropolare Bindung destabilisiert die halbleitende Phase und verringert dabei die Übergangstemperatur [59]. Das V³⁺ – W⁶⁺-Paar hat zwei Elektronen mit parallelem Spin mit $S = 1$, was zur Veränderung der Magnetisierung führt. Das V³⁺ – V⁴⁺-Paar weist ein freies Elektron auf [93]. Mo⁶⁺ verhält sich analog zu W⁶⁺ und steuert zusätzliche Elektronen zum V 3d-Band bei, was zum Ladungstransfer von Mo- zu V-Kationen führt [85,90]. Im Fall von Nb ersetzt ein Nb⁵⁺ ein V⁴⁺ in der V⁴⁺ – V⁴⁺-Bindung, wobei sich durch Ladungstransfer Nb⁵⁺ – V³⁺ bildet, also ein V³⁺-Kation weniger als bei W⁶⁺ [93,225]. Nb (und Re) erzeugt also ein freies Elektron weniger als W oder Mo, was mit experimentellen Untersuchungen bestätigt werden konnte [94].

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass die Dotierungen von VO₂ mit W oder F einen großen Einfluss auf die Übergangstemperatur ϑ_c des MIT hatten. Dieser Effekt konnte auf die Veränderung der kristallinen und elektronischen Eigenschaften des VO₂ zurückgeführt werden. Mit steigender Dotierkonzentration $x(W)$ bzw. $x(F)$ sank ϑ_c für beide Dotanden W und F. Die Übergangstemperatur von einer Schicht aus undotiertem VO₂ betrug $\vartheta_c = 53,9^\circ\text{C}$. Für diese Probenschicht wurden im Tieftemperaturzustand (bei 10°C) für die berechnete Lichttransmission $T_{lum} = 39,5\%$, für die solare Transmission $T_{sol} = 36,4\%$ und für $\Delta T_{sol} = 6,2\%$ ermittelt. Für eine Schicht aus V_{0,98}W_{0,02}O₂ konnte eine Übergangstemperatur von $\vartheta_c = 24,8^\circ\text{C}$ erreicht werden. Im Tieftemperaturzustand lag T_{lum} bei $34,8\%$ und T_{sol} bei $32,0\%$ und $\Delta T_{sol} = 6,0\%$. Für eine Schicht aus VO_{1,9905}F_{0,0095} konnte ϑ_c auf $34,1^\circ\text{C}$ abgesenkt werden, dabei erhöhte sich T_{lum} auf $46,0\%$ und T_{sol} auf $40,9\%$ im Vergleich zu Schichten undotiertem VO₂. Für die Smart-Window-Anwendung stellte die Erhöhung von T_{lum} und T_{sol} aufgrund der F-Dotierung einen großen Vorteil gegenüber der W-Dotierung dar. Ein Nachteil der F-Dotierung bestand darin, dass die Herstellungstemperatur im Sputterprozess auf $\vartheta_s \leq 300^\circ\text{C}$ abgesenkt werden musste. Die thermochromen Eigenschaften (und

Tabelle 5.3: Energetische und optische Eigenschaften für Schichten aus VO₂, VO_{2-x}F_x und V_{1-x}W_xO₂ (≈ 80 nm) sowie für typische Fenstergläser [121] und elektrochrome Fenster [226]. Die Probenschichten wurden auf Quarzglas bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ bzw. auf TiO₂-Pufferschichten bei 300°C (VO_{2-x}F_x) abgeschieden. *) siehe Abschnitt 3.4.

	Anforderungen*	Low-E	Solar Control	Elektrochrom	VO ₂	VO _{1-x} F _x	V _{1-x} W _x O ₂
$x(\text{Me})$ (at.%)	–	–	–	–	0	0,95	2,0
ϑ_c ($^\circ\text{C}$)	≈ 25	–	–	–	53,9	34,1	24,8
T_{sol} (%)	≈ 40	68 – 84	16 – 47	33/0,4	36,4/30,2	40,9/38,1	32,0/26,0
ΔT_{lum} (%)	≈ 10	0	0	32,6	6,2	2,8	6,0
T_{lum} (%)	> 40	73 – 83	26 – 70	60/1	39,5/36,7	46,0/45,4	34,7/32,5
Farbwiedergabe/ R_a	grau	97 – 99	70 – 99	grau/blau (N/A)	braun/braun (89,6/92,2)	gelb/gelb (96,1/94,3)	braun/braun (90,3/91,8)

vor allem ΔT_{sol}) fielen wegen der niedrigen Herstellungstemperatur für die Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ deutlich schlechter aus als für die Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$, bei denen die Herstellungstemperatur $\vartheta_s \geq 550^\circ\text{C}$ betrug.

Anhand der Tabelle 5.3 wurden die Eigenschaften von handelsüblichen Fenstergläsern *Pilkington K Glass* (Low-E-Fensterglas), *Suncool* und *Solar-E* (jeweils Solar-Control-Fensterglas) sowie elektrochromen Fenstergläsern von Sageglass Electrochromics mit den Eigenschaften von Probenschichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ und $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ verglichen. Des Weiteren wurden die Anforderungen, die für thermochrome Fensterglasbeschichtungen in Abschnitt 3.4 definiert wurden, dargestellt. Es zeigte sich eine große Diskrepanz der optischen Eigenschaften der Probenschichten zu den Solar-Control- und Low-E-Fenstergläsern, vor allem für die Lichttransmission T_{lum} . Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse der Untersuchungen der F- und W-Dotierungen von VO_2 zeigten sehr deutlich, dass die einfach dotierten Materialsysteme aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ oder $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ nicht für den Einsatz als thermochrome Fensterglasbeschichtung bzw. für die Smart-Window-Anwendung geeignet waren, da die im Abschnitt 3.4 definierten Anforderungen nicht erfüllt wurden. Das größte Problem des $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ und $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ war deren niedrige optische Bandlückenenergie, wodurch die Lichttransmission dieser Materialsysteme sehr niedrig ausfiel. Darüber hinaus zeigten Dünnschichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ und $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ eine Braungelbfärbung. Bei den F-Dotierungen von VO_2 erhöhte sich zwar die Energie der optischen Bandlücke, wobei die Absorptionskante λ_k zu niedrigeren Wellenlängen verschob. Diese Erhöhung viel für die Dünnschichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ aber zu niedrig aus, so dass diese Schichten eine Gelbfärbung aufwiesen. Diese Farbveränderung zeigte sich außerdem anhand des berechneten Farbwiedergabewertes R_a (siehe Tabelle 5.3).

In den Untersuchungen, die in den nächsten Kapiteln dieser Arbeit dargestellt wurden, wurde der Ansatz verfolgt, mittels Co-Dotierungen sowohl

- a) die Übergangstemperatur ϑ_c zu verringern als auch
- b) die optische Bandlückenenergie E_g zu erhöhen.

Als Dotanden wurden zum einen W oder F und zum anderen ein Erdalkalimetall vorgesehen. Die Einzel-Dotierungen mit den Erdalkalimetallen Mg, Ca, Sr und Ba führten zur Erhöhung der Transparenz und zur Verbreiterung der optischen Bandlücke entsprechender Schichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 . Außerdem wurde für diese Probenschichten eine deutliche Erhöhung der Lichttransmission T_{lum} mit steigender Erdalkalimetall-Dotierung festgestellt. Die Ergebnisse der Untersuchung der Einzel-Dotierungen mit den Erdalkalimetallen sind in den beiden nächsten Kapiteln zu finden. Die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen der Co-Dotierung mit Sr und W wurden in Kapitel 8 dargestellt.

Kapitel 6 Einfluss der Dotierung mit Erdalkalimetallen auf die thermochromen Eigenschaften von VO₂

6.1 Einführung

Möglichkeiten zur Erhöhung von T_{lum} und ΔT_{sol}

Aus den Untersuchungen die im vorigen Kapitel dargestellt wurden ging hervor, dass VO₂ bzw. V_{1-x}W_xO₂ und VO_{2-x}F_x als thermochrome Beschichtung für die Anwendung als Smart Window nicht geeignet waren, da die Anforderungen für Fensterglas nicht erfüllt wurden (siehe Abschnitt 3.4). Das größte Problem dieser Schichten war deren niedrige Lichttransmission T_{lum} und die geringe Variation der solaren Transmission ΔT_{sol} .

Um T_{lum} von thermochromen Schichten auf der Basis von VO₂ zu erhöhen, wurden unterschiedliche Strategien verfolgt. Die Dotierungen mit F, Zr, Mg oder Eu [51,227-230] führten zur Erhöhung von T_{lum} . Des Weiteren konnte T_{lum} durch das Design von Multischichtsystemen mit VO₂-Schichten erhöht werden, die beispielsweise aus TiO₂/VO₂-Stapeln bestanden [231-237]. Die Erhöhung von T_{lum} wurde auf die Verringerung Reflexion dieser Schichtpakete zurückgeführt. Die Einbindung von VO₂-Partikeln in verschiedenen transparenten dielektrischen Medien (z. B. SiO₂) führte ebenfalls zur deutlichen Erhöhung von T_{lum} [5,231]. Die Veränderung der Kristallitstruktur hatte einen großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften dieses Hybridmaterials. Dies zeigten auch Berechnungen von Li et al. für rotationsellipsoide VO₂-Nanopartikel, die in einer dielektrischen Matrix (z. B. SiO₂) eingebettet wurden und deren Durchmesser kleiner als die Lichtwellenlängen war. ΔT_{sol} konnte dieser Berechnungen zufolge auf bis zu 20 % erhöht werden [238]. Die Abscheidung von nanoporösem VO₂ mit Sol-Gel-Techniken hatte zur Erhöhung von T_{lum} um bis zu 12 % geführt. Diese Erhöhung von T_{lum} wurde auf die Verringerung des Brechungsindex zurückgeführt, der von $n = 3$ für polykristalline VO₂-Dünnschichten für diese nanoporösen Schichten auf $n = 2,2$ sank [5,239]. Durch das Aufbringen von VO₂ auf monodispersen SiO₂-Nanopartikeln synthetisierten Suzuki et al. in einem Sol-Gel-Prozess ein thermochromes Material mit sehr hoher Lichttransmission T_{lum} [240]. Darüber hinaus gab es ganz neue Ansätze, wonach durch die Mikrostrukturierung in Form von VO₂-Gittern die optischen Eigenschaften sehr stark beeinflusst wurden. Für ein strukturiertes VO₂-Gitter konnte T_{lum} auf bis zu 81 % erhöht werden [241].

Oxide der Erdalkalimetalle

Die Erdalkalimetalle wurden als Dotand für VO₂ ausgewählt, weil sie typischerweise Oxide mit sehr breiten Bandlücken bilden. Daher wurde untersucht, ob die Mischung dieser

Oxide mit VO_2 , wie für andere Halbleiterverbindungen (z. B. ZnO/MgO), eine Modellierung der optischen Bandlücke ermöglichen würde.

Be oxidiert zum hexagonalen BeO mit $E_g = 10,6 \text{ eV}$ [242]. Mg, Ca und Sr bilden die kubischen Oxide MgO mit $E_g \approx 7,8 \text{ eV}$ [243,244], CaO mit $E_g = 7,1$ bis $7,7 \text{ eV}$ [244,245] und SrO mit $E_g = 5,9 \text{ eV}$ [246]. Das Calciumperoxid CaO_2 mit $E_g \approx 5,5 \text{ eV}^\dagger$ [247] ist orthorhombisch und das Strontiumperoxid SrO_2 mit $E_g \approx 4,7 \text{ eV}^\dagger$ [247] ist tetragonal, genauso wie die Hochtemperaturphase von VO_2 . Ba oxidiert ebenso in der kubischen Kristallstruktur zu BaO mit $E_g \approx 5,4 \text{ eV}$ [248] und zu tetragonalem Bariumperoxid BaO_2 mit $E_g \approx 3,7 \text{ eV}^\dagger$ [247]. BeO ist extrem giftig. Deshalb kam Be in dieser Arbeit nicht zum Einsatz. Die Peroxide von Ca und Mg sind instabil und zerfallen nach gewisser Zeit wieder zu Monoxiden und Sauerstoff. Bisher wurde in der Literatur nur von der Synthese von SrO_2 und BaO_2 in reiner Form berichtet. Alle oben genannten Werte entsprechen der optischen Bandlückenenergie bei Raumtemperatur ($\approx 300 \text{ K}$).

Besonderheiten beim Umgang mit den Erdalkalimetallen

Zur Dotierung von VO_2 mit den Erdalkalimetallen $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba wurden Metallscheiben aus Reinstmaterialien entsprechend Abbildung 6.1 am V-Target festgeklemmt. Ca, Ba und Sr besitzen in metallischer Form eine sehr hohe Reaktionsfreudigkeit mit Sauerstoff, die die Handhabung dieser Elemente während und vor dem Sputterprozess deutlich erschwerte. Die Elektronegativität der Erdalkalimetalle steigt entsprechend ihrer Position im Periodensystem von oben nach unten (von Be bis Ba). Das führte dazu, dass Ba und Sr innerhalb weniger Sekunden an Luft eine dünne dunkelgraue Oxidschicht bildeten. Nach weiteren wenigen Minuten entstand ein weißes Pulver an der Oberfläche (BaO bzw. SrO). Ca und Mg oxidierten an Luft zunächst oberflächlich innerhalb der ersten Minuten. Nach etwa 10 Minuten bildete Ca ein graues Pulver an der Oberfläche (CaO). MgO bildete an der Metalloberfläche eine Schutzschicht, die die weitere Oxidation der Oberfläche verhinderte, wodurch kein Oxidpulver entstand.

Um vergleichbare Bedingungen für den Sputterprozess der Schichten aus Erdalkalimetall- VO_2 -Gemischen zu gewährleisten, wurde vor der Abscheidung der Schichten deutlich länger vorgesputtert (zwischen 45 und 90 Minuten) als für die Abscheidung von F- oder W-dotiertem VO_2 . Um die Oxidation der Erdalkalimetalle zu reduzieren, wurde die Prozesskammer mit N_2 belüftet. Mit dieser Vorgehensweise konnte die Bildung von Oxidpulver an

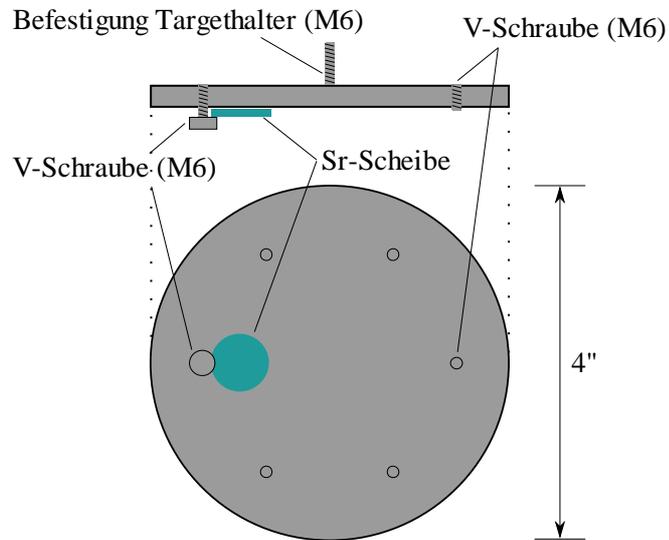


Abbildung 6.1: Aufbau des Targets für die Dotierung mit Erdalkalimetallen.

[†] berechnet

der Oberfläche der Erdalkalimetalle weitestgehend verhindert werden. Entstehende dünne Oxidschichten wurden durch das Vorsputtern entfernt.

Des Weiteren sind die Erdalkalimetalloxide auch sehr reaktionsfreudig mit Wasser und in wässriger Lösung stark ätzend. Beim Umgang mit Ba musste besonders vorsichtig vorgegangen werden. BaO ist giftig (MAK $0,5 \text{ mg/m}^3$) und sollte auf



Abbildung 6.2: Metallisches Sr in Hexadecan (Foto).

keinen Fall eingeatmet oder verschluckt werden [249,250]. Die Bildung von BaO-Pulver musste also unbedingt verhindert werden. Für die Lagerung der Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba wurde ein Paraffinöl verwendet. Ca, Sr und Ba wurden in Hexadecan $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ eingebettet, das aufgrund fehlender O-Bindungen nicht mit den Erdalkalimetallen reagierte und aufgrund seines hydrophoben Charakters auch effektiv vor der Reaktion mit Wasser schützte (siehe Abbildung 6.2).

Zu Beginn des Sputtervorgangs von mit Sr oder Ba dotiertem VO_2 kam es bisweilen zur Funkenbildung und zu heftigen Entladungen an der Oberfläche der Erdalkalimetallscheiben. Dieses Phänomen war wahrscheinlich auf die (heftige) Reaktion von Erdalkalimetalloxiden auf den Erdalkalimetallscheiben beim Überführen in die Gasphase beim Absputtern zurückzuführen. Typischerweise stabilisierte sich der Sputterprozess nach wenigen Minuten, sobald alle Oxidrückstände entfernt waren. Des Weiteren stieg die Temperatur des Substrattellers (ϑ_S) beim Sputtervorgang vom V-Target mit den Erdalkalimetallen. ϑ_S stieg aufgrund dieser Temperaturerhöhung nach wenigen Minuten von Raumtemperatur (RT) auf über 300°C . Um eine stabile (und nicht ansteigende) Herstellungstemperatur für die Probenschichten aus Erdalkalimetall- VO_2 -Gemischen zu gewährleisten, musste die Deposition bei hohen Temperaturen $\vartheta_S \geq 350^\circ\text{C}$ durchgeführt werden. Der Regler der Substrattellerheizung reduzierte automatisch die Heizleistung, so dass ϑ_S während der Herstellung der Probenschichten konstant blieb. Für die Co-Dotierungen mit F und Erdalkalimetallen waren die entstehenden Substrattemperaturen zu hoch, so dass in den abgeschiedenen Schichten kein F eingebaut werden konnte (siehe Abschnitt 5.3). Deshalb konnten die Co-Dotierungen mit F und Erdalkalimetallen erst durch die Verringerung der Prozessleistung von 400 auf 300 W sowie unter Verwendung eines neukonstruierten Substrattellers realisiert werden, der die entstehende Wärme deutlich besser abführen konnte.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von den Co-Dotierungen mit F und Erdalkalimetallen sind in der Patentschrift „Thermochromic glass comprising a coating of neutral-colour vanadium dioxide“ zu finden [18]. Die Ergebnisse der Untersuchung von der Co-Dotierung mit W und Sr wurden in Kapitel 8 dargestellt.

Erhöhung der Plasmatemperatur

Die Abbildung 6.3 zeigt die Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus VO_2 und $\text{V}_{0,962}\text{Ba}_{0,038}\text{O}_2$ im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven) und im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte). Diese Probenschichten wurden ungeheizt bei $\vartheta_S = \text{RT}$ (Probe S5, S7) sowie bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ (S6, S8) auf TiO_2 -Pufferschichten

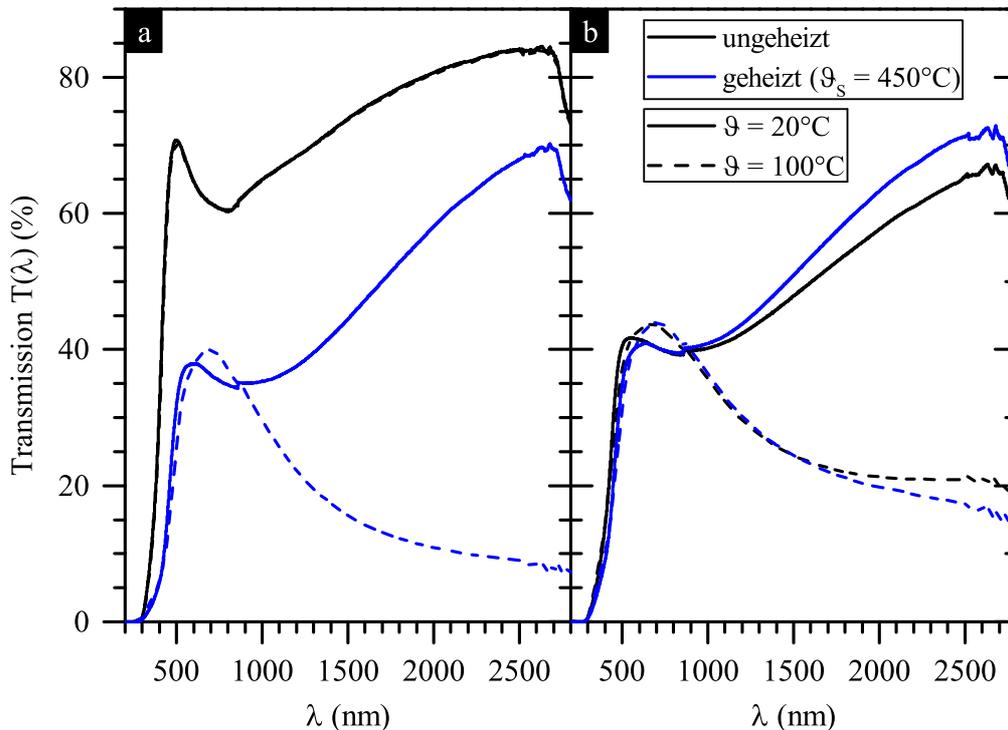


Abbildung 6.3: a) Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus VO_2 (Probe S5 und S6) und b) aus $\text{V}_{0,962}\text{Ba}_{0,038}\text{O}_2$ (S7 und S8), abgeschieden bei $\vartheta_s = \text{RT}$ (S5, S7) bzw. $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ (S6, S8) auf TiO_2 -Pufferschichten. Die durchgezogenen Kurven zeigen $T(\lambda)$ im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und die gestrichelten im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$.

abgeschieden, während der O_2 - und Ar-Massenfluss 1,1 und 39 sccm betrug. Bei Probe S5 und S6 handelte es sich um Schichten aus undotiertem VO_2 (siehe Abbildung 6.3a). Bei Probe S7 und S8 handelte es sich um Schichten aus $\text{V}_{0,962}\text{Ba}_{0,038}\text{O}_2$ (b). Für die bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Proben S6 und S8 waren gute thermochrome Schalteigenschaften zu beobachten (blaue Kurven). Für die bei $\vartheta_s = \text{RT}$ abgeschiedenen Proben S5 und S7 wurde ein großer Unterschied für $T(\lambda)$ festgestellt (schwarze Kurven). Probe S7, die Schicht aus $\text{V}_{0,962}\text{Ba}_{0,038}\text{O}_2$, zeigte ein ausgeprägtes thermochromes Schaltverhalten. Für S5, die die Schicht aus undotiertem VO_2 , fand kein thermochromer Schaltvorgang statt. Dieser Effekt bei der Abscheidung von $\text{V}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_2$ bei niedrigen ϑ_s könnte durch die Erhöhung der Oberflächentemperatur des Substrats erklärt werden. Aufgrund des Ba-Sputterns würde demzufolge die Plasmatemperatur erhöht werden, wodurch auch die Substrattemperatur ansteigen würde. Die kristalline Qualität der Ba-dotierten Probenschichten S7 und S8 fiel deshalb höher aus als für die undotierten Probenschichten S5 und S6. Dies zeigte sich auch beim Sputtern der anderen Erdalkalimetalle.

6.2 Strukturanalyse

Beim Einbau von Fremdatomen des Elements Me auf einem V^{4+} -Platz im VO_2 -Kristallgitter wird die Einheitszelle des Gitters i. d. R. aufgeweitet, wenn der Ionenradius von Me größer ausfällt als der der V^{4+} -Kationen (siehe Tabelle 6.1). Diese Annahme stimmt mit den Beobachtungen überein, die für die Dotierungen mit Re, W, Nb und Mo gemacht wurden [84,86,91,93,94,192,200]. Für die Erdalkalimetalle ist die Oxidationszahl stets +2. Der Ionenradius ist für Sr^{2+} mit 1,32 Å und für Ba^{2+} mit 1,49 Å deutlich größer als der für V^{4+} mit nur 0,72 Å [251]. Es war also zu erwarten, dass das Kristallgitter des VO_2 beim Einbringen von Sr und Ba stärker gestört bzw. verzerrt werden würde als für Mg und Ca mit kleineren Ionenradien von nur 0,86 Å bzw. 1,14 Å. Die Elektronenstruktur des VO_2 verändert sich durch das Einbringen von Dotanden mit von +4 abweichenden Oxidationsstufen, z. B. +2 für die Erdalkalimetalle oder +6 für W. Der dadurch entstehende Ladungstransfer hat einen großen Einfluss auf die Größe der Einheitszelle des Kristallgitters des VO_2 und auf dessen Bandstruktur.

Experimentell wurde beobachtet, dass die Sputterrate für mit Erdalkalimetallen dotiertes VO_2 höher ausfiel als für undotiertes VO_2 . Dies konnte auf die Bildung von Nanostrukturen bzw. auf die Bildung von porösen Kristallitstrukturen zurückgeführt werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Schichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 lag die effektive Sputterrate bei durchschnittlich 3,3 nm/min, etwa 18 % höher als für undotiertes VO_2 mit 2,7 nm/min. Diese Schichten waren gut vergleichbar mit Dünnschichten aus Mg-dotiertem VO_2 , die Mlyuka et al. im reaktiven DC-Sputterprozess herstellten. Im Co-Sputterprozess wurden entsprechende Schichten von zwei metallischen Targets aus V und Mg abgeschieden, wofür eine Sputterrate von 5 nm/min angegeben wurde [229].

6.2.1 Oberflächenmorphologie

Bei der Dotierung von VO_2 mit Erdalkalimetallen war ein starker Einfluss auf die Struktur und die Form der Kristallite sowie auf die Oberflächenmorphologie zu beobachten, der sich auch für sehr geringe Erdalkalimetall-Konzentrationen zeigte. In Abbildung 6.4 ist die Veränderung des Kristallitwachstums mit der Erhöhung der Dotierkonzentration x (Sr) bzw. x (Ba) anhand von REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus $V_{1-x}Ba_xO_2$ und $V_{1-x}Sr_xO_2$ zu sehen. Diese Probenschichten wurden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas abgeschieden. Für undotiertes VO_2 , zu sehen in Abbildung 6.4a, zeigte sich eine gleichmäßige Struktur von fast kugelförmigen Kristalliten mit einer durchschnittlichen Kristallitgröße von 67,2 nm. Für Dünnschichten aus VO_2 sinkt die Kristallitgröße typischerweise mit steigenden Dotierkonzentrationen, was für die W-Dotierung festgestellt werden konnte (siehe Abschnitt 5.4). Bei der Dotierung mit Ba entstanden deutlich größere Kristallite als für undotiertes VO_2 . Zwei Typen von Kristalliten konnten für die Probenschichten aus $V_{1-x}Ba_xO_2$ beobach-

Tabelle 6.1: Ionenradien, Koordinationszahl (KZ), Oxidationszahl (OZ) verschiedener Elemente. Aus: [251]

Ion	OZ	KZ	Radius (Å)
V	+2	6	0,93
V	+3	6	0,78
V	+4	6	0,72
V	+5	6	0,68
Be	+2	6	0,59
Mg	+2	6	0,86
Ca	+2	6	1,14
Sr	+2	6	1,32
Ba	+2	6	1,49
W	+4	6	0,80
W	+5	6	0,76
W	+6	6	0,74
O	-2	3	1,22
F	-1	3	1,16

tet werden (b). Zum einen große Kristallite mit einem Durchmesser von ≈ 150 nm und zum anderen deutlich kleinere mit einem Durchmesser von ≈ 20 nm. Für Schichten aus $V_{1-x}Ba_xO_2$ verschmolzen benachbarte Kristallite miteinander. Für Probenschichten mit mittleren Dotierkonzentrationen $x(Ba) = 7,7$ at.% verschwanden die kleineren Kristallite (c), die bei sehr hohen Dotierkonzentrationen $x(Ba) = 17,4$ at.% wieder auftauchten (d). Bei Dotierkonzentrationen $x(Ba) \geq 7,7$ at.% waren darüber hinaus kurze drahtförmige Kristallite zu sehen. Deren Länge nahm mit steigender Herstellungstemperatur $\vartheta_S \geq 550^\circ C$ zu. Die Ergebnisse der Untersuchungen des temperaturabhängigen Wachstumsprozesses dieser drahtförmigen Kristallite aus mit Erdalkalimetall dotiertem VO_2 wurden in Kapitel 9 dargestellt. Der Anstieg der Kristallitgrößen für Schichten aus $V_{1-x}Ba_xO_2$ könnte auf eine Erhöhung der Oberflächentemperatur während des Schichtwachstums zurückgeführt werden, die aus der Erhöhung der Plasmatemperatur herrühren könnte. Kristallitgrößen von ≥ 150 nm, wie bei Schichten aus $V_{1-x}Ba_xO_2$, wurden für Schichten aus undotiertem VO_2 erst bei höheren Herstellungstemperaturen $\vartheta_S \geq 650^\circ C$ erreicht (siehe Abbildung 5.4).

Für die Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ bildeten sich bei niedrigen Dotierkonzentrationen $x(Sr) \leq 3,6$ at.% Kristallite, die teilweise miteinander verwachsen waren und stabförmige ungeordnete Strukturen ausbildeten (siehe Abbildung 6.4e-f). Für Probenschichten mit höheren Dotierkonzentrationen $x(Sr) \geq 7,5$ at.% verwachsen benachbarte Kristallite zu scheiben- und stabförmigen Strukturen, die teilweise von kurzen stabförmigen Nanopartikeln bedeckt waren (g). Ähnliche Kristallitstrukturen wurden auch für Probenschichten aus $V_{1-x}Ba_xO_2$

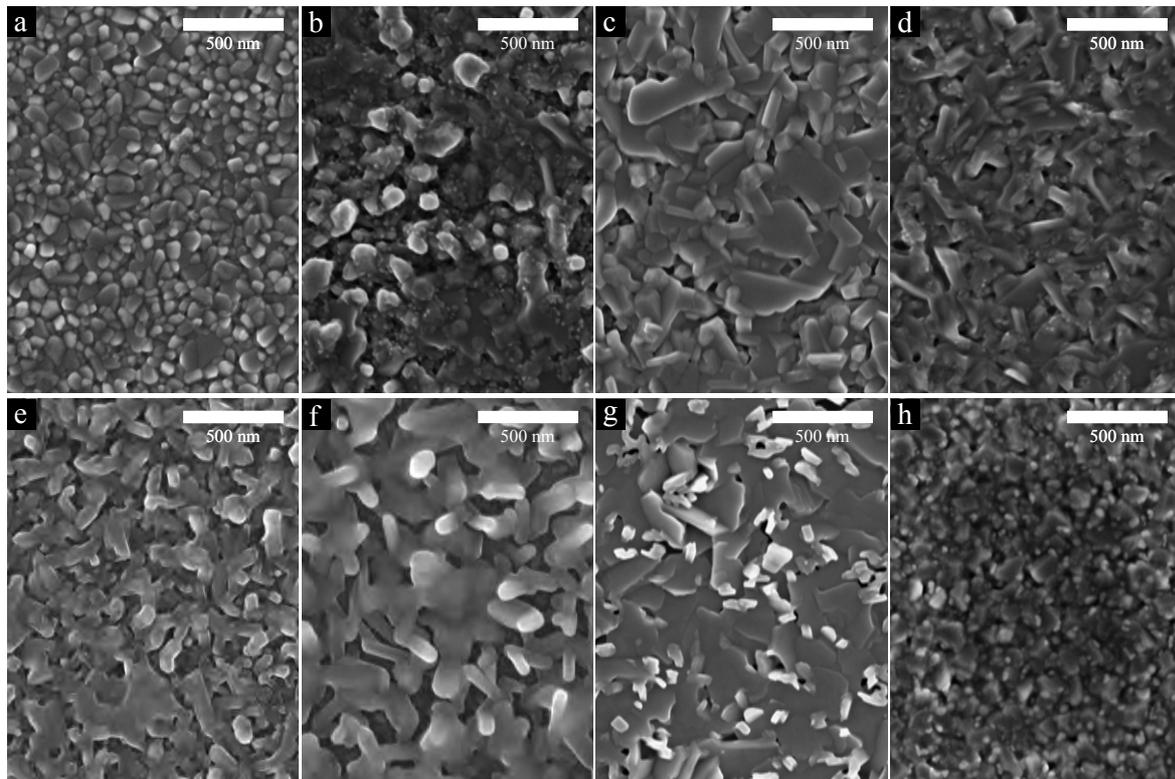


Abbildung 6.4: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus undotiertem VO_2 (a) sowie aus $V_{1-x}Ba_xO_2$ (b-d) und $V_{1-x}Sr_xO_2$ (e-h), abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ C$ auf Quarzglas. Die Dotierkonzentration betrug $x(Ba) = 2,5$ at.% (b), $7,7$ at.% (c), $17,4$ at.% (d) sowie $x(Sr) = 0,5$ at.% (e), $3,6$ at.% (f), $7,5$ at.% (g) und $12,0$ at.% (h).

im gleichen Dotierkonzentrationsbereich $x(\text{Ba}) \approx 7,7$ at.% beobachtet (c). Für die Probenschicht mit hoher Sr-Dotierkonzentration $x(\text{Sr}) = 12,0$ at.% waren, wie für die Probenschicht aus $\text{V}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_2$ mit $x(\text{Ba}) = 17,4$ at.%, wieder viele sehr kleine Kristallite zu sehen (h). Bei den Mg- und Ca-Dotierungen von VO_2 zeigte sich für entsprechende Probenschichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ und $\text{V}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ der gleiche Effekt wie für die Ba- und Sr-Dotierungen (nicht dargestellt).

Mit dem Sol-Gel-Verfahren abgeschiedene Schichten aus undotiertem VO_2 zeigten bei REM-Oberflächenaufnahmen eine vergleichbare Oberflächenmorphologie. Es entstand eine dicht gepackte Schicht von einzelnen miteinander verbundenen Nanopartikeln [252]. Für die entsprechenden Nanopartikelschichten wurde im Vergleich zu gesputterten Dünnschichten aus polykristallinem VO_2 eine Erhöhung der Lichttransmission T_{lum} von 26,6 % für den Tieftemperaturzustand bei $\vartheta < \vartheta_c$ und von 21,1 % für den Hochtemperaturzustand bei $\vartheta > \vartheta_c$ erreicht, während die thermochromen Schalteigenschaften erhalten blieben [252]. Außerdem konnte die Übergangstemperatur der VO_2 -Nanopartikelschichten durch die Herabsetzung der Ausheiltemperatur und die dadurch induzierte Nichtstöchiometrie auf bis zu $\vartheta_c = 42,7^\circ\text{C}$ abgesenkt werden [252]. Gao et al. gingen davon aus, dass diese spezielle Schichtstruktur aus eng zusammenstehenden VO_2 -Nanopartikeln aufgrund der Änderung der effektiven Dielektrizitätskonstanten einen positiven Einfluss auf die thermochromen Eigenschaften und die Lichttransmission hat [5]. Durch Ausheilprozesse konnten die Kristallitgrößen und Korngrenzen von im Sol-Gel-Verfahren gewachsenen VO_2 -Nanopartikelschichten gezielt modifiziert werden. Dadurch konnten die thermochromen Eigenschaften dieser Nanopartikelschichten im Vergleich zu polykristallinen Dünnschichten deutlich verbessert werden [222]. Taira meldete dieses Verfahren zur Abscheidung von VO_2 -Nanopartikelschichten als Patent an [253]. Für gesputterte Dünnschichten aus Mg-dotiertem VO_2 konnte von Li ein ähnlicher Wachstumsprozess in Form von Nanopartikeln beobachtet werden [185].

6.2.2 Kristallstruktur

XRD-Untersuchung

Die XRD-Messungen der Probenschichten aus mit Ba, Ca und Sr dotiertem VO_2 (bei $\vartheta = \text{RT}$) zeigten Reflexe bei einer 2Θ -Winkellage von $\approx 27,95^\circ$, die entsprechend JCPDS Nr. 43-1051 charakteristischen Reflexen der (011)-Gitterebene von monoklinem VO_2 (M_1 -Phase) zugeordnet werden konnten. Für entsprechende Probenschichten aus Mg-dotiertem VO_2 konnten keine XRD-Reflexe beobachtet werden. In Abbildung 6.5a wurde die 2Θ -Winkellage des (011)-Reflexes sowie der anhand der Bragg-Gleichung berechnete (011)-Gitterebenenabstand in Abhängigkeit von $x(\text{Me})$ dargestellt ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$). Die 2Θ -Winkellagen verschoben mit steigendem $x(\text{Me})$ zu höheren Werten, während die (011)-Gitterebenenabstände zu niedrigeren Werten verschoben. Für einkristallines stöchiometrisches VO_2 wurde für die Monoklinstruktur ein (011)-Gitterebenenabstand von $3,20 \text{ \AA}$ angegeben. Griffith und Eastwood erhielten für im Sputterprozess hergestelltes stöchiometrisches VO_2 etwa $3,19 \text{ \AA}$ [203].

Die Verringerung des (011)-Gitterebenenabstandes der monoklinen VO_2 -Kristallstruktur mit steigendem $x(\text{Me})$ fiel relativ niedrig aus. Der (011)-Gitterebenenabstand blieb fast konstant. Die Änderung betrug für alle Erdalkalimetalle im Durchschnitt $-0,031$ %/at.%. Die

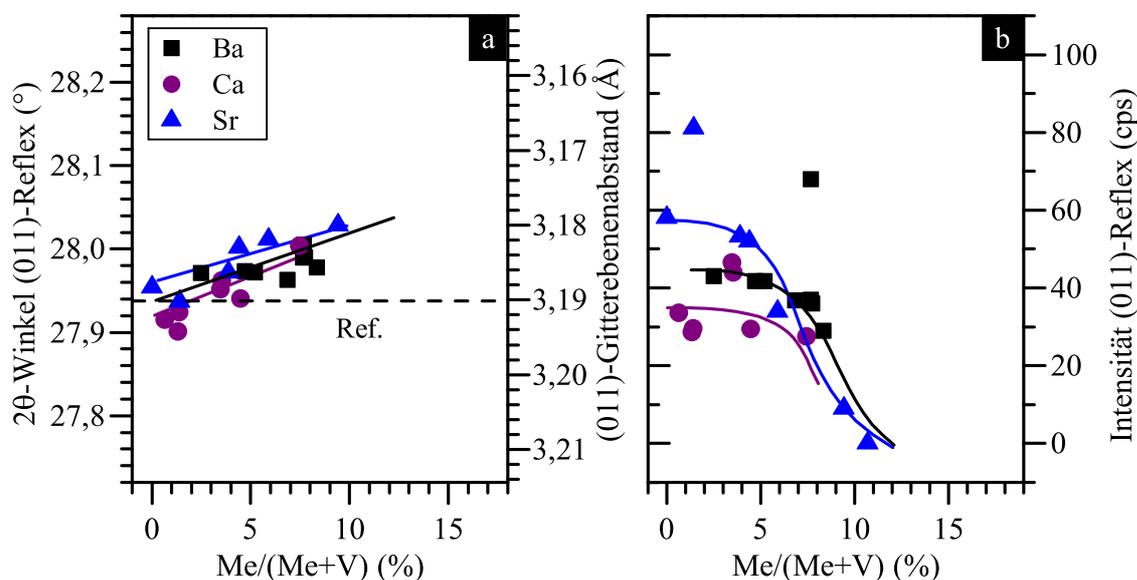


Abbildung 6.5: a) 2θ -Winkellage des XRD-Reflexes der monoklinen (011)-Gitterebene und (011)-Gitterebenenabstand berechnet mit der Bragg-Gleichung in Abhängigkeit von der Ca-, Sr- und Ba-Dotierkonzentration von Schichten aus dotiertem VO_2 . Vergleich Ref. [203]. b) Intensität des (011)-XRD-Reflexes in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration.

Verringerung des (011)-Gitterebenenabstandes muss nicht mit einer Verringerung des Volumens der monoklinen Einheitszelle einhergehen. Zhou et al. untersuchten Nanopartikel aus mit Mg dotiertem VO_2 und führten Rechnungen zur Beschreibung ihrer monoklinen Kristallstruktur durch. Dabei zeigte sich, dass die monoklinen Gitterkonstanten a und b bei der Erhöhung der Dotierkonzentration von 0 auf 7 at.% Mg eine Vergrößerung erfuhren, während c kleiner wurde [230]. Die Autoren beobachteten eine Volumenzunahme der monoklinen Einheitszelle, die für 7,0 at.% Mg etwa 0,3 % betrug, und eine Verkleinerung der (011)-Gitterebenenabstände sowie eine Vergrößerung der (200)-Gitterebenenabstände [230]. Für die mit Ca, Sr und Ba dotierten Probenschichten konnte, wie weiter oben gezeigt wurde, aufgrund der Vorzugsorientierung der Kristallite entlang der Normalen der monoklinen (011)-Gitterebenen keine Aussage über die in dieser Ebene liegenden (in-plane) Gitterebenenabstände gemacht werden. Eine Vergrößerung des Volumens der monoklinen Einheitszelle von VO_2 korrelierte mit der Verringerung der Übergangstemperatur ϑ_c [203]. Darüber hinaus konnten keine Röntgenreflexe von anderen Vanadiumoxidphasen, wie V_2O_5 , oder von Erdalkalimetalloxiden beobachtet werden. Die Kristallitvorzugsorientierung in der monoklinen (011)-Gitterebene war unabhängig von verschiedenen verwendeten Pufferschichten, z. B. TiO_2 , SnO_2 oder Quarzglas. I. d. R. änderte sich für VO_2 die Vorzugsrichtung der Kristallite nicht aufgrund von Dotierungen [81]. Die monokline (011)-Gitterebene hat im VO_2 -Kristall gegenüber anderen Gitterebenen die niedrigste Oberflächenenergie [254]. Das führte dazu, dass diese Gitterebene bevorzugt parallel zur Substratoberfläche gebildet wurde (siehe Abschnitt 9.2).

Mit steigender Dotierkonzentration blieben die Intensitäten der beobachteten (011)-Röntgenreflexe des monoklinen VO_2 für den Erdalkalimetall-Dotierkonzentrationsbereich

von 0 bis 8 at.% ungefähr konstant (siehe Abbildung 6.5b). Für $x(\text{Me}) > 8$ at.% nahm die Intensität der Röntgenreflexe ab. Dies implizierte, dass die Kristallstruktur des VO_2 für hohe Dotierkonzentrationen bis ≈ 8 at.% für die Dotanden Ca, Sr und Ba kaum gestört wurde. Das Gegenteil wurde für die Dotierungen mit W oder F festgestellt. Für diese Dotierungen sank die Intensität des Röntgenreflexes der monoklinen (011)-Kristallgitterebene mit steigenden Dotierkonzentrationen, so dass bei XRD-Messungen für Dotierkonzentrationen von ≈ 1 at.% keine Röntgenreflexe mehr beobachtet werden konnten.

Die (011)-Gitterebene der monoklinen VO_2 -Kristallstruktur entspricht nach dem Durchlaufen des MIT der (110)-Ebene der rutilen VO_2 -Kristallstruktur. Für die Dotierungen mit W, Mo und Nb zeigte sich in anderen Untersuchungen, dass das Volumen der primitiven rutilen Einheitszelle von VO_2 mit steigenden Dotierkonzentrationen anstieg [192,200]. Dabei wurde die c -Gitterkonstante der rutilen VO_2 -Struktur größer, während a und b etwa konstant blieben, wodurch sich eine tensile Verspannung entlang der rutilen c -Achse ergab. Da die rutilen c -Achse nach dem Durchlaufen des MIT im monoklinen VO_2 -Kristallgitter zur a -Achse wird, stieg somit mit hoher Wahrscheinlichkeit auch die a -Gitterkonstante mit steigenden Dotierkonzentrationen von W, Mo und Nb. Diese Beobachtungen korrelieren mit denen für Erdalkalimetall-dotiertes VO_2 , die in dieser Arbeit dargestellt wurden. Die Kationen W^{6+} , Nb^{5+} und Mo^{6+} sowie das aufgrund der Dotierungen entstehende V^{3+} -Kation haben einen größeren Radius als das V^{4+} -Kation, wodurch das VO_2 -Kristallgitter bei deren Einbau und der Substitution des V^{4+} -Kations aufgeweitet wird. Pan et al. führten XRD-Untersuchungen an Schichten aus W- und Cr-dotiertem VO_2 durch. Dabei beobachteten sie eine lineare Zunahme der (011)-Gitterebenenabstände der monoklinen VO_2 -Struktur mit steigenden W-Konzentrationen und eine lineare Abnahme bei steigenden Cr-Konzentrationen [209]. Darüber hinaus verringerte W die Übergangstemperatur ϑ_c , während Cr diese erhöhte. Es konnte davon ausgegangen werden, dass ein Zusammenhang des Ionenradius des Dotanden und der daraus resultierenden Verzerrung des Kristallgitters mit der Veränderung von ϑ_c besteht. Dotanden mit größerem Ionenradius als dem der V^{4+} -Kationen verringern demzufolge ϑ_c , während solche mit kleinerem Ionenradius ϑ_c erhöhen. Würde die Annahme zutreffen, dass eine Verringerung von ϑ_c mit einer tensilen Verspannung des rutilen VO_2 -Kristallgitters entlang der c -Achse einhergeht, würde die Erdalkalimetall-Dotierung also eine Absenkung von ϑ_c verursachen. In Abschnitt 6.4 wurde die Untersuchung des Einflusses der Erdalkalimetall-Dotierungen auf die Veränderung von ϑ_c dargestellt.

Temperaturabhängige Raman-Untersuchung

Es wurden Raman-Messungen von Schichten aus $\text{V}_{0,964}\text{Sr}_{0,036}\text{O}_2$ im Spektralbereich von 100 bis 1200 cm^{-1} durchgeführt (siehe Abbildung 6.6). Die Proben S9 und S10 wurden bei $\vartheta_s = 550$ bzw. 650°C auf Quarzglas abgeschieden. Probe S9 zeigte eine polykristalline Struktur, während S10 nanodrahtartige Strukturen von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ Länge und 100 nm Durchmesser zeigte (siehe Abschnitt 9.2.1). Für die Raman-Messungen wurde ein grüner Laser mit 532 nm verwendet. Für jede Probe wurde jeweils eine Tief- und eine Hochtemperaturmessung bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (blaue Kurve) bzw. 130°C (schwarze) durchgeführt. Beide Proben zeigten keine Raman-Moden, die monoklinem VO_2 zuordenbar wären. Stattdessen waren für Probe S10 Raman-Moden bei 127, 170, 253, 489, 681, 793, 825, 855, 870, 887, 910, 975 und 1002 cm^{-1} zu sehen. Für Probe S9 tauchten Moden auf, die etwa bei den gleichen Wellenzahlen wie für S10 lagen. Des Weiteren blieben alle Raman-Moden bei der Temperaturer-

höhung von 20 auf 130°C erhalten und verschwanden nicht beim MIT in die metallische rutile Phase, wie es für undotiertes VO₂ beobachtet wurde (siehe Abbildung 5.5).

In Tabelle 6.2 wurden die beobachteten Raman-Moden von Probe S10 aufgelistet, die den Raman-Moden von verschiedenen Vanadiumverbindungen zugeordnet werden konnten [255-259]. Typischerweise bilden V und O mit den Erdalkalimetallen Oxide, die als Vanadate bezeichnet werden. Im Allgemeinen verfügen die Vanadate über sogenannte Vanadium-Oxoanionen. Für diese Oxoanionen liegt das V-Kation i. d. R. im höchsten Oxidationszustand +5 vor, z. B. für den tetragonalen Komplex VO₄³⁻ oder (V₃O₈)_nⁿ⁻. Letzterer Komplex liegt für den Metahewittkristall CaV₆O₁₆ vor, der eine monokline Kristallstruktur aufweist. Darüber hinaus existieren auch rutile Verbindungen mit der Strukturformel XVO₄ [260]. In dieser Struktur besetzen Metallkationen X³⁺ sowie V⁵⁺-Kationen die Ti⁴⁺-Plätze in der Rutilstruktur Ti⁴⁺(O²⁻)₂.

Die Doppelstruktur der zwei starken Moden bei 855 und 825 cm⁻¹, die sowohl für S9 als auch für S10 auftrat, konnte den F₁- bzw. A₁-Moden von VO₄³⁻-Komplexen zugeordnet wer-

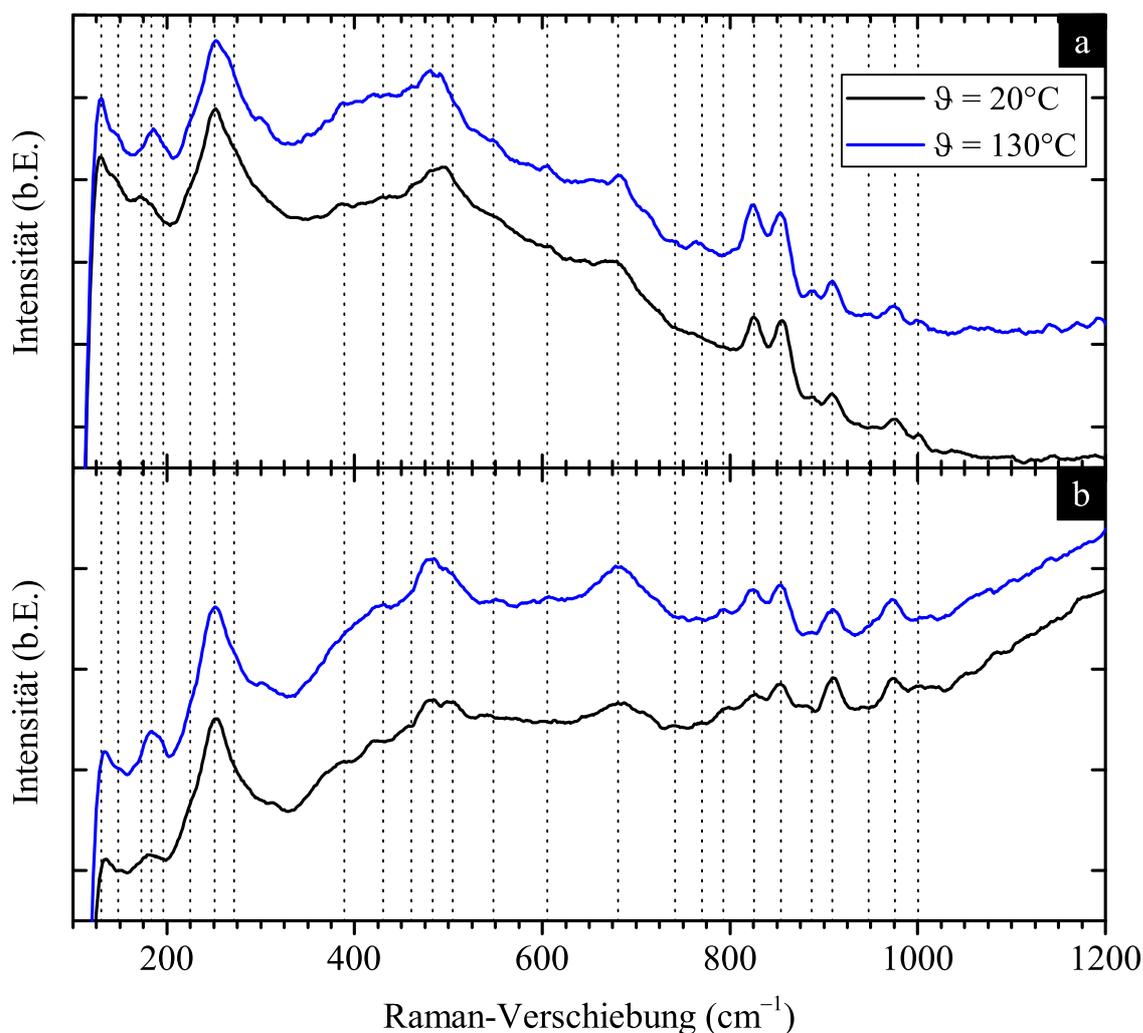


Abbildung 6.6: Raman-Messungen von Schichten aus V_{0,964}Sr_{0,036}O₂ (≈ 100 nm), abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ (a) und $\vartheta_S = 650^\circ\text{C}$ (b) auf Quarzglas, gemessen bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (schwarze Kurven) und 130°C (blaue).

den. Hardcastle et al. gaben für diese beiden Moden (u. a.) eine Abhängigkeit vom V – O-Atomabstand an, der je nach Vanadat bzw. Vanadiumverbindung sehr unterschiedlich ausfiel [261]. Hardcastle et al. ermittelten die empirische Formel

$$\nu = Ae^{-bR} \quad 6.1$$

mit $A = 21349 \text{ cm}^{-1}$ und $b = 1,9176 \text{ \AA}^{-1}$, wobei R den V – O-Abstand in \AA und ν die Dehnungsfrequenz in cm^{-1} angibt. Diese Formel beschreibt die experimentell bestimmte Abhängigkeit zwischen der Raman-Verschiebung einer Mode und den Atomabständen für einige Vanadate sehr gut [261]. Für die Dehnungsmode bei 148 cm^{-1} (aus Abbildung 5.5), die VO_2 in der monoklinen Phase zugeordnet wurde, ergibt sich mit dieser Gleichung ein V – V-Atomabstand von $R = 2,593 \text{ \AA}$, was jedoch vom theoretischen Bindungsabstand V – V, der bei $2,65 \text{ \AA}$ liegt, abweicht.

Die gemessenen Raman-Moden zwischen 489 und 855 cm^{-1} konnten V – V-Dehnungsmoden von VO_4^{3-} -Komplexen zugeordnet werden und entsprechen deutlich kürzeren V – V-Abständen als für monoklines VO_2 auftreten würden. Diese kurzen V – V-Abstände sind typisch für die Vanadate. Mit Gleichung 6.1 ergab sich für die Raman-Moden bei 855 und 825 cm^{-1} , die beiden stärksten Reflexe in diesem Spektralbereich, $R = 1,678$ und $1,696 \text{ \AA}$. Die Raman-Moden bei 1002 und 975 cm^{-1} konnten Vibrationsmoden von $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$ -Komplexen ($R = 1,595$ und $1,609 \text{ \AA}$) zugeordnet werden, während 253 cm^{-1} der Me – O-Vibrationsmode (hier Me = Sr) und Gittermoden zugeordnet werden konnte [259]. Den Vanadaten mit $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$ -, $(\text{V}_5\text{O}_{14})^{3-}$ - und VO_4^{3-} -Komplexen wurden von Frost et al. V = O-

Tabelle 6.2: Raman-Moden von $\text{V}_{0,964}\text{Sr}_{0,036}\text{O}_2$. Zuordnungen zu Vanadaten entsprechend Ref. aus der Literatur. ww, w, m, s, ss: sehr schwache, ... , sehr starke Intensität; sh: Schulter; ZO: Zuordnung. *) Grundschiwingung des $\text{SrV}_2\text{O}_7^{4-}$ -Ions. *²) andere ZO.

Probe S10	Ref. [255]	Ref. [256]	Ref. [258]	Ref. [257]	Ref. [259]	ZO
$\text{V}_{0,964}\text{Sr}_{0,036}\text{O}_2$	$\text{Sr}_2(\text{VO})\text{V}_2\text{O}_8$	SrV_2O_7^*	$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$	$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$	Hummerit	
1002	ww				999	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$
975	m				962	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$
910	m	912				VO_4^{3-}
887	w	893	893			VO_4^{3-}
870	sh	870	870		878* ²	VO_4^{3-}
855	s	860	854	855		VO_4^{3-}
825	s	831			817	V – O
793	ww	791	782	783		VO_4^{3-}
		772				VO_4^{3-}
		720				VO_4^{3-}
681	m		650			$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$
489	s	468				VO_4^{3-}
		430	430	428,5		VO_4^{3-}
		400	396	394		VO_4^{3-}
		370	365			VO_4^{3-}
		358				VO_4^{3-}
			328	327,1		VO_4^{3-}
253	ss		255		254	O·VO
			221			$\text{Sr}^{2+} - \text{VO}_4^{3-}$
170	m		170	199		$\text{Sr}^{2+} - \text{VO}_4^{3-}$
				134		$\text{Sr}^{2+} - \text{VO}_4^{3-}$
127	s		129	126,8		Sr^{2+}

Dehnungsmoden im Bereich von 900 bis 1000 cm^{-1} zugeordnet, V – O – V-Bindungsmoden für den Bereich von etwa 500 bis 700 cm^{-1} und V – O-Bindungsmoden im Bereich von 300 bis 400 cm^{-1} [259].

Baran et. al. untersuchten ein Strontiumvanadat mit der Strukturformel $\text{Sr}_2(\text{VO})\text{V}_2\text{O}_8$, für das Raman-Moden bei 910, 887, 870, 855, 825, 793 und 489 cm^{-1} beobachtet werden konnten [255]. Diese Moden konnten den Vibrationsmoden des VO_4^{3-} -Komplexes und einer kurzen V – O-Vibrationsmode zugeordnet werden. Das $\text{Sr}_2(\text{VO})\text{V}_2\text{O}_8$ ist aus V^{4+}O_6 -Oktaedern aufgebaut, die typischerweise in Ketten angeordnet und über die Ecken verbunden sind. Deren übrige Eckpunkte sind über tetraederförmige VO_4 -Gruppen miteinander verknüpft. Sr^{2+} -Kationen befinden sich hier zwischen Lagen aus Oktaedern und Tetraedern [255]. Das $\text{Sr}_2(\text{VO})\text{V}_2\text{O}_8$ hat, wie VO_2 , eine monokline Kristallstruktur (C_{2h}^6). Dies impliziert, dass sich für die Proben S9 und S10 im VO_2 -Kristallgitter, das aus VO_6 -Oktaedern zusammengesetzt ist, aufgrund der Sr-Dotierung VO_4^{3-} -Tetraeder (o. ä. Oxoanion-Komplexe) bilden könnten. Die Raman-Moden dieser Oxoanion-Komplexe waren dominant gegenüber VO_6 -artigen Raman-Moden (des VO_2), die bei den in dieser Arbeit dargestellten Raman-Untersuchungen an Sr-dotiertem VO_2 nicht beobachtet werden konnten. Die Dominanz der VO_4^{3-} -artigen Raman-Moden gegenüber den VO_6 -artigen Raman-Moden konnte auch von Baran et al. für Strontiumvanadate festgestellt werden [255].

Die VO_2 -Kristallstruktur blieb bei der Sr-Dotierung des VO_2 aber weitestgehend erhalten, was sich anhand von XRD-Messungen von Probenschichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ zeigte (siehe voriger Abschnitt). Für diese Probenschichten mit Dotierkonzentrationen $x(\text{Sr}) \leq 8$ at.% konnten die Reflexe der (011)-Gitterebenen des monoklinen VO_2 beobachtet werden, die etwa die gleiche Intensität wie für Schichten aus undotiertem VO_2 aufwiesen. Obwohl für diese Probenschichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ eine monokline VO_2 -Kristallstruktur festgestellt wurde, konnten keine Raman-Moden der entsprechenden Kristallstruktur beobachtet werden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die aufgrund der Sr-Dotierung eingebrachten Sr^{2+} -Kationen die VO_6 -Oktaederstruktur des VO_2 -Kristallgitters vorwiegend unverändert ließen. Die Sr^{2+} -Kationen würden demzufolge nur lokale Veränderungen des Kristallgitters hervorrufen, wodurch Oxoanion-Komplexe gebildet werden würden, z. B. VO_4^{3-} -Komplexe (wie bei $\text{Sr}_2(\text{VO})\text{V}_2\text{O}_8$).

Du et al. führten Raman-Untersuchungen am Kompositmaterial $\text{ZrV}_2\text{O}_7/\text{VO}_2$ durch. Mit steigendem Zr/V-Verhältnis ließen die dem VO_2 zuzuordnenden Raman-Moden deutlich nach, während die dem ZrV_2O_7 zuzuordnenden Moden stark zunahm [228]. Bei einem Verhältnis von $\text{Zr}/\text{V} = 0,16$ verschwanden die meisten Raman-Moden des VO_2 . Diese Beobachtung war in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die Probenschichten aus Sr-dotiertem VO_2 . Des Weiteren konnte bei den Raman-Untersuchungen des Sr-dotierten VO_2 kein Hinweis für die Bildung von SrO oder SrO_2 gefunden werden. Typischerweise zeigt SrO_2 nur eine starke Raman-Mode bei 863 cm^{-1} und SrO zeigt Moden bei 560, 540 und 520 cm^{-1} [262].

6.2.3 Chemische Analyse (XPS-Messungen)

Mit XPS-Messungen von Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 sollte herausgefunden werden, ob die Erdalkalimetalle Mg, Ca, Sr und Ba als Dotanden wie W auf einem V^{4+} -Platz im VO_2 -Kristallgitter eingebaut werden. Darüber hinaus stellte sich die Frage, ob die Dotierungen mit Erdalkalimetallen die Oxidationszustände des V ändern würden

oder zu $V^{3+} - V^{4+}$ -Komplexen führen würden, wie es für W- und Mo-Dotanden beobachtet werden konnte [93,225]. Für W, Nb und Mo konnte dieser Effekt außerdem anhand magnetischen Suszeptibilitätsmessungen nachgewiesen werden [46,59,83,197,200].

Die XPS-Methode wurde zur Elementkonzentrations- und Kompositionsbestimmung herangezogen, da das Detektionslimit und die Genauigkeit der EDX-Methode für manche Elemente zu niedrig waren. Es wurden XPS-Messungen zur Bestimmung der W- und F-Konzentration durchgeführt, während die EDX-Methode zur Bestimmung der Konzentrationen der Erdalkalimetalle verwendet wurde. Die Quantifizierung der XPS-Messungen, um eine Bestimmung der Elementkonzentrationen zu ermöglichen, wurde mit CasaXPS anhand der stärksten beobachteten Signale durchgeführt. Für die Erdalkalimetalle wurden die Photoelektronenlinien von Ba $3d_{5/2}$, Ca $2p_{3/2}$, Mg $1s$ und Sr $3d_{5/2}$ verwendet, für Sauerstoff O $1s$ und für Vanadium V $2p_{3/2}$. Das Verhältnis von O/(V + Me) mit Me = Mg, Ca, Sr und Ba lag für Schichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 an der Schichtoberfläche bei etwa 2,5. Nach dem Absputtern der Schichtoberfläche lag dieses Verhältnis bei ungefähr 2. Bei sehr hohen Erdalkalimetall-Dotierkonzentrationen von $Me/(Me + V) \approx 10$ at.% lag die O-Konzentration der entsprechenden Schichten nur bei etwa 60 at.%. Es wurden zwei Probenschichten aus $V_{1-x}Ba_xO_2$ bei $\vartheta_S = 550^\circ C$ auf Quarzglas abgeschieden. Für Probe S11 wurde anhand der XPS-Messungen eine Ba-Dotierkonzentration von $x(Ba) = 8,9$ at.% und für S12 eine von 16,1 at.% ermittelt. Diese Konzentrationen stimmten sehr gut mit den Ba-Dotierkonzentration der EDX-Messungen überein, die für diese Probenschichten bei 8,3 at.% bzw. 17,3 at.% lagen.

Chemische Verschiebung der Vanadium-Signale

In Abbildung 6.7 wurden die XPS-Spektren der Probenschichten aus $V_{0,917}Ba_{0,083}O_2$ (a-d) und $V_{0,827}Ba_{0,173}O_2$ (e-h) für den Spektralbereich von 512 bis 534 eV dargestellt, der die Photoelektronenlinien von V $2p_{1/2}$ und V $2p_{3/2}$ sowie von O $1s$ zeigt. Es sind die XPS-Oberflächenspektren (a,e) sowie die XPS-Tiefenspektren der Probenschichten zu sehen, die nach dem Absputtern der Probenoberflächen (mit Ar^+) nach 60 sec (b,f), nach 180 sec (c,g) und nach 360 sec (d,h) aufgenommen wurden. Für die Anpassung der beobachteten Photoelektronenlinien wurde der Shirley-Untergrund abgezogen. Die Signale von O $1s$ (blaue Kurven) bei einer BE von 530,0 eV konnten VO_x -Verbindungen zugeordnet werden [224]. Die XPS-Spektren wurden auf das O $1s$ -Signal referenziert (verschoben auf 530,0 eV). Danach lagen alle C $1s$ -Signale im Bereich von 285,0 bis 284,6 eV. Die C $1s$ -Signale liegen typischerweise in diesem Bereich für die C – C- und C – H-Bindungen, die aus der Kontamination der Probenoberfläche entstehen.

Den Signalen der XPS-Oberflächenspektren von V $2p_{3/2}$ und V $2p_{1/2}$ konnten jeweils zwei Peaks zugeordnet werden, die den Oxidationsstufen V^{5+} (cyane Kurve) und V^{4+} (grüne) für V_2O_5 und VO_2 zugewiesen wurden. In Tabelle 6.3 wurden die Referenzwerte für die BE der Signale von O $1s$ und V $2p_{3/2}$ sowie deren Halbwertsbreiten (FWHM) dargestellt. Zum Anpassen der Peaks wurden Werte von Silversmit et al. sowie Biesinger et al. verwendet, die zur Anpassung eine sehr große Datenmenge an Literaturwerten aus der NIST-Datenbank [263] in ihre Betrachtungen einbezogen [172,173,175]. In der Schulter des Signals von O $1s$ wurden Peaks beobachtet, die den chemischen Verschiebungen von O $1s$ aufgrund der Kohlenstoffverbindungen (H)O = C und (H)O – C (braune Kurven) zugeordnet werden konnten [173,264]. Außerdem wurden Shake-up-Satelliten für die Signale des V $2p$ beobachtet, die

Tabelle 6.3: XPS-Zuordnungen für die Bindungsenergien (BE) von O 1s und V 2p_{3/2} sowie deren Abstand (Δ) entsprechend der Literaturwerte für V₂O₅, V₆O₁₃, VO₂, V₂O₃ und Magnesium- sowie Calciumvanadate (bei \approx 293 K).

	OZ	O 1s BE (eV)	V 2p _{3/2} BE (eV)	Δ (eV)	Ref.
V ₂ O ₅	V ⁵⁺	529,8 \pm 1,6	517,0 \pm 1,4	12,8	[224]
	V ⁵⁺	529,8 \pm 1,7	516,9 \pm 1,6	12,9	[266]
	V ⁵⁺	530,5 \pm 1,1	517,7 \pm 0,9	12,8	[173]
V ₆ O ₁₃	4V ⁴⁺ /2V ⁵⁺	530,0 \pm 2,2	516,5 \pm 3,4	13,5	[224]
VO ₂	V ⁴⁺	530,0 \pm 2,8	515,6 \pm 4,0	14,35	[224]
	V ⁴⁺	529,6 \pm 2,3	515,7 \pm 3,1	13,9	[66]
	V ⁴⁺	530,0 \pm 1,2	515,8 \pm 1,2	14,2	[173]
V ₂ O ₃	V ³⁺	530,0 \pm 2,0	515,2 \pm 4,8	14,84	[224]
	V ³⁺	530,1 \pm 2,0	515,7 \pm 4,9	14,4	[266]
	V ³⁺	530,0	515,29	14,71	[173]
V ₂ O ₃ (reduziert)	V ²⁺	530,0	513,67	16,33	[173]
Magnesiumvanadat	V ⁵⁺	530,1	517,3	12,8	[267]
Calciumvanadat	V ⁵⁺	530,3	517,2	13,1	[267]

typischerweise aufgrund der starken Hybridisierung zwischen den V 2p- und V 3d-Niveaus auftreten. Diese Shake-up-Satelliten sind in den XPS-Spektren in Abbildung 6.7 mit einem „S“ markiert. Sie wurden für die Signalanpassung von V 2p_{1/2} und V 2p_{3/2} entsprechend der von Zimmermann et al. sowie Silversmit et al. ermittelten Signalpositionen und Signalverhältnisse berücksichtigt [173,265]. Die Shake-up-Satelliten des V 2p_{3/2}-Signals waren zum Teil in der Schulter des O 1s-Signals zu finden und überlagern mit den O 1s-Signalen von kohlenstoffgebundenem Sauerstoff (siehe Abbildung 6.7a). Nach dem Absputtern der Probenoberfläche verschwanden die aus den Oberflächenverunreinigungen herrührenden C 1s-Signale, wodurch auch die O 1s-Signale von kohlenstoffgebundenem Sauerstoff verschwinden mussten. Die Shake-up-Satelliten traten nun deutlicher hervor (siehe Abbildung 6.7c-d). Die Intensitätenverhältnisse $I_{\text{sat}}/I_{\text{HP}}$ der Hauptpeaks für V 2p_{1/2} bzw. V 2p_{3/2} und der dazugehörigen Shake-up-Satelliten sowie deren relative spektrale Verschiebungen zu den Hauptpeaks δ_{sat} wurden von Zimmermann et al. bestimmt [265]. Diese Parameter sind in Tabelle 6.4 zu finden, wie sie für die Signalanpassungen der gemessenen XPS-Spektren verwendet wurden.

Mendialdua et al. stellten bei der XPS-Untersuchung verschiedener Vanadiumoxide und beim Vergleich mit anderen XPS-Untersuchungen fest, dass in den üblicherweise auf das C 1s-Signal normierten XPS-Spektren große Unterschiede für die BE für die Oxidationszustände des V auftraten [224]. Sie schlugen für die Anpassung der V-Signale vor, die Zuordnung der Peaks der verschiedenen Oxidationsstufen des V anhand der BE-Differenz (Δ) zum O 1s-Signal durchzuführen. Hierbei wurde, wie in

Tabelle 6.4: Verschiebung der Shake-up-Satelliten δ_{sat} im Vergleich zum Hauptpeak für V 2p_{3/2} und V 2p_{1/2} und Intensitätenverhältnisse der Satellitenpeaks zum Hauptpeak entsprechend der Berechnungen von Zimmermann et al. für V₂O₅, VO₂ und V₂O₃. Aus:[265]

	V 2p _{3/2}		V 2p _{1/2}	
	δ_{sat} (eV)	$I_{\text{sat}}/I_{\text{HP}}$	δ_{sat} (eV)	$I_{\text{sat}}/I_{\text{HP}}$
V ₂ O ₅ (V ⁵⁺)	14,1	0,06	–	–
VO ₂ (V ⁴⁺)	10,2	0,11	8,3	0,12
V ₂ O ₃ (V ³⁺)	11,4	0,17	9,7	0,19

Tabelle 6.3 zu sehen, eine deutlich bessere Übereinstimmung für die Zuordnung der Oxidationszustände des V erreicht. Deshalb wurden die Peaks der Oxidationszustände des V in dieser Arbeit entsprechend der von Mendialdua et al. vorgeschlagenen Methode angepasst.

Durch das Absputtern der Probenoberfläche sanken die Intensitäten der Peaks, die dem V^{5+} zugeordnet wurden. Das Auftauchen von V^{5+} konnte vor allem auf V_2O_5 zurückgeführt werden, das durch die Oxidation an der Oberfläche des VO_2 entstand. Aufgrund dessen wurde bei den XPS-Oberflächenmessung für die Oxidationszustände des V vor allem V^{5+} beobachtet und nur geringere Konzentrationen V^{4+} , das dem VO_2 zugeordnet werden konnte. Rechnungen ergaben, dass die V_2O_5 -Schicht an der Oberfläche ungefähr 3 nm dick war. Nach dem Absputtern der Oberflächen der Probenschichten wurde die Intensität des V^{5+} -Peaks niedriger, während der V^{4+} -Peak intensiver wurde und zusätzlich die Peaks für V^{3+} , das dem V_2O_3 zugeordnet werden konnte, sowie für $V^{2+/1+}$ auftauchten. Der gleiche Trend der Reduzierung des V, der hier anhand von Probenschichten aus Ba-dotiertem VO_2 dargestellt wurde, zeigte sich auch bei XPS-Messungen an Schichten aus mit Mg, Sr und Ca dotiertem VO_2 (nicht dargestellt).

Der Peak von $V^{2+/1+}$, der von Silversmit et al. zwischen dem Signal von V^{0+} und V^{3+} beobachtet wurde, konnte nicht eindeutig V^{2+} oder V^{1+} zugeordnet werden [173]. Es war kein Vanadiumoxid bekannt, in dem V mit einem Oxidationszustand von +1 vorliegt. V^{2+} konnte dem Vanadiummonoxid VO zugeordnet werden. Die Reduktion bis zum V^{0+} wie für metallisches Vanadium konnte für die Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse der Anpassungen der Peaks der beobachteten Photoelektronenlinien für V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} , $V^{2+/1+}$ $2p_{3/2}$, Ba^{2+} $3d_{5/2}$ und O^{2-} $1s$ sind in Tabelle 6.5 zu finden. Für die XPS-Oberflächenmessungen wurde außerdem relativ viel Kohlenstoff (zwischen 23,9 und 38,0 at.%) detektiert, der bei der Zuordnung in Tabelle 6.5 wegen der Übersichtlichkeit weggelassen wurde. Des Weiteren ergab sich für alle untersuchten Erdalkalimetalle, dass für hoch dotiertes im Vergleich zu niedrig dotiertem VO_2 das Verhältnis von V^{5+} / V^{4+} i. d. R. höher ausfiel. Durch die Erhöhung der Dotierkonzentration der Erdalkalimetalle erhöhte sich also die V^{5+} -Konzentration im VO_2 . Die Reduktion des V mit steigender Sputterdauer, die anhand der XPS-Messungen an Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 festgestellt werden konnte, konnte ebenfalls von Silversmit et al. für V_2O_5 beobachtet werden [173]. Bei XPS-Tiefenmessungen verschob das Signal von V $2p_{3/2}$ mit steigender Sputterdauer zu niedrigeren BE, wodurch V bis zum metallischen Zustand V^{0+} reduziert wurde [173].

Tabelle 6.5: XPS-Anpassungsparameter für die Signale der Bindungsenergien (BE) von V $2p$, O $1s$ und C $1s$ für Schichten aus $V_{0,917}Ba_{0,083}O_2$ (S11) und $V_{0,827}Ba_{0,173}O_2$ (S12) an der Oberfläche sowie nach dem Absputtern mit Ar^+ nach 60, 180 und 360 sec. Konzentrationen ermittelt aus den Intensitäten der Signale sowie der Shake-up-Satelliten.

Probe	Sputtern	$(VO_x) O^{2-} 1s$		$V^{5+} 2p_{3/2}$		$V^{4+} 2p_{3/2}$		$V^{3+} 2p_{3/2}$		$V^{2+/1+} 2p_{3/2}$		$Ba^{2+} 3d_{5/2}$	
		BE (eV)	(at.%)	BE (eV)	(at.%)	BE (eV)	(at.%)	BE (eV)	(at.%)	BE (eV)	(at.%)	BE (eV)	(at.%)
S11	–	530,00	38,7	517,19	16,8	516,04	5,4	–	–	–	–	780,08	2,0
	60 sec	530,00	57,4	517,17	11,1	516,04	12,2	515,09	10,6	513,80	4,2	780,17	4,6
	180 sec	530,00	54,1	517,30	8,0	516,04	11,3	515,09	14,8	513,47	7,2	780,03	4,6
	360 sec	530,00	55,0	517,21	9,8	516,19	2,3	515,18	18,0	513,37	11,0	779,92	4,0
S12	–	530,00	39,7	517,11	18,3	516,14	3,8	–	–	–	–	780,00	3,6
	60 sec	530,00	57,3	517,10	10,1	515,98	12,4	515,09	8,9	513,87	3,9	780,05	7,3
	180 sec	530,01	55,9	517,17	8,0	516,04	10,7	515,09	12,5	513,80	5,4	780,04	7,4
	360 sec	530,01	56,6	517,30	5,9	516,04	8,8	515,09	15,5	513,50	6,2	779,97	7,0

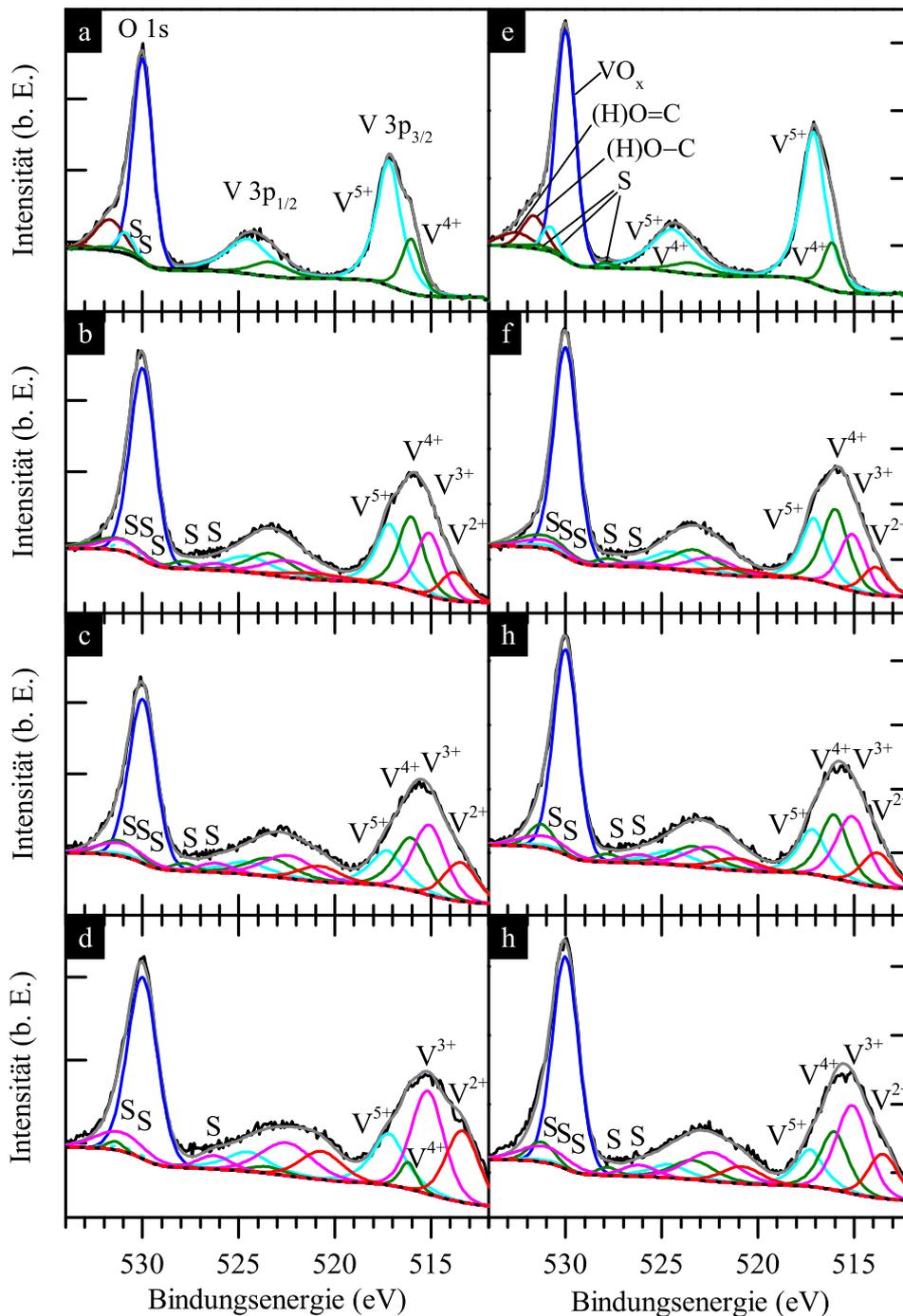


Abbildung 6.7: XPS-Spektren für Bindungsenergien (BE) von 512 bis 534 eV von Schichten aus $V_{0,917}Ba_{0,083}O_2$ (a-d) und $V_{0,827}Ba_{0,173}O_2$ (e-h), abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ C$ auf Quarzglas (≈ 100 nm). Zu sehen sind die XPS-Oberflächenspektren (a,e) sowie die XPS-Tiefenspektren nach dem Absputtern der Oberflächen nach 60 sec (b,f), 180 sec (c,g) und 360 sec (d,h). Die graue Kurve zeigt die Anpassungskurven, die gepunktete den Shirley-Untergrund und die blaue die Gauß-Lorentz-Anpassungskurven der O 1s-Signale. Die cyane Kurve zeigt die Gauß-Lorentz-Anpassungskurven für $V^{5+} 2p_{3/2}$ und $V^{5+} 2p_{1/2}$, die grüne die für $V^{4+} 2p_{3/2}$ und $V^{4+} 2p_{1/2}$, die magentafarbene die für $V^{3+} 2p_{3/2}$ und $V^{3+} 2p_{1/2}$ und die rote die für $V^{2+/1+} 2p_{3/2}$ und $V^{2+/1+} 2p_{1/2}$. Die zugehörigen Shake-up-Satelliten wurden mit „S“ markiert.

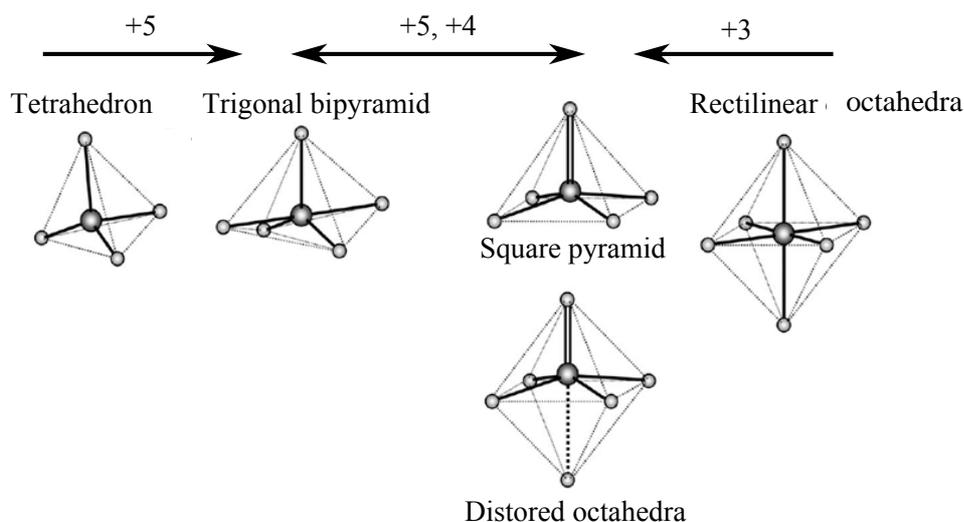


Abbildung 6.8: Vanadium-Sauerstoff-Koordination für die verschiedenen Oxidationszustände des V zwischen +3 für V_2O_3 und +5 für V_2O_5 sowie +4 für VO_2 und der Mischzustände mit +3 bzw. +4 für die Magnéli-Phasen V_nO_{2n-1} sowie +4 bzw. +5 für die Wadsley-Phasen V_nO_{2n+1} .

Natur von V^{3+} und V^{5+}

V liegt im undotiertem VO_2 als V^{4+} -Kation vor, während es im V_2O_5 als V^{5+} vorliegt. Beide Oxidationszustände des V gleichzeitig sind in den Wadsley-Phasen V_nO_{2n+1} vorhanden, einer homogenen Serie von Verbindungen mit Kristallstrukturen die sowohl Dioxid- als auch Pentoxidcluster enthalten, die aus $V^{4+}O_6$ -Oktaedern bzw. $V^{5+}O_4$ -Tetraedern aufgebaut sind (siehe Abbildung 6.8). Die $V^{4+}O_6$ -Oktaeder werden mit $V^{5+}O_4$ -Tetraedern verknüpft, wobei für $n = 2$ (V_2O_5) nur noch $V^{5+}O_4$ -Tetraeder und für $n = \infty$ (VO_2) nur $V^{4+}O_6$ -Oktaeder vorliegen [268].

Das Auftreten von V^{3+} -Kationen konnte auch für Schichten aus W-dotiertem VO_2 anhand von Mehrfachpeaks des V $2p_{3/2}$ -Signals festgestellt werden (siehe Abbildung 5.16). Bei den XPS-Tiefenspektren trat für diese Proben-schichten ein Peak auf, der dem $V^{3+} 2p_{3/2}$ zugeordnet werden konnte. Andere Autoren stellten für Schichten aus W-dotiertem VO_2 ebenfalls Mehrfachpeaks für das V $2p_{3/2}$ -Signal fest, die V^{4+} und V^{3+} zugeordnet wurden [46]. Die Bildung von V^{3+} im VO_2 führt zur Auflösung von $V^{4+} - V^{4+}$ -Bindungen (halbgefüllte $3d$ -Zustände). Dieser Ladungstransfer wird als Ursache für die Verringerung der Übergangstemperatur des MIT bei der Dotierung mit W, Nb oder Mo verantwortlich gemacht.

Für die Vanadate konnte in anderen Arbeiten gezeigt werden, dass es zum Ladungstransfer kommt, wenn Fremdatome wie Ca, Ba, Sr oder Na in das V-O-Kristallgitter eingebaut werden [269]. Dabei entstehen Polyeder, die sich entweder entlang der Kanten oder an den Ecken berühren [269]. In den Vanadaten kann V in gemischten Oxidationszuständen aus V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} und V^{5+} vorliegen. Für die Vanadate mit der Strukturformel MeV_6O_{11} (Me = Sr, Ba) bildete sich die Verbindung $Me^{2+}V_4^{3+}V_2^{4+}O_{11}$. Für diese Verbindungen konnte festgestellt werden, dass die Me^{2+} -Kationen von $V^{4+}O_6$ - und $V^{3+}O_6$ -Oktaedern eingeschlossen wurden [270,271]. Für die Hochdruckphase von $(NH_4)_2V_3O_8$ bildeten sich regelmäßig angeordnete Kristallgitter, die V^{5+} in Form von $V^{5+}O_4$ -Tetraedern und V^{4+} in Form von $V^{4+}O_6$ -Oktaedern enthielten, während die Lücken von NH_4^+ -Komplexen gefüllt wurden [269].

Für das Bariumvanadat $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ konnten Guo et al. für die XPS-Signale von $\text{V } 2p_{3/2}$ ebenfalls eine Doppelpeakstruktur feststellen [272]. Die Autoren beobachteten einen Peak bei 515,8 eV und einen bei $\approx 516,5$ eV. Diese konnten entsprechend der chemischen Verschiebung des $\text{V } 2p_{3/2}$ den Kationen V^{4+} und V^{5+} zugeordnet werden. Anhand der Peakintensitäten konnte ein Verhältnis von V^{4+} zu V^{5+} von ungefähr 0,3 ermittelt werden [272].

Das Auftreten von V^{3+} und V^{5+} in besonders hohen Konzentrationen für die Proben-schichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 sprach für die Bildung von Vanadat-Verbindungen. Bei den Raman-Messungen an diesen Proben-schichten zeigten sich außerdem Raman-Moden die den Vanadaten zugeordnet werden konnten. Über die Natur der V^{3+} -Kationen dieser Proben-schichten konnte anhand der XPS-Untersuchungen keine eindeutige Aussage gemacht werden. Der Absputtervorgang der Probenoberflächen (für die XPS-Tiefenmessungen) führte zur Reduktion des V und an der Probenoberfläche konnte kein V^{3+} festgestellt werden.

Chemische Verschiebung der Barium-Signale

Für beide Proben-schichten aus $\text{V}_{0,917}\text{Ba}_{0,083}\text{O}_2$ und $\text{V}_{0,827}\text{Ba}_{0,173}\text{O}_2$ konnte anhand der XPS-Oberflächenspektren ein Signal bei einer BE von ungefähr 780,0 eV beobachtet werden, das $\text{Ba } 3d_{5/2}$ zugeordnet werden konnte. Dieses Signal entspricht dem Oxidationszustand Ba^{2+} aufgrund der chemischen Verschiebung für BaO [273]. Für die XPS-Tiefenspektren nach dem Absputtern der Probenoberflächen verschob die BE des $\text{Ba } 3d_{5/2}$ -Signals nicht. Das $\text{Ba } 3d_{5/2}$ -Signal stieg aber in der Intensität an. Dieser Intensitätsanstieg konnte auf das Absputtern der C-Verunreinigungen zurückgeführt werden und möglicherweise aus einem präferenziellen Sputtervorgang herrühren. Guo et al. konnten anhand von XPS-Untersuchungen für das Bariumvanadat $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ein $\text{Ba } 3d_{5/2}$ -Signal bei einer BE von 780,3 eV feststellen. Die chemische Verschiebung dieses Signals war für dieses Vanadat identisch wie für BaO [272].

Es war nicht bekannt, ob die chemischen Verschiebungen der XPS-Signale für Ba für das Peroxid BaO_2 anders ausfallen als für das Monoxid BaO , da keine entsprechenden XPS-Studien der Erdalkalimetallperoxide vorlagen. Die meisten Erdalkalimetall-Peroxide (z. B. MgO_2 oder BeO_2) sind nicht stabil und zerfallen bei niedrigen Temperaturen zum stabileren Monoxid [247]. Die Erdalkalimetallperoxide bestehen aus Me^{2+} -Kationen und Peroxid-anionen O_2^{2-} , deren O – O-Bindung seitlich zu den Me^{2+} -Kationen angeordnet ist, wodurch eine Dreieckstruktur mit dem Me^{2+} gebildet wird. Dadurch entstehen für die Peroxide $\text{Me}^{2+}\text{O}_2^{2-}$ -Komplexe, so dass der Oxidationszustand des Erdalkalimetallkations 2+ beträgt, wie bei den Monoxiden. Deswegen konnte davon ausgegangen werden, dass die chemischen Verschiebungen der XPS-Signale des Ba für BaO_2 ähnlich ausfallen würden wie für BaO .

Durch das Einbringen von Me^{2+} -Dotanden in das VO_2 -Kristallgitter könnten zwei an das Me^{2+} -Kation gebundene O^{2-} -Anionen zu Peroxidationen O_2^{2-} überführt werden, die effektiv als O^{1-} gewertet werden könnten. Dieser Ladungstransfer findet z. B. auch bei der F-Dotierung des VO_2 statt, wodurch die Oxidationszahl von -2 für die O^{2-} -Anionen auf -1 für die F^{1-} -Anionen sinkt. Bei der F-Dotierung wird aufgrund des Ladungstransfers mit den V^{4+} -Kationen, wobei homopolare $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$ -Bindungen aufgelöst werden, die monokline Phase geschwächt und die Übergangstemperatur sinkt, während die elektrische Leitfähigkeit steigt. Diese Annahme der Bildung von O^{1-} konnte anhand der durchgeführten Hall-Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands von den Schichten aus Erdalkalimetall-dotierten VO_2 nicht gestützt werden (siehe Abschnitt 6.7). Des Weiteren war davon auszugehen, dass beim

Einbringen von Erdalkalimetallkationen im VO_2 ein Ladungstransfer mit den V-Kationen stattfindet, da dies typischerweise für die Vanadate beobachtet werden konnte. Dadurch werden in den Vanadaten V^{5+} -Kationen erzeugt. Die Erhöhung der V^{5+} -Konzentration mit der Erhöhung der Erdalkalimetall-Konzentration konnte ebenfalls für die Proben-schichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 festgestellt, was sich anhand von den in diesem Abschnitt dargestellten XPS-Untersuchungen zeigte.



Abbildung 6.9: Demonstration der Farbveränderung bei der Erdalkalimetall-Dotierung von VO_2 anhand des Fotos von Schichten aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm, rechts) und $\text{V}_{0,918}\text{Sr}_{0,082}\text{O}_2$ (≈ 100 nm, links), abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas.

6.3 Erhöhung der optischen Bandlückenenergie

Abbildung 6.10 zeigt die Transmission $T(\lambda)$ im Wellenlängenbereich 200 bis 2700 nm von Schichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 ($\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ mit $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}$ und Sr), die bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas abgeschieden wurden. Darüber hinaus ist die Transmission $T(\lambda)$ von Probenschichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ zu sehen, die bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten (≈ 10 nm) auf Kalknatronglas abgeschieden wurden. Für alle Probenschichten konnte mit steigender Dotierkonzentration $x(\text{Me})$ im gesamten Wellenlängenbereich ($450 < \lambda < 2700$ nm) ein Anstieg von $T(\lambda)$ beobachtet werden, der sich sowohl im Tieftemperaturzustand für die Messtemperatur von $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven) als auch im Hochtemperaturzustand für $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte) zeigte. Mit steigendem $x(\text{Me})$ fiel die Erhöhung von $T(\lambda)$ für den Hochtemperaturzustand der entsprechenden Probenschichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ größer aus als für den Tieftemperaturzustand. Die Veränderung von $T(\lambda)$ wurde mit steigendem $x(\text{Me})$ zwischen beiden Zuständen niedriger.

Diese Beobachtungen konnten auf eine Destabilisierung der metallischen Phase und eine Stabilisierung der halbleitenden Phase zurückgeführt werden. Dieser Effekt zeigte sich auch bei der F-Dotierung (siehe Abschnitt 5.3). Darüber hinaus machten die Hall-Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes an diesen Probenschichten deutlich, dass das Erdalkalimetall-dotierte $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ im Hochtemperaturzustand, ebenso wie im Tieftemperaturzustand, ein halbleitendes Verhalten aufwies (siehe Abschnitt 6.7). Lederer et al. konnten für Dünnschichten aus Nb-dotiertem VO_2 für hohe Nb-Dotierkonzentrationen feststellen, dass beim Phasenübergang vom Tief- zum Hochtemperaturzustand zwar eine Veränderung der Kristallstruktur stattfand (von monoklin zu rutil). Die Hochtemperaturphase des Nb-dotierten VO_2 war aber ebenfalls halbleitend, wie die Tieftemperaturphase [274]. Dieser Effekt zeigt sich i. d. R. für ein Fermiglas.

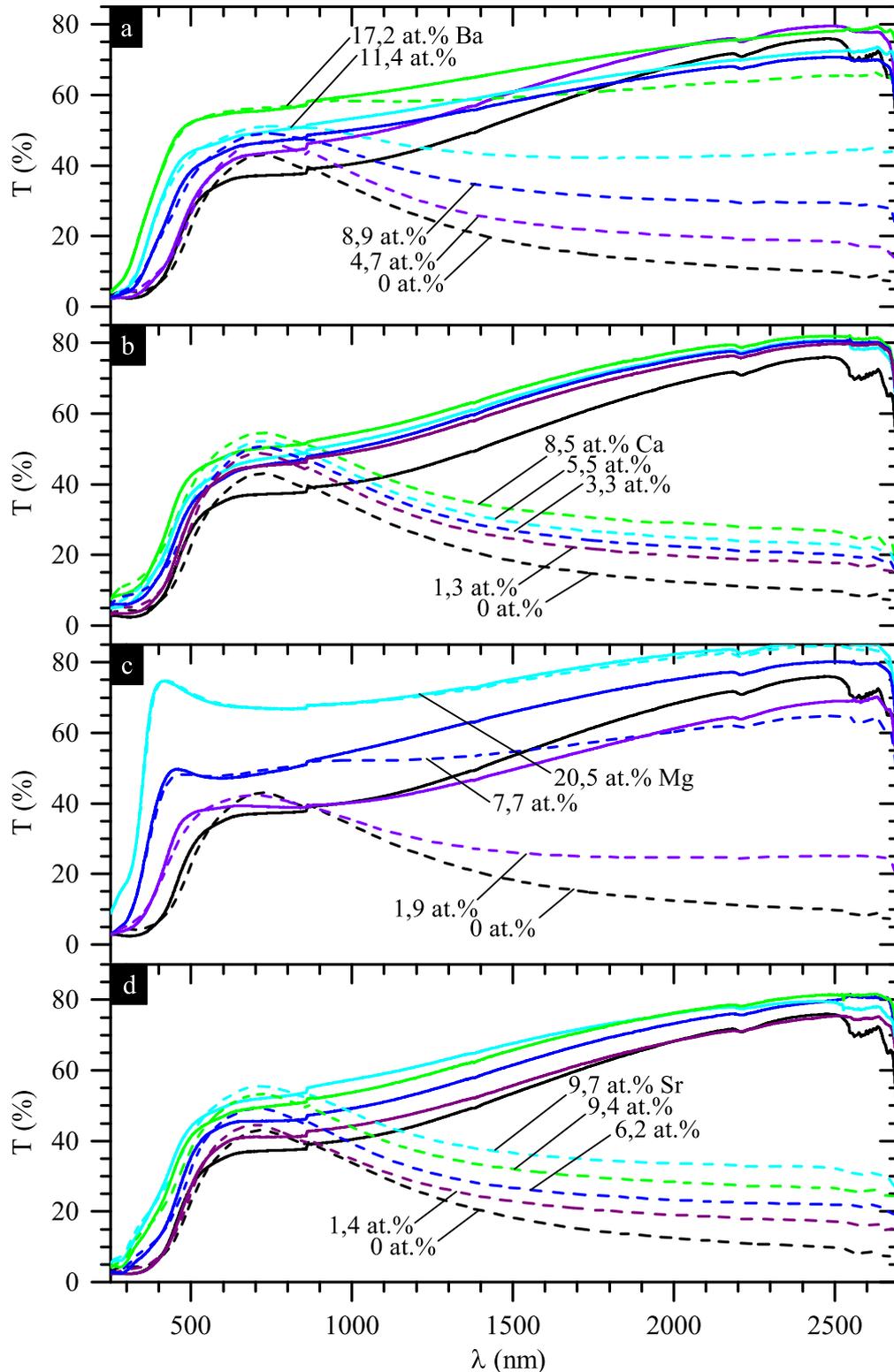
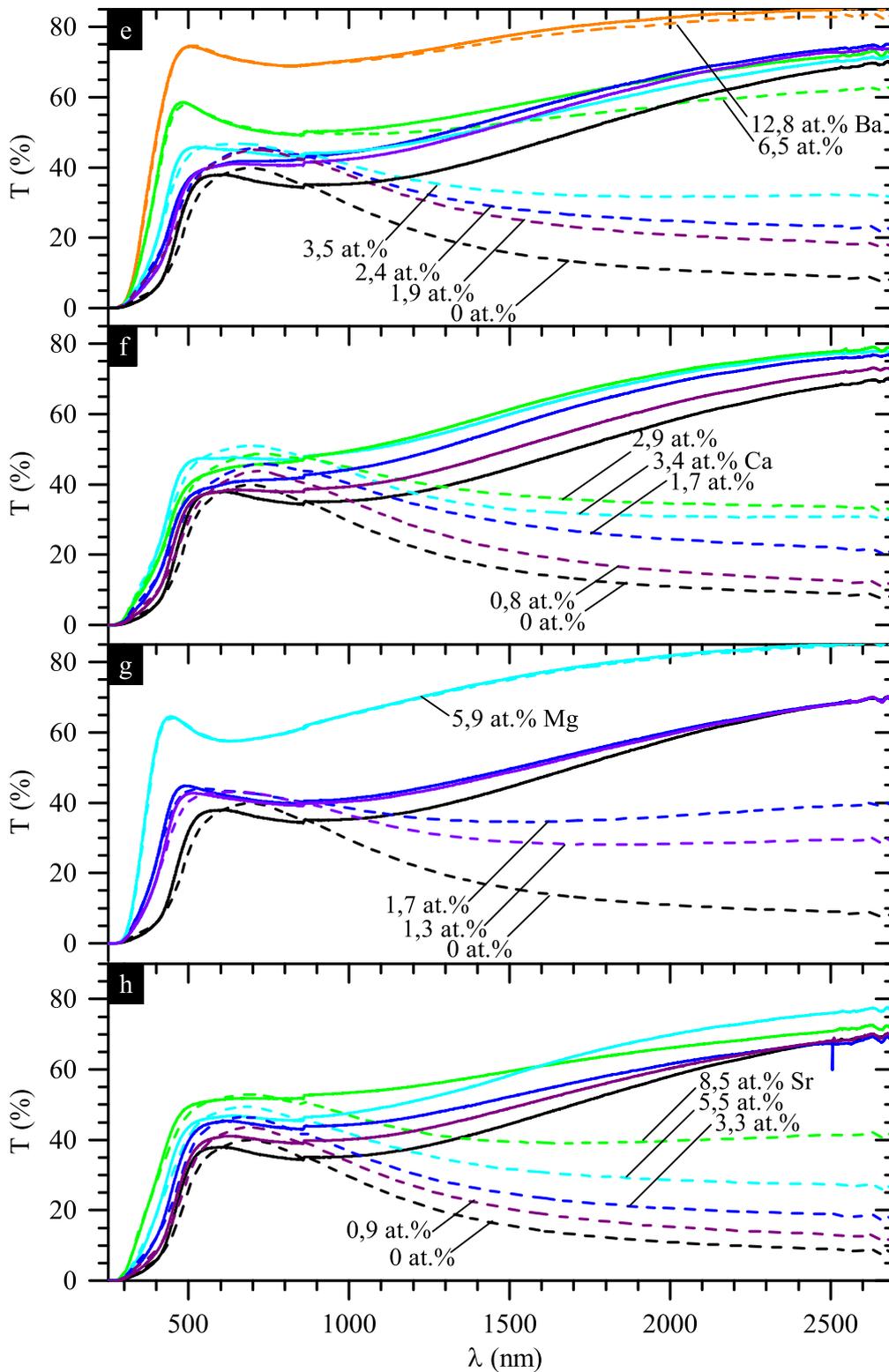


Abbildung 6.10: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $V_{1-x}Me_xO_2$ (≈ 100 nm) mit Me = Ba (a,e), Ca (b,f), Mg (c,g) und Sr (d,h) im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurve) und im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte). Die Probenschichten wurden bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas abgeschieden (a-d) sowie bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ auf Pufferschichten (≈ 10 nm) aus TiO₂ (e-h). Fortsetzung nächste Seite ...



... Fortsetzung Abbildung 6.10. $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ -Schichten mit Me = Ba (e), Ca (f), Mg (g), Sr (h), abgeschieden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten.

Anhand der Transmissionsspektren in Abbildung 6.10 ist zu sehen, dass die Absorptionskanten λ_k von Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 mit steigenden Erdalkalimetall-Dotierkonzentrationen eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenlängen λ erfuhren. Auf einem Foto in Abbildung 6.9 sind Schichten aus $\text{V}_{0,918}\text{Sr}_{0,082}\text{O}_2$ (links) und aus undotiertem VO_2 (rechts) zu sehen. Der subjektive Farbeindruck veränderte sich aufgrund der Erdalkalimetall-Dotierung von braun nach hellgelb bzw. grau, wie anhand des Fotos zu sehen ist. Die Schichtdicke der Probenschichten lag bei ungefähr 100 nm für $\text{V}_{0,918}\text{Sr}_{0,082}\text{O}_2$ und bei 80 nm für undotiertes VO_2 . Die Helligkeitsempfindlichkeit des menschlichen Auges ist auf Licht mit Wellenlängen von über $\lambda \approx 400$ nm begrenzt, als die Untergrenze der Lichtwellenlänge, die gerade noch wahrgenommen werden kann. Da die Absorptionskante λ_k für undotiertes VO_2 über 400 nm lag, wurde von der entsprechenden Probenschicht ein Teil des blaugrünen Spektralbereichs des Lichts absorbiert, wodurch ein braungelber Farbeindruck entstand. Der Effekt der Erdalkalimetall-Dotierung auf die effektive Farbwiedergabe wurde außerdem anhand des berechneten Farbwiedergabeindex R_a untersucht. Die Ergebnisse dieser Berechnungen wurden in Abschnitt 6.7 dargestellt.

Die optische Bandlücke der Schichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 wurde, wie in

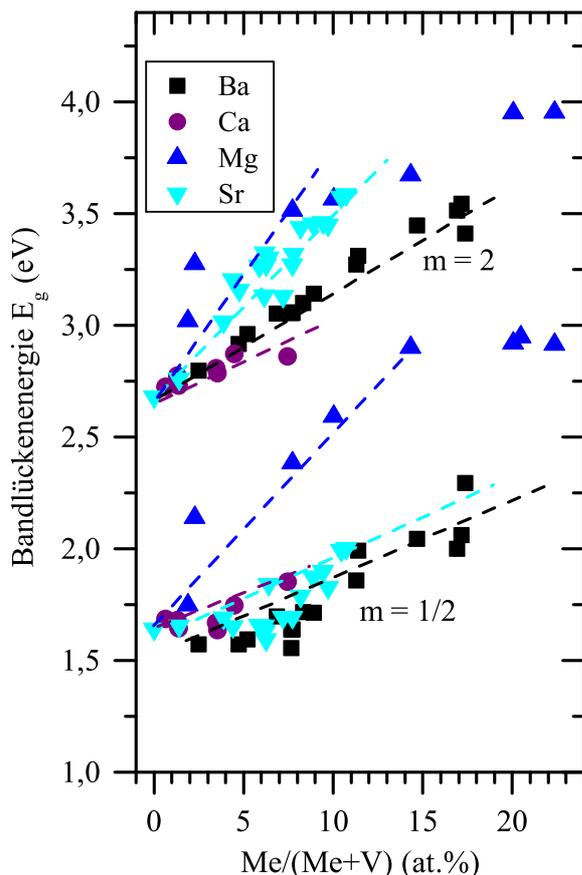


Tabelle 6.6: Veränderung der Energie der optischen Bandlücke dE_g/dx von $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Konzentration der Dotierstoffe Ba, Ca, Mg, Sr, W sowie F ($\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$). Berechnet anhand von E_g aus Abbildung 5.9 (F), Abbildung 5.13 (W) sowie Abbildung 6.11.

Dotand	dE_g/dx (eV/at.%)	
	$m = 2$	$m = 1/2$
Ba	0,048	0,045
Ca	0,028	0,027
Mg	0,067	0,090
Sr	0,069	0,031
W	-0,015	-0,042
F	0,25	0,33

Abbildung 6.11: Energie der optischen Bandlücke E_g von $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration für $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}$ und Sr berechnet mit der Tauc-Methode anhand von Gleichung 4.6 unter der Annahme eines indirekten Bandübergangs ($m = 1/2$) und eines direkten Bandübergangs ($m = 2$). Die Probenschichten wurden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas abgeschieden.

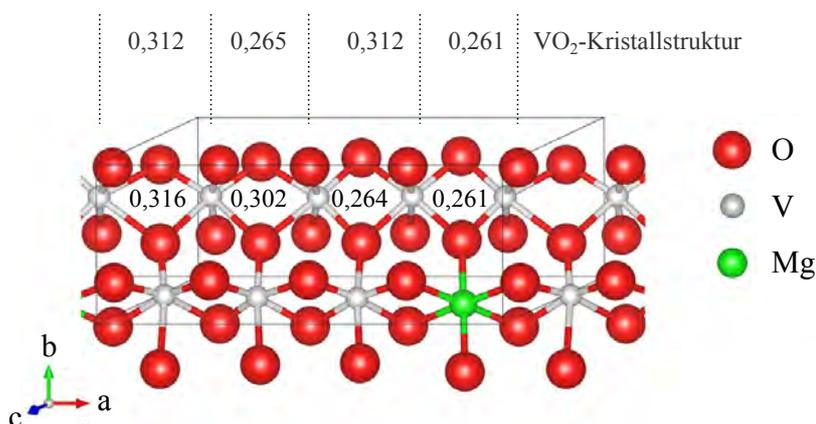


Abbildung 6.12: Struktur einer $V_{0,875}Mg_{0,125}O_2$ -Supercelle, berechnet anhand der HSE-Hybridfunktionalmethode. Aus: [275]

Abschnitt 4.1.6 beschrieben, mit der Tauc-Methode anhand des Absorptionskoeffizienten α bestimmt. Da die Natur des optischen Bandübergangs für VO_2 bisher aufgrund der starken Elektronenkorrelation noch relativ unbekannt war, wurden in der Literatur für die Energie der optischen Bandlücke zwei unterschiedliche Werte angegeben. Unter der Annahme eines indirekten Bandübergangs wurden Werte von $E_g \approx 1,7$ eV für undotiertes VO_2 angegeben (entsprechend der Tauc-Methode mit $m = 1/2$). Für eine direkte optische Bandlücke ergaben sich Energien von etwa 2,6 eV ($m = 2$).

Abbildung 6.11 zeigt die berechnete optische Bandlückenenergie E_g der Probenschichten aus $V_{1-x}Me_xO_2$ (mit $Me = Mg, Ca, Sr$ und Ba) in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration $x(Me)$, die bei $\vartheta_5 = 550^\circ C$ auf Quarzglas abgeschieden wurden. E_g stieg mit steigendem $x(Me)$. Es konnte ein linearer Zusammenhang von E_g zu $x(Me)$ im Dotierkonzentrationsbereich von etwa 0 bis 15 at.% für alle Erdalkalimetall-Dotanden beobachtet werden. Für undotiertes VO_2 ergab sich $E_g = 2,68$ eV für $m = 2$ und 1,64 eV für $m = 1/2$. Für Erdalkalimetall-dotiertes $V_{1-x}Me_xO_2$ mit $x(Mg) = 7,7$ at.% war $E_g = 3,51$ eV für $m = 2$ bzw. 2,38 eV für $m = 1/2$, für $x(Ca) = 7,4$ at.% war $E_g = 2,86$ bzw. 1,85 eV, für $x(Sr) = 6,4$ at.% war $E_g = 3,30$ bzw. 1,84 eV und für $x(Ba) = 6,8$ at.% war $E_g = 3,05$ bzw. 1,70 eV (für $m = 2$ bzw. $m = 1/2$).

Tabelle 6.6 zeigt die Veränderung der optischen Bandlückenenergie E_g in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration $x(Me)$. Diese Veränderung war für Mg mit +0,090 eV/at.% und Ba mit +0,045 eV/at.% am höchsten und für Sr und Ca mit +0,031 bzw. +0,027 eV/at.% am niedrigsten ($m = 1/2$). Der Einfluss auf die Bandlücke der W- und F-Dotierungen (der im vorigen Kapitel untersuchten Probenschichten) wurde ebenfalls berechnet. Die entsprechende Veränderung betrug $-0,042$ eV/at.% W und +0,33 eV/at.% F ($m = 1/2$). Li et. al. ermittelten für Mg-dotiertes VO_2 eine Erhöhung der Bandlückenenergie von $E_g = 1,71$ eV für undotiertes VO_2 auf $E_g = 2,04$ eV bei 8,8 at.% Mg für $m = 1/2$ und von $E_g = 2,72$ eV auf 3,0 eV für $m = 2$, was einer Veränderung von +0,039 eV/at.% Mg ($m = 1/2$) entsprach [185,276]. Zhou et al. konnten für Nanopartikelschichten aus Mg-dotiertem VO_2 die Absorptionskante von $\lambda_k \approx 440$ nm für solche aus undotiertem VO_2 auf $\lambda_k \approx 490$ nm für solche aus mit 3,8 at.% Mg dotiertem VO_2 verschieben. Die Energie der optischen Bandlücke vergrößerte sich dabei von $E_g = 2,0$ auf 2,4 eV ($m = 1/2$) um +0,105 eV/at.% Mg [230]. Hu et al. un-

tersuchten ebenfalls die optische Bandlücke von Mg-dotiertem VO₂ mit sehr hohen Mg-Dotierkonzentrationen. Die Autoren ermittelten eine Verbreiterung der optischen Bandlücke um 0,034 eV/at.% Mg ($m = 1/2$) [275]. Außerdem führten sie Rechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT), einer Perdew-Burke-Ernzerhof-Version (PBE) der generalisierten Gradientennäherung und der Heyd-Scuseria-Ernzerhof-Hybridfunktionalmethode (HSE) durch. Ein Mg-Atom wurde dabei auf einem V-Platz im VO₂-Kristallgitter der monoklinen M₁-Phase platziert, wodurch die V – V-Abstände für die relaxierte V_{1-x}Mg_xO₂-Kristallstruktur für $x(\text{Mg}) = 12,5$ und 25 % entlang der *a*-Achse verschoben (siehe Abbildung 6.12). Aus der daraus resultierenden Veränderung der berechneten Bandstrukturen ergab sich eine Energieerhöhung der optischen Bandlücke auf $E_g = 2,07$ eV für V_{0,875}Mg_{0,125}O₂ und auf $E_g = 2,12$ eV für V_{0,75}Mg_{0,25}O₂ ($m = 1/2$) [275].

Für Dünnschichten aus undotiertem VO₂ mit einer nanoporösen Kristallitstruktur wurde im Vergleich zu polykristallinen Dünnschichten ebenfalls eine Verschiebung der Absorptionskante zu niedrigeren Wellenlängen festgestellt. Dabei konnte ein Zusammenhang mit der Größe der Kristallite festgestellt werden [222]. Dieser Effekt wurde auf die Effective Medium Theory (EMT) zurückgeführt. Entsprechend dieser Theorie hat die Veränderung der Kristallitstruktur eines Materialsystems einen Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften und die Breite der optischen Bandlücke. Die EMT wurde in Abschnitt 6.5 im Zusammenhang mit Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO₂ beschrieben.

6.4 Übergangstemperatur des Metall-Isolator-Übergangs

Zu diesem Zeitpunkt lagen keine Studien vor, die den Einfluss der Dotierungen mit Ca, Sr und Ba auf die thermochromen Eigenschaften von VO₂ untersuchten. In Abbildung 6.13 ist die berechnete Übergangstemperatur ϑ_c des MIT für Probenschichten aus dotiertem VO₂ in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration für die Dotanden Mg, Ca, Sr, Ba sowie W und F zu sehen. ϑ_c wurde aus dem Mittelwert von oberer und unterer Übergangstemperatur (ϑ_c^i bzw. ϑ_c^d) gebildet, die sich aus der ersten Ableitung von $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ nach ϑ ergaben, anhand der Temperatur-Transmissionshysterese bei Erhöhung bzw. Verringerung der Mess-temperatur (siehe Abschnitt 4.1.6). Die obere und untere Übergangstemperatur ϑ_c^i und ϑ_c^d wurden durch Balken im Diagramm dargestellt. Deren Differenz, der Hysteresebreite $\Delta\vartheta$, entspricht die Balkenbreite. Für die Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO₂ war $\Delta\vartheta$ im Dotierkonzentrationsbereich von 0 bis 10 at.% relativ breit und zum Teil breiter als für die Probenschicht aus undotiertem VO₂, für die $\Delta\vartheta$ bei 10,1 K lag.

Des Weiteren zeigte sich für die Dotierungen mit allen untersuchten Erdalkalimetallen Me = Mg, Ca, Sr und Ba, dass die Übergangstemperatur ϑ_c des MIT von der Dotierkonzentration $x(\text{Me})$ abhing. Für den Dotierkonzentrationsbereich $0 < x(\text{Me}) < 10$ at.% wurde eine lineare Abhängigkeit beobachtet. In Tabelle 6.7 wurden die berechneten Steigungen $d\vartheta_c/dx$ aufgelistet. Im Vergleich zu den Dotierungen mit W oder F fiel der Einfluss der Erdalkalimetall-Dotanden auf ϑ_c eher gering aus. Für alle Erdalkalimetall-Dotanden sank ϑ_c mit steigender Dotierkonzentration $x(\text{Me})$. Die Verringerung war für Ba und Sr mit $-0,6$ K/at.% am höchsten und fiel mit $-0,5$ bzw. $-0,4$ K/at.% für Ca und Mg etwas niedriger aus. Mlyuka et al. stellten für gesputterte Dünnschichten aus Mg-dotiertem VO₂ eine Verringerung von ϑ_c um ≈ -3 K/at.% fest [229]. Die Autoren konnten nicht ausschließen, dass die Bedingungen des Sputterprozesses einen starken Einfluss auf ϑ_c hatten. Zhou et al. unter-

suchten Nanopartikel aus Mg-dotiertem VO_2 und ermittelten in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit etwa $-0,6 \text{ K/at.}\%$ [230].

Die Verringerung der Übergangstemperatur ϑ_c mit dem Einbringen von Erdalkalimetall-Dotanden konnte mit den bekannten Theorien, die von einer Veränderung der elektronischen Struktur des VO_2 ausgehen, nicht erklärt werden [50]. Für andere Dotierelemente, z. B. W oder Mo, wurde die Verringerung von ϑ_c auf die Veränderung der elektronischen Struktur des VO_2 zurückgeführt. Dabei werden Kationen mit höherem Oxidationszustand als +4 (des V^{4+} -Kations auf einem VO_2 -Gitterplatz) eingebracht, z. B. W^{6+} oder Mo^{6+} . Durch den Ladungstransfer vom W^{6+} -Kation zu den zwei benachbarten V^{4+} -Kationen wird eine homopolare $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$ -Bindung aufgebrochen, wodurch eine $\text{V}^{3+} - \text{V}^{4+}$ -Bindung entsteht, und eine $\text{W}^{6+} - \text{V}^{3+}$ -Bindung bildet sich aus [93]. Es entstehen also zwei V^{3+} -Kationen und zwei zusätzliche (quasi frei bewegliche) Elektronen werden dem VO_2 -Kristallgitter zur Verfügung gestellt (donatorartige Dotierung). Aufgrund des Verschwindens von zwei homopolaren $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$ -Bindungen kommt es zur Destabilisierung der antiferromagnetischen Störung und zur Schwächung der monoklinen Phase des VO_2 , wodurch die Übergangstemperatur des MIT mit steigender W-Dotierkonzentration sinkt. Der gleiche Effekt tritt für fünffachgeladene Kationen z. B. Nb^{5+} auf, die zur Auflösung einer homopolaren $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$ -Bindungen und zur Bildung von einem V^{3+} führen. Für diese fällt die Verringerung von ϑ_c nur etwa halb so hoch aus wie für W. Der Oxidationszustand der Erdalkalimetallkationen liegt aber typischerweise bei +2. Würde man nun davon ausgehen, dass die Erdalkalimetallkationen Me^{2+} auf einem V^{4+} -Platz im VO_2 -Kristallgitter eingebaut werden, wie es für Cr^{3+} - oder Al^{3+} -Kationen der Fall ist, würde man eine akzeptorartige Dotie-

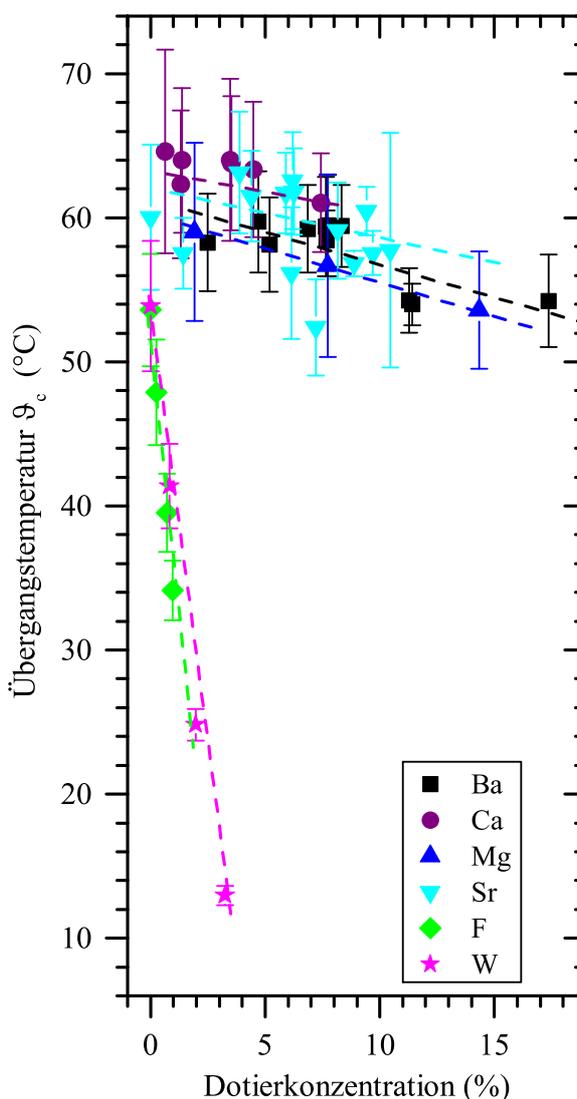


Abbildung 6.13: Übergangstemperatur ϑ_c von $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration $x(\text{Me})$ für $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}$ und W bzw. von $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ in Abhängigkeit von $x(\text{F})$. (Balken zeigen $\Delta\vartheta$ entsprechend der oberen bzw. unteren Übergangstemperatur)

rung des VO_2 erwarten. Durch den Ladungstransfer vom Me^{2+} -Kation zu den zwei nächsten V^{4+} -Kationen könnte man, analog zur Beobachtung für Cr^{3+} oder Al^{3+} , eine $\text{Me}^{2+} - \text{V}^{5+}$ - und eine $\text{V}^{5+} - \text{V}^{4+}$ -Bindung erwarten. Bei der Erdalkalimetall-Dotierung würden demzufolge zwei Löcher pro Me^{2+} erzeugt werden. Nicht alle durch Fremdatome induzierten Löcher sind frei beweglich. Man würde ein freies Loch und ein gebundenes in der Nachbarschaft zu entsprechenden Kation-Fehlstellen erwarten [50]. Diese Bildung von V^{5+} -Kationen aufgrund der Erdalkalimetall-Dotierung von VO_2 konnte anhand von XPS-Untersuchungen im Abschnitt 6.2.3 bestätigt werden. Die V^{5+} -Kationen stabilisieren typischerweise die antiferromagnetische Störung im monoklinen VO_2 -Kristallgitter und stärken die monokline Phase des VO_2 , wodurch die Übergangstemperatur steigt. Unter dieser Voraussetzung müsste die Dotierung mit Erdalkalimetall-Kationen Me^{2+} zur Erhöhung von ϑ_c führen, wie es z. B. für Cr^{3+} oder Al^{3+} beobachtet wurde. Die V^{5+} -Kationen werden im VO_2 -Gitter aufgrund ihres im Vergleich zu den V^{4+} -Kationen niedrigeren Ionenradius und weil sie im Gegensatz zu V^{4+} leere d -Orbitale aufweisen, die die π -Bindungen bilden, etwas aus der Mitte des O-Anionoktaeders verschoben. Diese Verschiebung führt zur Schwächung der O-Anionenkoordinierung. Für die Dotierungen mit kleineren Kationen wie Al^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} oder Cr^{3+} treffen diese Beobachtungen zu, wodurch diese Kationen in den Anionoktaedern mit niedrigerer Anionkoordination eingebaut werden, wobei die Stabilität der antiferromagnetischen Störung zunimmt und monokline Phase des VO_2 gestärkt wird [50].

Bei der experimentellen Untersuchung an mit Si, Al, Cr, Nb, Fe, Mn und Co dotierten VO_2 -Einkristallen ergab sich ein Zusammenhang zwischen dem Ionenradius des Dotanden und ϑ_c [36]. Dotanden mit einem größeren Ionenradius als V^{4+} , z. B. Nb^{5+} oder Ti^{4+} , verringerten die Übergangstemperatur. Der umgekehrte Fall wurde für Dotanden mit niedrigerem Ionenradius beobachtet, z. B. Cr^{3+} oder Al^{3+} [36]. Für alle Erdalkalimetalle (außer Be^{2+}) fällt der Ionenradius im Zustand Me^{2+} größer aus als für V^{4+} . Dies korreliert mit der Verringerung von ϑ_c , was für die dargestellten Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 beobachtet werden konnte. Darüber hinaus wurde diese These anhand von experimentellen Beobachtungen von Mac Chesney et al. und Berechnungen von Goodenough gestützt [36,50]. Dieses vom Ionenradius des Dotanden abhängige Verhalten von ϑ_c konnten auch Long et al. bei der Untersuchung von W-dotiertem VO_2 feststellen [214,251]. Das W^{6+} -Kation hat mit $0,74 \text{ \AA}$ einen etwas größeren Ionenradius als das V^{4+} -Kation mit $0,72 \text{ \AA}$, wodurch die VO_2 -Kristallstruktur eine Dehnung bzw. eine tensile Verspannung entlang der monoklinen a -Achse erfuh.

Es konnte festgestellt werden, dass die Übergangstemperatur ϑ_c des dotierten VO_2 von zwei unterschiedlichen Effekten beeinflusst wurde:

- a) Ist der Ionenradius des Dotanden Me größer als der von V^{4+} sinkt ϑ_c mit steigendem $x(\text{Me})$.
- b) Dotanden, die mehr Elektronen als V^{4+} in das stark korrelierte Elektronensystem einbringen, also effektiv Elektronen an V^{4+} -Kationen im VO_2 -Gitter abgeben, verringern ϑ_c .

Tabelle 6.7: Veränderung der Übergangstemperatur $d\vartheta_c/dx$ des MIT von $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration verschiedener Dotierstoffe.

Dotand	$d\vartheta_c/dx$ (K/at.%)
Ba	-0,6
Ca	-0,5
Mg	-0,4
Sr	-0,6
W	-12,6
F	-19,2

Darüber hinaus führte bei der Dotierung des VO_2 jeweils der umgekehrte Effekt zur Erhöhung von ϑ_c .

Für die Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 konnte anhand von XPS-Tiefenspektren gezeigt werden, dass sich verschiedene Spezies von Vanadium-Oxidationszuständen V^{3+} , V^{4+} und V^{5+} ausbildeten. Anhand von Raman-Messungen konnten Hinweise für die Bildung einer Vanadat-Kristallstruktur gefunden werden. Die Struktur der Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 könnte (wie die VO_2 -Struktur) aus VO_6 -Oktaedern bestehen, wobei die Erdalkalimetallkationen (wie in den Vanadaten) lokale Störungen hervorrufen würden, wodurch Oxoanion-Komplexe, wie VO_4^{3-} , gebildet werden könnten. Dabei würden sich also V^{5+} -Kationen bilden. Die Zunahme der V^{5+} - gegenüber der V^{4+} -Kationenkonzentration konnte für Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 mit Hilfe von XPS-Messungen festgestellt werden.

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass bei der Nichtstöchiometrie von dotiertem $\text{VO}_{2-\delta}$ donatorartige O^{2-} -Fehlstellen erzeugt wurden [73]. Diese aufgrund von Fehlstellen induzierten Donatoren könnten den Effekt der Dotierung mit akzeptorartigen Dotanden kompensieren, so dass der Einfluss der Dotanden erst für hohe Dotierkonzentrationen aufträte. Diese Annahme wurde durch die Ergebnisse der Untersuchungen der Ti-Dotierung gestützt. Für die Ti-Dotierung wurde in der Literatur sowohl die Erhöhung [92,223] als auch die Verringerung [36,88,277] von ϑ_c mit steigender Dotierkonzentration $x(\text{Ti})$ angegeben. Es war bekannt, dass Verspannungen des Kristallgitters, die Kristallitgrößen, Kristallitgrenzflächen-

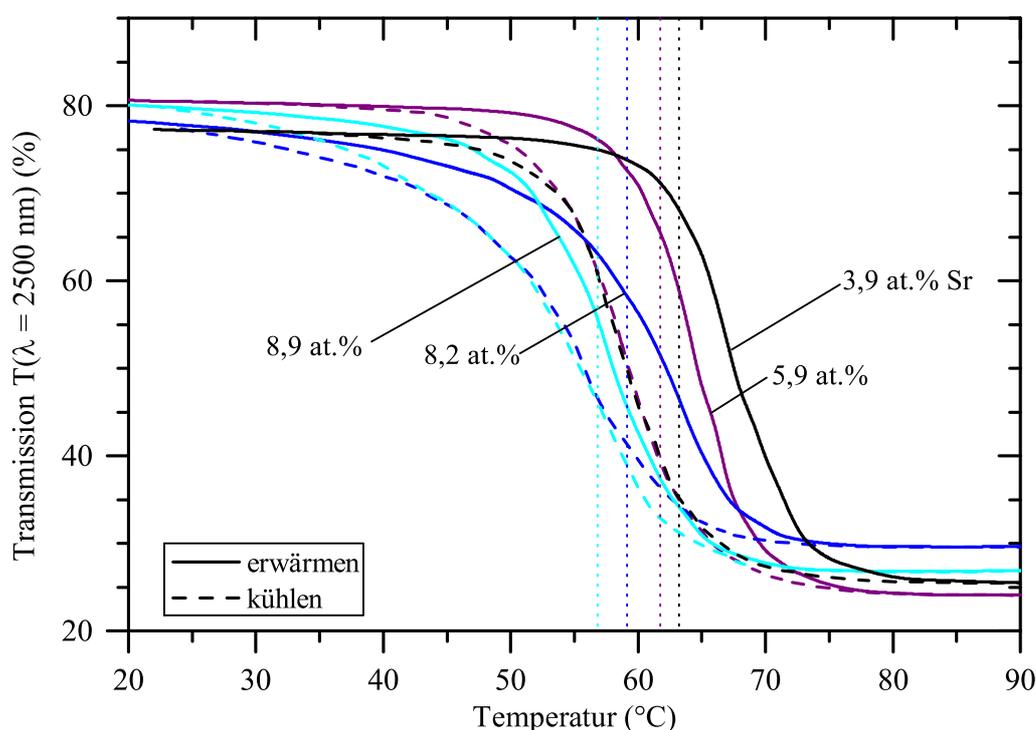


Abbildung 6.14: Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ mit verschiedenen Dotierkonzentrationen $x(\text{Sr}) = 3,9, 5,9, 8,2$ und $8,9$ at.%, abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. Die durchgezogenen Kurven zeigen den Transmissionsverlauf beim Erhöhen der Messtemperatur und die gestrichelten den bei der Temperaturverringerng.

effekte und durch Fehlstellen verursachte Veränderungen der Ladungsträgerkonzentration ebenfalls einen Einfluss auf ϑ_c haben können [68,190]. Diese Effekte können von den Herstellungsbedingungen oder der Herstellungsmethode abhängig sein (z. B. von der Herstellungstemperatur oder von den verwendeten Substraten).

Abbildung 6.14 zeigt die Temperatur-Transmissionshysteresen $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ für den Temperaturbereich zwischen 20 und 90°C von Probenschichten aus Sr-dotiertem VO_2 . Die Hystereseschleifen verschoben mit steigendem $x(\text{Sr})$ zu niedrigeren Temperaturen. Die Hysterese Steigung S nahm mit steigendem $x(\text{Sr})$ ab. Außerdem nahm die Hysteresebreite $\Delta\vartheta$ mit steigendem $x(\text{Sr})$ ab. Der hystereseartige Verlauf von $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ blieb im Gegensatz zur W-Dotierung auch bei hohen Konzentrationen $x(\text{Sr})$ erhalten. Bei der W-Dotierung schob die Hysteresebreite auf $\Delta\vartheta = 1,3 \text{ K}$ für $x(\text{W}) = 3,3 \text{ at.}\%$ zusammen. Die Hysteresebreite der Probenschichten mit Sr-Dotierkonzentrationen $< 10 \text{ at.}\%$ fiel relativ groß aus. Für die Probenschicht aus Sr-dotiertem VO_2 mit $x(\text{Sr}) = 6,3 \text{ at.}\%$ war $\Delta\vartheta = 6,0 \text{ K}$, um 5,1 K schmaler als für die aus undotiertem VO_2 . Die Temperatur-Transmissionshysterese der Probenschicht aus undotiertem VO_2 ist in Abbildung 5.12 zu sehen (schwarze Kurven).

Die Abnahme der Hysterese Steigung S mit steigendem $x(\text{Me})$ könnte auf das Schalten sehr vieler einzelner Kristallite unterschiedlicher Größe zurückgeführt werden [43]. Angenommen jeder Kristallit einer polykristallinen Schicht würde bei einer bestimmten von Temperatur mit Steigung ∞ über eine bestimmte Hysteresehöhe schalten [278]. Die Temperatur des Schaltvorgangs eines einzelnen Kristallits hinge von der Kristallitgröße ab. Für eine entsprechende Schicht würde sich der Hysteresezyklus als Summe der Hysteresezyklen der Einzelkristallite ergeben. Ein abrupter Schaltvorgang und eine sehr große Hysterese Steigung tritt typischerweise für einkristallines VO_2 auf [37]. Es wurde experimentell mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie (S-SNIM) bestätigt, dass die Nukleation der rutilen Phase innerhalb der monoklinen Matrix zum Großteil sehr nah an den Korngrenzflächen ($\approx 10 \text{ nm}$) begann. Bei steigender Temperatur wuchsen die rutilen Cluster und verbanden sich anschließend [279]. ϑ_c war also bereichsabhängig innerhalb der Kristallite. Aufgrund der Verteilung von ϑ_c für unterschiedliche Cluster sank demzufolge die Hysterese Steigung, wie es bei einem martensischen Phasenübergang für polykristalline Kristalle der Fall ist [205]. Für die Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 konnte eine sehr große Distribution der Größe und der Form der Kristallite festgestellt werden (siehe REM-Oberflächenaufnahmen in Abbildung 6.4).

Bei der Dotierung mit niedrigen Erdalkalimetall-Konzentrationen traten relativ große Hysteresebreiten $\Delta\vartheta$ auf. Das könnte ebenfalls auf die Veränderung der Kristallitstruktur zurückgeführt werden. Aufgrund der martensischen Natur des MIT von VO_2 stieg die Hysteresebreite $\Delta\vartheta$ typischerweise bei kleiner werdenden Kristallitgrößen. Dieser Anstieg wurde auf das Auftauchen von Nebenphasen oder amorphen Phasen an Korngrenzen zurückgeführt [280]. Bei der Analyse von (freistehenden) Kristalliten mit wohldefinierter Größe wurde festgestellt, dass $\Delta\vartheta$ durch die Verringerung der Korngrenzflächen erhöht werden konnte [280,281]. Die Autoren stellten fest, dass die Korngrenzen und nicht die Kristallitgrößen einen starken Einfluss auf die Hysteresebreite hatten. Besonders große Hysteresebreiten von mehr als 40 K konnten beispielsweise für isolierte VO_2 -Nanopartikel festgestellt werden [281]. Hier treten gewissermaßen keine Korngrenzeneffekte auf. Für die Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 bildeten sich teilweise miteinander verwachsene und auch freistehende Kristallite, die deutlich weniger Korngrenzflächen aufwiesen als für die Probenschichten aus undotiertem VO_2 beobachtet wurden. Diese Veränderung der Kristallitstruktur

impliziert, dass die Verringerung von $\Delta\vartheta$ auf die Abnahme der Korngrenzeffekte zurückzuführen sein könnte. Für hohe Erdalkalimetall-Dotierkonzentration > 10 at.% sank $\Delta\vartheta$, was auf die Zunahme von strukturellen Defekten zurückgeführt werden könnte [89,201,223].

Für polykristalline Schichten aus undotiertem VO_2 konnte beobachtet werden, dass die Übergangstemperatur ϑ_c mit der Verringerung der Kristallitgrößen abnahm [190,195,205,206,221,222,281]. Diese Abnahme von ϑ_c konnte auf die aufgrund der kleineren Kristallite erhöhte Defektkonzentration zurückgeführt werden, die sich außerdem auf die Hysteresebreite auswirkte. Wenn die Kristallitgrößen klein wurden, dominierten immer mehr die Korngrenzen und damit stieg die Defektkonzentration. Die Verringerung von ϑ_c mit steigender Erdalkalimetall-Dotierkonzentration, die im Zuge der hier dargestellten Untersuchungen beobachtet wurde, könnte demzufolge auf einen Anstieg der Defektkonzentration zurückzuführen sein. Die Verringerung von ϑ_c konnte für undotiertes VO_2 außerdem durch kompressive Verspannungen entlang der a -Achse der monoklinen VO_2 -Kristallstruktur hervorgerufen werden [68,78,280]. Bei XRD-Messungen der Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 zeigte sich, dass die Verringerung von ϑ_c mit einer Abnahme des (011)-Gitterebenenabstands der monoklinen VO_2 -Kristallstruktur einherging. Die Verringerung von ϑ_c entsprach einer kompressiven Verspannung senkrecht zur (011)-Gitterebene des monoklinen VO_2 bei der Erhöhung der Erdalkalimetall-Dotierkonzentration. Diese kompressive Verspannung in der monoklinen VO_2 -Kristallstruktur könnte mit einer tensilen Verspannung der a -Gitterebenenabstände einhergehen, was für Mg-dotiertes VO_2 beobachtet werden konnte [230]. Für andere Dotanden, wie z. B. für W, wurde eine steigende tensile Verspannung entlang der rutilen c -Achse, die der a -Achse des monoklinen Gitters entspricht, mit steigender W-Dotierkonzentration beobachtet, wobei ϑ_c mit steigender Verspannung verringerte [91,192]. In diesem Zusammenhang konnte davon ausgegangen werden, dass die beobachtete Verringerung von ϑ_c mit steigender Erdalkalimetall-Dotierung auf die Verzerrung des Kristallgitters zurückzuführen war.

6.5 Berechnung der energetischen Eigenschaften

In Abbildung 6.15 ist die berechnete solare Transmission T_{sol} von Schichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 , die bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas abgeschieden wurden, im Hochtemperaturzustand für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und im Tieftemperaturzustand für $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ zu sehen. Die Berechnung von T_{sol} wurde mit Gleichung 3.10 anhand der gemessenen spektralen Transmission $T(\lambda)$ durchgeführt (siehe Abschnitt 4.1.6). T_{sol} stieg im Hoch- und Tieftemperaturzustand für alle Probenschichten im Dotierkonzentrationsbereich $0 < x(\text{Me}) < 15$ at.% mit der Erhöhung von $x(\text{Me})$ ungefähr linear an. Der Anstieg von T_{sol} fiel für Ca und Mg am höchsten aus und für Sr und Ba am niedrigsten. T_{sol} stieg im monoklinen Tieftemperaturzustand von $T_{sol} = 34,6\%$ für die Schicht aus undotiertem VO_2 auf $T_{sol} = 47,4\%$ für die Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ mit $x(\text{Sr}) = 9,9$ at.% bzw. auf $T_{sol} = 43,7\%$ für $x(\text{Ba}) = 8,9$ at.%. Im rutilen Hochtemperaturzustand wurde $T_{sol} = 28,2\%$ für undotiertes VO_2 erreicht und $T_{sol} = 38,6\%$ für $x(\text{Sr}) = 9,9$ at.% bzw. $T_{sol} = 40,3\%$ für $x(\text{Ba}) = 8,9$ at.%.

Die Differenz ΔT_{sol} zwischen T_{sol} im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und T_{sol} im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ wurde für die Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 in Abbildung 6.16a dargestellt. Im Dotierkonzentrationsbereich $0 < x(\text{Me}) < 10$ at.% stieg ΔT_{sol} mit der Erhöhung von $x(\text{Me})$ für $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba . ΔT_{sol} betrug $6,4\%$

für die Schicht aus undotiertem VO_2 und stieg auf 7,6 % für die Schicht aus $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ mit $x(\text{Ca}) = 1,3$ at.%. Für $x(\text{Sr}) = 4,4$ at.% stieg ΔT_{sol} auf 7,2 % und auf 7,5 % für $x(\text{Ba}) = 8,3$ at.%. Für den Dotierkonzentrationsbereich $x(\text{Me}) > 10$ at.% sank der Wert von ΔT_{sol} für alle Erdalkalimetall-Dotanden. Für Schichten aus Mg-dotiertem VO_2 verringerte sich ΔT_{sol} mit steigender Dotierkonzentration $x(\text{Mg}) > 0$ at.%. Die höchsten ΔT_{sol} -Werte wurden für Schichten aus mit Ca, Ba und Sr dotiertem VO_2 im Dotierkonzentrationsbereich $5 < x(\text{Me}) < 10$ at.% erreicht. Für diesen Dotierkonzentrationsbereich traten bei XRD-Messungen hohe Intensitäten der (011)-Röntgenreflexe der monoklinen VO_2 -Kristallstruktur auf (siehe Abschnitt 6.2.2). Für höhere Dotierkonzentrationen sanken die Intensitäten des (011)-Reflexes, was mit der Verringerung von ΔT_{sol} korrelierte. Es wurde ein Zusammenhang von ΔT_{sol} mit der Kristallinität des VO_2 festgestellt.

In Abbildung 6.16b sind die berechneten Werte von T_{lum} im Tieftemperaturzustand (bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$) für die Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ für die Dotanden $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration $x(\text{Me})$ dargestellt. Die Berechnung von T_{lum} wurde mit Gleichung 3.12 anhand der Transmission $T(\lambda)$ durchgeführt. Bei der Erhöhung der Dotierkonzentration $x(\text{Me})$ von 0 bis 10 at.% stieg T_{lum} entsprechender Probenschichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ um 15 bis 30 % für alle Erdalkalimetall-Dotanden. Für die Schicht aus undotiertem VO_2 war $T_{\text{lum}} = 32,0$ %. Für eine Schicht aus $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ mit $x(\text{Sr}) = 9,7$ at.% lag T_{lum} bei 47,3 % für den Tieftemperaturzustand ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$), während T_{lum} für den Hochtemperaturzustand ($\vartheta = 100^\circ\text{C}$) bei 43,9 % lag (nicht dargestellt).

Für die Probenschichten aus dem Materialsystem $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$

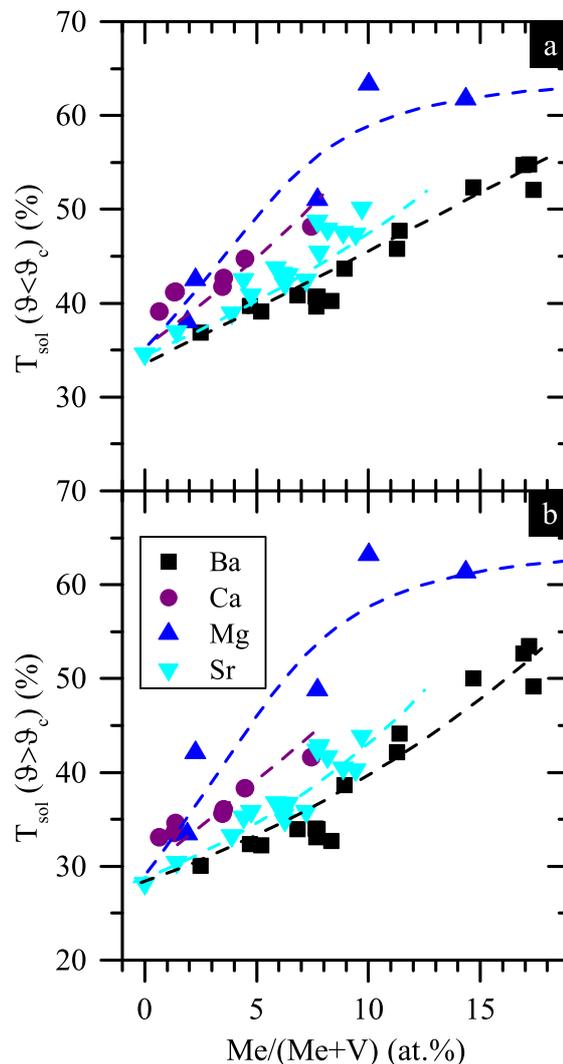


Abbildung 6.15: Berechnete solare Transmission T_{sol} von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration $x(\text{Me})$ für $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}$, abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas, im Tieftemperaturzustand für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (a) und im Hochtemperaturzustand für $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (b). Die Berechnung wurde anhand von Gleichung 3.10 durchgeführt.

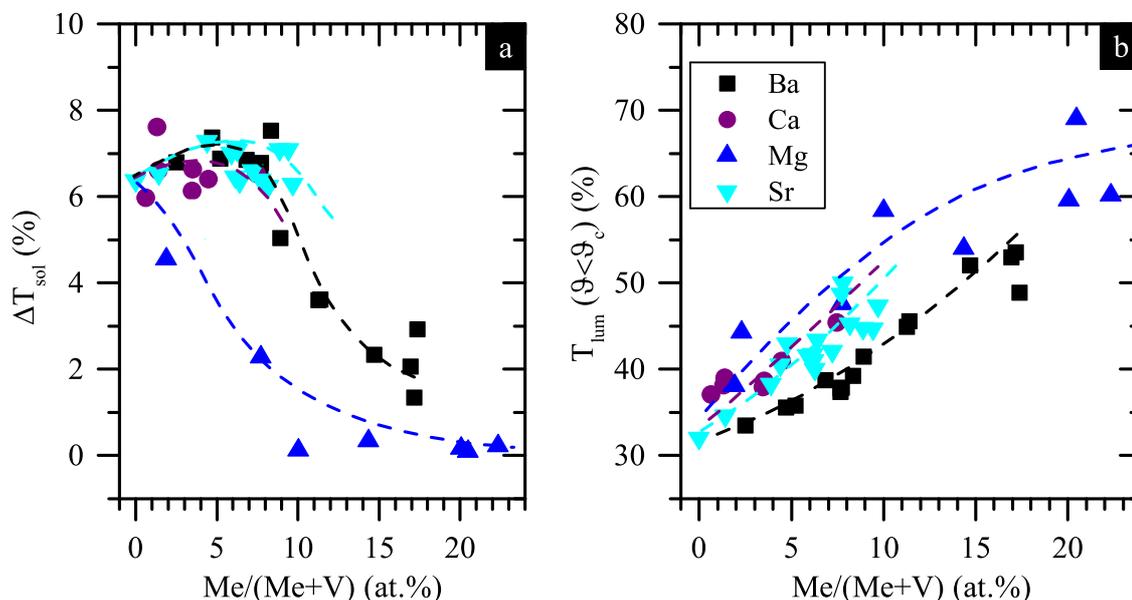


Abbildung 6.16: a) Veränderung der berechneten solaren Transmission ΔT_{sol} zwischen Hoch- und Tieftemperaturzustand bzw. $\vartheta = 100$ und 20°C in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration $x(\text{Me})$ für $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}$ und Sr von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$, abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. b) Berechnete Lichttransmission T_{lum} der Probenschichten im Tieftemperaturzustand (bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$) in Abhängigkeit von $x(\text{Me})$. Die Berechnungen wurde anhand von den Gleichungen 3.10 und 3.12 durchgeführt.

und Ba) konnte ein Zusammenhang von der berechneten solaren Transmission T_{sol} und der berechneten Lichttransmission T_{lum} mit der Dotierkonzentration $x(\text{Me})$ beobachtet werden. Die Erhöhung von T_{sol} und T_{lum} war in Übereinstimmung mit dem Anstieg der Energie der optischen Bandlücke E_g mit steigendem $x(\text{Me})$ (siehe Abbildung 6.11). Aufgrund der Verschiebung der Absorptionskante λ_k stieg T_{lum} und dadurch auch T_{sol} . Li et al. untersuchten Schichten aus Mg-dotiertem VO_2 und beobachteten eine schwache Erhöhung von T_{lum} und eine leichte Verringerung von ΔT_{sol} mit steigender Mg-Dotierkonzentration [282]. Abschätzungen für unterschiedliche Mg-Dotierkonzentrationen zeigten, dass für $\Delta T_{sol} = 10\%$ maximal eine Lichttransmission von $T_{lum} \approx 45\%$ ($\vartheta < \vartheta_c$) erreicht werden könnte [282]. Für die in dieser Arbeit untersuchten Schichten aus mit Ba, Ca und Sr dotiertem VO_2 wurden vergleichbare Werte erreicht.

Für hohe Erdalkalimetall-Dotierkonzentrationen $x(\text{Me}) > 5$ at.% konnte nicht mehr von einer extrinsischen Dotierung des VO_2 ausgegangen werden, vielmehr lag dann ein degenerierter Halbleiter vor. Dieses VO_2 -Erdalkalimetalloxid-Kompositmaterial wies wie VO_2 ein thermochromes Schaltverhalten bezüglich seiner optischen und elektrischen Eigenschaften auf. Anhand der Raman-Messungen von Probenschichten aus Sr-dotiertem VO_2 konnte eine den Vanadaten ähnliche Struktur beobachtet werden. Du et al. stellten VO_2 -Zirkonvanadat-Komposite mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen her. T_{lum} konnte für Kompositmaterialien mit sehr hohen Zr-Konzentrationen im Vergleich zum undotierten VO_2 stark erhöht werden [228]. Die Autoren synthetisierten Schichten aus undotiertem VO_2 ($\text{Zr}/\text{V} = 0$) mit $T_{lum} = 32,3\%$ und VO_2 - ZrV_2O_7 -Kompositmaterialien mit $\text{Zr}/\text{V} = 0,12$ mit $T_{lum} = 54,4\%$. ΔT_{sol} nahm dabei von $6,0$ auf $4,8\%$ ab. Dieses Kompositmaterial wies andere dielektrische

Eigenschaften auf als das Basismaterial (VO_2), wodurch der Anstieg von T_{lum} erklärt wurde [228].

Die Erhöhung von T_{lum} könnte darüber hinaus auf die Veränderung der Kristallitstruktur des VO_2 aufgrund der Erdalkalimetall-Dotierungen zurückzuführen sein. Die Veränderung der Kristallitstruktur der Probenschichten wurde mit REM-Oberflächenaufnahmen untersucht (siehe Abschnitt 6.2.1). Die Porosität von Schichten aus dotiertem VO_2 kann einen Einfluss auf deren dielektrische Eigenschaften haben, wobei Luft einschüsse in Spalten und Poren zwischen VO_2 -Partikeln in der Schicht als Ursache für die Erhöhung von T_{lum} genannt wurden [239,253]. Kang et al. ermittelten für poröse VO_2 -Schichten einen Brechungsindex von $n = 2,2$ ($\lambda = 550 \text{ nm}$), während für polykristalline VO_2 -Dünnschichten typischerweise ein Wert von etwa 3 beobachtet wurde [239,283].

Erhöhung von T_{lum} aufgrund der Veränderung der Dielektrizitätskonstanten

Im Zusammenhang mit den Probenschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 wurde die Effective Medium Theory (EMT) betrachtet, die die aufgrund der Veränderung der Kristallitstruktur bedingte Erhöhung von T_{lum} erklärte, die mit der Erhöhung der Erdalkalimetall-Dotierkonzentration $x(\text{Me})$ einherging. Stellt man sich einzelne VO_2 -Kristallite von $\approx 100 \text{ nm}$ Durchmesser mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_i vor, die kaum miteinander verwachsen sind, können die Luftspalten (als Medium mit ϵ_m) entsprechend der EMT die effektive Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} des gesamten Schichtsystems verringern (siehe Abbildung 6.17). Damit die EMT gilt, muss gewährleistet sein, dass die Lichtwellenlänge größer ist als der Kristallitdurchmesser $\lambda \gg 2r$, damit keine optische Streuung auftritt. Die effektive dielektrische Funktion kann folgendermaßen berechnet werden [284]:

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m \frac{1 + \frac{2}{3}f\alpha}{1 - \frac{1}{3}f\alpha'} \tag{6.2}$$

wobei f der Füllfaktor ist, der das Volumenverhältnis der eingepackten Partikel zu dem um-

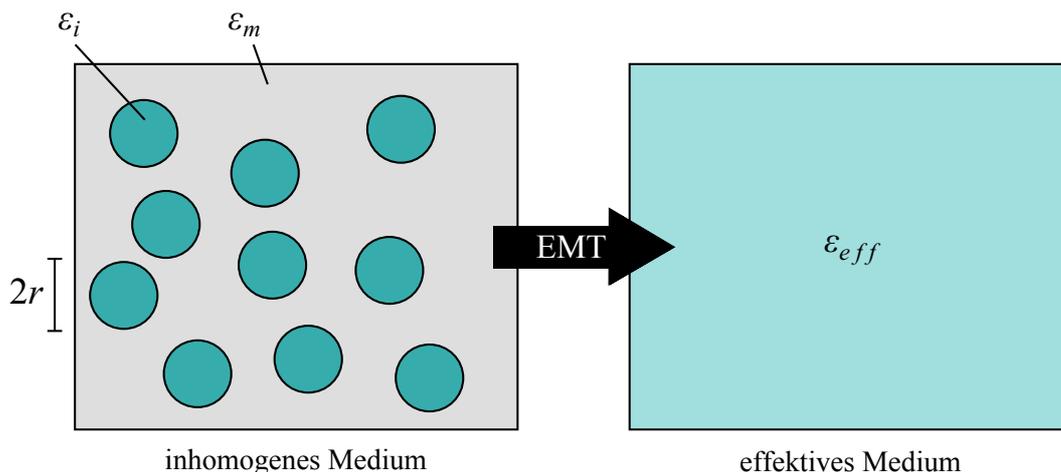


Abbildung 6.17: Entsprechend der Effective Medium Theory (EMT) wird ein inhomogenes Medium durch ein effektives Medium ersetzt, dessen Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} aus denen der Ausgangsmaterialien der Einschlüsse (ϵ_i) und des umgebenden Mediums (ϵ_m) gebildet wird.

gebenden Medium beschreibt. Der Parameter α kann geschrieben werden als:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_i}{\varepsilon_m + L(\varepsilon_i - \varepsilon_m)} \quad 6.3$$

mit L als Depolarisationsfaktor, z. B. $L = 1/3$ für kugelförmige Partikel. Die effektive Dielektrizitätskonstante für Schichten aus Partikeln, die in einer Matrix aus Luft eingeschlossen sind, wird niedriger ausfallen als die für Schichten aus dem Ausgangsmaterial der Partikel. Hierdurch wird die dielektrische Konstante der dotierten VO₂-Nanopartikelschicht herabgesetzt.

Li et al. schlugen vor, VO₂-Nanopartikel in einem dielektrischen Moderator material einzubetten, um T_{lum} zu erhöhen. Sie führten entsprechende Rechnungen auf der Basis der EMT durch, wobei sich zeigte, dass für die Gesamtstruktur aufgrund der Verringerung der effektiven Dielektrizitätskonstanten auch T_{lum} deutlich erhöht werden konnte [238,285,286]. Entsprechend dieser Rechnungen für Nanopartikel aus VO₂ in einer Matrix aus SiO₂ wurde außerdem für ΔT_{sol} ein Wert von bis zu 20 % erreicht, während T_{lum} bei über 70 % lag [238].

6.6 Schichtdeposition bei niedrigen Temperaturen

Die Herstellungstemperatur (ϑ_S) war ein entscheidender Parameter während des Sputtervorgangs, um die Qualität der Kristallstruktur der Probenschichten aus dotiertem VO₂ zu bestimmen. In diesem Abschnitt wurden die Ergebnisse der Untersuchungen von Doppelschichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO₂ und TiO₂ dargestellt. Die V_{1-x}Me_xO₂-Schicht (≈ 100 nm) wurde bei $\vartheta_S = 350^\circ\text{C}$ oder 450°C auf Kalknatronglas abgeschieden (zwei Serien), während die TiO₂-Pufferschichten (≈ 10 nm) bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden. Die Erdalkalimetall-Dotierkonzentration des V_{1-x}Me_xO₂ lag im Bereich $0 < x(\text{Me}) < 13$ at.% für Me = Mg, Ba, Ca und Sr.

Depositionen bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$

In Abbildung 6.18a wurden die berechnete Lichttransmission T_{lum} (bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$) und die Variation der berechneten solaren Transmission ΔT_{sol} für das Doppelschichtsystem V_{1-x}Me_xO₂/TiO₂ in Abhängigkeit der Dotierkonzentration $x(\text{Me})$ mit Me = Ba, Ca und Sr dargestellt, wobei die V_{1-x}Me_xO₂-Schicht bei einer Herstellungstemperatur von $\vartheta_S = 350^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde. ΔT_{sol} stieg von 5,1 % für die Probenschicht aus undotiertem VO₂ auf 7,2 % für die Probenschicht mit $x(\text{Ca}) = 5,4$ at.% und auf $\Delta T_{sol} = 7,2$ % für die Probenschicht mit $x(\text{Sr}) = 7,6$ at.%. Für die Probenschicht mit $x(\text{Ba}) = 6,8$ at.% sank ΔT_{sol} auf 3,6 %. Für Probenschichten mit hohen Dotierkonzentrationen $x(\text{Me}) > 8$ at.% fiel ΔT_{sol} für alle Erdalkalimetall-Dotanden deutlich ab. Für die Lichttransmission T_{lum} konnte für die Doppelschichten für alle Erdalkalimetall-Dotanden ein Anstieg mit steigendem $x(\text{Me})$ beobachtet werden. Der größte Anstieg von T_{lum} wurde für die Sr-Dotierungen festgestellt. Für die Ba-Dotierungen fiel der Anstieg von T_{lum} am niedrigsten aus.

Depositionen bei $\vartheta_S = 350^\circ\text{C}$

In Abbildung 6.18b sind die Werte T_{lum} und ΔT_{sol} für das Doppelschichtsystem V_{1-x}Me_xO₂/TiO₂ in Abhängigkeit von $x(\text{Me})$ mit Me = Ba, Ca, Mg und Sr zu sehen, wobei

die $V_{1-x}Me_xO_2$ -Schicht bei $\vartheta_S = 350^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde. Für die Probenschicht aus undotiertem VO_2 lag ΔT_{sol} bei 6,2 % und sank für die Probenschicht mit $x(\text{Ba}) = 3,5$ at.% auf $\Delta T_{sol} = 3,8$ %. Für die Probenschicht mit $x(\text{Ca}) = 3,4$ at.% sank ΔT_{sol} auf 4,9 % und für die mit $x(\text{Mg}) = 1,7$ at.% auf 2,9 %. Für die Probenschicht mit $x(\text{Sr}) = 9,1$ at.% stieg ΔT_{sol} auf 6,8 % an. Für Probenschichten mit hohen $x(\text{Me}) \gg 5$ at.% fiel ΔT_{sol} sehr stark ab für die Dotierungen mit $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}$ und Mg . Für die Probenschichten aus $V_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ blieb ΔT_{sol} mit steigendem $x(\text{Sr})$ ungefähr konstant für $x(\text{Sr}) < 10$ at.%. Darüber hinaus war für T_{lum} für die bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probenschichten ein Anstieg mit steigendem $x(\text{Me})$ für alle Dotierungen mit $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}$ und Sr zu verzeichnen. Dieser Anstieg von T_{lum} fiel für die Sr-Dotierungen am niedrigsten aus.

Die Variation der solaren Transmission ΔT_{sol} blieb für die in diesem Abschnitt dargestellten bei niedrigen Herstellungstemperaturen ($\vartheta_S = 350$ und 450°C) abgeschiedenen Doppelschichtsysteme $V_{1-x}Me_xO_2/\text{TiO}_2$ ungefähr konstant für Erdalkalimetall-Dotierkonzentrationen $x(\text{Me}) < 5$ at.% mit $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}$ und Sr . Für diese Probenschichten blieben die thermochromen Schalteigenschaften im Wesentlichen erhalten. Dabei stieg die Lichttransmission T_{lum} mit der Erhöhung von $x(\text{Me})$ sehr stark an. Für den Dotierkonzentrationsbereich von $x(\text{Me}) = 0$ bis 5 at.% war ein Anstieg von T_{lum} um etwa 10 bis 15 % zu beobachten. Die Doppelschichtsysteme mit Sr-dotiertem VO_2 zeigten im Vergleich mit den anderen Erdalkalimetallen (Ba, Ca und Mg) die besten thermochromen Schalteigenschaften.

In Abbildung 6.19a ist die Transmission $T(\lambda)$ von Doppelschichtsystemen $V_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2/\text{TiO}_2$, die bei $\vartheta_S = 350^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, im Wellenlängenbereich $200 < \lambda < 2700$ nm für den Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven) sowie den Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte) zu sehen. Die Sr-Dotierkonzentrationen dieser Probenschichten lagen bei $x(\text{Sr}) = 0, 2,3, 6,8$ und $9,6$ at.%. Für die Probenschichten war für $T(\lambda)$ im gesamten Wellenlängenbereich in beiden Temperaturzuständen ein Anstieg mit steigendem $x(\text{Sr})$ festzustellen. Außerdem war mit steigendem $x(\text{Sr})$ eine Verschiebung der Absorptionskante λ_k zu niedrigeren Wellenlängen zu beobachten. Diese Verschiebung ging mit der Erhöhung von T_{lum} mit steigendem $x(\text{Sr})$ einher. Die

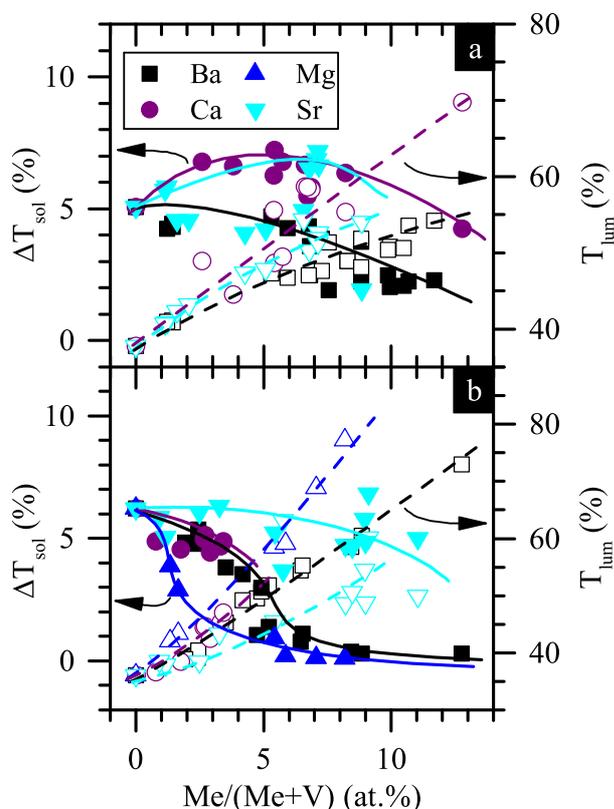


Abbildung 6.18: Variation der berechneten solaren Transmission ΔT_{sol} und berechnete Lichttransmission T_{lum} ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$) von Doppelschichten aus $V_{1-x}Me_xO_2/\text{TiO}_2$ mit Herstellungstemperatur $\vartheta_S = 350^\circ\text{C}$ (a) und $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ (b). Beide Werte sind in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration $x(\text{Me})$ mit $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}$ und Sr aufgetragen.

optischen und energetischen Eigenschaften dieser bei niedrigen Herstellungstemperaturen ($\vartheta_s = 350$ und 450°C) abgeschiedenen Probenschichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ waren in guter Übereinstimmung mit denen der bei hohen Herstellungstemperaturen abgeschiedenen Probenschichten, die bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas deponiert wurden (siehe Abbildung 6.15 und 6.16).

In Abbildung 6.19b wurden die Temperatur-Transmissionshysteresen $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ der Doppelschichtsysteme $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2/\text{TiO}_2$, die bei $\vartheta_s = 350^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, für den Temperaturbereich von 25 bis 70°C dargestellt. Es ist der Verlauf von $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ bei Temperaturerhöhung (durchgezogene Kurve) bzw. der bei der Temperaturverringern (gestrichelte) zu sehen. Die anhand von $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ ermittelten Werte von ϑ_c sanken für die Probenschichten mit steigendem $x(\text{Sr})$. Für die Probenschicht mit undotiertem VO_2 lag ϑ_c bei $50,3^\circ\text{C}$. Für die mit $x(\text{Sr}) = 2,3$ at.% sank ϑ_c auf $46,5^\circ\text{C}$ und auf $43,7^\circ\text{C}$ für die mit $x(\text{Sr}) = 9,6$ at.%.

Die Übergangstemperatur ϑ_c dieser Probenschichten fiel niedriger aus als für entsprechende Probenschichten, die bei einer Herstellungstemperatur von $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden (siehe Abbildung 6.14). Für Schichten aus undotiertem VO_2 verringerte sich die Übergangstemperatur ϑ_c mit sinkender Herstellungstemperatur ϑ_s . Diese Verringerung von ϑ_c konnte auf die Erhöhung der Defektkonzentration zurückgeführt werden (siehe Abschnitt 5.2). Des Weiteren war für Schichten aus undotiertem VO_2 ein Zusammenhang von ϑ_c mit

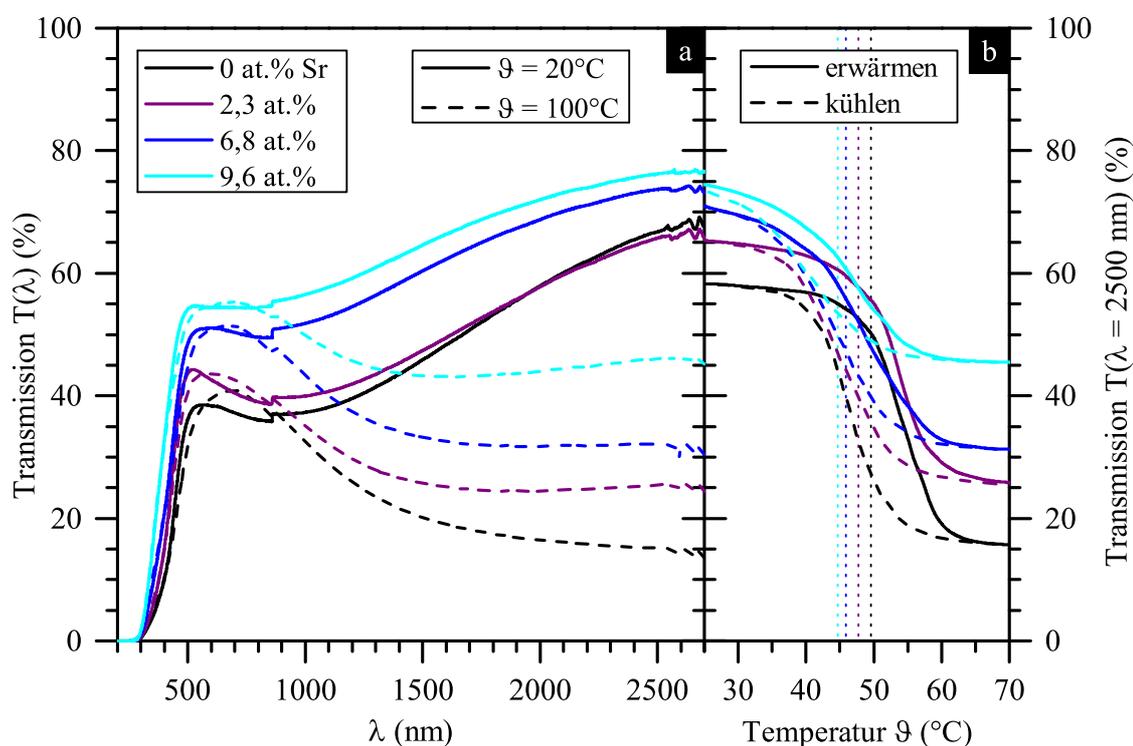


Abbildung 6.19: a) Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ ($\approx 100 \text{ nm}$) verschiedener Dotierkonzentrationen $x(\text{Sr})$ im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurve) und im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte). Die Probenschichten wurden bei $\vartheta_s = 350^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten ($\approx 10 \text{ nm}$) abgeschieden. b) Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ beim Erhöhen (durchgezogene Kurven) bzw. Verringern der Messtemperatur (gestrichelte).

dem Kristallitdurchmesser zu beobachten. Saeki et al. beobachteten für sehr kleine kugelförmige Nanokristallite aus undotiertem VO_2 , dass ϑ_c mit der Verringerung des Durchmessers der Kristallite < 50 nm auf bis zu 32°C reduziert werden konnte [190]. Bei REM-Oberflächenaufnahmen konnte eine Verringerung der Kristallitgrößen mit sinkenden ϑ_s sowohl für undotiertes VO_2 (siehe Abbildung 5.4) als auch für Erdalkalimetall-dotiertes VO_2 festgestellt werden (siehe Abschnitt 9.2.1).

6.7 Berechnung der Farbwiedergabeeigenschaften

Der Color Rendering Index (CRI), der allgemeine Farbwiedergabewert R_a , wurde anhand der gemessenen Transmissionsspektren $T(\lambda)$ und deren Vergleich mit den 8 Testfarben mit Gleichung 3.32 berechnet (siehe Abschnitt 3.3.3). In Abbildung 6.20 wurde R_a im Tieftemperaturzustand (bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$) und im Hochtemperaturzustand (bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$) für Schichten aus Sr-dotiertem VO_2 dargestellt, die bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten abgeschieden wurden. R_a stieg von 89,6 im Tieftemperaturzustand für Probenschichten aus undotiertem VO_2 auf 98,6 für Probenschichten aus mit 8,5 at.% Sr dotiertem VO_2 und im Hochtemperaturzustand von 92,2 auf 99,1. Dieser Wert für die Schichten aus Sr-dotiertem VO_2 entsprach dem der für handelsübliche Low-E-Fenstergläser *Pilkington K Glass* angegeben wurde. Für diese Fenstergläser lag R_a je nach Ausführung zwischen 97 und 99 [121]. Der R_a von handelsüblichem Sonnenschutzglas lag zum Teil deutlich niedriger. Für verschiedene Modelle des Sonnenschutzglases *Pilkington Suncool* wurden z. B. zwischen 87 und 96 angegeben [121].

Die RGB-Farbwiedergabewerte der Probenschichten wurden mit Gleichung 3.20 berechnet (im RGB-Valenzsystem). Für undotiertes VO_2 war im RGB-Farbraum vor allem der Parameter B , der den Blauwert angibt, mit $B = 0,028$ im Vergleich zu den anderen Parametern ($R = 0,068$ und $G = 0,055$) niedrig. Dadurch nahm man beim Blick durch eine mit VO_2 beschichtete Fensterscheibe verstärkt Braungelbtöne wahr. Für die Probenschichten stieg der B -Parameter mit steigender Sr-Dotierkonzentration $x(\text{Sr})$ stärker an als der R - und G -Parameter, so dass die Parameter mit $R = 0,093$, $G = 0,089$ und $B = 0,074$ für $x(\text{Sr}) = 8,5$ at.% relativ ausgewogen waren. Diese Probenschicht aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ mit $x(\text{Sr}) = 8,5$ at.% zeigte eine graue Farbe. Die effektive Erhöhung aller Parameter R , G und B mit steigendem $x(\text{Sr})$ war auf die Erhöhung der

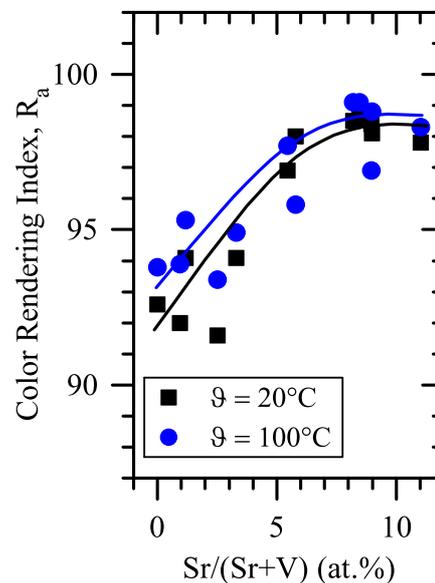


Abbildung 6.20: Color Rendering Index R_a von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Sr-Dotierkonzentration $x(\text{Sr})$, abgeschieden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten. Für die Berechnung mittels Gleichung 3.32 wurde als Referenzlichtquelle Tageslicht mit etwa 6500 K Farbtemperatur gewählt (Normlicht D65).

Lichttransmission T_{lum} zurückzuführen (siehe Abbildung 6.18b).

Ein alternatives System zur Beschreibung der Farbwiedergabe ist das $L^*a^*b^*$ -Valenzsystem, das dazu in der Lage ist, geringe Farbunterschiede bzw. Farbabstände besser aufzulösen. In Abbildung 6.21 wurden die Parameter L^* , a^* und b^* der Probenschichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ für den Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (a) und den Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (b) in Abhängigkeit der Dotierkonzentration $x(\text{Sr})$ dargestellt. Zur Berechnung dieser Parameter mit den Gleichungen 3.21 bis 3.23 wurde eine Referenzlichtquelle mit einer Farbtemperatur von 6500 K (Normlichtart D65) angenommen. Der Parameter L^* , der die Helligkeit darstellt (mit $L^* = 0$ für Schwarz), erhöhte sich mit steigendem $x(\text{Sr})$, was mit der Erhöhung von T_{lum} mit steigendem $x(\text{Sr})$ korrelierte. Des Weiteren war der Parameter a^* , der die Grün-Rot-Achse darstellt (mit $a^* = -150$ für Grün und $b^* = 100$ für Rot), etwa konstant mit steigendem $x(\text{Sr})$ und lag ungefähr bei $a^* = 0$. Für die Probenschicht aus undotiertem VO_2 war a^* im Tieftemperaturzustand negativ und verschob mit steigendem $x(\text{Sr})$ zu positiven Werten, während a^* im Hochtemperaturzustand mit steigendem $x(\text{Sr})$ mit durchschnittlich 4,4 ungefähr konstant blieb. Mit steigendem $x(\text{Sr})$ war für den Parameter b^* , der die Verschiebung auf der Blau-Gelb-Achse darstellt (mit $b^* = -100$ für Blau und $b^* = 150$ für Gelb), die größte Variation zu beobachten. Für die Probenschicht aus undotiertem VO_2 war $b^* = 85,5$ und 102 für den Tief- bzw. Hochtemperaturzustand. Dieser hohe Wert des Parameters b^* zeigte, dass für diese Schicht eine starke Gelbfärbung vorlag, die auch mit dem Auge deutlich wahrzunehmen war. Mit der Erhöhung von $x(\text{Sr})$ sank der Parameter b^* in beiden Temperaturzuständen, so dass er für die Probenschicht mit $x(\text{Sr}) = 8,5$ at.% nur noch 38,7 und 48,8 für den Tief- bzw. Hochtemperaturzustand betrug.

Die Verschiebung mit steigendem $x(\text{Sr})$ auf der b^* -Achse von Gelb nach Blau korrelierte

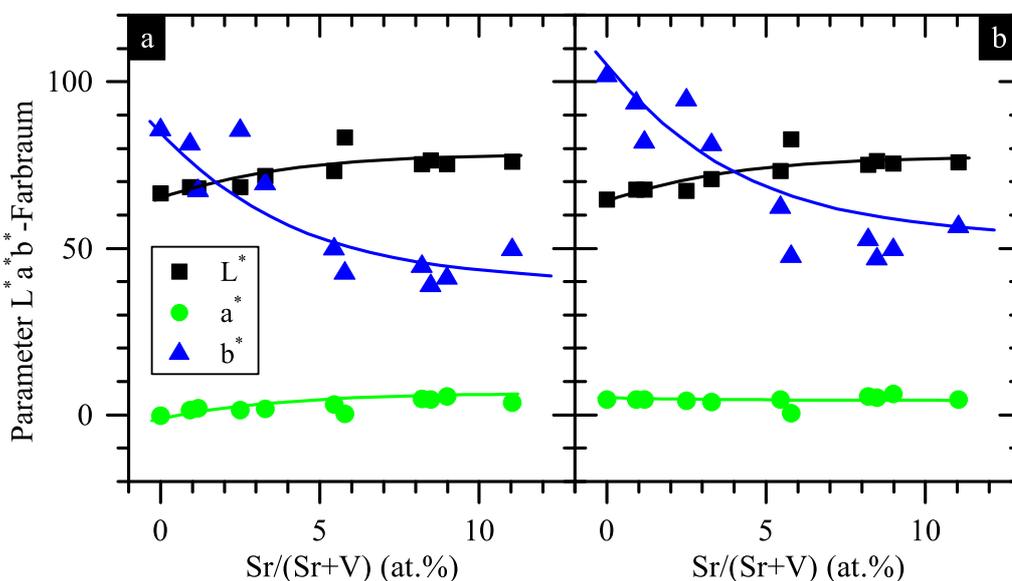


Abbildung 6.21: Parameter des $L^*a^*b^*$ -Farbraums von Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$, abgeschieden bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten, unter Verwendung einer Referenzlichtquelle mit etwa 6500 K (Normlichtart D65), a) im monoklinen Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$; b) im rutilen Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$. Weiß-Schwarz-Helligkeitsparameter $L^* = +100 \dots 0$, Grün-Rot-Parameter $a^* = -150 \dots +100$, Blau-Gelb-Parameter $b^* = -100 \dots +150$.

mit der Erhöhung der Energie der optischen Bandlücke (siehe Abbildung 6.11). Für die Probenschicht aus undotiertem VO_2 wurde ein Teil der Transmission $T(\lambda)$ im blauen Spektralbereich ($380 < \lambda < 500 \text{ nm}$) aufgrund der schmalen optischen Bandlücke absorbiert bzw. abgeschnitten, woraus eine Gelbfärbung resultierte. Mit der Erhöhung der Energie der optischen Bandlücke verschob die Absorptionskante λ_k zu niedrigeren Wellenlängen, wodurch der transmittierte Blauanteil des sichtbaren Lichtspektrums erhöht wurde.

Obwohl die Farbwiedergabe für die praktische Anwendung besonders wichtig war, gab es zur Farbveränderung von Beschichtungen auf der Basis von VO_2 in der Literatur nur wenige vergleichbare Untersuchungen. Blackman et al. untersuchten die Farbwerte von Schichten aus W-dotiertem VO_2 im $L^*a^*b^*$ -Farbraum. Mit steigender W-Dotierung wurde eine Verschiebung auf der b^* -Achse (Blau-Gelb-Achse) festgestellt [102]. Der Farbeindruck der Schichten veränderte sich von gelb nach blau, was mit der Verschiebung der b^* -Werte von negativ nach positiv korrelierte. Außerdem stellten die Autoren für die Schichten aus dotiertem VO_2 fest, dass mit steigender W-Dotierkonzentration eine Rotverschiebung des Transmissionsmaximums, das im sichtbaren Wellenlängenbereich vorlag, stattfand, die bis zu 100 nm betrug [102]. Zhou et al. untersuchten die Farbwiedergabe von Nanopartikeln aus Mg-dotiertem VO_2 im $L^*a^*b^*$ -Farbraum. Sie beobachteten eine Verschiebung von gelb nach blau auf der b^* -Achse mit steigender Mg-Dotierkonzentration, sowie eine Erhöhung von L^* [230].

6.8 Erhöhung des spezifischen elektrischen Widerstandes

Die elektrischen Eigenschaften von Dünnschichten aus undotiertem VO_2 ($\approx 80 \text{ nm}$) und $\text{V}_{0,918}\text{Sr}_{0,082}\text{O}_2$ ($\approx 100 \text{ nm}$), die bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas abgeschieden wurden, wurden anhand von Hall-Messungen bestimmt. In Abbildung 6.22 wurde der spezifische elektrische Widerstand $\rho_H(\vartheta)$ und die Hall-Ladungsträgerkonzentration $n(\vartheta)$ von Probenschichten aus undotiertem und Sr-dotiertem VO_2 in Abhängigkeit von der Messtemperatur zwischen 100 und 400 K dargestellt. Für die Probenschicht aus undotiertem VO_2 ergab sich ein Sprung von $\rho_H(\vartheta)$ bei $\vartheta_c^H = 334,6 \text{ K}$ um fast 3 Größenordnungen. Um die Übergangstemperatur (ϑ_c^H) des Sprungs der elektrischen Leitfähigkeit, also für den Phasenübergang von der halbleitenden Monoklin- zur metallischen Rutilstruktur, zu ermitteln, wurde die erste Ableitung von $\rho_H(\vartheta)$ nach ϑ gebildet. ϑ_c^H wurde als Maximum einer angepassten Gauß-Kurve bestimmt. Für die Probenschicht aus $\text{V}_{0,918}\text{Sr}_{0,082}\text{O}_2$ ergab sich $\vartheta_c^H = 333,6 \text{ K}$. Diese Ergebnisse waren in guter Übereinstimmung mit denen der Messungen der Temperatur-Transmissionshysteresen $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$. Bei diesen Messungen ergab sich $\vartheta_c^i = 335,7 \text{ K}$ für die Schicht aus undotiertem VO_2 und $332,5 \text{ K}$ für die aus $\text{V}_{0,918}\text{Sr}_{0,082}\text{O}_2$. Während der spezifische elektrische Widerstand $\rho_H(\vartheta)$ für die Probenschicht aus undotiertem VO_2 in der monoklinen Phase bei $\vartheta = 300 \text{ K}$ mit $\approx 0,6 \Omega\text{cm}$ relativ hoch ausfiel, sank $\rho_H(\vartheta)$ nach dem Durchlaufen des MIT auf $\approx 2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei $\vartheta = 400 \text{ K}$ für die rutil Phase. Der spezifische elektrische Widerstand fiel für die Probenschichten aus Sr-dotiertem VO_2 deutlich höher aus als für die aus undotiertem VO_2 . Für die Schicht aus $\text{V}_{0,918}\text{Sr}_{0,082}\text{O}_2$ war $\rho_H(400 \text{ K}) = 0,25 \Omega\text{cm}$ und $\rho_H(300 \text{ K}) = 3,2 \Omega\text{cm}$. Griffith und Eastwood erzielten für Schichten aus stöchiometrischem VO_2 einen spezifischen elektrischen Widerstand von $\rho_H \approx 1 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ für die rutil und $1 \Omega\text{cm}$ für die monokline Phase [203].

Für $\rho_H(\vartheta)$ war für die Probenschichten in der monoklinen Phase im Temperaturbereich $100 < \vartheta < 330$ K eine lineare Abhängigkeit von $1/\vartheta$ zu beobachten. Dieses Verhalten von $\rho_H(\vartheta)$ sprach für einen halbleitenden Charakter in dieser Phase. Die Verringerung von $\rho_H(\vartheta)$ resultierte aus der thermischen Anregung von Ladungsträgern vom Valenzband in das Leitungsband. Für die Probenschicht aus undotiertem VO_2 war $\rho_H(\vartheta)$ in der rutilen Phase im Temperaturbereich $350 < \vartheta < 400$ K ungefähr konstant mit steigendem $1/\vartheta$, was für einen metallischen Charakter in der Hochtemperaturphase sprach. Lediglich ein schwacher Abfall von $\rho_H(\vartheta)$ war zu beobachten. Für die Probenschicht aus $\text{V}_{0,918}\text{Sr}_{0,082}\text{O}_2$ konnte für die monokline Tieftemperaturphase und für die rutilen Hochtemperaturphase eine Abnahme von $\rho_H(\vartheta)$ mit der Verringerung von $1/\vartheta$ (bzw. der Erhöhung von ϑ) festgestellt werden. Diese Abnahme von $\rho_H(\vartheta)$ in der rutilen Phase war jedoch relativ schwach im Vergleich zu der in der monoklinen Phase. Die rutilen Hochtemperaturphase des $\text{V}_{0,918}\text{Sr}_{0,082}\text{O}_2$ hatte also wie die monokline Tieftemperaturphase einen halbleitenden Charakter. Dieses Verhalten der Ladungsträger in der rutilen Phase wurde beispielsweise auch bei der Dotierung mit W bei sehr hohen Dotierkonzentrationen $x(\text{W}) \geq 1,53$ at.% beobachtet [91].

Für die Hall-Ladungsträgerkonzentration $n(\vartheta)$ fand für die Probenschicht aus undotiertem VO_2 beim Phasenübergang eine abrupte Veränderung von etwa 2 Größenordnungen statt. Dieser Sprung für $n(\vartheta)$ war im Vergleich zum Sprung von $\rho_H(\vartheta)$ um etwa 15 K zu höheren Temperaturen verschoben. Die Hall-Ladungsträgerkonzentration $n(\vartheta)$ stieg für die

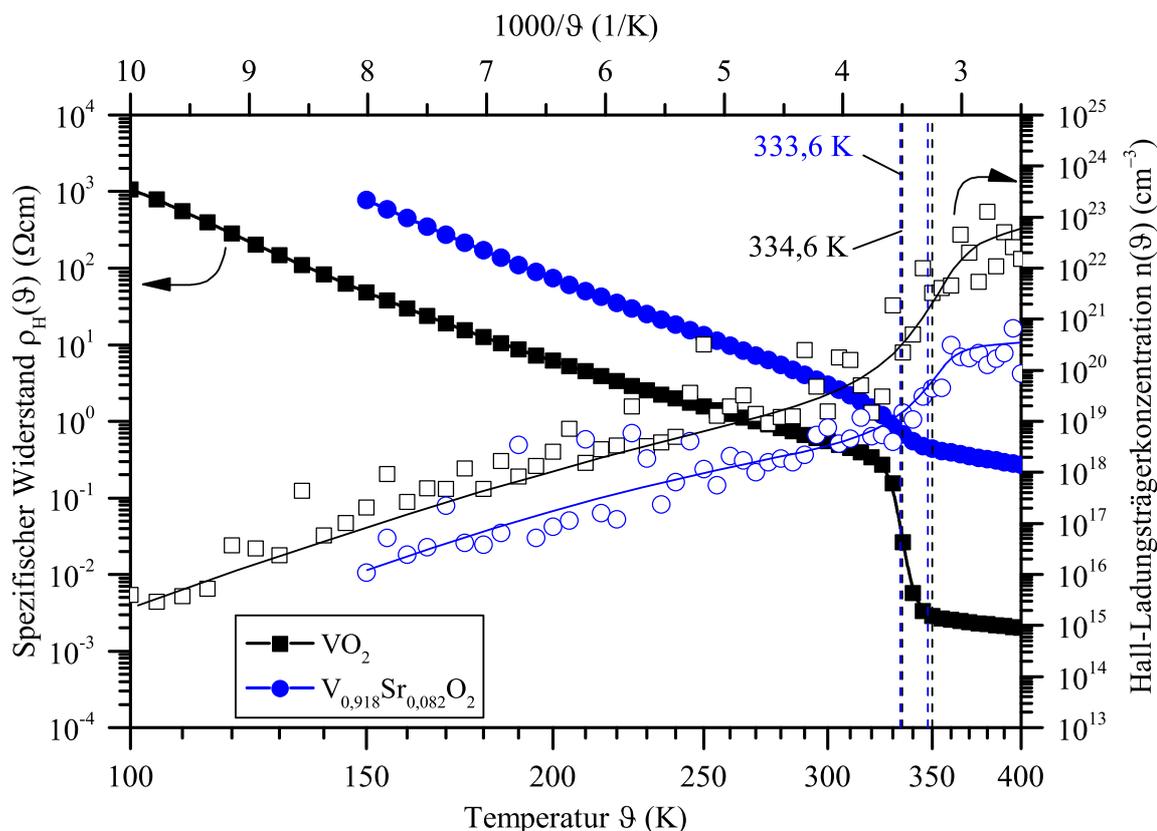


Abbildung 6.22: Spezifischer elektrischer Widerstand $\rho_H(\vartheta)$ und Hall-Ladungsträgerkonzentration $n(\vartheta)$ von undotiertem VO_2 (≈ 80 nm) und $\text{V}_{0,918}\text{Sr}_{0,082}\text{O}_2$ (≈ 100 nm), abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas, in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen $\vartheta = 100$ und 400 K.

Probenschicht aus undotiertem VO₂ in der monoklinen Phase mit der Erhöhung der Mess-temperatur ϑ kontinuierlich von $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bei $\vartheta = 100 \text{ K}$ bis auf etwa $\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei 300 K . Bei $\vartheta \approx 360 \text{ K}$ stieg $n(\vartheta)$ sprunghaft an. Und bei $\vartheta = 400 \text{ K}$ war ein Anstieg bis auf $n(400 \text{ K}) \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ zu verzeichnen. Für die Probenschicht aus V_{0,918}Sr_{0,082}O₂ war die Hall-Ladungsträgerkonzentration sowohl in der monoklinen als auch in der rutilen Phase rund 1,5 Größenordnungen niedriger als für die Probenschicht aus undotiertem VO₂.

In der monoklinen Phase zwischen 100 und 330 K war die Ladungsträgermobilität μ_H für beide Probenschichten ungefähr konstant. μ_H lag bei etwa $0,73 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für die Probenschicht aus undotiertem VO₂ und bei etwa $0,61 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für die aus V_{0,918}Sr_{0,082}O₂, wobei die Streuung der einzelnen gemessenen Werte und die Standardabweichung sehr groß ausfielen ($\Delta\mu_H = 0,69$ bzw. $0,38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Für die rutilen Phase im Temperaturbereich zwischen 350 und 400 K war μ_H ebenfalls konstant und lag ungefähr bei $(0,19 \pm 0,16) \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für die Probenschicht aus undotiertem VO₂ und bei $(0,15 \pm 0,12) \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für die aus V_{0,918}Sr_{0,082}O₂. μ_H wurde in der rutilen Phase also sehr niedrig, wie es für eine metallische Leitung zu erwarten war. Diese niedrigen Werte für die Mobilität in der monoklinen Phase waren typisch für VO₂. Dies kann entweder auf einen Polaronenmechanismus beim Ladungsträgertransport oder auf das sehr schmale Leitungsband mit einer vergleichsweise hohen effektiven Zustandsdichte zurückgeführt werden [198]. Die effektive Masse von VO₂ liegt in der rutilen Phase bei $m^* = 3,3m_0$. Für die monokline Phase wird aufgrund der Rechnungen von Zylbersztejn et al. ein Wert von etwa $m^* = 60m_0$ angenommen [59].

Mit der Erhöhung der Sr-Dotierkonzentration $x(\text{Sr})$ wurden die Hall-Ladungsträgerkonzentration und die spezifische elektrische Leitfähigkeit in beiden Phasen herabgesetzt. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass die Transmission $T(\lambda)$ in beiden Phasen mit steigendem $x(\text{Sr})$ anstieg (siehe Abbildung 6.10). Das sprach dafür, dass die monokline Phase des VO₂ bei der Sr-Dotierung gestärkt und die rutilen Phase geschwächt wurde, was bei der Dotierung mit F ebenfalls festgestellt werden konnte. Andererseits wurde die Phasenübergangstemperatur ϑ_c mit steigendem $x(\text{Sr})$ nur leicht herabgesetzt, wohingegen ϑ_c mit steigender F-Dotierkonzentration sehr stark abgesenkt wurde.

Die Verringerung von ϑ_c mit steigendem $x(\text{F})$ ging entsprechend der Beobachtungen für die Dotierungen mit anderen Metallen, z. B. Mo oder W, mit der Erhöhung der elektrischen Ladungsträgerkonzentration und Leitfähigkeit einher. Das Gegenteil wurde für die Erdalkalimetall-Dotierungen beobachtet. Die Verringerung von ϑ_c mit steigendem $x(\text{Sr})$ konnte für Sr und die anderen Erdalkalimetalle demzufolge nicht wie für andere Dotanden erklärt werden. Für die Dotierungen mit Mo, W und F konnte herausgefunden werden, dass der spezifische elektrische Widerstand mit steigender Dotierkonzentration sank [86,91,201]. Bei donatorartiger Dotierung mit Kationen hoher Oxidationszahl $> +4$, z. B. mit W⁶⁺ oder Mo⁶⁺, wurde die Ladungsträgerkonzentration in der monoklinen Phase erhöht, während die Ladungsträgerkonzentration in der rutilen Phase hierdurch weitestgehend unbeeinflusst blieb. Bei diesen Dotierungen konnte angenommen werden, dass zusätzlich eingebrachte Ladungsträger relativ unbedeutend waren im Vergleich zu den freien Elektronen, die in der metallischen rutilen Phase in sehr hoher Konzentration vorlagen. Die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration wurde als Ursache für die Verringerung von ϑ_c genannt. Die Sr- bzw. Erdalkalimetall-Dotierungen führten aber zur Verringerung der Ladungsträgerkonzentration, wodurch davon ausgegangen werden konnte, dass die Einbringung von Sr nicht zur donatorartigen Dotierung führte. Die Erdalkalimetallkationen Me²⁺ würden beim Einbau auf einem V⁴⁺-Platz im VO₂-Kristallgitter vielmehr zu akzeptorartigen Dotierung führen. Dies wurde

beim Dotieren mit Kationen niedriger Oxidationszahlen $< +4$, z. B. mit Cr^{3+} oder Al^{3+} , beobachtet. Diese Dotierungen führten zur Erhöhung von ϑ_c . Es war bekannt, dass Dünnschichten aus undotiertem VO_2 typischerweise eine hohe n-Leitfähigkeit aufwiesen, die auf O-Defizit im VO_2 -Kristallgitter zurückgeführt wurde. Griffith und Eastwood beobachteten für Schichten aus $\text{VO}_{2-\delta}$ mit O-Überschuss ($\delta < 0$), dass $\rho_H(\vartheta)$ in der rutilen Phase stark anstieg und in der monoklinen Phase konstant blieb. $\rho_H(\vartheta)$ sank bei Schichten mit O-Defizit ($\delta > 0$) in der monoklinen Phase und blieb in der rutilen Phase etwa konstant [203]. Es konnte für die Proben-schichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 davon ausgegangen werden, dass die n-Leitung, die aufgrund von O-Defiziten auftrat, aufgrund von akzeptorartiger Dotierung mit Erdalkalimetall-Dotanden kompensiert wurde, wodurch $\rho_H(\vartheta)$ mit steigender Dotierkonzentration sank.

Für die Erdalkalimetall-Dotierungen konnte angenommen werden, dass Verspannungen des VO_2 -Kristallgitters zur Herabsetzung der Übergangstemperatur führten [68,78,280]. Eine weitere Erklärung der Verringerung der Übergangstemperatur ϑ_c für die Erdalkalimetall-Dotierungen könnte die Veränderung der Kristallitstruktur und der Schichtmorphologie liefern. Andere Untersuchungen zeigten, dass die Größe und Form von VO_2 -Kristalliten und Korngrenzen einen sehr großen Einfluss auf ϑ_c haben konnten [190,195,205,206,281].

Aus der Steigung von $n(\vartheta)$ im halbleitenden monoklinen Tieftemperaturzustand konnte die Aktivierungsenergie E_a entsprechend Gleichung 4.2 ermittelt werden. Für die Proben-schicht aus undotiertem VO_2 ergab sich $E_a = 100$ meV und für die aus $\text{V}_{0,918}\text{Sr}_{0,082}\text{O}_2$ $E_a = 111$ meV. Diese Werte von E_a waren deutlich niedriger als für die Energie der Bandlücke zwischen $d_{||}$ -Valenzband und π^* -Leitungsband in der Literatur angegeben wurden. Mittels Infrarotabsorptionsspektroskopie konnte für diesen Bandübergang ein Wert von 0,7 eV ermittelt werden [60,287]. Diese Diskrepanz zum Literaturwert könnte auf durch Fehlstellen induzierte Zustände in der Bandlücke zurückgeführt werden, was aufgrund der schlechten Kristallqualität der Dünnschichten und der polykristallinen Kristallstruktur zu erwarten war. Die bei elektrischen Widerstandsmessungen ermittelten Aktivierungsenergien E_a wurden in der Literatur für einkristallines VO_2 mit $E_a \approx 0,45$ eV angegeben und für Dünnschichten aus polykristallinem VO_2 mit $0,12 \leq E_a \leq 0,34$ eV [60,288]. Diese niedrigen Werte für E_a der VO_2 -Dünnschichten wurden z. B. auch auf hohe Konzentrationen von Fremdatomen wie Si oder Sn zurückgeführt.

Die Erhöhung der Aktivierungsenergie von 11 meV im Vergleich von undotiertem VO_2 zu Sr-dotiertem VO_2 könnte bedeuten, dass mit steigendem $x(\text{Sr})$ entweder die Bandlücke zwischen $d_{||}$ - und π^* -Band verbreiterte oder die Zustandsdichte der Ausläufer von Defektzuständen in der Bandlücke geringer wurde. Die Erhöhung der Konzentration an freien Elektronen aufgrund der Dotierungen z. B. mit Mo, Nb oder W führte zur Verschiebung des Fermi-niveaus in Richtung des Leitungsbandes. Dadurch sank die Aktivierungsenergie E_a [59,89,196]. Zylbersztejn et al. ermittelten bei der Nb-Dotierung von VO_2 eine Verringerung von E_a von 104 auf 83 meV bei der Dotierkonzentrationserhöhung von 2 auf 4 at.% Nb, wobei die Ladungsträgerkonzentration anstieg [59]. Der umgekehrte Prozess konnte für die Sr-Dotierung beobachtet werden. Die Erhöhung der Aktivierungsenergie um 11 meV aufgrund der Sr-Dotierung korrelierte mit der Verringerung der Ladungsträgerkonzentration.

6.9 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass die Erdalkalimetall-Dotierungen von VO_2 mit $\text{Me} = \text{Mg}$, Ca , Sr oder Ba eine neue Möglichkeit zur Erhöhung der Lichttransmission T_{lum} darstellten. Aufgrund der Verschiebung der Absorptionskante für Dünnschichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ zu niedrigeren Wellenlängen, die mit der Erhöhung der Erdalkalimetall-Dotierkonzentration $x(\text{Me})$ einherging, stieg T_{lum} für alle Erdalkalimetall-Dotanden durchschnittlich um $+1,5 \text{ \%}/\text{at.}\%$. Im Dotierkonzentrationsbereich $0 \leq x(\text{Me}) \leq 10 \text{ at.}\%$ blieben die thermochromen Schalteigenschaften des VO_2 weitestgehend erhalten. ΔT_{sol} erhöhte sich mit steigendem $x(\text{Me})$ für $\text{Me} = \text{Ca}$, Sr und Ba für Dotierkonzentrationen bis $x(\text{Me}) \approx 5 \text{ at.}\%$. Mit Transmissionsmessungen konnte die Energie der optischen Bandlücke von dotiertem $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ ermittelt werden. Unter der Annahme einer indirekten optischen Bandlücke ($m = 1/2$) wurde ein Anstieg von durchschnittlich $+0,048 \text{ eV}/\text{at.}\%$ beobachtet, der mit der Erhöhung der Dotierkonzentration zwischen $0 < x(\text{Me}) < 10 \text{ at.}\%$ einherging. Die Übergangstemperatur ϑ_c des MIT des $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ wurde je nach Erdalkalimetall-Dotand mit steigendem $x(\text{Me})$ durchschnittlich um $-0,6 \text{ K}/\text{at.}\%$ abgesenkt. Darüber hinaus zeigte sich für Proben-schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$, dass T_{sol} mit steigendem $x(\text{Me})$ erhöht werden konnte. Für Proben-schichten mit einer Sr -Dotierkonzentration von $x(\text{Sr}) = 6,8 \text{ at.}\%$ lag T_{lum} bei $50,3 \text{ \%}$ und T_{sol} bei $48,0 \text{ \%}$ im Tieftemperaturzustand und ΔT_{sol} bei $6,5 \text{ \%}$. Bei höheren Dotierkonzentrationen sank ΔT_{sol} für die Proben-schichten mit der Erhöhung von $x(\text{Me})$, so dass für $x(\text{Sr}) = 9,6 \text{ at.}\%$ im Tieftemperaturzustand mit $T_{lum} = 54,3 \text{ \%}$ und $T_{sol} = 53,3 \text{ \%}$ zwar hohe Werte erreicht wurden, ΔT_{sol} aber nur noch $5,0 \text{ \%}$ betrug.

Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob die Veränderung der optischen Bandlücke aus der Veränderung der elektronischen Struktur herrührte, die über einen Ladungstransfer von den Erdalkalimetallkationen Me^{2+} zu den Vanadiumkationen V^{4+} abläuft (wie z. B. für Cr^{3+}). Die Dotierungen mit den Erdalkalimetallen führten zu einer starken Veränderung der Kristallitstruktur und der Oberflächenmorphologie. Deswegen könnte diese Veränderung der optischen Bandlücke und der optischen Eigenschaften (T_{lum} und T_{sol}) auch entsprechend der EMT auf eine Veränderung der Kristallitstruktur zurückzuführen sein. Aufgrund des linearen Energieanstieges der optischen Bandlücke E_g des VO_2 mit steigenden Erdalkalimetall-Dotierkonzentrationen $x(\text{Me})$ war davon auszugehen, dass E_g mit $x(\text{Me})$ korrelierte. Die mit den Erdalkalimetall-Dotierungen einhergehende Veränderung der Kristallitstruktur trat im Gegensatz zur Veränderung von E_g schon für niedrige $x(\text{Me})$ abrupt auf, wodurch die Kristallitgrößen des Erdalkalimetall-dotierten VO_2 deutlich größer ausfielen als für undotiertes. Für die Kristallitgrößen war außerdem kein linearer Anstieg mit steigendem $x(\text{Me})$ festzustellen. Die Kristallitgrößen stiegen mit der Erhöhung von $x(\text{Me})$ zunächst an, verringerten sich aber wieder für Erdalkalimetall-Dotierkonzentrationen $x(\text{Me}) > 8 \text{ at.}\%$, während E_g für diesen Dotierkonzentrationsbereich weiter anstieg. Außerdem war mit steigendem $x(\text{Me})$ ein linearer Anstieg der kompressiven Verspannungen bezüglich der (011)-Gitterebenen der monoklinen VO_2 -Kristallstruktur festzustellen. Diese Beobachtungen sprachen demzufolge für einen Zusammenhang von E_g mit $x(\text{Me})$.

In Tabelle 6.8 sind die Werte ϑ_c , T_{lum} , T_{sol} , ΔT_{sol} und R_a für Proben-schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ ($\approx 100 \text{ nm}$) und die in Abschnitt 3.4 definierten Anforderungen dargestellt, die für eine thermochrome Smart-Window-Beschichtung erfüllt werden müssten. Die Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ erfüllten diese Anforderungen abgesehen von ϑ_c und ΔT_{sol} . Außerdem wurden die entsprechenden Werte von den typischen Solar-Control-Fenstergläsern *Suncool* und

Tabelle 6.8: Energetische und optische Eigenschaften von Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ (≈ 100 nm) und von Solar-Control-Fenstergläsern [121]. *) siehe Abschnitt 3.4.

	Anforderungen*	Solar Control	$V_{1-x}Sr_xO_2$	$V_{1-x}Sr_xO_2$
$x(Sr)$ (at.%)	–	–	6,8	9,6
ϑ_c (°C)	≈ 25	–	46,5	43,7
T_{sol} (%)	≈ 40	16 – 47	48,0/41,5	53,3/48,3
ΔT_{sol} (%)	≈ 10	0	6,5	5,0
T_{lum} (%)	> 40	26 – 70	50,3/48,9	54,3/53,8
Farbwiedergabe/ R_a	grau	70 – 99	gelb/gelb (96,4/97,0)	grau/grau (98,0/99,0)

Solar-E der Firma Pilkington aufgelistet. Beim Vergleich der thermochromen Systeme aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ mit diesen Fenstergläsern zeigte sich, dass vor allem der Farbwiedergabewert mit $R_a \geq 96,4$ für die Probenschichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ deutlich besser ausfiel als für die meisten Solar-Control-Fenstergläser, für die für den R_a zwischen 70 und 99 angegeben wurde [121]. Für die Probenschichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ war die Übergangstemperatur ϑ_c etwa 20 K von dem entsprechend der Anforderungen definierten Wert entfernt. Für die Probenschicht mit $x(Sr) = 6,8$ at.% lag ϑ_c bei 46,5°C und für die mit $x(Sr) = 9,6$ at.% bei $\vartheta_c = 43,7$ °C. Die Übergangstemperatur konnte durch die Dotierungen mit W oder F weiter abgesenkt werden, die im Co-Sputterprozess zusätzlich zu der Sr-Dotierung durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen von Schichten aus dem Materialsystem $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$ wurden in Kapitel 8 dargestellt. Im nächsten Kapitel sind die Ergebnisse der Untersuchungen an Multischichtsystemen zu finden, die aus Schichten aus $V_{1-x}Me_xO_2$, Pufferschichten und Antireflexionsschichten designt wurden. Für diese Multischichtsysteme konnten T_{lum} , T_{sol} und ΔT_{sol} im Vergleich zu Einzelschichten aus $V_{1-x}Me_xO_2$ erhöht werden.

Kapitel 7 Design von Schichtsystemen mit funktionalen thermochromen Schichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO₂

7.1 Einführung

In Abschnitt 3.4 wurden die Anforderungen an ein thermochromes Material definiert, das als Beschichtung für Fensterglas bzw. als Smart-Window-Beschichtung eingesetzt werden könnte. Für eine gesputterte Schicht aus VO₂ (≈ 80 nm), die bei einer Herstellungstemperatur von $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ auf TiO₂-Pufferschichten abgeschieden wurde, wurden die Werte für ϑ_c , T_{lum} , ΔT_{lum} , T_{sol} und ΔT_{sol} bestimmt und mit diesen Anforderungen verglichen (siehe Tabelle 7.1). Diese VO₂-Beschichtung konnte diese Anforderungen nicht erfüllen. Die Übergangstemperatur (ϑ_c) des MIT von VO₂ konnte anhand der Dotierungen mit F oder W auf etwa 25°C abgesenkt werden, was in Kapitel 5 gezeigt werden konnte. Die solare Transmission T_{sol} und die Lichttransmission T_{lum} von Schichten aus undotiertem VO₂ bzw. aus F- oder W-dotiertem VO₂ waren weit von den geforderten Werten entfernt. T_{lum} und T_{sol} müssten um etwa 10 % und ΔT_{sol} um etwa 4 % erhöht werden. In der Untersuchung der Dotierungen mit den Erdalkalimetallen Me = Mg, Ca, Sr und Ba in Kapitel 6 zeigte sich, dass T_{sol} und T_{lum} mit steigender Erdalkalimetall-Dotierkonzentration $x(\text{Me})$ deutlich erhöht werden konnten.

Mit dem Design von Schichtpaketen eines Mehrschichtsystems, das aus Puffer- und Deckschichten sowie einer funktionalen thermochromen Schicht aus mit Sr dotiertem VO₂ (V_{1-x}Sr_xO₂) bestand, konnten die energetischen und optischen Eigenschaften modifiziert werden (siehe Abbildung 7.1). Durch die Anpassung der Schichtdicken der Einzelschichten konnte z. B. T_{lum} oder T_{sol} des Mehrschichtsystems variiert werden. Das vorrangige Ziel der in diesem Kapitel dargestellten Untersuchung bestand darin, die energetische Schalteffizienz ΔT_{sol} dieses Mehrschichtsystems zu erhöhen und gleichzeitig eine möglichst hohe Lichttransmission T_{lum} zu erreichen, so dass das Schichtsystem einen neutralen Farbeindruck aufweisen würde. Es war bekannt, dass T_{lum} von Schichten aus undotiertem VO₂ durch die Aufbringung von Antireflexionsschichten (AR-Schichten) oder mittels komplizierter VO₂-Oxid-Schichtpakete deutlich erhöht werden konnte. Dabei konnte vor allem eine

Tabelle 7.1: Anforderungen für thermochrome Beschichtungen für Fensterglas, die in Abschnitt 3.4 definiert wurden, sowie energetische und optische Eigenschaften einer Schicht aus undotiertem VO₂ (≈ 80 nm), abgeschieden bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ auf einer TiO₂-Pufferschicht (≈ 10 nm).

Anforderungen		monoklin ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$)	rutil ($\vartheta = 100^\circ\text{C}$)	Δ
ϑ_c (°C)	≈ 25	–	–	56,2
T_{sol} (%)	≈ 40	33,0	26,8	–
ΔT_{sol} (%)	≈ 10	–	–	6,2
T_{lum} (%)	> 40	36,1	33,5	–
ΔT_{lum} (%)	≈ 0	–	–	2,6

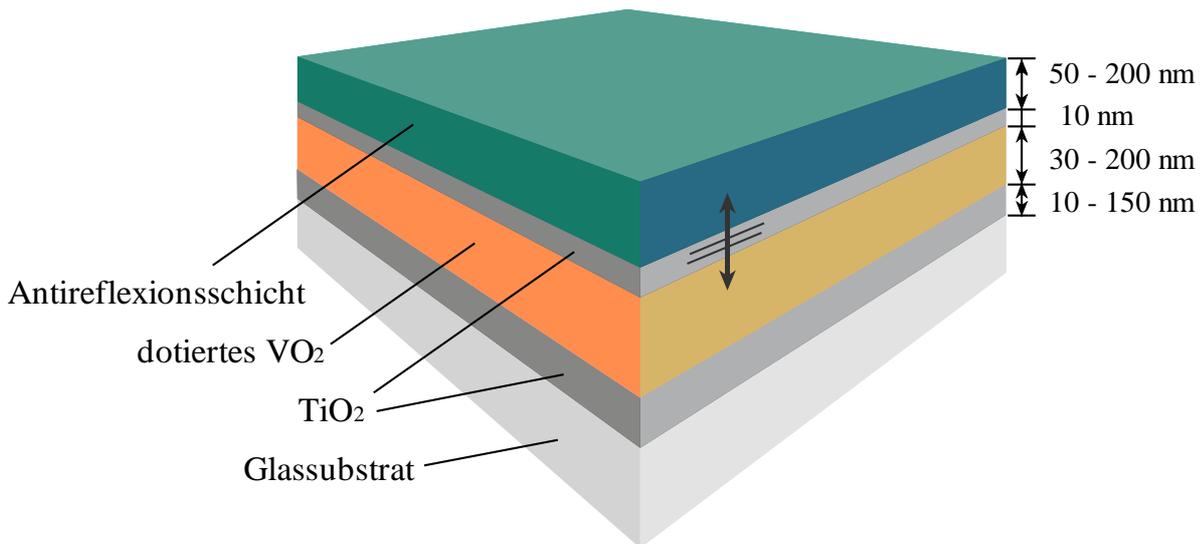


Abbildung 7.1: Aufbau des Multischichtsystems mit Antireflexionsschicht, Antidiffusionsschicht aus TiO_2 , thermochromer Schicht aus dotiertem VO_2 und Haftungsschicht aus TiO_2 (oder SnO_2) auf einem Glassubstrat.

verbesserte Balance zwischen T_{lum} und ΔT_{sol} erreicht werden [233,234,236,237]. Außerdem schützte die AR-Schicht die VO_2 -Schicht vor der Oxidation und erhöhte deren Stabilität. Darüber hinaus konnte die AR-Schicht bei der Aufbringung des Multischichtsystems auf der nach außen gewandten Fensterscheibe als schmutzabweisende Schicht eine zusätzliche Funktion erfüllen [5,169]. Die Reflexionsverminderung der Oberfläche von Schichten aus undotiertem VO_2 wurde bereits anhand von AR-Schichten aus SiO_2 [157,235], SiO_x [233], SiO_xN_y [202], SiN_x [169,202], TiO_2 [232,234-236], ZrO_2 [237] und CeO_2 [289] untersucht.

Die in diesem Kapitel untersuchten Probenschichten wurden auf Substraten aus Kalknatronglas deponiert. Als funktionale thermochrome Schicht dienten Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$, $\text{V}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_2$ oder $\text{V}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$, die bei einer Herstellungstemperatur von $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden. Für die Massengasflüsse während des Sputterprozesses wurden 1,1 sccm für O_2 und 39 sccm für Ar gewählt. Im nächsten Abschnitt dieses Kapitels wurde der Einfluss unterschiedlicher Pufferschichten (aus TiO_2 und SnO_2) und von deren Schichtdicke auf darüber abgeschiedene Schichten aus dotiertem VO_2 untersucht. Anschließend wurde der Einfluss der Schichtdicke der thermochromen Schicht auf die thermochromen Schalteigenschaften und die Transmission untersucht. Dazu wurden Probenschichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ und $\text{V}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_2$ hergestellt. Außerdem wurden Multischichtsysteme hergestellt, die aus einer thermochromen Schicht, einer Pufferschicht und AR-Schichten aus verschiedenen Materialien bestanden. Die Variation der Schichtdicke der AR-Schichten und der Brechungsindex des verwendeten Materials beeinflussten die Antireflexionseigenschaften des gesamten Schichtsystems. Dadurch konnten T_{lum} und ΔT_{sol} im Vergleich zum Schichtsystem ohne AR-Schicht erhöht werden. Die Oxide TiO_2 , SnO_2 , MgO und SiO_x wurden hinsichtlich ihrer AR-Eigenschaften zur Entspiegelung von Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 untersucht.

7.2 Anpassen der Schichtdicke und Wahl des Materials für die Pufferschicht

Depositionen auf Pufferschichten aus TiO_2 verschiedener Schichtdicken

In Abbildung 7.2a ist die Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $\text{V}_{0,971}\text{Ca}_{0,029}\text{O}_2$ (≈ 100 nm) zu sehen, die bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten der Schichtdicke $d_{\text{TiO}_2} = 10, 33$ und 65 nm abgeschieden wurden. Die Schichten aus TiO_2 wurden bei einer Herstellungstemperatur von $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ abgeschieden. Dargestellt wurde $T(\lambda)$ im Wellenlängenbereich von 200 bis 2800 nm im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven) und im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte). Die thermochromen Schalteigenschaften des $\text{V}_{0,971}\text{Ca}_{0,029}\text{O}_2$ blieben für alle Proben-schichten erhalten, auch für die auf den sehr dünnen Pufferschichten von nur 10 nm. $T(\lambda)$ war für alle Proben-schichten im gesamten Wellenlängenbereich ungefähr gleich, unabhängig von der Schichtdicke der TiO_2 -Pufferschichten.

In Abbildung 7.2b ist $T(\lambda)$ im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ der Proben-schichten aus $\text{V}_{0,971}\text{Ca}_{0,029}\text{O}_2/\text{TiO}_2$ (durchgezogene Kurve) und der TiO_2 -Schichten (gepunktete) für den Wellenlängenbereich von 250 bis 750 nm zu sehen. Die Absorptionskante λ_k der TiO_2 -Schichten verschob mit der Verringerung der TiO_2 -Schichtdicke zu niedrigeren Wellenlängen, während $T(\lambda)$ deutlich anstieg, vor allem im Spektralbereich des sichtbaren Lichts. Zwischen dem unbeschichteten Glassubstrat (gepunktete grüne Kurve) und dem mit 10 nm TiO_2 beschichteten Substrat (gepunktete blaue Kurve) war mit dem Auge

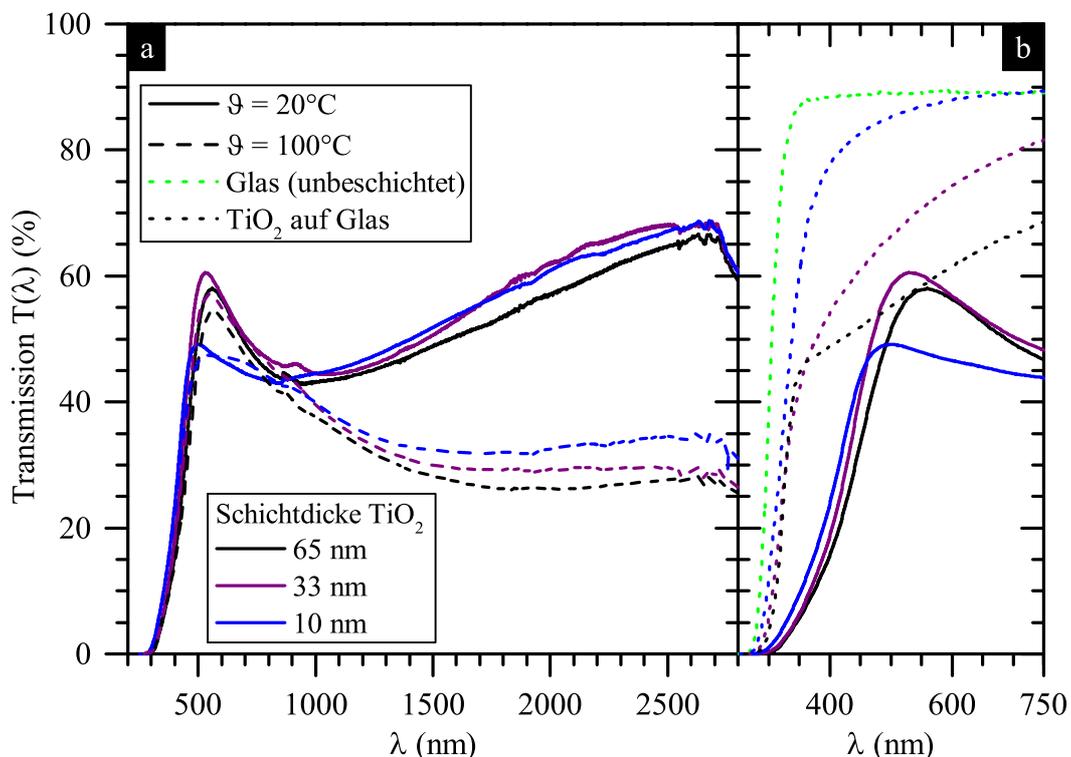


Abbildung 7.2: a) Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $\text{V}_{0,971}\text{Ca}_{0,029}\text{O}_2$ (≈ 100 nm) auf TiO_2 -Pufferschichten im Wellenlängenbereich von 200 bis 2800 nm; b) im Wellenlängenbereich von 250 bis 750 nm. Die $\text{V}_{0,971}\text{Ca}_{0,029}\text{O}_2$ -Schichten wurden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten verschiedener Schichtdicken abgeschieden, die ebenfalls bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf Kalknatronglasssubstraten abgeschieden wurden. Die durchgezogenen Kurven zeigen den Tieftemperaturzustand ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$) und die gestrichelten den Hochtemperaturzustand ($\vartheta = 100^\circ\text{C}$). Die gepunkteten Kurven zeigen $T(\lambda)$ der Substrate.

kein Unterschied der Transmission wahrzunehmen. Die berechnete Lichttransmission T_{lum} betrug 89,1 % für das Substrat aus unbeschichtetem Glas sowie 86,8 % für die 10 nm TiO₂-Schicht auf Glas, 71,0 % für 33 nm TiO₂ und 58,8 % für 65 nm TiO₂. Die Absorption der TiO₂-Schichten, die zur Verringerung von T_{lum} führte, führte zur Verschiebung der Absorptionskante λ_k der Probenschichten aus V_{0,971}Ca_{0,029}O₂/TiO₂. Die Absorptionskante der Probenschichten verschob mit sinkender TiO₂-Schichtdicke zu niedrigeren Wellenlängen.

Die optische Bandlücke von TiO₂ wurde für die Rutilstruktur mit etwa 3,0 eV angegeben [290]. Für die Anatasstruktur betrug diese etwa 3,2 eV [291]. Die Absorptionskante λ_k für rutiles TiO₂ lag bei etwa 410 nm, also am äußersten Rand des sichtbaren Spektralbereichs. Die Absorption der untersuchten TiO₂-Schichten, die im Spektralbereich des sichtbaren Lichts auftrat, war vermutlich auf den Einbau von N während der Sputterdeposition zurückzuführen. Der Einbau von N-Atomen auf O-Plätzen im TiO₂-Kristallgitter führte zu Absorptionsbanden, die im sichtbaren Spektralbereich lagen und deswegen zu einer Gelbgrünfärbung des N-dotiertem TiO₂ führten [292]. Wu et al. beobachteten bei Photolumineszenz-Messungen an N-dotiertem TiO₂ zwei starke Absorptionspeaks bei 360 und 380 nm, die auf N-Dotanden zurückgeführt werden konnten [293]. N bildet demzufolge in TiO₂ einen neuen elektronischen Zustand, der etwas über dem Valenzbandniveau liegt (flaches N 2p-Band). Dieser Zustand kann die effektive optische Bandlückenenergie des TiO₂ verringern [292,294]. Solche Schichten aus N-dotiertem TiO₂ wiesen eine gelbe Färbung auf. Dieser Effekt auf die effektive optische Bandlücke des TiO₂ würde sich negativ auf den Farbeindruck des gesamten Schichtsystems bestehend aus TiO₂-Pufferschicht und thermochromer Schicht auswirken. Dadurch entstünde ein gelber Farbeindruck und die gesamte Lichttransmission T_{lum} für dieses Schichtsystems würde verringert werden. Die Herkunft des Stickstoffes konnte nicht geklärt werden. Der Basisdruck der Sputterkammer vor Beginn des Sputtervorgangs der Schichten lag im Bereich von 10⁻⁷ bis 10⁻⁶ mbar und die Sputtergase (Ar, O₂) lagen in sehr hoher Reinheit vor. Als Ursache in Frage könnten undichte Gasleitungen der Zuführung der Sputtergase oder der MFCs kommen.

Depositionen auf Pufferschichten aus SnO₂, TiO₂ und Quarzglas

Als Pufferschicht für die Abscheidung von VO₂-Dünnschichten wurde in dieser Arbeit vorzugsweise rutiles TiO₂ verwendet. Rutiles TiO₂ weist im Vergleich zu rutilem VO₂ die niedrigste Gitterfehlانpassung auf. Es lagen nur wenige Studien von anderen Autoren vor, die die Deposition von VO₂ auf Pufferschichten aus SnO₂ untersuchten [295,296]. Rutiles SnO₂ konnte wie rutiles TiO₂ in guter Qualität über Sputterprozesse abgeschieden werden [297]. Die im Zuge dieser Arbeit verwendeten Schichten aus SnO₂ wurden an einer Ionenstrahl-Sputteranlage des 1. Physikalischen Instituts hergestellt [298]. Für die Abscheidung der Schichten aus SnO₂ wurde für die Herstellungstemperatur $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ gewählt (wie für die TiO₂-Pufferschichten).

Abbildung 7.3a zeigt die Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus V_{1-x}Sr_xO₂ (≈ 100 nm) auf Pufferschichten aus TiO₂ (10 nm) und SnO₂ (50 nm) sowie auf Quarzglas im Wellenlängenbereich von 200 bis 2800 nm. Die Schichten aus V_{1-x}Sr_xO₂ wurden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO₂- bzw. SnO₂-Pufferschichten und bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas (ohne Pufferschicht) abgeschieden. Die Sr-Dotierkonzentrationen lagen für die auf TiO₂ und SnO₂ abgeschiedenen V_{1-x}Sr_xO₂-Schichten bei $x(\text{Sr}) = 2,5$ at.% und für die auf Quarzglas abgeschiedene bei $x(\text{Sr}) = 3,6$ at.%. Die thermochromen Schalteigenschaften (ΔT_{sol}) waren für alle Probenschichten ungefähr gleich. Die größere Gitterfehlانpassung des SnO₂ als des TiO₂ zum VO₂ wirkte sich nicht negativ auf ΔT_{sol} aus. Die auf SnO₂

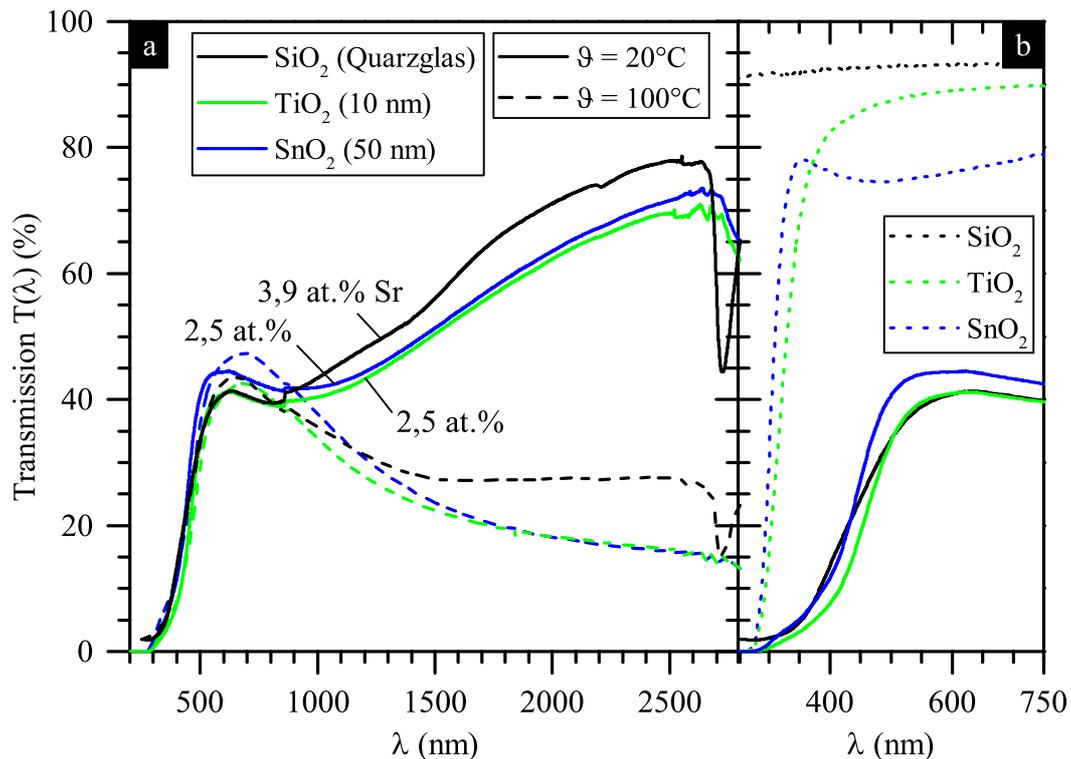


Abbildung 7.3: a) Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ (≈ 100 nm) auf Pufferschichten aus TiO_2 (10 nm) und SnO_2 (50 nm) sowie auf Quarzglas im Wellenlängenbereich von 200 bis 2800 nm; b) im Wellenlängenbereich von 250 bis 750 nm. Die $V_{1-x}Sr_xO_2$ -Schichten wurden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 - (grüne Kurven) bzw. SnO_2 -Pufferschichten (blaue) und bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas (schwarze) abgeschieden. Die durchgezogenen Kurven zeigen den Tieftemperaturzustand ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$) und die gestrichelten den Hochtemperaturzustand ($\vartheta = 100^\circ\text{C}$). Die gepunkteten Kurven zeigen $T(\lambda)$ der Substrate.

abgeschiedene Probenschicht zeigte eine etwas niedrigere Absorptionskante λ_k im Vergleich zu der auf TiO_2 (siehe Abbildung 7.3b). Dies konnte auf die niedrigere Absorptionskante der SnO_2 -Schicht (gepunktete blaue Kurve) gegenüber der TiO_2 -Schicht (gepunktete grüne Kurve) zurückgeführt werden. Die optische Bandlücke von rutilem SnO_2 ist mit $\approx 3,6$ eV etwas breiter als für rutiles TiO_2 [299,300].

Veränderung der Übergangstemperatur des MIT von VO_2

Die Verwendung von TiO_2 - oder SnO_2 -Pufferschichten führte außerdem zur Veränderung der Phasenübergangstemperatur (ϑ_c) der Probenschichten. In Abbildung 7.4 sind die Temperatur-Transmissionshysteresen $T(\lambda = 2500$ nm) von Schichten aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm) zu sehen, die auf Quarzglas (SiO_2) bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ sowie auf Pufferschichten aus TiO_2 (10 nm) und SnO_2 (50 nm) bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden. Für auf TiO_2 und SnO_2 abgeschiedene VO_2 -Schichten war eine Verringerung von ϑ_c um $-1,8^\circ\text{C}$ bzw. $-3,3^\circ\text{C}$ im Vergleich zur auf Quarzglas abgeschiedenen Schicht ($\vartheta_c = 58,0^\circ\text{C}$) festzustellen. Diese Verringerung von ϑ_c könnte auf die niedrigere Herstellungstemperatur der auf den Pufferschichten abgeschiedenen Probenschichten zurückzuführen sein. Des Weiteren sank die Hysteresebreite von $\Delta\vartheta = 12,4$ K für auf Quarzglas deponiertes VO_2 auf 10,8 K für auf SnO_2 deponiertes VO_2 und auf 10,2 K für auf TiO_2 deponiertes VO_2 . Diese Verringerung von $\Delta\vartheta$ beobachteten auch Aliev et al. für VO_2 -Dünnschichten auf verschiedenen Substraten. Für auf Quarzglas abgeschiedenes VO_2 wurden größere Hysteresebreiten als für auf $\alpha-Al_2O_3$, TiO_2 , ZrO_2 und Si abgeschiedenes

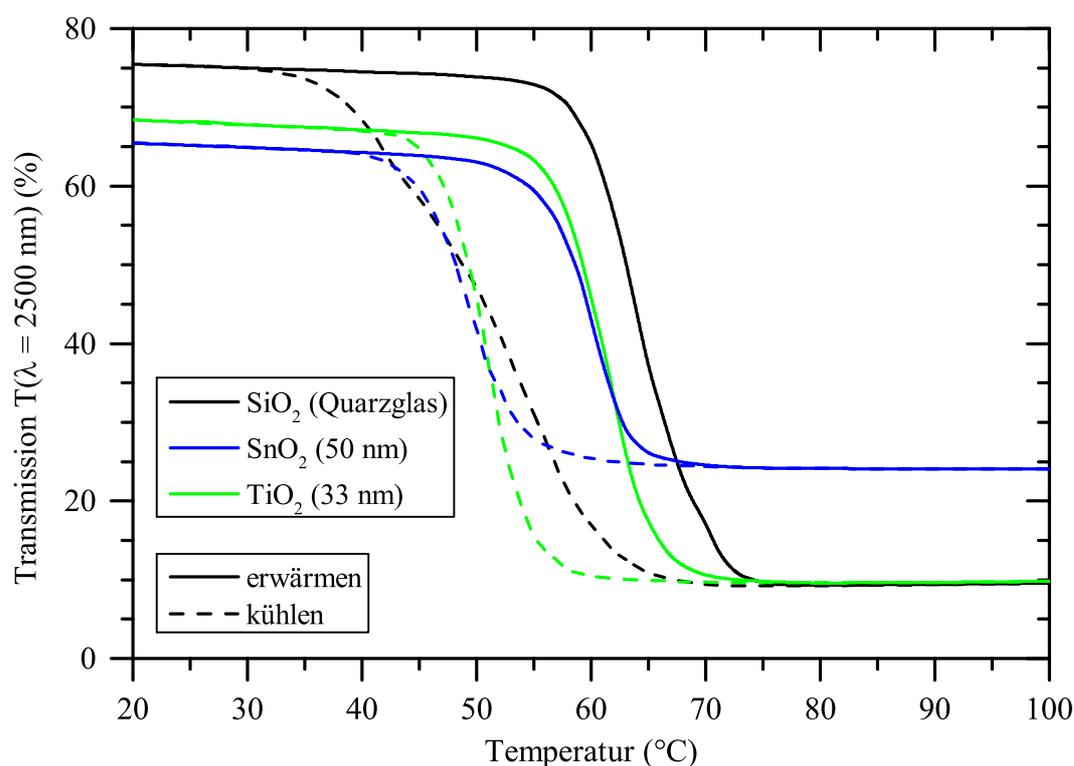


Abbildung 7.4: Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ von Schichten aus undotiertem VO_2 ($\approx 80 \text{ nm}$), abgeschieden bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ auf SnO_2 - (blaue Kurven) und TiO_2 -Pufferschichten (grüne) sowie bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas (schwarze). Die durchgezogenen Kurven zeigen den Transmissionsverlauf beim Erhöhen der Messtemperatur und die gestrichelten den bei der Temperaturverringernung.

VO_2 festgestellt [280]. Die Verringerung von $\Delta\vartheta$ für die auf TiO_2 und SnO_2 abgeschiedenen VO_2 -Schichten könnte auf die Diffusion von Ti bzw. Sn an der Grenzfläche zwischen der Pufferschicht und der VO_2 -Schicht zurückzuführen sein. Die Erhöhung der Defektkonzentration führte zur Verringerung von $\Delta\vartheta$ [89,201,223].

Einfluss auf die Struktur des Kristallgitters von VO_2

Es wurden XRD-Untersuchungen an den Probenschichten aus VO_2 auf Quarzglas bzw. auf Pufferschichten aus TiO_2 und SnO_2 durchgeführt. Dabei zeigten sich die Röntgenreflexe für die (011)-Gitterebenen der monoklinen VO_2 -Kristallstruktur (entsprechend JCPDS Nr. 43-1051) bei einem 2Θ -Winkel von $27,77^\circ$ für die auf TiO_2 deponierte VO_2 -Schicht und $27,62^\circ$ für die auf SnO_2 sowie $27,95^\circ$ für die auf Quarzglas. Für unverspanntes einkristallines VO_2 wurde ein Wert von $27,93^\circ$ angegeben [203]. Die Probenschichten auf TiO_2 und SnO_2 wuchsen bezüglich der (011)-Ebenen der monoklinen VO_2 -Gitterstruktur tensil verspannt auf, während die auf Quarzglas abgeschiedene Probenschicht fast unverspannt war. Da die monokline (011)-Gitterebene nach der Phasenumwandlung aufgrund der Umbenennung der Gitterkonstanten zur rutilen (110)-Gitterebene wird, konnte davon ausgegangen werden, dass die auf TiO_2 und SnO_2 abgeschiedenen Probenschichten auch bezüglich der (110)-Ebenen der rutilen VO_2 -Gitterstruktur tensil verspannt waren. Eine tensile Verspannung entlang der rutilen [001]-Achse, die parallel zur (110)-Gitterebene des rutilen VO_2 -Kristallgitters verläuft, würde mit der Erhöhung der Übergangstemperatur ϑ_c korrelieren [68,101,301].

Kristallgitterfehlانpassung von VO₂ auf Pufferschichten verschiedener Materialien

Ein Material mit tetragonaler Kristallstruktur oder mit Rutilstruktur kann als Keimungsschicht verwendet werden, um während des Herstellungsprozesses der VO₂-Schicht das Wachstum in der rutilen Kristallstruktur zu fördern. Bei der Sputterdeposition von VO₂ z. B. auf rutilen TiO₂ konnten bei niedrigeren Depositionstemperaturen $\vartheta_S < 550^\circ\text{C}$ polykristalline VO₂-Schichten von guter Kristallqualität abgeschieden werden [283]. Als Keimungs- bzw. Pufferschichten für VO₂ wurden TiO₂, SiO₂, SnO₂ und SiO₂ getestet. Diese Materialsysteme können eine rutilen Kristallstruktur aufweisen, die bei VO₂ im Hochtemperaturzustand vorliegt. (Die Herstellungstemperatur lag über der Phasenübergangstemperatur $\vartheta_c \approx 68^\circ\text{C}$ des VO₂.) In der Dissertation von Christmann wurde der Einfluss von verschiedenen Pufferschichten für die Deposition von VO₂-Dünnschichten auf deren thermochrome Eigenschaften untersucht. Dabei zeigte VO₂ auf TiO₂-Pufferschichten bessere thermochrome Schalteigenschaften als auf SiO₂-Pufferschichten [283]. Atrei et al. untersuchten den Wachstumsprozess von Vanadiumoxid auf rutilen (110)-SnO₂-Einkristallsubstraten. Dabei konnten sie dünne Schichten aus VO₂ von epitaktischer Qualität abscheiden [296]. VO₂ wuchs in der Rutilstruktur entsprechend der Orientierung des Substrats in der (110)-Gitterebene auf. Zwischen deponiertem VO₂ und SnO₂ wurde eine starke Wechselwirkung festgestellt, so dass das VO₂ pseudomorph aufwuchs und die vom Substrat vorgegebene Struktur gut auf die darüber liegende VO₂-Schicht übertragen wurde [296].

TiO₂ hat in der Rutilstruktur $P4_2/mnm$ mit $a = 4,594 \text{ \AA}$, $c = 2,959 \text{ \AA}$ und $x = 0,306$ [302] nur eine geringe Kristallgitterfehlانpassung zu rutilen VO₂. Im Sputterprozess bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ abgeschiedene TiO₂-Dünnschichten kristallisierten typischerweise in der rutilen Phase. Die Brookit- und die Anatasstruktur des TiO₂ sind thermodynamisch instabiler als die Rutilstruktur, wodurch z. B. anatases TiO₂ beim Ausheizen mit hohen Temperaturen zum rutilen TiO₂ umgewandelt werden konnte [303]. Bei XRD-Untersuchungen an den TiO₂-Pufferschichten, die für diese Untersuchungen in dieser Arbeit hergestellt wurden, konnten die charakteristischen Röntgenreflexe der (110)-Gitterebenen bei $\approx 27,5^\circ$ der TiO₂-Rutilstruktur (JCPDS Nr. 89-4920) beobachtet werden. Bei Raman-Untersuchungen wurden neben Raman-Moden, die der Rutilstruktur zugeordnet werden konnten, auch Raman-Moden der Anatasstruktur beobachtet. Die Raman-Methode ist besonders sensitiv für Raman-Moden von Fremdphaseneinschlüssen, die in geringer Konzentration vorliegen und die bei XRD-Untersuchungen i. d. R. nicht beobachtet werden können. Demzufolge könnte z. B. an Kristallitgrenzflächen anatases TiO₂ auftreten. Anatases TiO₂ weist wie rutilen TiO₂ eine tetragonale Kristallstruktur auf. Deshalb war es für die Kristallisation von VO₂ relativ unerheblich, ob die TiO₂-Pufferschichten in Anatas- oder Rutilstruktur vorlagen.

In Abbildung 7.5 wurde die Kristallstruktur von rutilen VO₂ und von rutilen TiO₂ dargestellt. In orange wurden die (110)-Gitterebenen des VO₂ und des TiO₂ markiert, die die jeweiligen Wachstumsebenen bildeten. Die (110)-Gitterebenen des rutilen VO₂ wuchsen auf (110)-Gitterebenen des TiO₂ auf. Die Abstände der 5 V-Kationen in dieser orange markierten Fläche, der (110)-Gitterebene der VO₂-Kristallstruktur, wurden berechnet. Die Abstände zwischen den V-Kationen an den Ecken und dem V-Kation in der Mitte dieser Fläche (entlang der Diagonalen, siehe Abbildung 7.6) war:

$$(V - V)_{\gamma}^{\text{VO}_2} = 3,51964 \text{ \AA}.$$

Für die TiO₂-Kristallstruktur ist der Abstand der Ti-Kationen entlang der Diagonalen:

$$(Ti - Ti)_{\gamma}^{\text{TiO}_2} = 3,56950 \text{ \AA}.$$

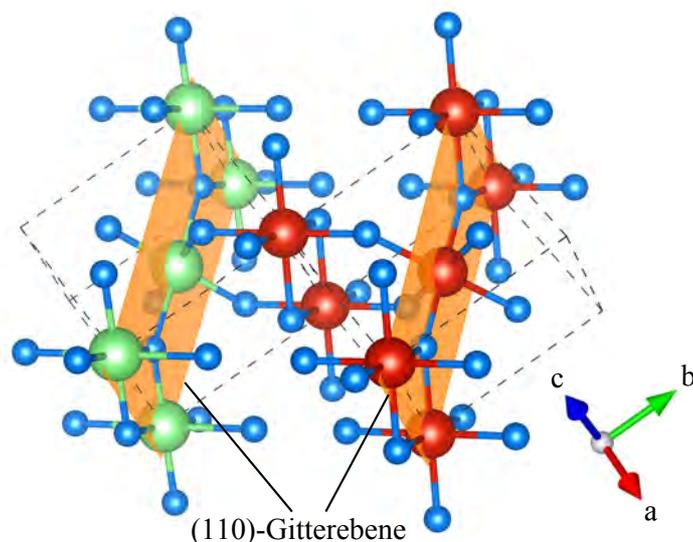


Abbildung 7.5: Kristallstruktur von rutilem VO_2 (a) und von rutilem TiO_2 (b). V große Kugeln in Rot, Ti große Kugeln in Grün, O kleine Kugeln in Blau, (110)-Gitterebenen markiert in orange.

Entsprechend ist der Abstand der Kationen entlang der langen Verbindungslinie:

$$(\text{V} - \text{V})_{\uparrow}^{\text{VO}_2} = 6,43609 \text{ \AA},$$

$$(\text{Ti} - \text{Ti})_{\uparrow}^{\text{TiO}_2} = 6,49690 \text{ \AA}.$$

Und der Abstand der Kationen entlang der kurzen Verbindungslinie, die entlang der [100]- bzw. c -Richtung des rutilen Kristallgitter verläuft, ist:

$$(\text{V} - \text{V})_{\rightarrow}^{\text{VO}_2} = 2,85100 \text{ \AA},$$

$$(\text{Ti} - \text{Ti})_{\rightarrow}^{\text{TiO}_2} = 2,95900 \text{ \AA}.$$

Damit ist die Gitterverzerrung für VO_2 auf TiO_2 :

$$\Delta(\text{Me} - \text{Me})_{\nearrow}^{\text{VO}_2/\text{TiO}_2} = +1,4 \%,$$

$$\Delta(\text{Me} - \text{Me})_{\uparrow}^{\text{VO}_2/\text{TiO}_2} = +0,94 \%,$$

$$\Delta(\text{Me} - \text{Me})_{\rightarrow}^{\text{VO}_2/\text{TiO}_2} = +3,6 \%$$

mit $\text{Me} = \text{V}, \text{Ti}$ (siehe Abbildung 7.6). Dies entspricht einer tensilen Verspannung des rutilen VO_2 -Kristallgitters in der (110)-Ebene.

Für rutiles SnO_2 wurde analog zur obigen Berechnung für rutiles TiO_2 die Verzerrung des VO_2 -Kristallgitters zum SnO_2 -Kristallgitter in der (110)-Gitterebene ermittelt. Aufgrund abweichender Gitterparameter für rutiles SnO_2 mit $a = 4,737 \text{ \AA}$ und $c = 3,185 \text{ \AA}$ sowie $x = 0,313$ [302] ergab sich:

$$\Delta(\text{Me} - \text{Me})_{\nearrow}^{\text{VO}_2/\text{SnO}_2} = +5,1 \%,$$

$$\Delta(\text{Me} - \text{Me})_{\rightarrow}^{\text{VO}_2/\text{SnO}_2} = +3,9 \%,$$

$$\Delta(\text{Me} - \text{Me})_{\uparrow}^{\text{VO}_2/\text{SnO}_2} = +10,4 \%$$

mit $\text{Me} = \text{V}, \text{Sn}$. Dies entspricht ebenfalls einer tensilen Verspannung des rutilen VO_2 -Kristallgitters in der (110)-Ebene.

Experimentell zeigte sich, dass trigonales SiO_2 (α -Quarz) mit $a = 4,1773 \text{ \AA}$, $c = 2,6652 \text{ \AA}$ und $x = 0,3059$ [304] viel schlechter als Pufferschicht für VO_2 geeignet war als rutiles TiO_2 [283]. Für trigonales SiO_2 ist die Gitterverzerrung zu rutilem VO_2 in der (110)-Ebene analog zu obiger Berechnung $-8,6 \%$, $-8,9 \%$ bzw. $-7,0 \%$, wodurch sich im Gegensatz zu rutilem SnO_2 und TiO_2 eine kompressive Verspannung in der (110)-Gitterebene ergibt.

Weitere Vertreter des Rutiltyps sind neben TiO_2 und SnO_2 z. B. auch GeO_2 , RuO_2 und MgF_2 . Für alle drei Materialsysteme fällt die Gitterfehlpassung zu rutilem VO_2 entsprechend der obigen Berechnung etwas größer aus als für rutiles TiO_2 , aber etwas kleiner als für rutiles SnO_2 . Rutiles MgF_2 könnte aufgrund seiner relativ großen Bandlücke von $12,8 \text{ eV}$ [305] eine gute Alternative sein, um als Pufferschicht zur Abscheidung von VO_2 zu dienen. Es gab nur wenige Untersuchungen zur Deposition von VO_2 auf MgF_2 -Substraten. Mit PLD abgeschiedene epitaktische VO_2 -Dünnschichten wiesen sehr starke Verspannungen bezüglich der $(\bar{4}02)$ -Ebenen des monoklinen VO_2 -Kristallgitters auf, die den (002)-Gitterebenen des rutilen VO_2 -Kristallgitters entsprechen. Diese Proben zeigten außerdem niedrige Übergangstemperaturen zwischen 315 und 330 K [301]. Für rutiles RuO_2 ist $a = 4,4910 \text{ \AA}$ und $c = 3,1064 \text{ \AA}$ [101]. Das Kristallgitter würde bei der Deposition von VO_2 auf RuO_2 -Pufferschichten im Gegensatz zu rutilem TiO_2 und SnO_2 in der (110)-Ebene des rutilen VO_2 kompressiv verspannt werden. Für mit PLD auf rutilem RuO_2 abgeschiedenes VO_2 zeigten sich starke Verspannungen, die zur Absenkung der Übergangstemperatur auf 285 K führten [101].

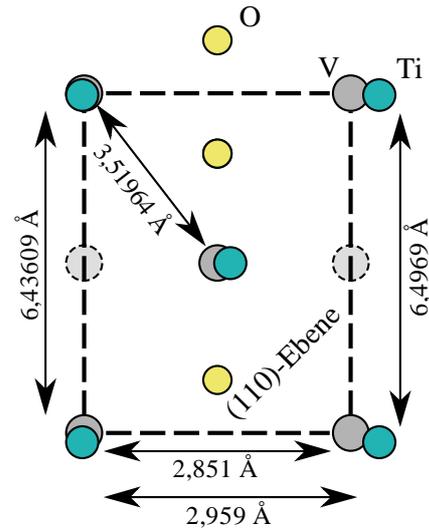


Abbildung 7.6: Atompositionen in der rutilen (110)-Gitterebene des VO_2 (V-Atome grau, O gelb) und in der (110)-Gitterebene des rutilen TiO_2 (Ti cyan).

7.3 Anpassen der Schichtdicke der thermochromen Schicht

Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ auf TiO_2

In Abbildung 7.7 wurde die Transmission $T(\lambda)$ von $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schichten auf TiO_2 -Pufferschichten ($\approx 10 \text{ nm}$) im Wellenlängenbereich von 200 bis 2700 nm im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ dargestellt. Die $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schichtdicken wurden zwischen 35 und 200 nm variiert, indem die Herstellungsdauer zwischen 10 und 60 Minuten eingestellt wurde. Es wurden zwei Schichtdickenserien für unterschiedliche Dotierkonzentrationen $x(\text{Sr}) = 2,5 \text{ at.}\%$ (a) und $11 \text{ at.}\%$ (b) angefertigt. $T(\lambda)$ stieg mit der Verringerung der Schichtdicke im Hoch- und Tieftemperaturzustand für alle Probenschichten beider Serien, wobei die Veränderung von $T(\lambda)$ zwischen den Zuständen abnahm. Niedrig dotierte Probenschichten mit $x(\text{Sr}) = 2,5 \text{ at.}\%$ wiesen bei einer Schichtdicke von 100 nm eine Absorptionskante bei $\lambda_k = 460 \text{ nm}$ für den Tieftemperaturzustand auf. Für die entsprechenden hoch dotierte Probenschichten mit $x(\text{Sr}) = 11 \text{ at.}\%$ und 100 nm Schichtdicke lag λ_k im Tieftemperaturzustand

bei 432 nm. Die Absorptionskante λ_k verschob mit sinkender Schichtdicke zu niedrigeren Wellenlängen für alle Probenschichten.

Abbildung 7.8a zeigt die berechnete solare Transmission T_{sol} im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ sowie ΔT_{sol} von den Probenschichten aus $V_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der $V_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schichtdicke. T_{sol} nahm mit der Erhöhung der $V_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schichtdicke der Probenschichten für beide Temperaturzustände ab. Für ΔT_{sol} war ein Anstieg mit der Erhöhung der $V_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schichtdicken zu beobachten. Für eine Probenschicht mit $x(\text{Sr}) = 11$ at.% wurde bei einer $V_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schichtdicke von 200 nm $T_{sol} = 42,5\%$ im Tieftemperaturzustand und $\Delta T_{sol} = 8,5\%$ sowie eine berechnete Lichttransmission von $T_{lum} = 38,6\%$ (im Tieftemperaturzustand) erreicht. Für eine Probenschicht mit $x(\text{Sr}) = 2,5$ at.% mit einer $V_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schichtdicke von 170 nm betrug $T_{sol} = 29,9\%$ und $T_{lum} = 25,7\%$ im Tieftemperaturzustand sowie $\Delta T_{sol} = 10,1\%$. Die thermochromen Eigenschaften der Probenschichten aus $V_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ fielen im Vergleich zu einer Probenschicht aus undotiertem VO_2 deutlich besser aus, für die $T_{sol} = 33,0\%$ und $T_{lum} = 36,1\%$ im Tieftemperaturzustand sowie $\Delta T_{sol} = 6,2\%$ betrug.

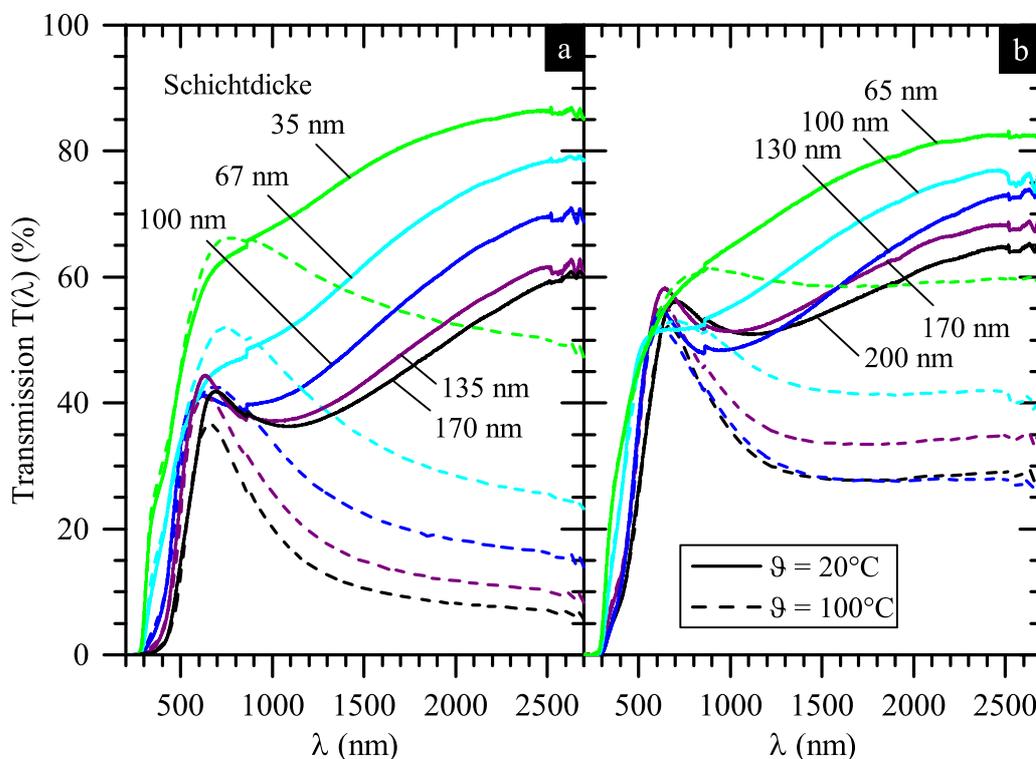


Abbildung 7.7: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $V_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{O}_2$ (a) und $V_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{O}_2$ (b), abgeschieden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten (≈ 10 nm), im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven) und im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte). Die Schichtdicken der $V_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schichten betragen zwischen 35 und 200 nm.

Schichten aus $V_{1-x}Ba_xO_2$ auf TiO_2

Analog zu den Schichtdickenserien von Probenschichten aus hoch und niedrig dotiertem $V_{1-x}Sr_xO_2$ wurden zwei Serien von Schichten aus $V_{1-x}Ba_xO_2$ mit $x(Ba) = 2,6$ und $6,0$ at.% hergestellt, die ebenfalls bei $\vartheta_S = 450^\circ C$ auf TiO_2 -Pufferschichten (≈ 10 nm) abgeschieden wurden. Die Schichtdicken der Schichten aus $V_{1-x}Ba_xO_2$ betragen zwischen 50 und 170 nm, wozu die Herstellungsdauer zwischen 15 und 50 Minuten eingestellt wurde. In Abbildung 7.8b ist T_{sol} und ΔT_{sol} für die Probenschichten aus $V_{1-x}Ba_xO_2$ mit $x(Ba) = 2,6$ und $6,0$ at.% in Abhängigkeit den $V_{1-x}Ba_xO_2$ -Schichtdicken für den Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ C$ und für den Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ C$ dargestellt. Für Probenschichten mit hohen Ba-Dotierkonzentrationen konnte ΔT_{sol} selbst bei großen $V_{1-x}Ba_xO_2$ -Schichtdicken nicht über 3,6 % erhöht werden, wobei T_{sol} und T_{lum} für diese Probenschicht mit 38,2 % und 44,2 % für den Tieftemperaturzustand ebenfalls vergleichsweise niedrig ausfielen. Für die Probenschichten mit niedrigen Ba-Dotierkonzentrationen stieg ΔT_{sol} bis 9,5 % bei einer $V_{1-x}Ba_xO_2$ -Schichtdicke von 170 nm, wobei aber T_{sol} mit 32,0 % und T_{lum} mit 30,1 % für den Tieftemperaturzustand vergleichsweise niedrig waren.

Optimale Werte für T_{lum} und ΔT_{sol} in Abhängigkeit von $V_{1-x}Sr_xO_2$ -Schichtdicke und $x(Sr)$

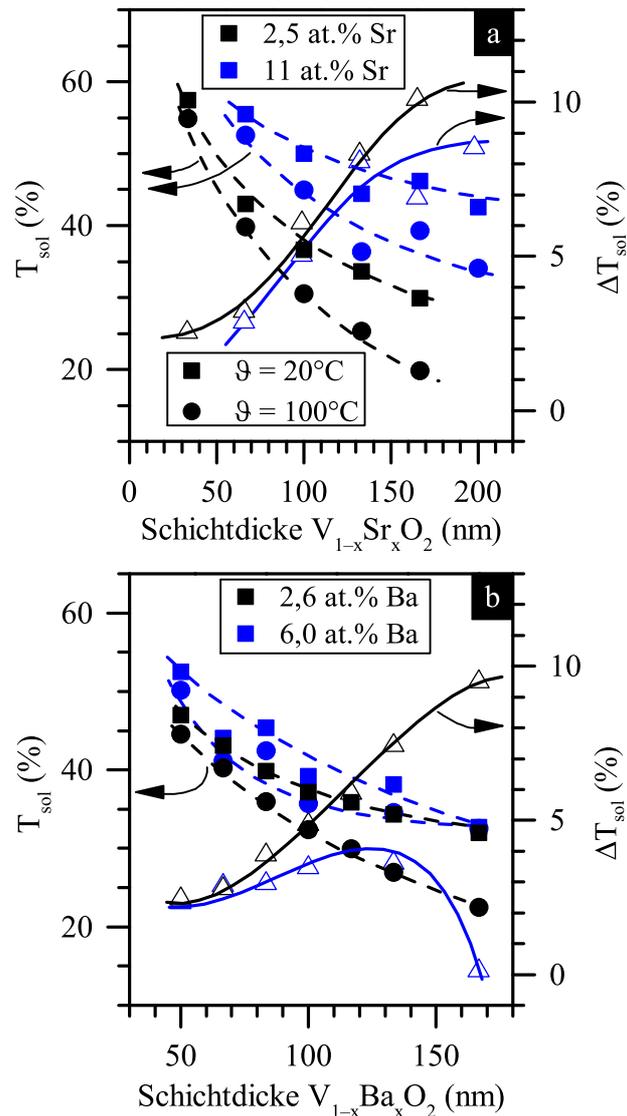


Abbildung 7.8: a) Solare Transmission T_{sol} in Abhängigkeit von der Schichtdicke von $V_{1-x}Sr_xO_2$ mit $x(Sr) = 2,5$ und 11 at.% im Tief- ($\vartheta = 20^\circ C$) und Hochtemperaturzustand ($100^\circ C$); ΔT_{sol} zwischen Tief- und Hochtemperaturzustand. b) Analog für $V_{1-x}Ba_xO_2$ mit $x(Ba) = 2,6$ und $6,0$ at.%. Die Probenschichten wurden bei $\vartheta_S = 450^\circ C$ auf TiO_2 -Pufferschichten (≈ 10 nm) abgeschieden.

Babulanam et al. berechneten für Schichten aus undotiertem VO_2 , dass für eine VO_2 -Schichtdicke von ≈ 80 nm das Verhältnis von T_{lum} zu ΔT_{sol} für die Smart-Window-Anwendung optimal ausfiel. Das konnte auch experimentell bestätigt werden [157]. Für die Probenschichten aus Sr-dotiertem VO_2 hing die optimale Schichtdicke zusätzlich von der Dotierkonzentration $x(\text{Sr})$ ab. Das Konturdiagramm in Abbildung 7.9 trägt ΔT_{sol} und T_{lum} im Tieftemperaturzustand von den Probenschichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ entlang der Abszisse in Abhängigkeit von der $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schichtdicke auf und entlang der Ordinate in Abhängigkeit von der Sr-Dotierkonzentration $x(\text{Sr})$. T_{lum} variierte im Dotierkonzentrationsbereich $0 < x(\text{Sr}) < 14$ at.% und im Schichtdickenbereich von 30 bis 200 nm zwischen 55 und 25 %, während ΔT_{sol} zwischen 1 und 11 % betrug. Der grün markierte Bereich im Konturdiagramm gibt den für die Smart-Window-Anwendung angestrebten Wertebereich für $T_{lum} > 40$ % an, während der blau markierte Bereich Werte von $\Delta T_{sol} > 7$ % darstellt. Die Schnittfläche zeigte, dass die optimalen Werte von ΔT_{sol} und T_{lum} bei Sr-Dotierkonzentrationen von $x(\text{Sr}) > 5$ at.% und bei Schichtdicken > 120 nm zusammenfielen. Um hohe Werte von T_{lum} erreichen zu können, müssten niedrige Werte von ΔT_{sol} in Kauf genommen werden. Für das Design eines optimalen thermochromen Multischichtsystems muss eine Abwägung zwischen ΔT_{sol} und T_{lum} vorgenommen werden.

Eine entsprechende Abwägung des Verhältnisses von ΔT_{sol} zu T_{lum} führten Kang et al. für Schichten aus VO_2 -Nanopartikeln durch. Die Autoren gaben für diese Nanopartikelschichten eine Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Porosität der Kristallite an [239]. Die von den Autoren festgestellte Erhöhung von T_{lum} , die mit der Bildung von Nanopartikeln einherging, wurde auf die Veränderung der dielektrischen Konstanten zu-

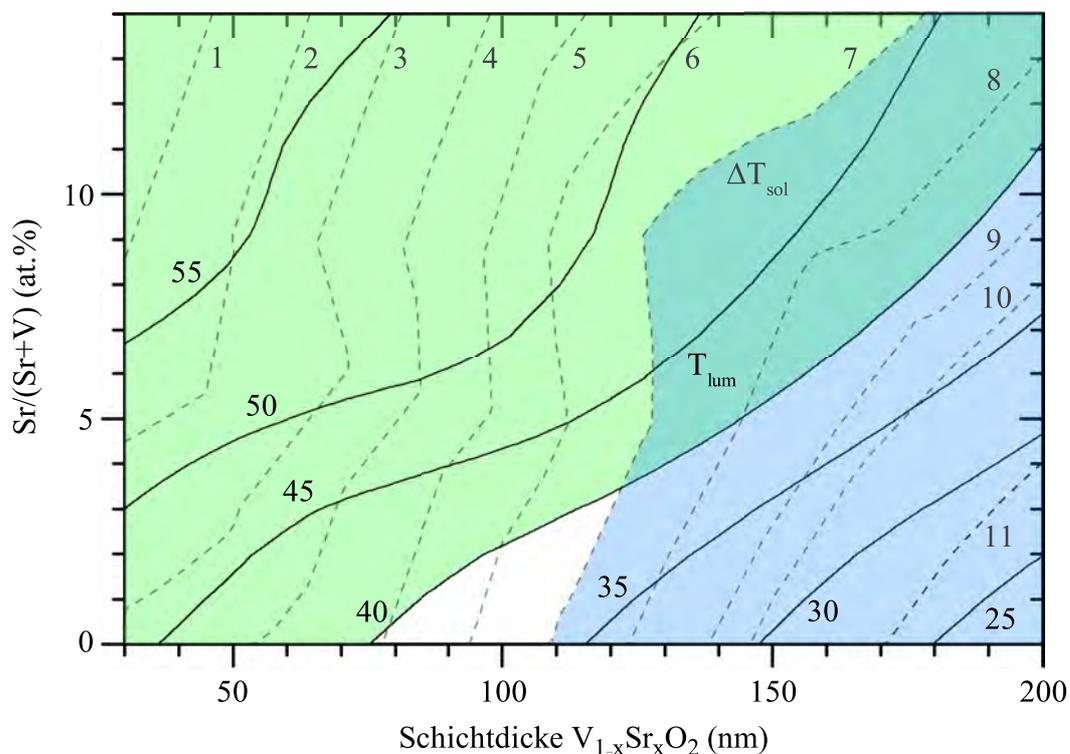


Abbildung 7.9: Konturdiagramm für die berechnete Lichttransmission T_{lum} im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Linien) und die Variation der berechneten solaren Transmission ΔT_{sol} (gestrichelte) von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$, abgeschieden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten (≈ 10 nm). Entlang der Abszisse wurde die Abhängigkeit von der Schichtdicke und entlang der Ordinate die Abhängigkeit von der Sr-Dotierkonzentration $x(\text{Sr})$ aufgetragen.

rückgeführt [239]. Dieser Effekt konnte anhand der EMT erklärt werden. Für die Proben-schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ wurde ebenfalls eine Bildung von $V_{1-x}Sr_xO_2$ -Nanopartikeln beobachtet (siehe Abschnitt 6.5). Den Berechnungen der EMT zufolge veränderten sich der Extinktionskoeffizient und der Brechungsindex für Schichten aus Nanopartikeln im Vergleich zu polykristallinen Schichten, die aus zusammengewachsenen Kristalliten bestanden. Dieser Effekt beruhte auf der Strukturveränderung der Kristallite und der Veränderung der Schichtoberflächenmorphologie, die sich auch bei den Erdalkalimetall-Dotierungen zeigten.

7.4 Erhöhung der Lichttransmission durch Antireflexionsschichten

Die idealen Antireflexionsbeschichtungen für VO₂

Schichten aus undotiertem VO₂ zeigten i. A. eine sehr niedrige Lichttransmission von $T_{lum} = 36,1\%$ im Tieftemperaturzustand, während $\Delta T_{sol} = 6,2\%$ betrug[‡]. Das gleiche galt für die solare Transmission dieser Schichten, die bei $T_{sol} = 33,0\%$ lag. Abbildung 7.10 zeigt die Transmission $T(\lambda)$ und die Reflexion $R(\lambda)$ für die entsprechende Schicht aus VO₂ (schwarze Kurven) und eine aus V_{0,89}Sr_{0,11}O₂ (blaue) im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven) und Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte). Für beide Proben-schichten traten hohe Reflexionsgrade $R(\lambda)$ auf. Der Reflexionsgrad der Proben-schichten konnte aufgrund der Entspiegelung von deren Oberflächen mittels Antireflexionsbeschichtungen (AR-Schichten) reduziert werden. Dadurch wurde der Transmissionsgrad $T(\lambda)$ und T_{lum} sowie T_{sol} erhöht.

Als AR-Beschichtung zur Vergütung bzw. Entspiegelung von Glas, das einen Brechungsindex von etwa $n = 1,52$ aufweist, werden z. B. AR-Schichten aus MgF₂ mit einem Brechungsindex von $n \approx 1,38$ oder aus Fluorpolymeren mit $n \approx 1,3$ verwendet. Zur Reflexionsverminderung der VO₂-Oberfläche müssten andere Materialien verwendet werden. Für den Brechungsindex von VO₂ ermittelte Theis mit Ellipsometriemessungen für $\lambda = 550\text{ nm}$ etwa $n_2^m = 2,95$ für den monoklinen Tieftemperaturzustand (bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$) und $n_2^r = 2,53$ für den rutilen Hochtemperaturzustand ($\vartheta = 100^\circ\text{C}$) [202]. Zur Vereinfachung der folgenden Berechnungen für VO₂ wurden konstante Werte für den Brechungsindex angenommen.

[‡] Diese Schicht aus VO₂ (80 nm) wurde bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf einer Pufferschicht aus TiO₂ (10 nm) abgeschieden.

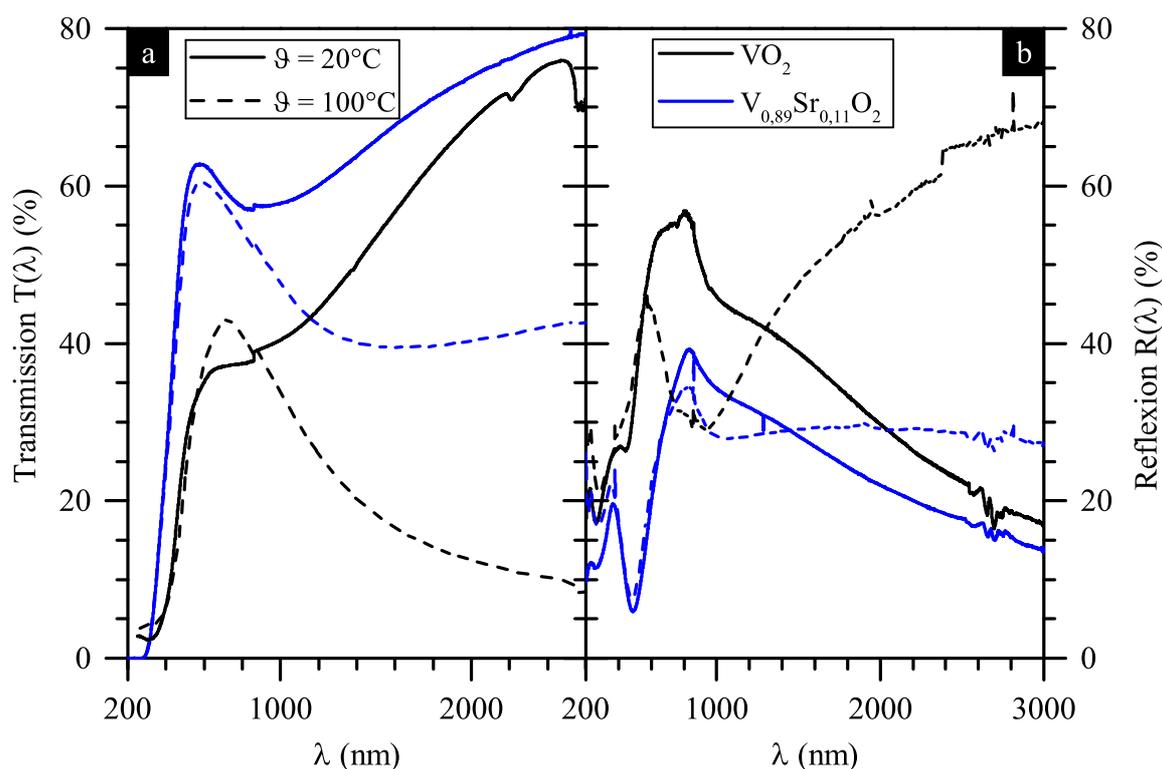


Abbildung 7.10: Transmission $T(\lambda)$ (a) und Reflexion $R(\lambda)$ (b) von Schichten aus VO_2 (schwarze Kurven) und $\text{V}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{O}_2$ (blaue) im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven) und Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte). Beide Probenschichten wurden auf Pufferschichten aus TiO_2 (≈ 10 nm) bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ abgeschiedenen.

Zunächst wurden Berechnungen durchgeführt, um die idealen Werte für den Brechungsindex (n_1) der AR-Schicht und die Schichtdicke (d_{AR}) der AR-Schicht zu bestimmen, so dass der Reflexionsgrad einer Oberfläche aus VO_2 effektiv verringert wird. Im ersten Ansatz (Version A) sollte eine AR-Schicht aufgebracht werden, die die VO_2 -Luft-Grenzfläche entspiegeln sollte. Ein Lichtstrahl würde entsprechend der Schichtanordnung in Version A zunächst die AR-Schicht, dann die VO_2 -Schicht und anschließend das Glassubstrat durchdringen. Darüber hinaus musste zwischen dem monoklinen Tieftemperaturzustand und dem rutilen Hochtemperaturzustand des VO_2 unterschieden werden. Mit Gleichung 1.10 ergab sich mit $n_0 = 1$ für Luft ein Wert von $n_1^m = 1,72$ für den monoklinen Tieftemperaturzustand des VO_2 . Entsprechend der fresnelschen Gleichungen kommt es bei diesem Brechungsindex zur Amplitudengleichheit der reflektierten Strahlen (siehe Abschnitt 1.5), wodurch es zur vollständigen Auslöschung der reflektierten Strahlen kommt. Für den rutilen Hochtemperaturzustand des VO_2 ergab sich ein Wert von $n_1^r = 1,59$ (siehe Tabelle 7.2). In Abbildung 7.11 wurde der anhand von Gleichung 1.13 berechnete Reflexionsgrad $R(\lambda)$ in Abhängigkeit vom Brechungsindex n_1^m dargestellt. Für $n_1^m = 1,72$ war $R(\lambda) = 0\%$. Die Schichtdicke der AR-Schicht d_{AR} musste je nach Lichtwellenlänge λ angepasst werden. Um für ein Material mit $n_1^m = 1,72$ bei $\lambda = 550$ nm die Reflexion $R(\lambda)$ auf 0% abzusenken, musste entsprechend Gleichung 1.11 für die AR-Schicht aus diesem Material eine Schichtdicke von $d_{\text{AR}} = 79,9$ nm gewählt werden. Bei der Abweichung von dieser Schichtdicke käme es zur Verschiebung der Wellenlänge des Reflexionsminimums.

Im Gegensatz zu Glas kamen für VO₂ aufgrund seines verhältnismäßig großen Brechungsindex relativ viele Materialien als AR-Schicht in Frage, deren Brechungsindex im Bereich von etwa 1,59 bis 1,72 liegt (für n_1^r bzw. n_1^m). Der Übersichtlichkeit halber wurden die Brechungsindizes verschiedener Materialien in Tabelle 7.3 aufgelistet. In „Optical Metamaterials“ von Cai und Shalaev wurde die Funktionalität wichtiger dielektrischer Materialien bezüglich ihres Einsatzes für optische Anwendungen veranschaulicht [314]. Für die meisten optischen Anwendungen war der Spektralbereich der optischen Transparenz besonders wichtig. Ein optisches Metamaterial, das als Verbund aus mehreren Schichten verschiedener dielektrischer Materialien designt werden soll, muss im für eine Anwendung relevanten Spektralbereich transparent sein. Absorptionsverluste z. B. durch Elektron- oder Photonenresonanzeffekte könnten die Leistungsfähigkeit des optischen Bauteils herabsetzen. Im Fall einer thermochromen Beschichtung für eine Smart-Window-Anwendung beträfe das den Spektralbereich des sichtbaren und des infraroten Lichts $0,4 < \lambda < 2,8 \mu\text{m}$.

Im zweiten Ansatz (Version B) wurde die umgekehrte Anordnung des Schichtsystems betrachtet. Ein Lichtstrahl träfe zunächst auf das Glassubstrat, dann auf die AR-Schicht, die VO₂-Schicht und anschließend Luft oder auf eine zusätzliche Deckschicht (siehe Tabelle 7.2). Dieses entsprechend Version B angeordnete Schichtsystem müsste auf Position 2 einer Mehrfachverglasung aufgebracht werden (siehe Abbildung 3.6). Mit Gleichung 1.10 ergab sich für Version B für $n_1^m = 2,11$ und $n_1^r = 1,96$, wodurch als AR-Beschichtung Materialien mit entsprechend hohem Brechungsindex in Frage kämen, z. B. AlN, Si₃N₄, SnO₂, ZnO, ZnS, ZrO₂ oder YSZ sowie TiO₂, das etwas

Tabelle 7.2: Idealwerte für den Brechungsindex der AR-Schicht für die Entspiegelung von VO₂-Schichten. Der Lichtstrahl passiert das Schichtsystem in der Reihenfolge Luft/ AR-Schicht/ VO₂/ Substrat in Version A und in der Reihenfolge Substrat/ AR-Schicht/ VO₂/ Luft in Version B.

VO ₂	Brechungsindex n_1	
	Version A	Version B
monoklin	1,72	2,11
rutil	1,59	1,96

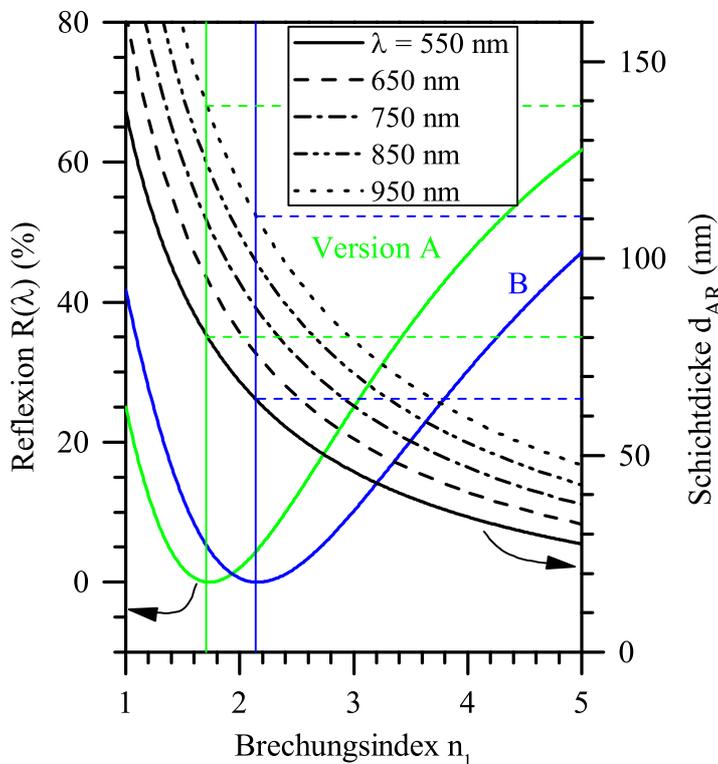


Abbildung 7.11: Reflexion $R(\lambda)$ in Abhängigkeit vom Brechungsindex n_1^m der AR-Beschichtung. Das Minimum gibt den optimalen Brechungsindex für monoklines VO₂ in Version A bzw. B an. Die schwarz-grauen Kurven geben die optimale AR-Schichtdicke d_{AR} in Abhängigkeit vom entsprechenden Brechungsindex und von der Lichtwellenlänge λ zwischen 550 und 950 nm an. Das Optimum für die AR-Beschichtung für Version A ergibt sich als $n_1 = 1,72$ und $d_{AR} = 79,9 \text{ nm}$ und für B als $n_1 = 2,11$ und $d_{AR} = 61,2 \text{ nm}$ für $\vartheta = 550 \text{ nm}$.

schlechter geeignet ist.

Der Reflexionsgrad $R_{AR/VO_2(m)}$ eines Schichtsystems $AR/VO_2(m)$ in Bezug auf den monoklinen Tieftemperaturzustand des undotierten VO_2 wurde mit Gleichung 1.13 für Version A berechnet (siehe Tabelle 7.3). Dabei wurde für die Schichtdicke d_{AR} die $\lambda/4$ -Schichtdicke entsprechend einer maximalen Entspiegelung der AR-Schicht mit Gleichung 1.11 angenommen. $R_{AR/VO_2(m)}$ fiel für MgO mit $n = 1,64$ und Siliciumoxinitrid mit einem Brechungsindex im Bereich von $n = 1,58$ bis $2,0$ am niedrigsten aus und nur geringfügig höher für SiO_2 mit $n = 1,55$. Für das Zweischichtsystem MgO/VO_2 wurde eine Gesamtreflexion von $R_{MgO/VO_2(m)} = 0,3\%$ berechnet. Für das unvergütete VO_2 unter Vernachlässigung des Glassubstrats ergab sich $R_{VO_2(m)} = 24\%$.

Aus der Änderung des Brechungsindex beim Phasenübergang vom monoklinen Tieftemperaturzustand zum rutilen Hochtemperaturzustand ergab sich eine Erhöhung des Reflexionsgrades, da dann die Gleichung 1.10 nicht mehr erfüllt war. Aus entsprechenden Berechnungen ergab sich mit Gleichung 1.13 (mit ideal angepasster AR-Schicht) eine Veränderung des Reflexionsgrades $\Delta R_{m \rightarrow r} = R_{AR/VO_2(r)} - R_{AR/VO_2(m)}$ von $+0,8\%$. Daraus ergäbe sich für die Veränderung der solaren Transmission ΔT_{sol} eine Erhöhung für die entspiegelte im Vergleich zur nicht entspiegelten VO_2 -Schicht.

Tabelle 7.3: Optische Eigenschaften einiger Materialien. $R_{AR/VO_2(m)}$ ist der mit der Matrixmethode berechnete Reflexionsgrad (Gleichung 1.13). *) Indirekter/ direkter Übergang. **) Optisch verbotener/ optisch erlaubter Übergang.

	n	Transparenzbereich (μm)		E_g (eV)	$R_{AR/VO_2(m)}$ (%)	Referenzen
		von	bis			
AlN	2	0,21	7	5,9	2,3	[306,307]
Al ₂ O ₃	1,76	0,14	6,5	7	0,03	[308,309]
CeO ₂	2,6	0,36	N/A	3,6	14,8	[310]
MgO	1,64	0,25	9	7,8	0,3	[243,309]
MgF ₂	1,38	0,11	7,5	12,8	5,0	[305,309,311]
PTFE (C ₂ F ₄) ⁿ	1,35	0,28	7	≈ 4,4	5,6	[312,313]
SiO ₂	1,55	0,12	4,5	≈ 8,4	< 3	[309,314]
Silitiumoxinitrid	1,58 – 2	0,3	N/A	4,3 – 8,4	< 2,3	[315]
Si ₃ N ₄	2,02	0,27	N/A	4,6 – 5,5	2,3	[316,317]
SnO ₂	1,96	0,33	> 10	3,6	1,7	[300,318]
TiO ₂ (rutil)	2,62 (o) 2,92 (e)	0,43	6,2	3,0	16 24	[290,309,319]
V ₂ O ₅	2 – 2,25	0,52	< 5	1,9/2,3*	< 7	[109,110,320]
VO ₂ (monoklin)	2,67	0,5	10	0,5/1,7**	24	[321,322]
VO ₂ (rutil)	2,26	–	–	–	–	[322]
ZnO	2,2	0,4	N/A	3,4	5,9	[171,314,323]
ZnS	2,25	0,5	14	3,7	9,7	[309,323]
ZrO ₂	2,13	0,22	N/A	7,1	4,2	[324]
4YSZ	2,21	0,22	N/A	6,6	3,8	[324]

Antidiffusionsschichten als Diffusionsbarrieren

Die AR-Schichten aus verschiedenen Materialien wurden mittels Sputterdeposition auf die Probenschichten aus dotiertem VO_2 aufgebracht. Für alle diese Materialien lag die Herstellungstemperatur bei $\vartheta_S = \text{RT}$. Bei der Abscheidung von Oxidmaterialien wie MgO , SiO_x oder SnO_2 auf den Probenschichten aus VO_2 konnte festgestellt werden, dass die VO_2 -Oberfläche nachoxidierte. Durch diese Nachoxidation des VO_2 verschlechterten sich die thermochromen Schalteigenschaften (ΔT_{sol}). Vor der Abscheidung der entsprechenden AR-Schicht erwies es sich als vorteilhaft, eine (zusätzliche) dünne Schicht aus TiO_2 ($\approx 10 \text{ nm}$) auf den Probenschichten aus VO_2 abzuscheiden (siehe Abbildung 7.1). Diese Schicht aus TiO_2 konnte als Barrierschicht zwischen der VO_2 - und der AR-Schicht die Nachoxidation der VO_2 -Schicht verhindert. Dadurch blieben die thermochromen Schalteigenschaften des VO_2 , auch nach der Abscheidung der AR-Schichten, erhalten.

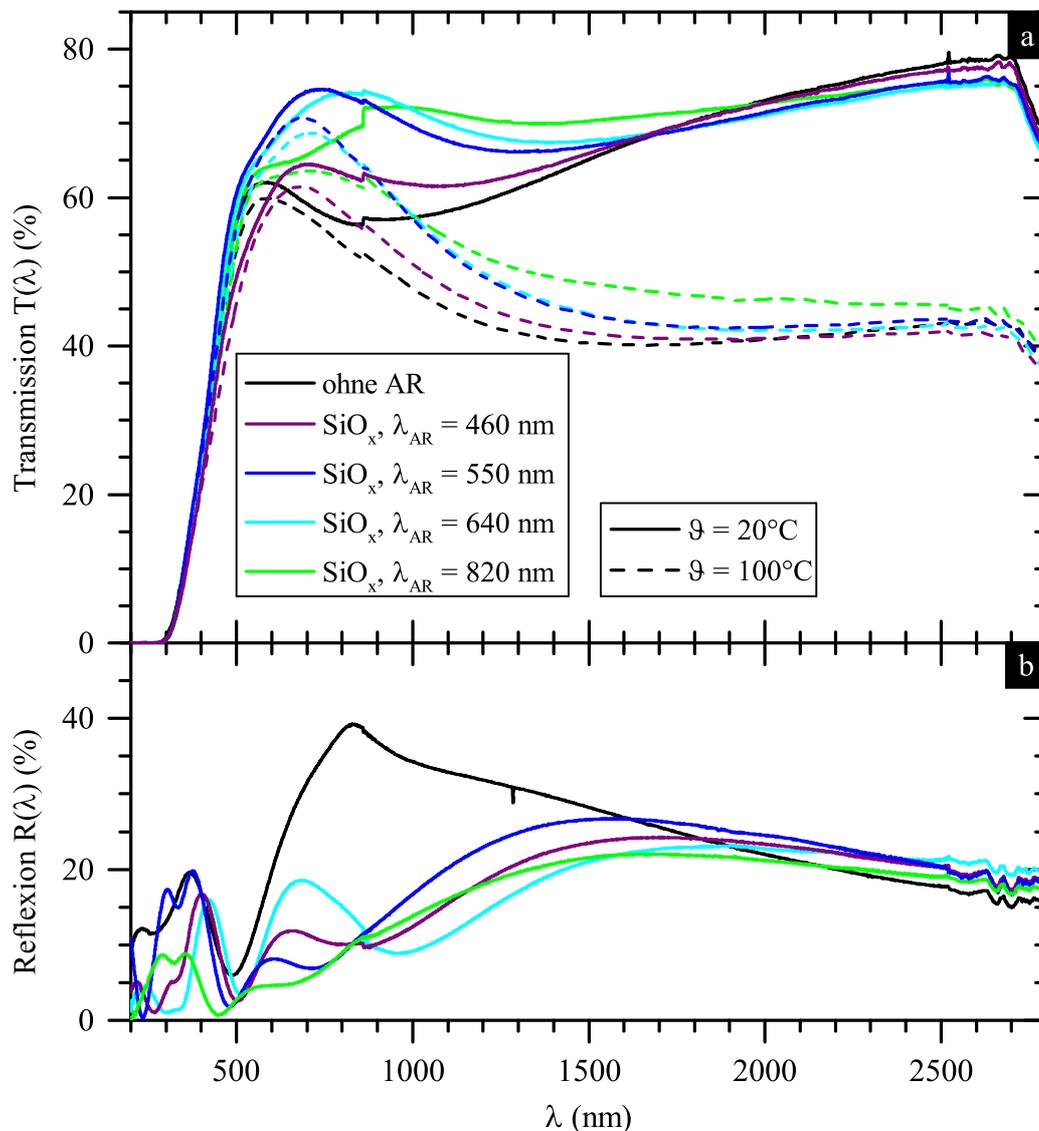


Abbildung 7.12: a) Transmission $T(\lambda)$ von $\text{V}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{O}_2$ (schwarze Kurve) plus AR-Beschichtung aus SiO_x der Dicke 75 nm (violett), 89 nm (blau), 104 nm (cyan) sowie 133 nm (grün) in der Tieftemperaturphase ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$, durchgezogene Kurve) und Hochtemperaturphase ($\vartheta = 100^\circ\text{C}$, gestrichelte). b) Reflexion $R(\lambda)$ in Tieftemperaturphase ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$).

Basisschichtsystem

Als Probenschichten für die Untersuchungen des Einflusses von verschiedenen AR-Schichten wurde ein Schichtsystem aus $V_{0,89}Sr_{0,11}O_2/TiO_2$ auf Glas verwendet (Probe S13). Für die $V_{0,89}Sr_{0,11}O_2$ -Schicht betrug die Schichtdicke $d_{V_{0,89}Sr_{0,11}O_2} = 130$ nm. Für die TiO_2 -Pufferschicht war $d_{TiO_2} = 10$ nm. Die blauen Kurven in Abbildung 7.10 zeigen die Transmission $T(\lambda)$ und die Reflexion $R(\lambda)$ dieses Basisschichtsystems aus $V_{0,89}Sr_{0,11}O_2/TiO_2$ für den Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ C$ (durchgezogene Kurven) und für den Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ C$ (gestrichelte). Für dieses Basisschichtsystem war $\Delta T_{sol} = 7,3$ %, $T_{sol} = 54,9$ % und $T_{lum} = 58,6$ % (jeweils bei $\vartheta = 20^\circ C$).

Antireflexionsschichten aus SiO_x

AR-Schichten aus SiO_x verschiedener Schichtdicken d_{AR} wurden auf dem Basisschichtsystem $V_{0,89}Sr_{0,11}O_2/TiO_2$ abgeschieden. Die Transmission $T(\lambda)$ und die Reflexion $R(\lambda)$ des Multischichtsystems $SnO_x/TiO_2/V_{0,89}Sr_{0,11}O_2/TiO_2$ ist in Abbildung 7.12 zu sehen. $T(\lambda)$ wurde im Tieftemperaturzustand (durchgezogene Kurven) und im Hochtemperaturzustand (gestrichelte) bei $\vartheta = 20$ bzw. $100^\circ C$ dargestellt. Die Schichtdicken der AR-Schichten aus SiO_x wurden so angepasst, dass die reflektierte Strahlung entsprechend Gleichung 1.11 bei $\lambda_{AR} = 460, 550, 640$ bzw. 820 nm minimiert wurde (violette, blaue, cyane bzw. grüne Kurven). Der Reflexionsgrad $R(\lambda)$ sollte durch die entsprechende AR-Schicht bei $\lambda = \lambda_{AR}$ herabgesetzt werden. $T(\lambda)$ stieg für die Probenschichten mit AR-Schichten aus SnO_x im Wellenlängenbereich zwischen 500 und 1500 nm im Vergleich zu der Basisschicht an, während $R(\lambda)$ in diesem Wellenlängenbereich sank. Die auf $\lambda_{AR} = 460$ nm angepasste AR-Beschichtung (Probe S14) verringerte die Lichttransmission T_{lum} um $-2,6$ % im Vergleich zum Basisschichtsystem (S13). Die auf den grünen und blauen Spektralbereich angepassten AR-Schichten mit $\lambda_{AR} = 550$ und 640 nm (S15 und S16) erhöhten den Wert von T_{lum} um $+7,2$ und $+5,5$ %. Für alle Probenschichten mit AR-Schichten aus SnO_x war ein Anstieg von ΔT_{sol} zu beobachten. Die Erhöhung von ΔT_{sol} fiel für die Probenschichten mit den auf den grün-blauen Spektralbereich angepassten AR-Schichten mit $+0,9$ % für $\lambda_{AR} = 550$ nm bzw. $+1,3$ % für $\lambda_{AR} = 550$ nm am höchsten aus (siehe Tabelle 7.4).

Durch das Aufbringen der AR-Schichten aus SiO_x sank außerdem die berechnete solare Reflexion von $R_{sol} = 24,2$ % für das Basisschichtsystem aus $V_{0,89}Sr_{0,11}O_2/TiO_2$ auf zwischen $R_{sol} = 12,9$ und $8,9$ % für die entspiegelten Basisschichtsysteme aus $SnO_x/TiO_2/V_{0,89}Sr_{0,11}O_2/TiO_2$. Die berechnete Lichtreflexion sank von $R_{lum} = 13,5$ % für das Basisschichtsystem auf zwischen $R_{lum} = 8,4$ und $4,1$ % für die mittels AR-Schichten aus SiO_x entspiegelten Basisschichtsysteme.

Tabelle 7.4: Thermochrome Eigenschaften von Schichtsystemen aus $AR/TiO_2/V_{0,89}Sr_{0,11}O_2/TiO_2$ mit Antireflexionsschichten (AR) aus SiO_2 , MgO und SnO_2 .

Probe	AR-Schichten	λ_{AR} (nm)	d_{TiO_2} (nm)	$d_{V_{0,89}Sr_{0,11}O_2}$ (nm)	d_{TiO_2} (nm)	d_{AR} (nm)	T_{sol} (%) $\vartheta = 20^\circ C$	ΔT_{sol} (%)	T_{lum} (%)	
									$\vartheta = 20^\circ C$	$\vartheta = 100^\circ C$
S13	–	–	10	130	–	–	54,9	7,3	58,6	57,8
S14	TiO_2/SiO_x	460	10	130	10	75	55,4	7,7	56,0	53,8
S15	TiO_2/SiO_x	550	10	130	10	89	62,9	8,2	65,8	63,3
S16	TiO_2/SiO_x	640	10	130	10	104	62,2	8,6	64,1	61,3
S17	TiO_2/SiO_x	820	10	130	10	133	60,4	7,8	61,9	60,0
S18	TiO_2/MgO	460	10	130	10	66	58,4	7,0	59,4	56,7
S19	TiO_2/MgO	640	10	130	10	91	60,8	9,0	59,8	56,7
S20	TiO_2/MgO	820	10	130	10	117	59,8	8,3	60,4	57,2
S21	TiO_2/SnO_2	460	10	130	10	58	57,8	8,6	56,7	54,0

Antireflexionsschichten aus MgO und SnO₂

In Abbildung 7.13 wurden $T(\lambda)$ und $R(\lambda)$ der entspiegelten Basisschichtsysteme MgO/TiO₂/V_{0,89}Sr_{0,11}O₂/TiO₂ für den Wellenlängenbereich $200 < \lambda < 2800$ nm im Tieftemperaturzustand (durchgezogene Kurven) und im Hochtemperaturzustand (gestrichelte) bei $\vartheta = 20$ bzw. 100°C dargestellt. Die Schichtdicken d_{AR} der AR-Schichten aus MgO wurden angepasst, so dass $\lambda_{AR} = 460, 640$ und 820 nm betrug (violette, blaue und cyane Kurven). $T(\lambda)$ wurde im Tieftemperaturzustand für die mit AR-Schichten aus MgO entspiegelten Probenschichten im Vergleich zum Basisschichtsystem im infraroten Spektralbereich verringert. Diese Verringerung von $T(\lambda)$ wirkte sich vor allem für die Probe S18 mit $\lambda_{AR} = 460$ nm negativ auf ΔT_{sol} aus (siehe Tabelle 7.4). Für die Probenschichten S19 und S20 mit $\lambda_{AR} = 640$ bzw. 820 nm erhöhte sich ΔT_{sol} um $+1,7$ bzw. $+1,0$ %. T_{lum}

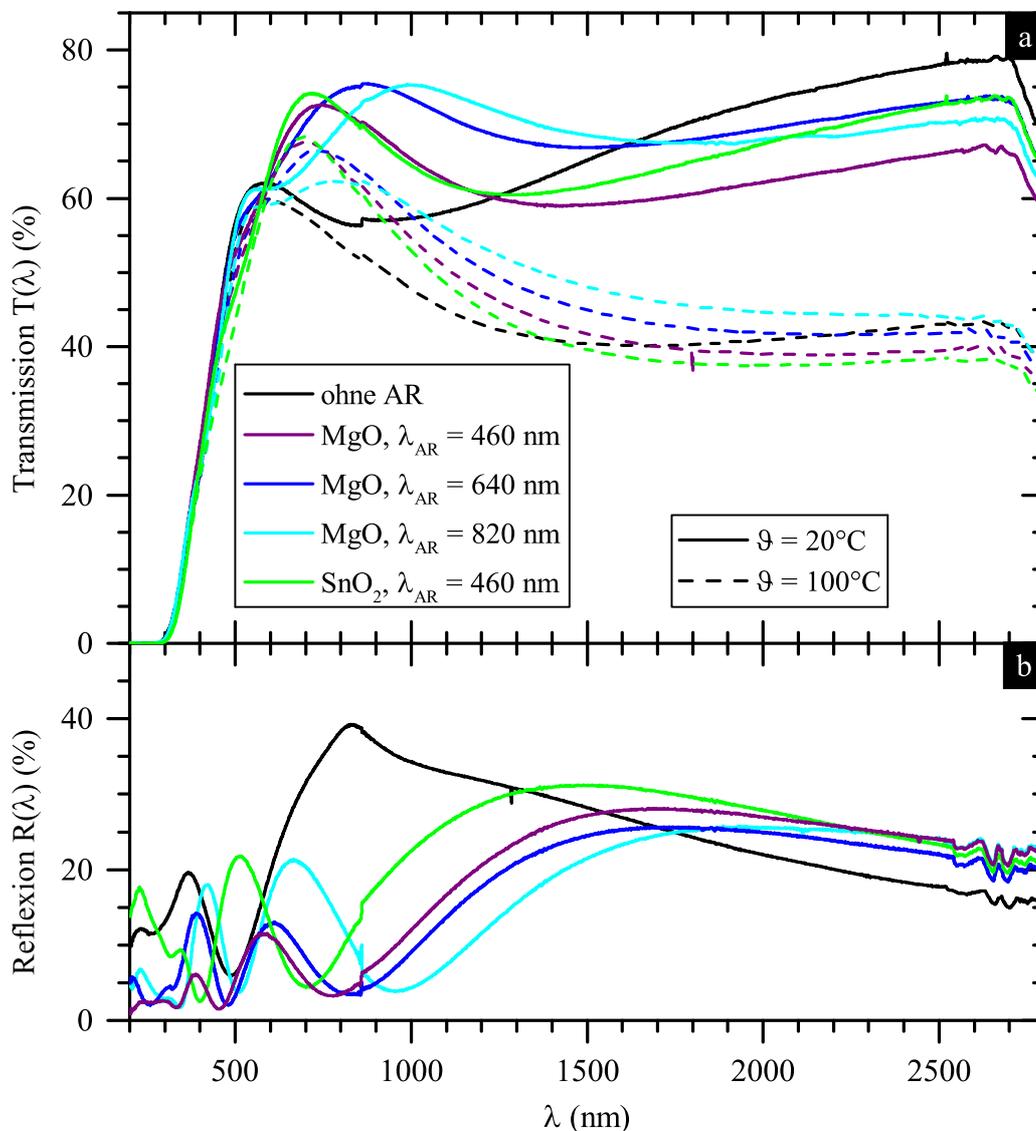


Abbildung 7.13: a) Transmission $T(\lambda)$ von V_{0,89}Sr_{0,11}O₂ (≈ 130 nm, schwarze Kurve) plus AR-Beschichtung aus MgO der Dicke 66 nm (violett), 91 nm (blau) und 117 nm (cyan) sowie aus SnO₂ mit 58 nm Dicke (grün) in der Tieftemperaturphase ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$, durchgezogene Kurve) und Hochtemperaturphase ($\vartheta = 100^\circ\text{C}$, gestrichelte). b) Reflexion $R(\lambda)$ in Tieftemperaturphase ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$).

stieg für alle mit AR-Schichten aus MgO entspiegelten Basisschichtsysteme um durchschnittlich etwa +1 %. Die berechnete solare Reflexion betrug für diese Probenschichten S18, S19 und S20 $R_{sol} = 10,1, 10,5$ bzw. $12,9$ % für $\lambda_{AR} = 460, 640$ bzw. 820 nm. Die berechnete Lichtreflexion lag entsprechend bei $R_{lum} = 9,5, 9,4$ bzw. $10,3$ %.

Basisschichtsysteme aus $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{V}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{O}_2/\text{TiO}_2$, die mit AR-Schichten aus SnO_2 entspiegelt wurden, wiesen bezüglich T_{lum} schlechtere Werte auf als solche mit MgO oder SiO_x . Für eine Probenschicht mit einer AR-Schicht aus SnO_2 mit $\lambda_{AR} = 460$ nm (S21) wurde ΔT_{sol} um etwa +1,3 % erhöht, während T_{lum} im Tieftemperaturzustand um -1,9 % sank (siehe Tabelle 7.4).

Vergleich mit anderen Studien zu Multischichtsystemen auf der Basis von VO_2

Das Ziel dieser Untersuchung von mit AR-Schichten kombinierten Multischichtsystemen mit Schichten aus dotiertem VO_2 war vor allem die Erhöhung von T_{lum} . Mlyuka et al. stellten Multischichtsysteme aus VO_2/TiO_2 -Stapeln her (Version B). Die Autoren erreichten für eine 5-Schichtstruktur $T_{lum} = 45$ % und $\Delta T_{sol} = 12,1$ %, was deutlich über den Werten lag, die für eine einfache VO_2 -Schicht erreicht wurden [234]. Xu et al. konnten für Zweifachschichten aus VO_2 und ZrO_2 (Version B) eine Erhöhung von T_{lum} um etwa +23 % erzielen [237]. Jin et. al. untersuchten das Schichtsystem $\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{TiO}_2$ (Version B) [232]. Für dieses konnte T_{lum} im Vergleich zur Schicht aus VO_2 um 27 % erhöht werden. Die Reflexion $R(\lambda)$ im infraroten Spektralbereich des Schichtsystems $\text{TiO}_2/\text{VO}_2/\text{TiO}_2$ stieg im halbleitenden Tieftemperaturzustand und sank im metallischen Hochtemperaturzustand um ≈ 10 % [232]. Theis untersuchte den Einfluss von AR-Schichten aus $\text{SiO}_{1-x}\text{N}_x$ (Version A) auf Schichten aus undotiertem VO_2 auf die thermochromen Schalteigenschaften dieser Multischichtsysteme [202]. ΔT_{sol} konnte von 6,6 % für VO_2 ohne AR-Schicht auf bis zu 10,4 % für das entsprechend entspiegelte VO_2 erhöht werden, während T_{lum} von 32 % auf 40 % anstieg [202]. Mit Zweifachschichtsystemen aus TiO_2/VO_2 stellten Chen et al. Schichtsysteme her (Version B), die mit einer $\lambda/4$ -angepassten AR-Schicht aus TiO_2 sehr gute Schalteigenschaften von $\Delta T_{sol} = 15,1$ % und $T_{lum} = 49,8$ % aufwiesen. Dies entsprach einer Erhöhung von ΔT_{sol} um +1,9 % und von T_{lum} um +6,1 % im Vergleich zu VO_2 ohne AR-Schicht [235]. Mit entsprechend $3\lambda/4$ -angepassten AR-Schichten aus TiO_2 konnten die Autoren T_{lum} um +17 % erhöhen und ΔT_{sol} um +3,7 %. Die berechnete Lichtreflexion R_{lum} lag für die VO_2 -Schicht bei 31,2 % und konnte durch die Entspiegelung aufgrund der AR-Schichten auf bis zu 4,2 % abgesenkt werden [235]. Für das hier untersuchte Basisschichtsystem $\text{V}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{O}_2/\text{TiO}_2$ lag T_{lum} bei 58,6 % und R_{lum} bei 13,5 %. Deswegen fiel die Erhöhung von T_{lum} und ΔT_{sol} für die Schichtsysteme aus $\text{V}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{O}_2/\text{TiO}_2$ niedriger aus als für Schichten aus undotiertem VO_2 .

Mit der rechnerischen Modellierung von Nanopartikeln aus VO_2 , die in einer Matrix aus einem Dielektrikum eingeschlossen wurden, wurde von Li et al. eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der optischen Eigenschaften des VO_2 aufgezeigt [238]. Entsprechend dieser Berechnungen mit der EMT konnten die Autoren für VO_2 -Nanopartikelschichten $T_{lum} = 72$ % und $\Delta T_{sol} = 16,7$ % erreichen. Diese Werte lagen deutlich über denen, die bisher für Schichtsysteme auf der Basis von VO_2 experimentell erreicht wurden [238]. Aus weiteren Berechnungen für mit VO_2 -Nanoshells beschichtete SiO_2 -Nanopartikel ging außerdem hervor, dass für diese bis zu $\Delta T_{sol} = 21$ % erreicht werden könnte [286,325]. Experimentell konnten erfolgreich solche $\text{VO}_2@/\text{SiO}_2$ -Nanoshells abgeschieden werden. Diese zeigten eine hohe Lichttransmission ($T_{lum} = 62$ %) und Schalteffizienz ($\Delta T_{sol} = 14$ %) [326]. Für Schichten aus nanoporösem VO_2 ,

die mit dem Sol-Gel-Verfahren abgeschieden wurden, wurden für $T_{lum} \approx 50\%$ und für $\Delta T_{sol} = 14\%$ erreicht [327].

7.5 Emissionsgrad von Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$

Der Emissionsgrad von VO_2 wurde mit $\varepsilon \approx 0,50$ bis $0,59$ für die rutile Hochtemperaturphase und mit $\varepsilon \approx 0,84$ für die monokline Tieftemperaturphase angegeben [252]. Für typische Low-E-Fenstergläser lag der Emissionsgrad mit $\varepsilon \approx 0,17$ bis $0,013$ deutlich niedriger [122]. Demzufolge wäre der Emissionsgrad von VO_2 für die Anwendung als energieeffiziente Fensterglasbeschichtung bzw. als Smart-Window-Beschichtung viel zu hoch. Für mehrfachverglaste Fenster könnte eine thermochrome Beschichtung aus VO_2 also mit einer Low-E-Beschichtung kombiniert werden, um den Emissionsgrad des Fensters zu verringern (siehe Abschnitt 1.3).

Guinneton et al. untersuchten den Emissionsgrad von Dünnschichten aus gesputtertem VO_2 mit Reflexionsmessungen $R(\lambda)$ [321]. Darüber hinaus führten sie Messung mit einem Hemispherical Directional Reflectometer (HDR SOC100) durch, womit sie ebenfalls den Emissionsgrad $\varepsilon(\lambda)$ bestimmten. Der mit dem HDR gemessene Emissionsgrad des VO_2 lag im metallischen Hochtemperaturzustand bei $\varepsilon = 0,4$ und im halbleitenden Tieftemperaturzustand bei $\varepsilon = 0,87$. Unter der Annahme von $\varepsilon = A$ berechneten die Autoren anhand der Reflexionsmessungen $R(\lambda)$ und der Integration über den Bereich $8 < \lambda < 12 \mu\text{m}$ einen Wert von $\varepsilon = 0,8$ für den monoklinen und $\varepsilon = 0,28$ für die rutilen Zustand [321]. Sie konnten eine gute Übereinstimmung der Berechnungen aufgrund dieser Annahme für $\varepsilon = A$ feststellen. Für das Schichtsystem aus $V_{0,89}Sr_{0,11}O_2/TiO_2$, das in Abbildung 7.10 dargestellt wurde (Probe S13), lag $R(\lambda = 3000 \text{ nm})$ im rutilen Hochtemperaturzustand bei $27,4\%$ und $T(\lambda = 3000 \text{ nm})$ bei $38,3\%$. Daraus ergab sich entsprechend Gleichung 1.4 für

$$\varepsilon(\lambda = 3000 \text{ nm}) \approx A(\lambda = 3000 \text{ nm}) \approx 0,34.$$

Im monoklinen Tieftemperaturzustand ergaben sich $R(\lambda = 3000 \text{ nm}) = 13,7\%$ und $T(\lambda = 3000 \text{ nm}) = 70,0\%$, damit war $\varepsilon(\lambda = 3000 \text{ nm}) \approx 0,16$. Diese Abschätzungen für den Emissionsgrad $\varepsilon(\lambda = 3000 \text{ nm})$ fielen für $V_{0,89}Sr_{0,11}O_2$ also deutlich niedriger aus als für undotiertes VO_2 angegeben wurde. Li et al. führten Rechnungen mit der Brugge-man-Theorie durch, um die dielektrischen Eigenschaften von VO_2 -Partikeln eingebettet in einer ITO-Matrix zu bestimmen. Für dieses Hybridmaterial lag der thermische Emissionsgrad auch deutlich niedriger als für reines VO_2 [285,328]. Der Emissionsgrad von VO_2 wäre vor allem für den Spektralbereich $2,5 < \lambda < 20 \mu\text{m}$ interessant, in dem die Strahlungsspektren von Körpern bei RT hohe Intensitäten aufweisen (siehe Abschnitt 1.3). Die Messung des niederfrequenten Spektralbereiches war allerdings mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer nicht möglich.

7.6 Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Abscheidung von Schichten aus Erdalkalimetall-dotiertem VO_2 auf Pufferschichten aus rutilen TiO_2 zeigte sich im Rahmen der durchgeführten experimentellen Untersuchungen, dass die TiO_2 -Schichtdicke bis auf etwa 10 nm reduziert werden konnte. Dadurch konnte die Lichttransmission T_{lum} dieses Schichtpakets aus $V_{1-x}Me_xO_2/TiO_2$

erhöht werden (Me = Ba, Ca und Sr). Darüber hinaus könnte festgestellt werden, dass auch Pufferschichten aus SnO₂ als Keimungsschichten für VO₂ geeignet waren. Für Multischichtsysteme aus V_{1-x}Sr_xO₂/TiO₂ und darauf abgeschiedene AR-Schichten aus MgO, SiO_x, oder SnO₂ konnten sehr gute thermochrome Schalteigenschaften erzielt werden, die jene von einfachen VO₂-Schichten deutlich übertrafen. Durch die Entspiegelung der Oberflächen der Probenschichten aus V_{1-x}Sr_xO₂/TiO₂ mit AR-Schichten aus MgO und SiO_x konnte die Lichttransmission T_{lum} um bis zu +7,2 % und ΔT_{sol} um bis zu +1,7 % erhöht werden. Für das Multischichtsystem MgO/TiO₂/V_{0,89}Sr_{0,11}O₂/TiO₂ (91/10/130/10 nm) wurde $T_{sol} = 60,8\%$ und $T_{lum} = 59,4\%$ im monoklinen Tieftemperaturzustand sowie $\Delta T_{sol} = 9,0\%$ erreicht. Dieses Multischichtsystem aus MgO/TiO₂/V_{0,89}Sr_{0,11}O₂/TiO₂ erreichte, wie in Tabelle 7.5 zu sehen ist, vergleichbare optische Eigenschaften wie typische Low-E- und Solar-Control-Fenstergläser. Vor allem T_{lum} lag für dieses Multischichtsystem im dem Bereich, der auch für die Solar-Control-Fenstergläser *Suncool* und *Solar-E* der Firma Pilkington angegeben wurde [121]. Des Weiteren lag der Farbwiedergabewert für das Multischichtsystem mit $R_a = 97,0$ im Tieftemperaturzustand im Bereich der aufgeführten Fenstergläser. Für die Fenstergläser *Suncool* oder *Solar-E* wurden sogar deutlich niedrigere Werte im Bereich $R_a \geq 70$ angegeben [121].

An dieser Stelle konnten die Ergebnisse folgendermaßen zusammengefasst werden. Ein thermochromes Multischichtsystem auf der Basis einer funktionalen Schicht aus Sr-dotiertem VO₂ könnte alle Anforderungen für eine Smart-Window-Anwendung an T_{lum} , T_{sol} , ΔT_{sol} und R_a erfüllen (definiert in Abschnitt 3.4). Die Phasenübergangstemperatur dieses Multischichtsystems war mit $\vartheta_c = 46,4^\circ\text{C}$ jedoch noch um +21,4 K vom geforderten Wert entfernt. Im nächsten Kapitel wurden die Ergebnisse der Untersuchungen der Absenkungen von ϑ_c mittels W-Dotierung dargestellt. Es wurden Probenschichten aus mit W und Sr co-dotiertem VO₂ mit der Strukturformel V_{1-x-y}Sr_xW_yO₂ hergestellt und untersucht.

Als passiv regulierendes System ist die Leistungsfähigkeit des thermochromen Systems stark vom Zusammenspiel seiner Materialeigenschaften (T_{lum} , T_{sol} und ΔT_{sol}) und den Klima- und Standortbedingungen (Außentemperatur oder Sonneneinfallrichtung) abhängig, bei denen es eingesetzt werden sollte. Ein thermochromes Schichtsystem auf der Basis von V_{1-x}Sr_xO₂ oder V_{1-x-y}Sr_xW_yO₂ müsste also entsprechend dieser Umgebungsbedingungen angepasst werden. Das beträfe einerseits die Übergangstemperatur ϑ_c , die bezüglich der typischen regionalen Außentemperaturen eingestellt werden müsste. Andererseits müsste die solare Transmission T_{sol} dieses thermochromen Schichtsystems entsprechend der üblichen solaren Strahlungsintensität für die Klimazone angepasst werden. T_{sol} hinge demzufolge vom Wetter (Bewölkung) und dem durchschnittlichen Einstrahlwinkel der Sonne ab (siehe Abbildung 1.2).

Bei dem Design eines Multischichtsystems und der Optimierung der optischen Eigenschaften dieses Systems spielte die Schichtdicke der dotierten VO₂-Schicht eine große Rolle. Die Schichtdicke der Schicht aus dotiertem VO₂ wurde bei den hier durchgeführten

Tabelle 7.5: Energetische und optische Eigenschaften des Multischichtsystems MgO/TiO₂/V_{0,89}Sr_{0,11}O₂/TiO₂ (91/10/130/10 nm) und für typische Low-E- und Solar-Control-Fenstergläser [121]. *) siehe Abschnitt 3.4.

	Anforderungen*	Low-E	Solar Control	MgO/TiO ₂ /V _{0,89} Sr _{0,11} O ₂ /TiO ₂
ϑ_c (°C)	≈ 25	–	–	46,4
T_{sol} (%)	≈ 40	68 – 84	16 – 47	60,8/51,8
ΔT_{sol} (%)	≈ 10	0	0	9,0
T_{lum} (%)	> 40	73 – 83	26 – 70	59,4/56,5
Farbwiedergabe/ R_a	grau	97 – 99	70 – 99	grau/grau (97,0/97,6)

Berechnungen allerdings nicht berücksichtigt. Diese Schicht kann Antireflexionseigenschaften aufweisen, wodurch zusätzliche Interferenzeffekte für die reflektierten oder transmittierten Lichtstrahlen auftreten und die optischen Eigenschaften des Multischichtsystems verbessert werden könnten [157,289]. Um die optischen Eigenschaften für ein komplexes Mehrschichtsystem zu berechnen, müsste die Transfermatrixmethode angewandt werden [318]. Ein weiterer Ansatz für das Design eines thermochromen Multischichtsystems ergäbe sich bei der Anpassung von AR-Schichten in Version B (siehe Abschnitt 7.4), wonach das einfallende Licht zunächst das Glassubstrat (Fensterscheibe), dann eine schichtdickenangepasste AR-Schicht aus SnO_2 , MgF_2 oder RuO_2 und anschließend eine $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schicht durchstrahlen würde. Dieser Ansatz wurde bei den hier dargestellten Untersuchungen der mit AR-Schichten entspiegelten $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schichten nicht verfolgt. Demzufolge müsste die AR-Schicht zwei Funktionen erfüllen. Einerseits müsste sie als AR-Schicht die Reflexion der Oberfläche der $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schicht reduzieren. Und andererseits müsste diese Schicht als Pufferschicht das Wachstum des VO_2 fördern, womit für diese Schicht nur Materialien mit rutiler oder tetragonaler Kristallstruktur in Frage kämen. In diesem Zusammenhang wäre die Berechnung der optischen Eigenschaften dieses Schichtsystems sinnvoll. Dafür gab es verschiedene Programme mit denen die Kombinationen von Materialsystemen mit VO_2 untersucht werden könnten, z. B. OpenFilters [329].

Abgesehen von der Smart-Window-Anwendung ergaben sich aufgrund der temperaturabhängigen Veränderung des Emissionsgrades beim Phasenübergang von VO_2 weitere Anwendungsbereiche. Die Anwendung von VO_2 -Dünnschichten für die passive Temperaturkontrolle wurde in den letzten Jahren intensiv diskutiert [47-49]. Die Änderung des Emissionsgrades in Abhängigkeit von der Temperatur könnte zur passiven Temperaturregulierung von mit VO_2 beschichteten Körpern genutzt werden. Durch den Emissivitätsanstieg mit steigender Temperatur könnten VO_2 -beschichtete Körper schneller abkühlen. Beschichtungen aus VO_2 könnten für die Kühlung von schwer kühlbaren Bereichen eingesetzt werden, z. B. für Raumfahrzeuge, Satelliten oder Solarzellen. Darüber hinaus wurden die Anwendungen von VO_2 -Beschichtungen für den militärischen Bereich als Infrarotcamouflage bzw. als Tarnvorrichtungen für die thermische Strahlungsemission oder zur Infrarot-Identifizierung untersucht [47].

Kapitel 8 Herstellung von thermochromen Dünnschichten aus $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$

8.1 Einführung

Zu diesem Zeitpunkt gab es nur wenige Studien zur Co-Dotierung von VO_2 . Es fanden sich Untersuchungen zur Kombination der Dotierungen mit W und F [51,176], mit W und Mo [88,195,330] sowie mit W und Ti [88,92]. Burkhardt et al. untersuchten Dünnschichten aus mit W und F co-dotiertem VO_2 . Sie beobachteten, dass der Einfluss des jeweiligen Dotanden auf die Übergangstemperatur ϑ_c bei der Co-Dotierung niedriger ausfiel als bei der Dotierung mit den Einzelementen [51]. Außerdem wurde die Absorptionskante von W-dotiertem VO_2 aufgrund der zusätzlich stattfindenden F-Dotierung zu niedrigeren Wellenlängen verschoben, wobei sich die Energie der optischen Bandlücke mit steigender F-Dotierkonzentration erhöhte [51,176]. Jiazhen et al. stellten Dünnschichten aus mit Mo und W co-dotiertem VO_2 mit dem Sol-Gel-Verfahren her. Für diese Co-Dotierungen fiel die Absenkung von ϑ_c für die jeweiligen Dotanden sogar höher aus als für die entsprechenden Einzel-Dotierungen mit Mo und W [195]. Bei den Dotierungen mit Ti und W konnten Soltani et al. eine Synergie aus der Absenkung von ϑ_c aufgrund der W-Dotierung und aus der Erhöhung der Lichttransmission T_{lum} , die aus der Ti-Dotierung herrührte, erreichen [92]. Des Weiteren konnten die Hystereseschleifen des Phasenübergangs „zusammengeschoben“ werden, so dass die Hysteresebreiten $\Delta\vartheta$ abnahmen. Dieser Effekt konnte ebenfalls auf die Ti-Dotierung zurückgeführt werden [92].

Anhand der Untersuchung der Dotierungen mit den Erdalkalimetallen Mg, Ca, Sr und Ba, die in Kapitel 6 dargestellt wurden, konnte nachgewiesen werden, dass das Einbringen von Erdalkalimetall-Dotanden im VO_2 einerseits zur Erhöhung der Lichttransmission (T_{lum}) und der Variation der solaren Transmission (ΔT_{sol}) führte. Andererseits hatten die Erdalkalimetall-Dotanden einen starken Einfluss auf die Breite der optischen Bandlücke. Darüber hinaus zeigte sich eine schwache Verringerung von ϑ_c mit steigender Erdalkalimetall-Dotierkonzentration. Außerdem wurde festgestellt, dass Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ im Vergleich zu Schichten aus mit Mg, Ca und Ba dotiertem VO_2 bessere optische Eigenschaften und bessere thermochrome Schalteigenschaften zeigten. In Kapitel 7 wurde gezeigt, dass Multischichtsysteme mit Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ mit hohen Dotierkonzentrationen von $x(Sr) = 11$ at.% gute thermochrome Schalteigenschaften aufwiesen. Für diese Multischichtsysteme lag ΔT_{sol} bei $\approx 9\%$ und T_{lum} bei $\approx 60\%$. Die Schichten aus $V_{0,89}Sr_{0,11}O_2$ wiesen im Vergleich zu Schichten aus undotiertem VO_2 eine relativ niedrige Übergangstemperatur von $\vartheta_c = 46,4^\circ\text{C}$ auf. In Kapitel 5 wurden die Ergebnisse der Untersuchungen der Dotierungen von VO_2 mit W oder F dargestellt. Dabei zeigte sich, dass beide Dotanden die Übergangstemperatur ϑ_c

mit steigender Dotierkonzentration deutlich absenkten. Aufgrund der F-Dotierung erhöhte sich außerdem T_{lum} , während T_{lum} bei steigender W-Dotierkonzentration verringert wurde. Der Ansatz bestand nun darin, die Effekte zweier Dotanden (des W oder F sowie der Erdalkalimetalle) zu kombinieren, um die

- Erhöhung der Lichttransmission auf $T_{lum} \gg 40\%$ und die
- Verringerung der Übergangstemperatur auf $\vartheta_c \approx 25^\circ\text{C}$

zu erreichen.

8.2 Ergebnisse und Diskussion

Es wurde eine Serie von Schichten aus $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$ (≈ 100 nm) bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf SnO_2 -Pufferschichten (≈ 50 nm) abgeschieden. Die Sr-Dotierkonzentration dieser Probenschichten betrug etwa $x(\text{Sr}) = 11,9$ at.%. Die W-Dotierkonzentration $y(\text{W})$ wurde variiert, indem der Targetaufbau verändert wurde (Anzahl W-Schrauben, siehe Abschnitt 5.4).

In Abbildung 8.1 ist die Transmission $T(\lambda)$ der Schichten aus $V_{0,881-y}Sr_{0,119}W_yO_2$ im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 2700 nm zu sehen, die unterschiedliche W-Dotierkonzentrationen $y(\text{W}) = 0, 0,9$ und $1,3$ at.% aufwiesen. $T(\lambda)$ wurde im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 10^\circ\text{C}$ (durchgezogene Linie) und bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (gepunktete) sowie im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte).

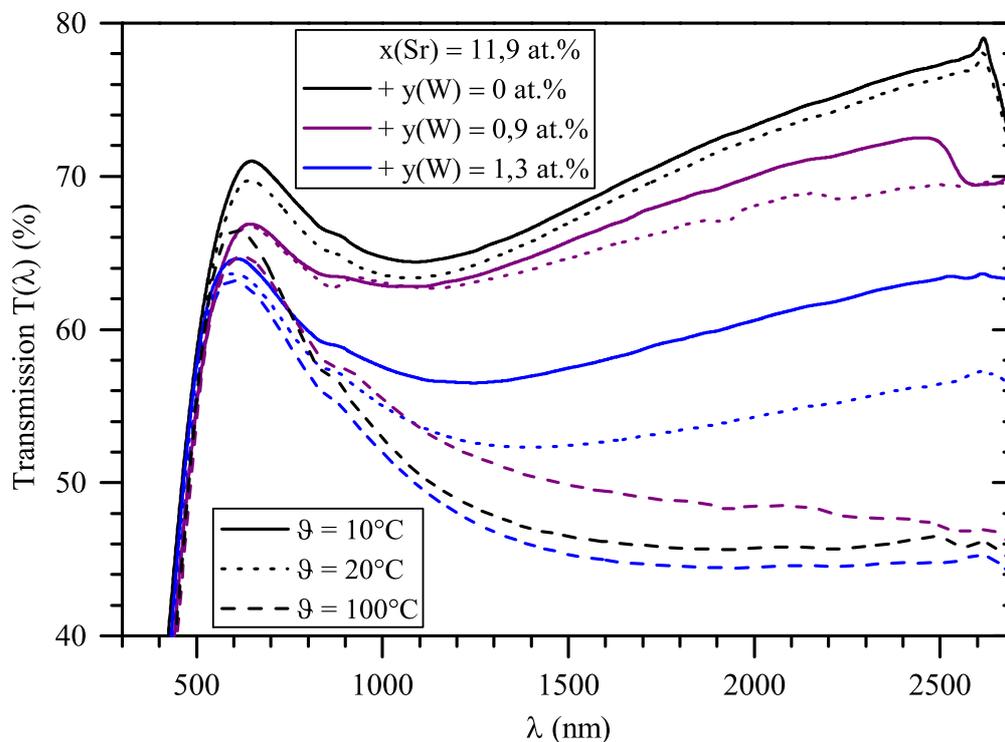


Abbildung 8.1: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $V_{0,881-y}Sr_{0,119}W_yO_2$ (≈ 100 nm), abgeschieden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf SnO_2 -Pufferschichten (≈ 50 nm), mit $y(\text{W}) = 0, 0,9$ und $1,3$ at.% im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 10^\circ\text{C}$ (durchgezogene Linie) und bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (gepunktete) sowie im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte).

turzustand bei $\vartheta = 10^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven), bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (gepunktete) und im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte) dargestellt. $T(\lambda)$ verringerte sich für die Probenschichten mit steigendem $x(\text{W})$ für den Tieftemperaturzustand, während $T(\lambda)$ für den Hochtemperaturzustand ungefähr konstant blieb. Für die Probenschicht aus $\text{V}_{0,868}\text{Sr}_{0,119}\text{W}_{0,013}\text{O}_2$ war der Phasenübergang bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ nicht vollständig abgeschlossen, so dass $T(\lambda)$ bei der Verringerung der Messtemperatur auf $\vartheta = 10^\circ\text{C}$ noch weiter anstieg (siehe blaue Kurven).

Für die Probenschicht aus $\text{V}_{0,881}\text{Sr}_{0,119}\text{O}_2$ war die berechnete Lichttransmission $T_{lum} = 64,2\%$ und die berechnete solare Transmission $T_{sol} = 59,5\%$ im Tieftemperaturzustand (jeweils bei $\vartheta = 10^\circ\text{C}$). Aufgrund der zusätzlichen Einbringung von W sanken T_{lum} und T_{sol} nur wenig, so dass T_{lum} für die Probenschicht aus $\text{V}_{0,867}\text{Sr}_{0,119}\text{W}_{0,013}\text{O}_2$ im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 10^\circ\text{C}$ nur um $-2,4\%$ und T_{sol} entsprechend um $-3,8\%$ reduziert wurde. Für ΔT_{sol} zwischen $\vartheta = 10$ und 100°C ergab sich $6,7\%$ für $\text{V}_{0,881}\text{Sr}_{0,119}\text{O}_2$, $\Delta T_{sol} = 5,2\%$ für $\text{V}_{0,862}\text{Sr}_{0,119}\text{W}_{0,009}\text{O}_2$ und $\Delta T_{sol} = 4,1\%$ für $\text{V}_{0,867}\text{Sr}_{0,119}\text{W}_{0,013}\text{O}_2$. Die thermochromen Schalteigenschaften verschlechterten sich also mit steigenden W-Dotierkonzentrationen $x(\text{W})$.

In Abbildung 8.2 sind die Temperatur-Transmissionshysteresen $T(\lambda = 2500\text{ nm})$ der Schichten aus $\text{V}_{0,881-y}\text{Sr}_{0,119}\text{W}_y\text{O}_2$ bei der Erhöhung (durchgezogene Kurven) und der Verringerung der Temperatur (gestrichelte) im Temperaturbereich $5 < \vartheta < 100^\circ\text{C}$ zu sehen. Mit steigendem $y(\text{W})$ verschoben die Hystereseschleifen für die entsprechenden Probenschichten

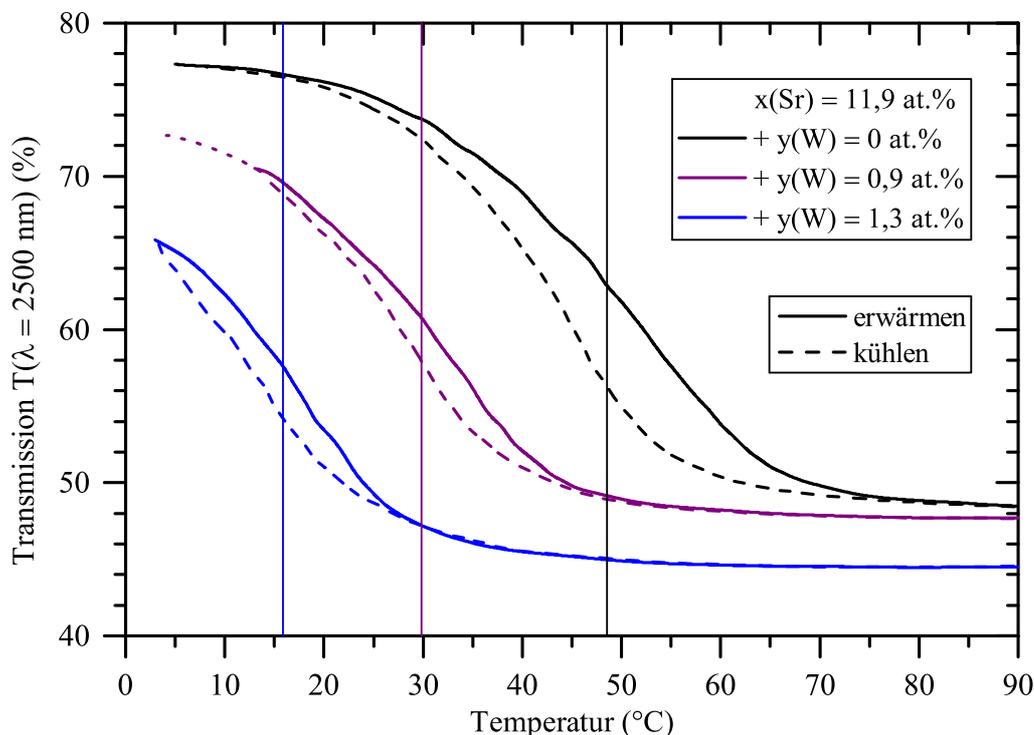


Abbildung 8.2: Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500\text{ nm})$ von Schichten aus $\text{V}_{0,881-y}\text{Sr}_{0,119}\text{W}_y\text{O}_2$ ($\approx 100\text{ nm}$) mit verschiedenen Dotierkonzentrationen $y(\text{W}) = 0, 0,9$ und $1,3\text{ at.}\%$, abgeschieden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf Pufferschichten aus SnO_2 ($\approx 50\text{ nm}$), bei der Erhöhung der Messtemperatur (durchgezogene Kurven) und der Temperaturverringern (gestrichelte).

in Richtung niedriger Temperaturen, da die Übergangstemperaturen ϑ_c sanken. Für die Probenschicht aus $V_{0,881}Sr_{0,119}O_2$ lag die Übergangstemperatur mit $\vartheta_c = 46,4^\circ C$ höher als für die aus $V_{0,862}Sr_{0,119}W_{0,009}O_2$ mit $\vartheta_c = 29,3^\circ C$ und für die aus $V_{0,868}Sr_{0,119}W_{0,013}O_2$ mit $\vartheta_c = 13,2^\circ C$. Mit steigender W-Dotierkonzentration $y(W)$ sank ϑ_c entsprechend der Beobachtungen für die Einzel-Dotierung mit W (siehe Abschnitt 5.4). Dabei verringerten sich die Hysteresebreiten der Probenschichten von $\Delta\vartheta = 6,3$ K für $V_{0,881}Sr_{0,119}O_2$ auf $\Delta\vartheta = 2,9$ K und $\Delta\vartheta = 3,5$ K für $V_{0,862}Sr_{0,119}W_{0,009}O_2$ bzw. $V_{0,868}Sr_{0,119}W_{0,013}O_2$.

In Abbildung 8.3 wurde die Übergangstemperatur ϑ_c für Schichten bestehend aus einfach-dotiertem $V_{1-y}W_yO_2$ und aus co-dotiertem $V_{0,881-y}Sr_{0,119}W_yO_2$ in Abhängigkeit von der W-Dotierkonzentration $y(W)$ dargestellt. Die Hysteresebreiten $\Delta\vartheta$ dieser Probenschichten sind anhand der senkrechten Balken

zu sehen. Die Übergangstemperatur ϑ_c fiel für steigende $y(W)$ für die Probenschichten aus $V_{0,881-y}Sr_{0,119}W_yO_2$ deutlich stärker als für die Probenschichten aus $V_{1-y}W_yO_2$. Für die Steigung $d\vartheta_c/dy$ wurde für die Co-Dotierung $-24,7$ K/at.% W berechnet, während für die Dotierung nur mit W eine Steigung von $-12,6$ K/at.% W berechnet wurde. Für eine Probenschicht aus undotiertem VO_2 bei den gleichen Herstellungsbedingungen lag die Übergangstemperatur bei $\vartheta_c = 54,7^\circ C$. Die Absenkung aufgrund der Sr-Dotierung mit $x(Sr) = 11,9$ at.% betrug $-8,3$ K. Daraus ergab sich für die Phasenübergangstemperatur von $V_{1-x-y}Sr_xW_yO_2$ folgende Abhängigkeit von $x(Sr)$ und $y(W)$:

$$\vartheta_c(x, y) = 327,9 \text{ K} - \frac{0,82 \text{ K}}{\text{at.}\%} \cdot x(Sr) - \frac{24,7 \text{ K}}{\text{at.}\%} \cdot y(W). \quad 8.1$$

Für die Einzel-Dotierung mit Sr fiel die Absenkung von ϑ_c mit $-0,60$ K/at.% ebenfalls niedriger aus als für die Co-Dotierung (siehe Abschnitt 6.4).

Diese Ergebnisse waren in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchung von Burkhardt et al. für die Co-Dotierungen mit F und W [51]. Beide Dotanden übten praktisch unabhängig voneinander einen Einfluss auf ϑ_c aus. Die Autoren stellten fest, dass die Absenkungen der Übergangstemperatur ϑ_c für die Einzel-Dotierungen höher ausfielen als für die Co-Dotierung [51]. Die Absenkung von ϑ_c betrug für die F-Dotierung -19 K/at.% F und nur -15 K/at.% F für die Co-Dotierung zusätzlich mit W. Im Gegensatz zu der Untersuchung von

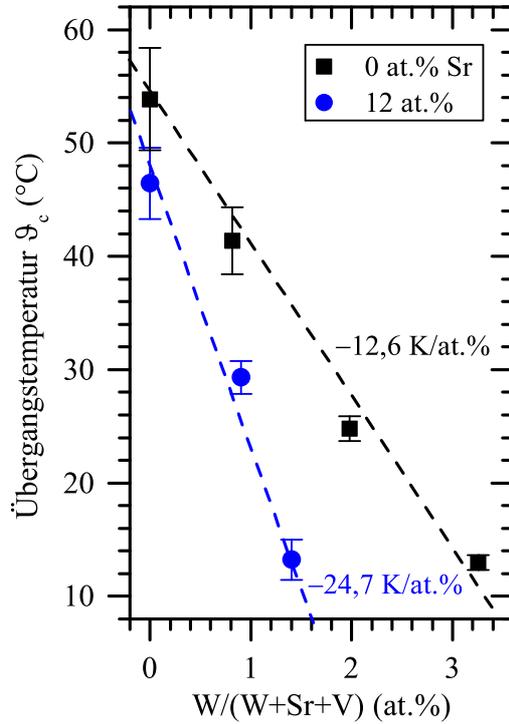


Abbildung 8.3: Übergangstemperatur ϑ_c von $V_{1-y}W_yO_2$ (Vierecke) und $V_{0,881-y}Sr_{0,119}W_yO_2$ (Kreise) in Abhängigkeit von der W-Dotierkonzentration $y(W)$. (Balken zeigen $\Delta\vartheta$ entsprechend der oberen bzw. unteren Übergangstemperatur)

Burkhardt et al. beobachteten Jiazhen et al. bei der Co-Dotierung mit Mo und W eine Erhöhung der Effektivität bei der Absenkung von ϑ_c im Vergleich zu den Einzel-Dotierungen mit Mo oder W [195].

8.3 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel dargestellte Untersuchung zeigte, dass die Co-Dotierung von VO_2 mit W und Sr erfolgreich war. Dabei wurde eine Synergie aus den Einflüssen beider Dotanden erreicht. Die Lichttransmission T_{lum} konnte im Vergleich zum undotierten VO_2 aufgrund der Sr-Dotierung deutlich angehoben werden. Die Übergangstemperatur ϑ_c konnte abgesenkt werden, was auf die Dotierungen mit Sr und W zurückgeführt werden konnte. Die Absenkung von ϑ_c betrug $-24,7 \text{ K/at.}\%$ W und $-0,82 \text{ K/at.}\%$ Sr. Die Verringerung von ϑ_c wurde also in erster Linie von der W-Dotierung hervorgerufen.

Die Probenschicht aus mit Sr und W co-dotiertem VO_2 mit der Strukturformel $\text{V}_{0,862}\text{Sr}_{0,119}\text{W}_{0,009}\text{O}_2$ wies optische Eigenschaften auf, die mit den kommerziell erhältlichen Low-E- und Solar-Control-Fenstergläsern *Pilkington K Glass*, *Suncool* und *Solar-E* [121] vergleichbar waren (siehe Tabelle 8.1). Dabei wurden für diese Probenschicht vor allem für den Farbwiedergabewert sehr gute Werte erreicht, der für diese bei $R_a = 98,7$ und $97,7$ für den Tief- bzw. Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 10^\circ\text{C}$ bzw. 100°C lag. Diese Schicht aus $\text{V}_{0,862}\text{Sr}_{0,119}\text{W}_{0,009}\text{O}_2$ hatte mit $T_{lum} = 58,3 \%$ und $T_{sol} = 61,8 \%$ (für den Tieftemperaturzustand) eine deutlich höhere optische Transparenz als vergleichbare Schichten aus undotiertem oder W-dotiertem VO_2 . Die Übergangstemperatur dieser Probenschicht betrug $\vartheta_c = 29,3^\circ\text{C}$.

Tabelle 8.1: Energetische und optische Eigenschaften für Schichten aus W-dotiertem VO_2 ($\approx 80 \text{ nm}$) und für Schichten aus mit W und Sr co-dotiertem VO_2 ($\approx 100 \text{ nm}$) sowie für typische Low-E- und Solar-Control-Fenstergläser [121]. *) siehe Abschnitt 3.4.

	Anforderungen*	Low-E	Solar Control	$\text{V}_{0,98}\text{W}_{0,02}\text{O}_2$	$\text{V}_{0,862}\text{Sr}_{0,119}\text{W}_{0,009}\text{O}_2$
ϑ_c ($^\circ\text{C}$)	≈ 25	–	–	24,8	29,3
T_{sol} (%)	≈ 40	68 – 84	16 – 47	32,0/26,0	58,3/53,1
ΔT_{sol} (%)	≈ 10	0	0	6,0	5,2
T_{lum} (%)	> 40	73 – 83	26 – 70	34,7/35,8	61,8/61,0
Farbwiedergabe/ R_a	grau	97 – 99	70 – 99	braun/braun (90,3/91,8)	grau/grau (98,7/97,7)

Ergebnisse und Diskussion

– Teil 2 –

Kapitel 9 Nanodrahtstrukturen aus $V_{1-x}Sr_xO_2$

9.1 Einführung

In der Literatur gab es Studien zur Untersuchung von VO_2 -Nanopartikeln und VO_2 -Nanodrähten, die mit verschiedenen Verfahren hergestellt wurden, z. B. mit CVD [331-333], Hydro-/ Solvothermalsynthese [206,222,230,326,334,335], PLD [301,336] oder Sol-Gel-Verfahren mit anschließendem Ausheizen [231,327]. Mittels thermischer Verdampfung konnten einkristalline Nanostrukturen aus VO_2 bei hohen Temperaturen von $900 < \vartheta_S < 1100^\circ\text{C}$ synthetisiert werden [44,99,204,281,337]. Außerdem wurden VO_2 -Nanodrahtstrukturen abgeschieden, die im reaktiven Sputterprozess unter bestimmten Voraussetzungen mit Au-Katalysatoren auftraten [185,282,338]. Bei den meisten dieser Verfahren zur Abscheidung von Nanopartikeln aus VO_2 wird viel Zeit für den Wachstumsprozess, für die Probenpräparation oder für die Nachbehandlung benötigt [337].

Im Vergleich zu Dünnschichten aus VO_2 gibt es für VO_2 -Nanodrähte ganz neue Anwendungsbereiche, z. B. als optischer Schalter [339], als Gassensor [44,332,340] oder als Feuchtigkeitssensor [334], als Mikrobolometer [333], als Mott-Transistor im Nanobereich [99] oder als Kathodenmaterial für besonders langlebige Lithiumionenbatterien mit besonders hohem Oberflächen-Volumen-Verhältnis [339,341]. Strelcov et al. untersuchten VO_2 -Nanodrähte auf ihre Sensorfähigkeit für Gase. Dafür wurde ein VO_2 -Nanodraht mit Flüssiglegierung/Gold-Kontakten versehen (siehe Abbildung 9.1). Das an den Kontakten angelegte Spannungssignal wurde bei der Variation der Temperatur und bei Gasexposition ausgewertet [44]. Des Weiteren konnten anhand von VO_2 -Nanodrähten grundlegende physikalische Eigenschaften des Materialsystems VO_2 und dessen temperaturgetriebene Phasenumwandlung vom monoklinen halbleitenden zum rutilen metallischen Zustand untersucht werden. Z. B. konnte die Stöchiometrie des $VO_{2-\delta}$ mit Hilfe von Oberflächenbehandlungen mit H_2 -Gas sukzessive verändert werden, so dass dabei aufgrund der Erzeugung von einer sehr großen Zahl von O-Fehlstellen ein Material mit ausschließlich metallischem Charakter erzeugt werden konnte [340].

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen von Nanopartikelschichten aus Sr-dotiertem VO_2 dargestellt, die mittels reaktiver RF-Sputterdeposition hergestellt wurden. Diese Nanopartikelschichten wurden unter

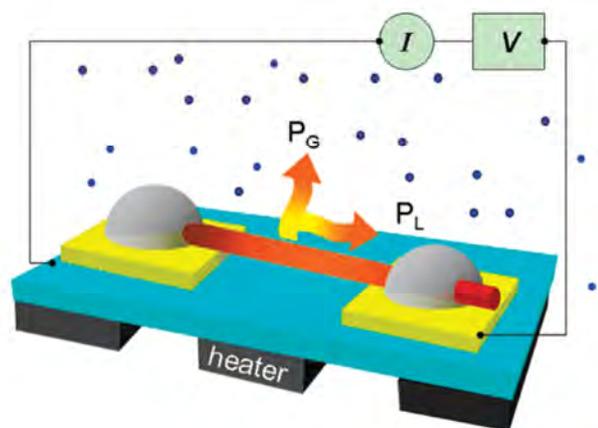


Abbildung 9.1: Gassensoraufbau aus VO_2 -Nanodrähten. Aus: [44]

Verwendung eines metallischen V/Sr-Targets auf verschiedenen Substraten abgeschieden. Als Substrate wurden Quarzglas, *c*- und *r*-Saphir sowie rutiles TiO₂ mit (110)- und (001)-Oberflächenorientierung verwendet.

9.2 Struktur und Stöchiometrie

9.2.1 Schichtdeposition auf Quarzglas

Schichten aus Sr-dotiertem VO₂ (bzw. V_{1-x}Sr_xO₂) wurden bei hohen Herstellungstemperaturen $450^{\circ}\text{C} \leq \vartheta_S \leq 800^{\circ}\text{C}$ auf Quarzglas abgeschieden. Die während des Sputterprozesses eingestellten Massengasflüsse für Ar und O₂ betragen 39 sccm und 1,1 sccm. Für die Substratposition während des Sputterprozesses wurde die in Abbildung 9.2 eingezeichnete Position 6 gewählt, so dass der Winkel zwischen der Achse vom Zentrum des V-Targets zur Substratposition und der Flächennormalen des Targets $\Theta \approx 15^{\circ}$ betrug. Für Probenschichten, die bei $\vartheta_S \geq 550^{\circ}\text{C}$ abgeschieden wurden, bildete sich ein Material mit thermochromen Charakter. Für bei niedrigeren ϑ_S abgeschiedene Probenschichten konnte kein thermochromer Schichtvorgang beobachtet werden. Die Struktur der entstandenen Kristallite und die Oberflächenmorphologie der Probenschichten variierten sehr stark mit der Veränderung der Herstellungstemperatur ϑ_S . Die Schichtdicken der Probenschichten betragen etwa 100 nm.

In Abbildung 9.3 sind die REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus V_{1-x}Sr_xO₂ mit niedrigen Sr-Dotierkonzentrationen von etwa $x(\text{Sr}) = 0,5$ at.% zu sehen. Die Herstellungstemperatur ϑ_S der dargestellten Probenschichten betrug 450, 500, 550, 600, 650, 700 und 800°C. In Abbildung 9.3a sind die REM-Oberflächenaufnahmen einer bei $\vartheta_S = 450^{\circ}\text{C}$ abgeschiedenen Schicht aus V_{0,995}Sr_{0,005}O₂ zu sehen. Es bildete sich eine deckende Schicht mit polykris-

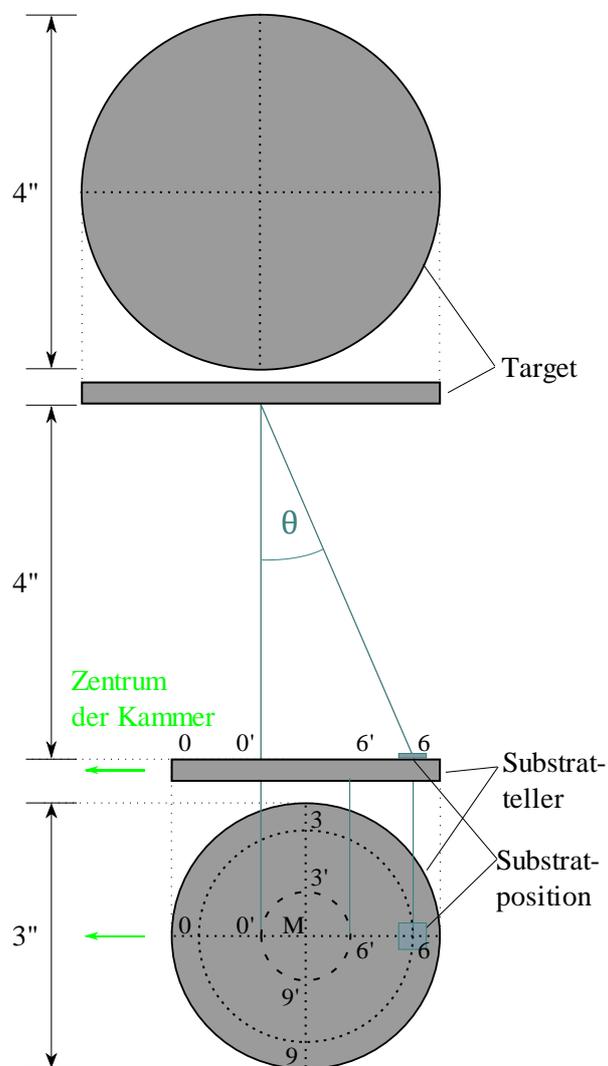


Abbildung 9.2: Anordnung Target-Substratteller. Die Substratposition auf dem Substratteller ist durch Zahlen zwischen 0 und 9 markiert.

talliner Struktur aus stabförmigen, parallel oder senkrecht zueinander angeordneten Kristalliten, die einen Durchmesser von etwa 20 nm und eine Länge von etwa 200 nm aufwiesen. Es waren große Cluster von zueinander parallel ausgerichteten Kristalliten mit einer Fläche von bis zu $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ zu beobachten. In Abbildung 9.3b wurden die REM-Oberflächenaufnahmen einer bei $\vartheta_S = 500^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probenschicht dargestellt. Für diese Probenschicht verschwand die Nahordnung und Fernordnung der Kristallite, die zuvor für die Probenschicht mit $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ beobachtet wurde. Die stabförmigen Kristallite der bei $\vartheta_S = 500^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probenschicht fielen etwas kleiner aus als für die Probenschicht mit $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$. Des Weiteren war die Probenschicht nicht vollständig deckend.

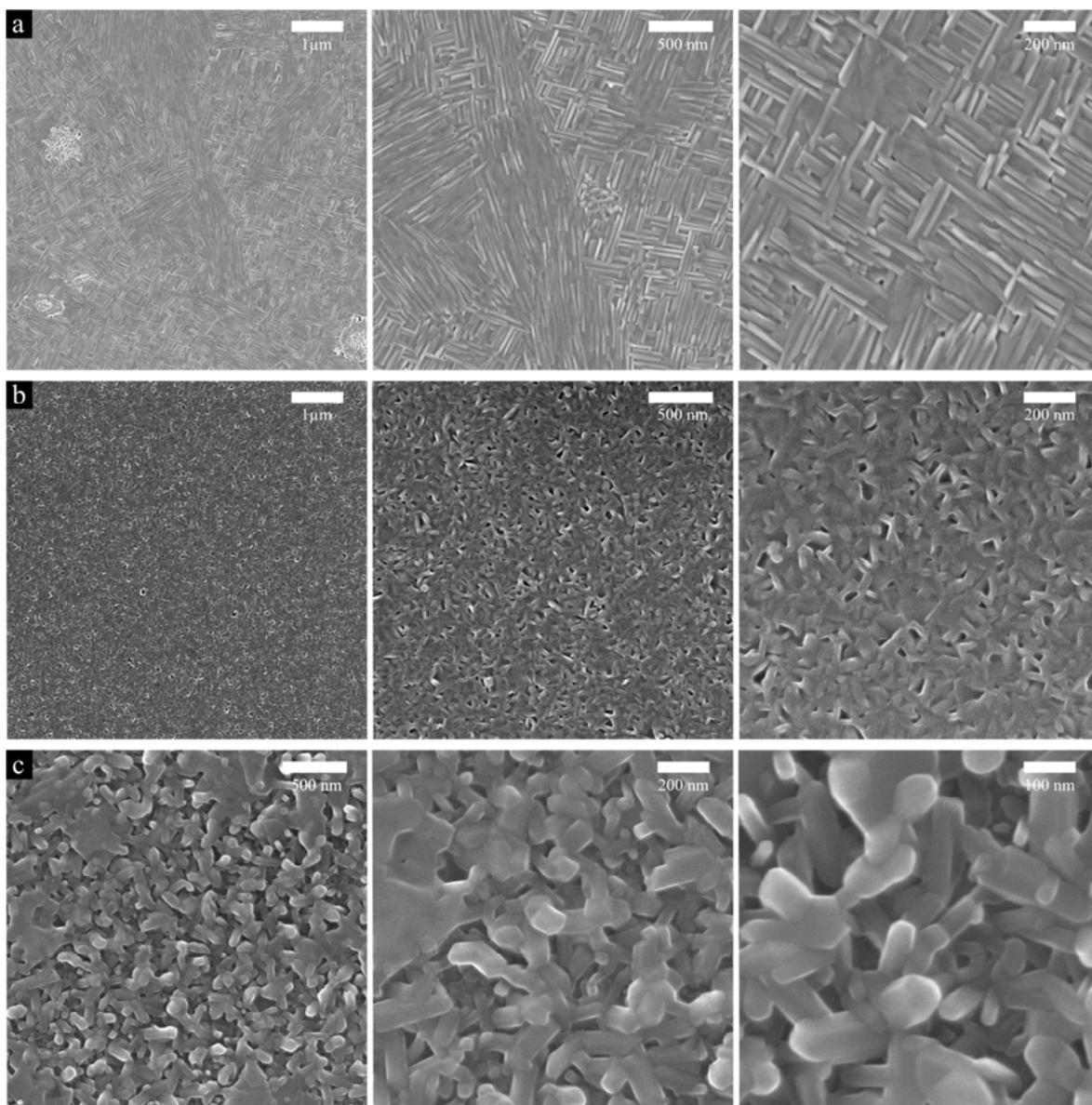
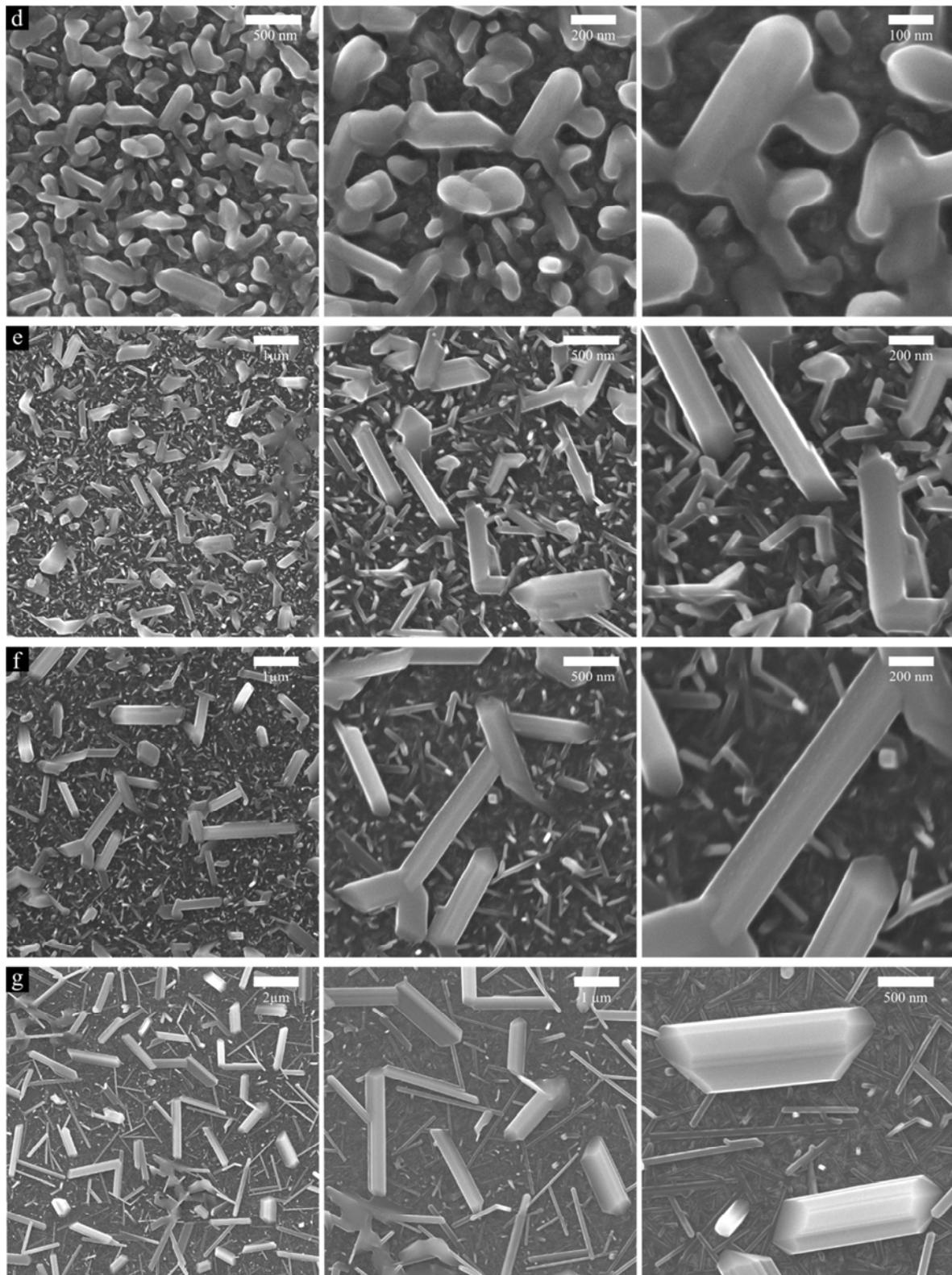


Abbildung 9.3: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus $\text{V}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{O}_2$, abgeschieden bei unterschiedlichen Herstellungstemperaturen $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ (a), 500°C (b), 550°C (c), 600°C (d), 650°C (e), 700°C (f) und 800°C (g) auf Quarzglas. Fortsetzung nächste Seite ...



... Fortsetzung Abbildung 9.3. Herstellungstemperatur $\vartheta_s = 600^\circ\text{C}$ (d), 650°C (e), 700°C (f) und 800°C (g).

In Abbildung 9.3c sind die REM-Oberflächenaufnahmen der bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probenschicht zu sehen. Es bildeten sich zum einem zufällig angeordnete Kristallite mit einer Größe von durchschnittlich $200 \times 100 \text{ nm}^2$ und zum anderen großflächige Kristallitstrukturen aus miteinander verwachsenen Kristalliten. Des Weiteren waren bei einigen Kristalliten dieser Probenschicht klar definierte Kristallfacetten mit rechteckiger Geometrie festzustellen. Für die bei $\vartheta_S = 600^\circ\text{C}$ abgeschiedene Probenschicht änderte sich die Form der Kristallite kaum im Vergleich zur bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ abgeschiedenen, während die Kristallitgrößen mit bis zu $600 \times 300 \text{ nm}^2$ aber deutlich größer ausfielen (siehe Abbildung 9.3d). In Abbildung 9.3e wurden die REM-Oberflächenaufnahmen für die bei $\vartheta_S = 650^\circ\text{C}$ abgeschiedene Probenschicht dargestellt. Bei dieser Probenschicht bildeten sich Nanodrähte mit einer Größe von bis zu $1000 \times 300 \text{ nm}^2$, deren Längsachse in der Substratebene lag.

Für die bei $\vartheta_S = 700$ und 800°C abgeschiedenen Probenschichten war anhand der REM-Oberflächenaufnahmen in Abbildung 9.3f-g keine weitere Veränderung der Kristallitstruktur zu beobachten. Für die Probenschichten mit $\vartheta_S = 650, 700$ und 800°C entstanden wohldefinierte Nanodrähte, deren Länge und Breite mit steigendem ϑ_S zunahm. Die bei $\vartheta_S = 700^\circ\text{C}$ abgeschiedene Probenschicht zeigte Nanodrähte mit einer Größe von bis zu $1500 \times 300 \text{ nm}^2$. Die bei $\vartheta_S = 800^\circ\text{C}$ abgeschiedene Probenschicht wies Nanodrähte von bis zu $4700 \times 400 \text{ nm}^2$ auf. Für diese beobachteten Nanodrähte war eine wohldefinierte Facettenstruktur zu beobachten. Einige Nanodrähte waren an den Enden mit anderen Nanodrähten zusammengewachsen, wobei diese zueinander bezüglich ihrer Längsachsen einen Winkel

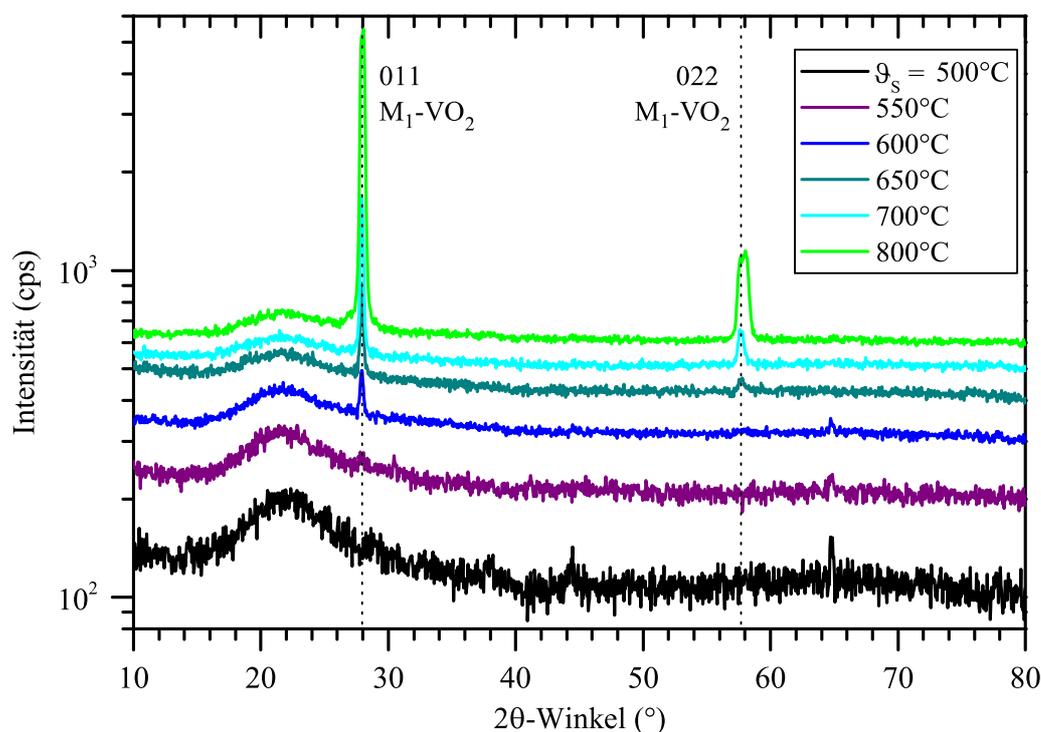


Abbildung 9.4: XRD-Messungen von Schichten aus $\text{V}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{O}_2$ im 2θ -Winkelbereich von 10 bis 80° , abgeschieden bei $\vartheta_S = 500, 550, 600, 650, 700$ und 800°C (von unten nach oben) auf Quarzglas. Die gestrichelten Linien markieren die beobachteten Reflexpositionen, die VO_2 in der monoklinen M_1 -Kristallstruktur zugeordnet werden konnten.

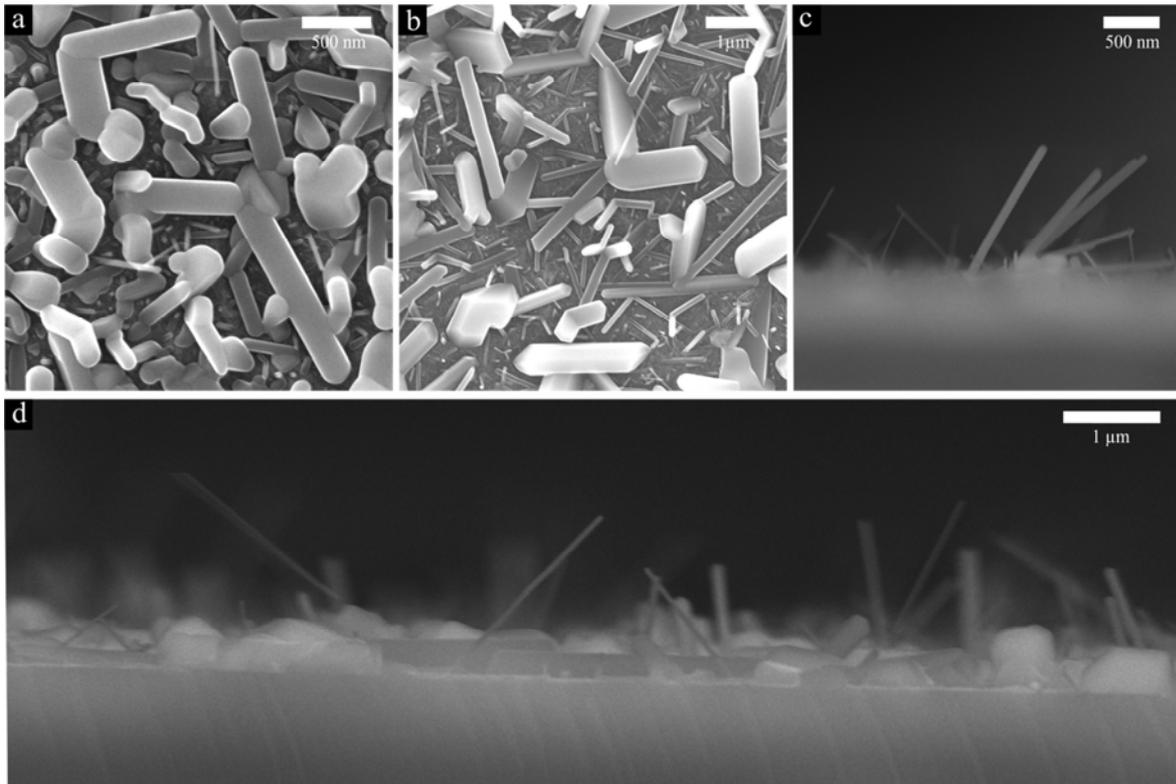


Abbildung 9.5: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$, abgeschieden auf Quarzglas bei $\vartheta_S = 650^\circ\text{C}$ (a) und 800°C (b). REM-Bruchkanten-aufnahmen für $\vartheta_S = 800^\circ\text{C}$ fokussiert auf die Nanodrähte (c) und auf die Kante des Quarzglassubstrates (d). Die Depositionsdauer der Schichten betrug 60 min.

von etwa 115° eingeschlossen. Darüber hinaus bildeten sich für diese bei $\vartheta_S \geq 650^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Probenschichten neben solchen relativ großen Nanodrähten zusätzlich sehr dünne Nanonadeln mit einer Länge von über 300 nm und einem Durchmesser von 40 bis 80 nm. Aufgrund der verwendeten Substrate aus amorphem Quarzglas wurde den Probenschichten keine Vorzugsorientierung der Kristallstruktur vorgegeben. Trotzdem lagen die Nanodrähte immer in der Ebene der Substratoberfläche, wobei deren Längsachse senkrecht zur Flächennormalen des Substrats ausgerichtet war.

In Abbildung 9.4 sind die XRD-Messungen der auf Quarzglas abgeschiedenen Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$ im 2θ -Winkelbereich von 10 bis 80° zu sehen. Für Probenschichten, die bei einer Herstellungstemperatur von $\vartheta_S \geq 550^\circ\text{C}$ abgeschieden wurden, waren zwei Reflexe bei etwa $28,9^\circ$ und $57,7^\circ$ zu beobachten, die entsprechend JCPDS Nr. 43-1051 den (011)- bzw. (022)-Gitterebenen von monoklinem VO_2 (M_1) zugeordnet werden konnten. Mit steigendem ϑ_S war ein ungewöhnlich starker Anstieg der Reflexintensitäten festzustellen. Die Intensität des (011)-Reflexes lag für die bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ bzw. 600°C abgeschiedene Probenschicht nur bei 20 bzw. 126 Counts pro Sekunde (cps). Für die bei $\vartheta_S = 800^\circ\text{C}$ abgeschiedene stieg die Intensität auf $5,5 \cdot 10^3$ cps. Für Schichten aus undotiertem VO_2 wurde ebenfalls ein Anstieg der XRD-Reflexintensitäten mit der Erhöhung von ϑ_S beobachtet, der auf die Erhöhung der Kristallqualität mit steigendem ϑ_S zurückgeführt wurde. Dieser Intensitätsanstieg fiel aber für das undotierte VO_2 deutlich schwächer aus als für das Sr-dotierte. Es konnte davon ausgegangen werden, dass der starke Intensitätsanstieg der XRD-Reflexe des Sr-

dotierten VO₂ für $\vartheta_S \geq 600^\circ\text{C}$ auf die Bildung der Nanodrahtstrukturen zurückzuführen war, die für $\vartheta_S \geq 600^\circ\text{C}$ auftauchten.

Des Weiteren war für die bei $\vartheta_S = 800^\circ\text{C}$ abgeschiedene Probenschicht eine Doppelstruktur des Reflexes der (011)- und der (022)-Gitterebenen bei $27,84^\circ$ bzw. $27,97^\circ$ und $57,59^\circ$ bzw. $58,05^\circ$ zu beobachten (der Cu $K_{\alpha 2}$ -Reflex wurde abgezogen), wobei die Halbwertsbreiten bei $0,17^\circ$ bzw. $0,38^\circ$ und $0,41^\circ$ bzw. $0,50^\circ$ lagen. Das Auftauchen dieser zwei benachbarten Röntgenreflexe könnte z. B. auf die zwei unterschiedlichen Typen der beobachteten Kristallite zurückgeführt werden. Diese unterschiedlichen Kristallite könnten unterschiedliche Kristallgitterverspannungen aufweisen. Es wurden einerseits Nanonadeln (dünne Nanodrähte) mit einer flachen Seitenfläche, die scheinbar direkt auf dem Substrat aufgewachsen sind, beobachtet und zum anderen waren große Nanodrähte, deren Seitenfläche durch mehrere Facetten gebildet wurden, zu sehen. Letztere waren über ersteren aufgewachsen, wodurch diese möglicherweise weniger verspannt aufwuchsen. Demzufolge würde sich der Unterschied in den Winkellagen der XRD-Reflexe erklären. Unter dieser Voraussetzung könnten die Reflexe mit den höheren 2Θ -Winkellagen den größeren Nanodrähten zugeordnet werden.

In Abbildung 9.5 sind die REM-Aufnahmen der Oberflächen und der Bruchkanten von Schichten aus V_{0,995}Sr_{0,005}O₂ zu sehen. Diese Probenschichten wurden bei $\vartheta_S = 650^\circ\text{C}$ (a) und 800°C (b-d) auf Quarzglas abgeschieden, wobei die Herstellungsdauer im Vergleich zu den zuvor dargestellten Probenschichten verdoppelt wurde. Die Dichte und die Anzahl der Nanodrähte fiel für diese Probenschichten deutlich höher aus. Die Länge und der Durchmesser der Nanodrähte blieb im Vergleich ungefähr gleich. Für die bei $\vartheta_S = 650^\circ\text{C}$ abgeschiedene Probenschicht konnten Nanodrähte einer Größe von bis zu $1400 \times 300 \text{ nm}^2$ beobachtet werden. Für die bei $\vartheta_S = 800^\circ\text{C}$ abgeschiedene Probenschicht lagen Nanodrähte einer Größe von bis zu $4000 \times 400 \text{ nm}^2$ vor. Darüber hinaus zeigten die REM-Bruchkantenaufnahmen, dass einige Nanodrähte aus der Schichtoberfläche herauswuchsen. Diese Nanodrähte konnten für die Untersuchungen von Einzeldrähten, z. B. für Messungen des elektrischen Widerstands, gut abgelöst werden.

9.2.2 Schichtdeposition auf *c*- und *r*-Saphir

In Abbildung 9.6 sind die REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus V_{0,995}Sr_{0,005}O₂ zu sehen, die bei $\vartheta_S = 800^\circ\text{C}$ auf *c*- und *r*-Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) abgeschieden wurden. Für *c*-Saphir entspricht die Oberfläche der (0001)-Gitterebene und für *r*-Saphir der (01 $\bar{1}2$)-Gitterebene. Die weiteren Prozessparameter waren identisch mit denen der auf Quarzglas abgeschiedenen Probenschichten.

In Abbildung 9.6a sind die REM-Oberflächenaufnahmen der auf *c*-Saphir abgeschiedenen Probenschichten zu sehen. Die entstehenden Nanodrähte wurden mit hoher Wahrscheinlichkeit entlang der drei äquivalenten [11 $\bar{2}0$]-Richtungen der dreizähligen Symmetrieachse des Saphirs ausgerichtet, die senkrecht zur (0001)-Ebene steht. Es wuchsen sehr lange Nanodrähte mit zum Teil über $100 \mu\text{m}$ Länge auf, die zueinander mit 60° oder 120° ausgerichtet waren. Die Nanodrähte wurden an den Enden und an den Seiten durch wohldefinierte Facetten eingefasst. Es bildete sich aber neben den Nanodrähten keine deckende Schicht, wie es für die auf Quarzglas deponierten Probenschichten beobachtet werden konnte. Anhand der

hochauflösenden REM-Oberflächenaufnahmen war zu beobachten, dass sich unregelmäßige Auswüchse an den Rändern einiger Nanodrähte bildeten.

In Abbildung 9.6b wurden die REM-Oberflächenaufnahmen der auf *r*-Saphir abgeschiedenen Probenschichten dargestellt. Auf *r*-Saphir wuchs ebenfalls keine deckende Schicht auf und im Gegensatz zu den auf *c*-Saphir abgeschiedenen Probenschichten war keine bevorzugte Ausrichtung der Nanodrähte auf der Substratoberfläche festzustellen. Die hochauflösenden REM-Oberflächenaufnahmen zeigten neben einigen großen Nanodrähten von bis zu $\approx 75 \mu\text{m}$ Länge, die in der Ebene der Substratoberfläche lagen, einzelne kurze Nanodrähte bzw. Kristallite mit etwa $0,5 \mu\text{m}$ Durchmesser.

In Abbildung 9.7 wurden die XRD-Messungen der auf *c*-Saphir (a) und *r*-Saphir (b) abgeschiedenen Probenschichten aus $\text{V}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{O}_2$ dargestellt. Für die auf *c*-Saphir abgeschiedene Probenschicht zeigte sich der (0006)-Reflex des Saphirs bei $41,7^\circ$ entsprechend JCPDS Nr. 89-3072 (sowie weitere schwache Reflexe des Substrats bei $20,5^\circ$, $37,6^\circ$, $44,5^\circ$ und $64,8^\circ$). Darüber hinaus war der (020)-Reflex von monoklinem VO_2 (M_1) zu beobachten, der entsprechend JCPDS Nr. 43-1051 zugeordnet wurde. Für diesen (020)-Reflex war eine Doppelstruktur zu beobachten mit einem Peak bei $39,71^\circ$ und einem bei $39,80^\circ$. Des Weiteren wurden zwei Peaks bei $85,63^\circ$ und $85,81^\circ$ beobachtet (nicht dargestellt), die ebenfalls als Doppelstruktur dem (040)-Reflex zugeordnet werden konnten. Bei den XRD-Untersuchungen wurde jeweils der $\text{Cu } K_{\alpha 2}$ -Reflex rechnerisch abgezogen. Die Halbwertsbreite der (020)-Peaks lag bei $0,15^\circ$, die der (040)-Peaks bei $0,16^\circ$ und die für den (0006)-Peak des *c*-Saphirs lag bei $0,18^\circ$. Die Halbwertsbreite des Reflexes des einkristallinen Sub-

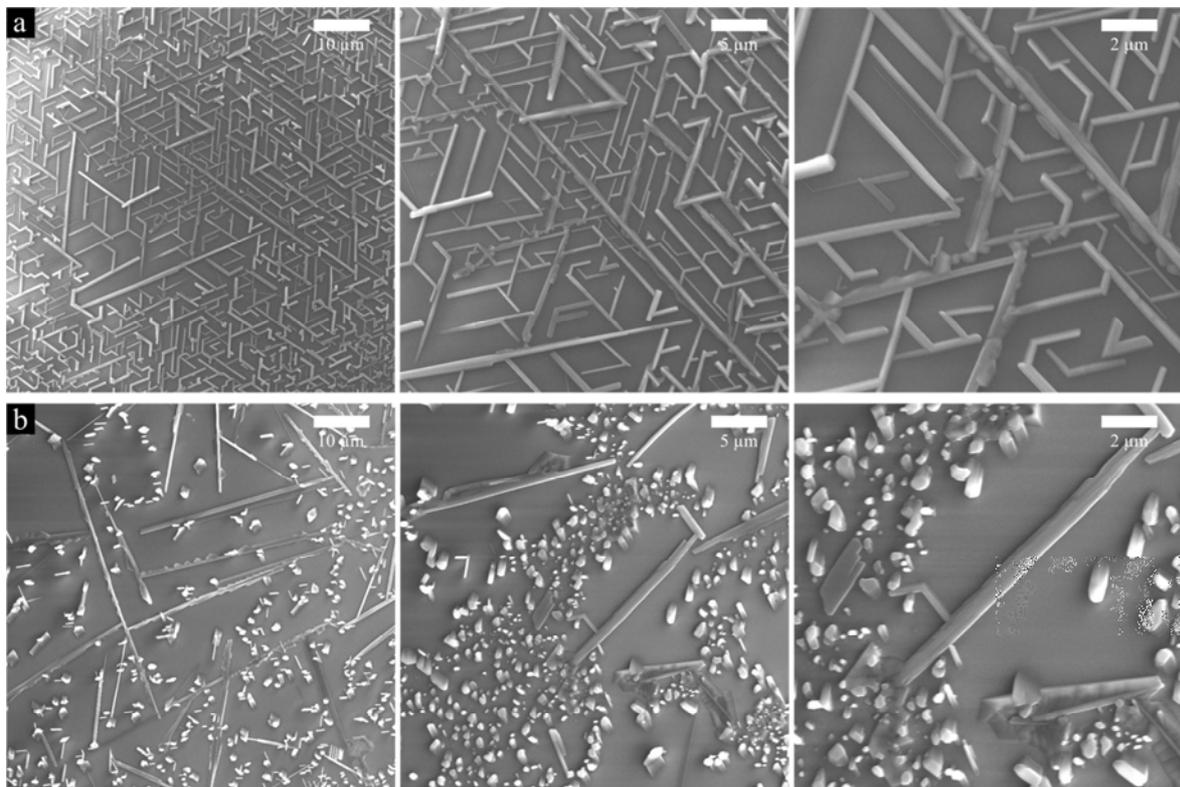


Abbildung 9.6: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus $\text{V}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{O}_2$, abgeschieden auf *c*-Saphir (a) und *r*-Saphir (b) bei $\vartheta_S = 800^\circ\text{C}$.

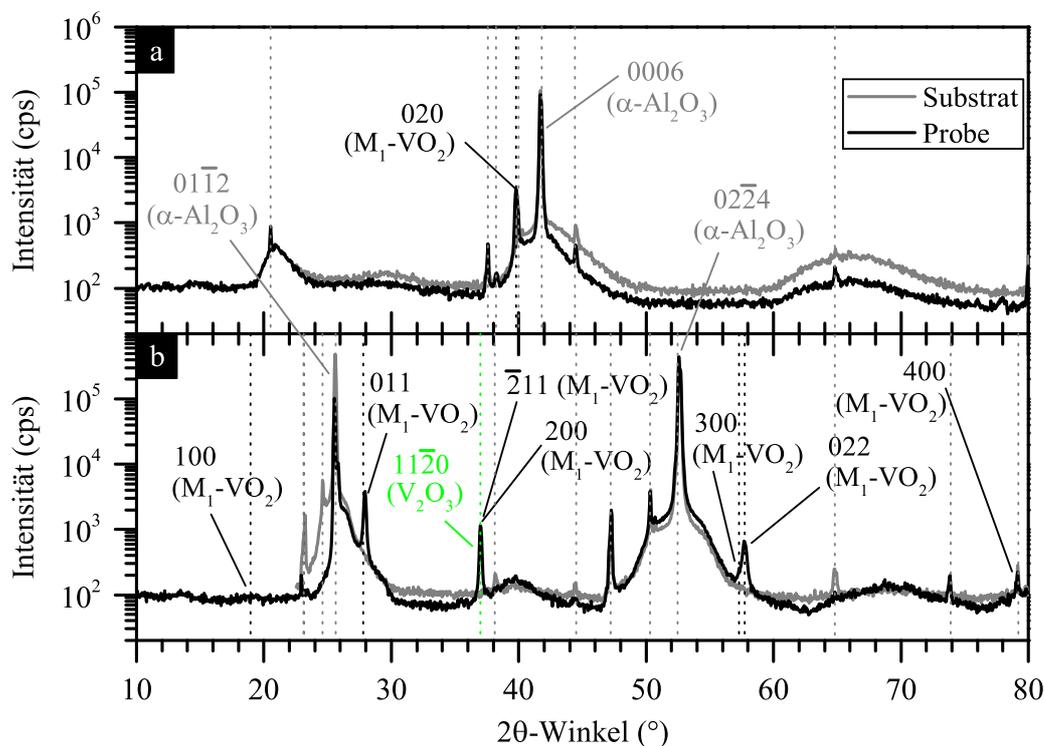


Abbildung 9.7: XRD-Messungen von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$ im 2θ -Winkelbereich von 10 bis 80° , abgeschieden auf c -Saphir (a) und r -Saphir (b) bei $\vartheta_S = 800^\circ\text{C}$, und XRD-Messungen von den Substraten (graue Kurven). Die gestrichelten Linien markieren die beobachteten Reflexpositionen, die monoklinem VO_2 (schwarz), rhomboedrischem V_2O_3 (grün) und den Saphirsubstraten (grau) zugeordnet werden konnten.

strats fiel aufgrund der verwendeten Spaltbreiten des Röntgendiffraktometers für diese XRD-Messungen relativ groß aus.

Für die auf r -Saphir abgeschiedenen Probenschichten zeigten sich bei den XRD-Messungen zwei Reflexdoppelstrukturen bei $27,73^\circ$ bzw. $27,93^\circ$ und bei $57,31^\circ$ bzw. $57,75^\circ$, wobei jeweils der Peak mit der höheren 2θ -Winkellage eine deutlich stärkere Intensität aufwies, und ein weiterer Reflex bei $36,98^\circ$, für den keine Doppelstruktur festgestellt werden konnte. Die beiden Reflexdoppelstrukturen konnten den (011)- bzw. (022)-Ebenen von monoklinem VO_2 (M_1) zugeordnet werden (JCPDS Nr. 43-1051). Innerhalb der Reflexdoppelstrukturen konnten jeweils die Peaks mit der niedrigeren 2θ -Winkellage Kristalliten mit stärkerer Verspannung zugewiesen werden, für diese lag eine tensile Verspannung der Kristallgitterstruktur bezüglich der (011)-Ebenen des monoklinen VO_2 vor. Da sich bei den REM-Oberflächenaufnahmen (siehe Abbildung 9.6b) für die auf r -Saphir abgeschiedene Probenschicht zwei unterschiedliche Kristallitstrukturen zeigten (Nanodrähte und Körner), konnte davon ausgegangen werden, dass der Peak bei $27,93^\circ$ bzw. $57,75^\circ$ der (011)- bzw. (022)-Ebene auf die Nanodrähte zurückzuführen war. Diese Beobachtung von Doppelstrukturen der XRD-Reflexe für die auf r -Saphir abgeschiedenen Probenschichten konnten auch für die bei $\vartheta_S = 800^\circ\text{C}$ auf Quarzglas abgeschiedenen Probenschichten festgestellt werden.

Der Röntgenreflex bei $36,98^\circ$ könnte einerseits der $(11\bar{2}0)$ -Ebene von rhomboedrischem V_2O_3 (entsprechend JCPDS Nr. 84-0317) oder andererseits auch der $(\bar{2}11)$ - oder (200)-Ebene

von monoklinem VO_2 (M_1) zugeordnet werden (entsprechend JCPDS Nr. 43-1051 liegt dieser für $(\bar{2}11)$ - und (200) -Ebene bei $36,98^\circ$ bzw. $37,09^\circ$). Für die Zuordnung zum monoklinen VO_2 anstatt zum rhomboedrischem V_2O_3 sprach auch, dass ein zusätzlicher sehr schwacher Reflex bei $19,01^\circ$ und einer in der Schulter des (022) -Reflexes des monoklinen VO_2 bei $57,30^\circ$ auftauchten, die den (100) - und (300) -Gitterebenen zugeordnet werden könnten. Der Reflex der $(\bar{4}22)$ - bzw. (400) -Ebene des monoklinen VO_2 , der bei $78,73^\circ$ bzw. $79,02^\circ$ auftauchen müsste, konnte jedoch nicht beobachtet werden. Dies könnte aber daran liegen, dass bei der gleichen Winkellage ein vergleichsweise starker Reflex des Substrats auftauchte. Darüber hinaus waren bei $25,6^\circ$ und $52,6^\circ$ Reflexe zu beobachten, die entsprechend JCPDS Nr. 89-3072 der $(01\bar{1}2)$ - und $(02\bar{2}4)$ -Gitterebene von *r*-Saphir zugeordnet werden konnten (sowie weitere schwächere Reflexe des Substrats bei $23,2^\circ$, $24,6^\circ$, $38,2^\circ$, $47,3^\circ$, $50,3^\circ$, $64,8^\circ$, $73,9^\circ$ und $79,2^\circ$).

9.2.3 Schichtdeposition auf rutilem (001) - und (110) - TiO_2

In Abbildung 9.8 wurden die REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus $\text{V}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{O}_2$ dargestellt, die bei $\vartheta_S = 800^\circ\text{C}$ auf Substraten aus einkristallinem rutilen TiO_2 abgeschieden wurden. Die TiO_2 -Substrate lagen mit (001) - und (110) -Oberflächenorientierung vor. Die Prozessparameter wurden wie bei den auf Quarzglas und Saphir abgeschiedenen Probenschichten gewählt.

Für auf (001) - TiO_2 abgeschiedene Probenschichten konnten anhand von REM-Oberflächenaufnahmen viereckige Säulen beobachtet werden, deren Durchmesser etwa 300 bis 1500 nm betrug (siehe Abbildung 9.8a). Diese Säulen wuchsen senkrecht zur Substratoberfläche auf. Sie waren zueinander bezüglich ihrer Außenkanten parallel ausgerichtet, wobei die Oberflächen ihrer Kapitelte flach ausfielen. Die Säulen waren unregelmäßig auf der Substratoberfläche verteilt und zwischen ihnen waren keine weiteren Kristallite zu beobachten.

Für die auf rutilen (110) - TiO_2 abgeschiedenen Probenschichten wuchsen lange Nanodrähte, die entlang ihrer Längsachse zwei verschiedenen Wachstumsrichtungen folgten, wodurch sie zueinander senkrecht oder parallel angeordnet waren. Diese Nanodrähte waren bis zu 15 μm in der Länge und maximal bis etwa 700 nm im Durchmesser. Im Gegensatz zu den auf Quarzglas oder *c*-Saphir abgeschiedenen Probenschichten waren diese Nanodrähte trotz der sehr geringen Kristallgitterfehlpassung von TiO_2 zu VO_2 (in der Rutilstruktur) stark deformiert und unregelmäßig geformt. Die Fehlanpassung an der isostrukturellen Grenzfläche VO_2/TiO_2 betrug für die (001) -Gitterebene des rutilen TiO_2 nur 0,86 % und nur 2,27 % für die (110) -Ebene [192]. Für *r*- und *c*-Saphir war die Gitterfehlpassung deutlich höher und lag im Bereich von ≈ 5 %. Anhand der hochauflösenden REM-Oberflächenaufnahmen in Abbildung 9.8b ist zu sehen, dass neben den Nanodrähten viele kleine Körner und eine flache Schicht mit Rissen und Versetzungen aufwuchs (das Substrat war vollständig bedeckt). Diese flache Schicht wies keine Kornstruktur auf, so dass von einem epitaktischen pseudomorphen Schichtwachstum ausgegangen werden konnte.

In Abbildung 9.9 sind die XRD-Messungen der auf (001) - TiO_2 (a) und (110) - TiO_2 (b) abgeschiedenen Probenschichten zu sehen. Für auf (001) - TiO_2 abgeschiedene Probenschichten konnte ein Reflex bei $62,76^\circ$ beobachtet werden (siehe Abbildung 9.9a), der entsprechend JCPDS Nr. 89-4920 der (002) -Ebene von rutilen TiO_2 zugeordnet werden konnte (und weitere schwache Reflexe des Substrats bei $56,2^\circ$ und $60,0^\circ$). Dem monoklinen VO_2 konnte ein

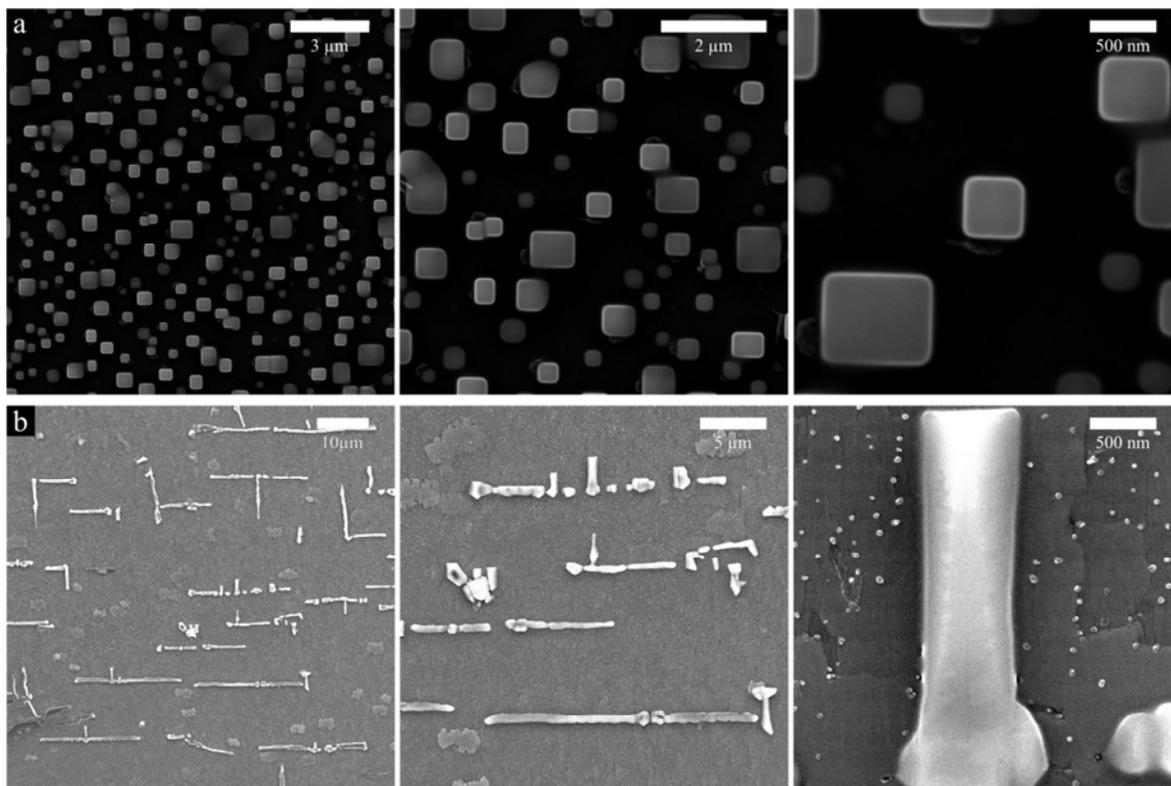


Abbildung 9.8: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$, abgeschieden auf rutilen (001)- TiO_2 und (110)- TiO_2 bei $\vartheta_S = 800^\circ C$.

relativ starker und breiter Reflex bei $64,00^\circ$ in der Schulter des (002)-Reflexes des rutilen TiO_2 entsprechend JCPDS Nr. 43-1051 zugeordnet werden, der zur (402)-Ebene von monoklinem VO_2 gehörte. Des Weiteren waren sehr schwache Reflexe bei $38,10^\circ$, $57,38^\circ$ und $77,90^\circ$ zu beobachten. Ersterer konnte der (11 $\bar{2}$ 0)-Ebene von rhomboedrischem V_2O_3 (entsprechend JCPDS Nr. 84-0317) zugeordnet werden oder der ($\bar{2}$ 11)- oder (200)-Ebene von monoklinem VO_2 (entsprechend JCPDS Nr. 43-1051). Die letzteren beiden Reflexe könnten auf die (300)- und die (400)- bzw. ($\bar{4}$ 22)-Gitterebene von monoklinem VO_2 zurückgeführt werden (siehe voriger Abschnitt). Die Halbwertsbreite des ($\bar{4}$ 02)-Reflexes lag bei $0,48^\circ$ und die des (002)-Reflexes des TiO_2 lag bei $0,12^\circ$.

Für die auf (110)- TiO_2 abgeschiedene Probenschicht wurden die Reflexe der (110)- und (220)-Ebene von rutilen TiO_2 bei $27,44^\circ$ bzw. $56,63^\circ$ beobachtet, die entsprechend JCPDS Nr. 89-4920 zugeordnet werden konnten (sowie weitere schwache Reflexe des Substrats bei $26,4^\circ$, $50,9^\circ$, $54,2^\circ$, $64,8^\circ$ und $80,1^\circ$). Darüber hinaus waren die relativ schwachen Reflexe der (011)- und (022)-Gitterebenen des monoklinen VO_2 bei $27,89^\circ$ bzw. $57,78^\circ$ zu sehen, die entsprechend JCPDS Nr. 43-1051 zugeordnet werden konnten. Für die (011)- und (022)-Röntgenreflexe des monoklinen VO_2 waren die Halbwertsbreiten mit $0,33^\circ$ bzw. $0,59^\circ$ vergleichbar mit denen der beobachteten Reflexe der auf Quarzglas und Saphir abgeschiedenen Probenschichten. Die Halbwertsbreiten des (110)- und (220)-Reflexes des TiO_2 -Substrates betragen $0,036^\circ$ bzw. $0,066^\circ$. Die extrem niedrige Reflexintensität des (011)- und (022)-Reflexes von monoklinem VO_2 war vermutlich auf die niedrige Bedeckung der Schichtoberfläche zurückzuführen. Außerdem war ein sehr schwacher Reflex bei $38,11^\circ$ zu beobachten,

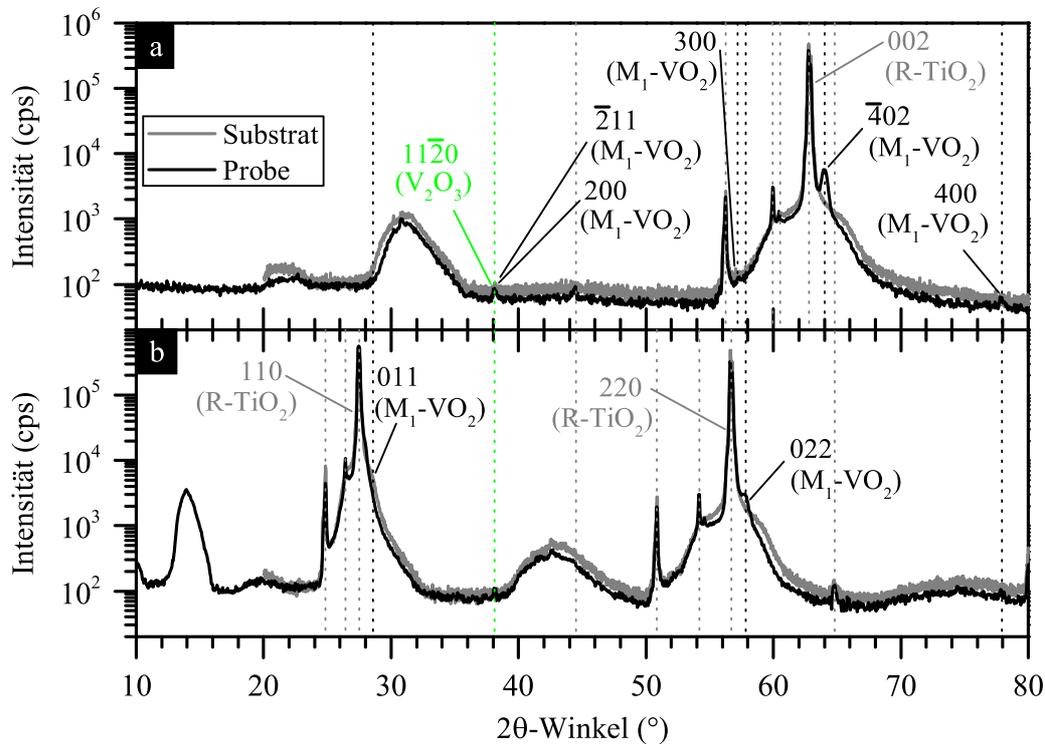


Abbildung 9.9: XRD-Messungen von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$ im 2θ -Winkelbereich von 10 bis 80° , abgetrennt auf rutilem (001)- TiO_2 (a) und (110)- TiO_2 (b) bei $\vartheta_S = 800^\circ C$, und XRD-Messungen von den Substraten (graue Kurven). Die gestrichelten Linien markieren die beobachteten Reflexpositionen, die monoklinem VO_2 (schwarz), rhomboedrischem V_2O_3 (grün) und den Saphirsubstraten (grau) zugeordnet werden konnten.

der der $(11\bar{2}0)$ -Ebene von rhomboedrischem V_2O_3 zugeordnet werden könnte (entsprechend JCPDS Nr. 84-0317) oder auch der $(\bar{2}11)$ - oder (200) -Ebene des monoklinen VO_2 (entsprechend JCPDS Nr. 43-1051), und ein weiterer Reflex bei $78,00^\circ$, der der $(\bar{4}22)$ - bzw. (400) -Ebene des monoklinen VO_2 zugeordnet werden könnte.

9.3 Optische und elektrische Schalteigenschaften

In Abbildung 9.10 ist die Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ mit $x(Sr) = 0,5, 3,6$ und 11 at.% für den Wellenlängenbereich von 200 bis 2800 nm dargestellt. Die Herstellungstemperatur der Probenschichten wurde zwischen $\vartheta_S = 550$ und $800^\circ C$ variiert. Anhand der REM-Oberflächenaufnahmen konnten für die Probenserie A mit $x(Sr) = 0,5$ at.% im Temperaturbereich von $600^\circ C \leq \vartheta_S \leq 800^\circ C$ Nanodrähte beobachtet werden (siehe Abbildung 9.3c-g). Für Serie B mit $x(Sr) = 3,6$ at.% und Serie C mit $x(Sr) = 11$ at.% wurden nur bei $\vartheta_S = 650^\circ C$ bzw. $500^\circ C$ und $700^\circ C$ Nanodrähte vorgefunden. Die Transmission $T(\lambda)$ der Probenschichten die Nanodrähte aufwiesen wurden mit „*“ in Abbildung 9.10 markiert.

Die Bildung von Nanodrähten ging mit einer starken Rotverschiebung der Absorptionskante λ_k einher, so dass λ_k zu höheren Wellenlängen verschob.

Dies könnte entweder auf Urbach-Ausläufer in der Bandlücke zurückzuführen sein oder auf die sogenannte Mie-Streuung. Die Mie-Streuung ist leicht wellenlängenabhängig und tritt typischerweise für Mikropartikel auf, die etwa in der Größe von den beobachteten Nanodräht-

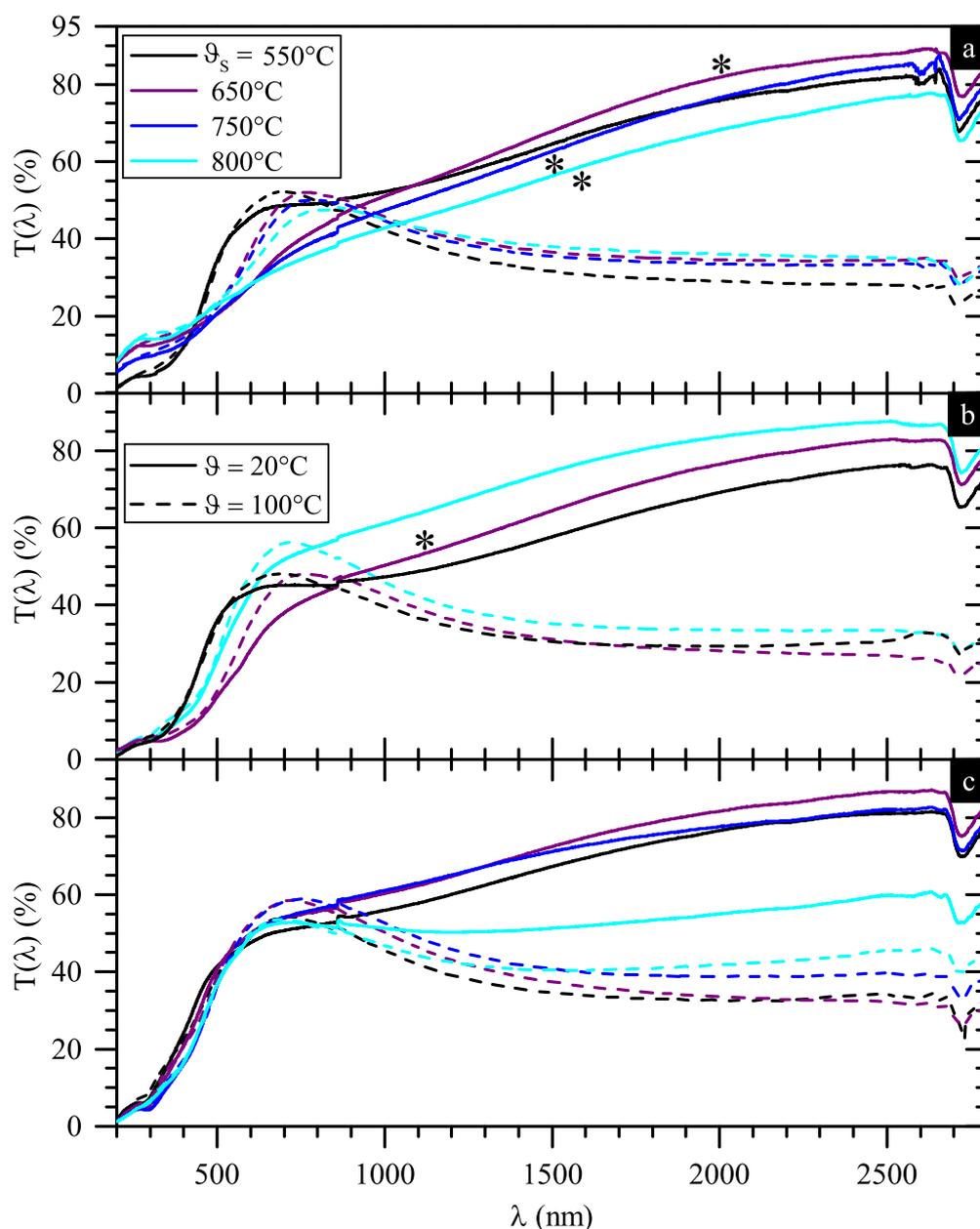


Abbildung 9.10: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ mit $x(\text{Sr}) = 0,5$ at.% (a), 3,6 at.% (b) und 11 at.% (c) für den Wellenlängenbereich von 200 bis 2800 nm, abgeschieden bei $\vartheta_s = 550, 650, 750$ und 800°C (schwarze, violette, blaue bzw. cyane Kurven) auf Quarzglas. $T(\lambda)$ wurde für den Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven) und den Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte) dargestellt. Nanodrähte konnten für die mit „*“ markierten Probenschichten beobachtet werden.

ten liegen. Des Weiteren hängt die Mie-Streuung vom Partikeldurchmesser ab. Die Absorption im Wellenlängenbereich von 500 bis 1000 nm erhöht sich demzufolge mit steigender Größe der Nanodrähte. Mit steigender Absorption und steigender Rotverschiebung von λ_k , war ein Anstieg der Größe der Nanodrähte zu beobachten, der für Serie A mit der Erhöhung der Herstellungstemperatur ϑ_s einherging (vergleiche Abbildung 9.3). Diese Beobachtung für die Nanodrähte aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ stimmte mit den Beobachtungen für nanoporöse VO_2 -Schichten überein, für die ebenfalls eine Rotverschiebung der Absorptionskante festgestellt werden konnte [321]. Für die Probenschichten mit Nanodrähten (*) war ein deutlicher Unterschied von $T(\lambda)$ zwischen dem monoklinen Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven) und dem rutilen Hochtemperaturzustand bei 100°C (gestrichelte) festzustellen. Die thermochromen Schalteigenschaften der Nanodrähte aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ blieben also mit hoher Wahrscheinlichkeit erhalten.

Dies konnte anhand von Messungen des elektrischen Widerstands von Einzeldrähten belegt werden. Dazu wurden Experimente von der Arbeitsgruppe für nanotechnologische Materialien von Prof. Dr. Eickhoff des 1. Physikalischen Instituts der Universität Gießen durchgeführt. Dazu wurden einzelne Nanodrähte von den Probenschichten abgelöst, die in Abbildung

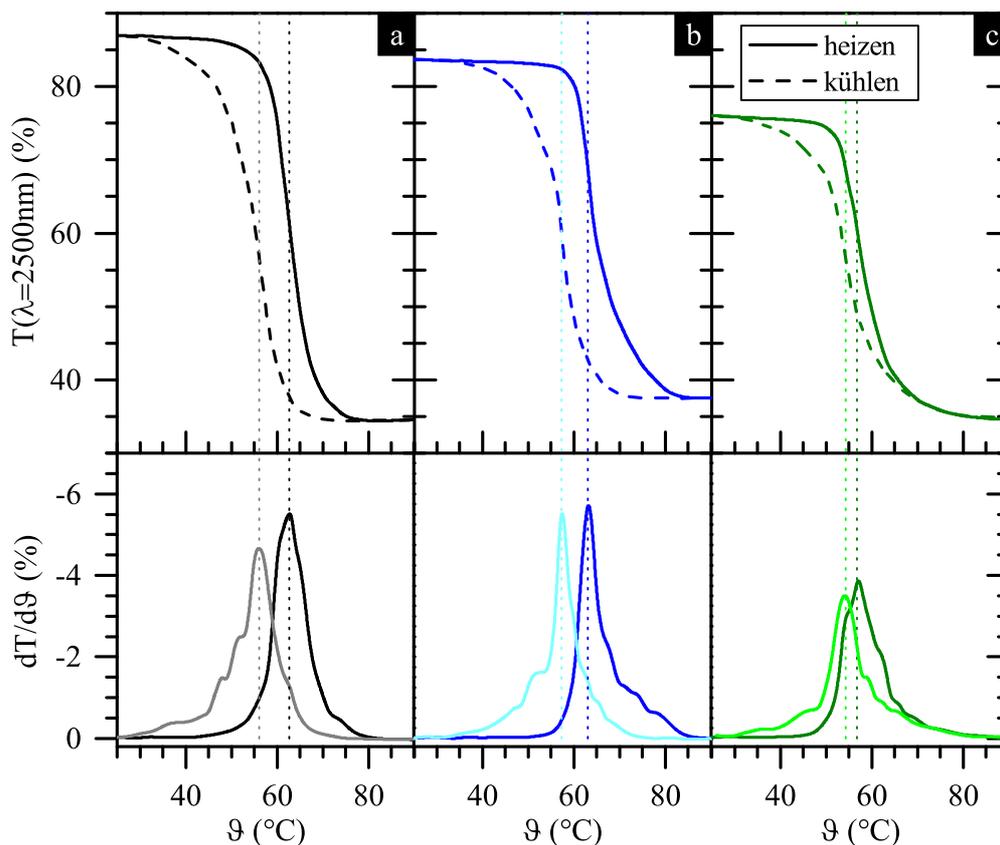


Abbildung 9.11: Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$, abgeschieden bei $\vartheta_s = 650^\circ\text{C}$ (a), 700°C (b) und 800°C (c) auf Quarzglas, bei der Erhöhung der Messtemperatur ϑ (durchgezogene Kurven) und der Temperaturverringern (gestrichelte). Unten ist die erste Ableitung von $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ nach ϑ zu sehen. Anhand von angepassten Gauß-Kurven wurden die Übergangstemperaturen ermittelt (gepunktete).

Tabelle 9.1: Übergangstemperaturen (ϑ_c), Halbwertsbreite (FWHM) der Gauß-Kurve (entspricht Hysteresesteigung S) und Hysteresebreite aus der Differenz der Hauptpeaks ($\Delta\vartheta$) von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$, abgeschieden bei $\vartheta_S = 650, 700$ und $800^\circ C$ (Probe S22-24) auf Quarzglas.

Probe	ϑ_S ($^\circ C$)	Erwärmen Temperatur ($^\circ C$)				Kühlen Temperatur ($^\circ C$)				$\Delta\vartheta$ ($^\circ C$)
		ϑ_c	FWHM	ϑ_c	FWHM	ϑ_c	FWHM	ϑ_c	FWHM	
		S22	650	62,3	6,3	64,1	12,7	56,3	8,0	
S23	700	63,1	3,6	67,4	14,4	57,6	2,5	57,0	15,3	5,5
S24	800	56,3	7,7	64,1	9,4	54,1	4,8	55,9	21,5	2,2

9.5b-d dargestellt wurden, und mittels Photolithographie mit Au/Ti-Kontakten versehen (entsprechend Abbildung 9.1). Der ohmsche Widerstand dieser $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$ -Einzeldrähte sank um etwa zwei Größenordnung bei der Erhöhung der Temperatur von RT auf $100^\circ C$, wobei eine abrupte Verringerung bei etwa $60^\circ C$ festgestellt wurde. Für Einzeldrähte aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ konnte ein temperaturgetriebener Phasenübergang vom halbleitendem Tieftemperaturzustand zum metallischen Hochtemperaturzustand gezeigt werden.

In Abbildung 9.11 wurden die Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$ in Abhängigkeit von der Messtemperatur $25 < \vartheta < 90^\circ C$ dargestellt. Die Probenschichten wurden bei $\vartheta_S = 650^\circ C$ (a), $700^\circ C$ (b) und $800^\circ C$ (c) auf Quarzglas abgeschieden. Diese Probenschichten zeigten Nanodrähte unterschiedlicher Längen. Beim Erhöhen der Messtemperatur ϑ war für die bei $\vartheta_S = 650, 700$ bzw. $800^\circ C$ abgeschiedene Probenschicht ein sprunghafter Abfall von $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ bei $62,3, 63,1$ und $56,9^\circ C$ zu beobachten. Bei der Verringerung von ϑ war ein sprunghafter Anstieg bei $56,3, 57,6$ und $54,1^\circ C$ festzustellen. Des Weiteren waren die Hysteresekurven im Bereich oberhalb und unterhalb der Übergangstemperaturen deformiert. Dieses Verhalten der Hysteresekurven könnte auf zwei verschiedene Übergangstemperaturen zurückzuführen sein, die z. B. aus unterschiedlichen Kristalliten herrühren könnten. Für die Bestimmung der beiden Übergangstemperaturen wurde für die erste Ableitung von $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ nach ϑ ein Gauß-Doppelpeak angepasst (siehe Abbildung 9.11, unten). Die für die erste und zweite Übergangstemperatur ermittelten Werte sind in Tabelle 9.1 aufgelistet. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Hysteresebreiten $\Delta\vartheta$ (berechnet anhand der zwei stärksten Peaks) mit steigender Herstellungstemperatur ϑ_S immer schmaler wurden.

9.4 Diskussion

9.4.1 Einfluss der verwendeten Substrate auf Orientierung der Kristallgitterebenen

Substrate aus hexagonalem Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) sind aufgrund ihrer hohen Temperaturstabilität, ihrer niedrigen Reaktivität mit Oxiden und ihrer hohen Verfügbarkeit sehr geeignet für die Deposition von VO_2 [219]. VO_2 ist in der monoklinen Kristallstruktur (M_1) mit $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 122,646^\circ$ pseudo-hexagonal. Deswegen ist das hexagonale $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aufgrund der relativ niedrigen Gitterfehlpassung zum monoklinen VO_2 gut als Substrat für epitaktisches

Wachstum von VO₂-Dünnschichten geeignet [336]. Dabei hat *r*-Saphir, dessen Oberfläche der (01 $\bar{1}$ 2)-Kristallgitterebene entspricht, die geringste Gitterfehlpassung zu rutilem VO₂, während *a*-Saphir die größte Gitterfehlpassung hat und die von *c*-Saphir zwischen der für die beiden anderen Orientierungen liegt [219].

Epitaktisch auf *c*-Saphir (α -Al₂O₃) gewachsenes undotiertes VO₂ bildete Nanodrähte, die bezüglich ihrer Längsachse entlang der [11 $\bar{2}$ 0]-Richtung des α -Al₂O₃ ausgerichtet wurden [331,342]. Dabei konnte mit TEM-Messungen gezeigt werden, dass die Längsachse bzw. die Wachstumsrichtung der Nanodrähte die [100]-Richtung bzw. die *a*-Achse des monoklinen VO₂ war, die parallel zur [11 $\bar{2}$ 0]-Richtung des α -Al₂O₃ verlief [331]. Die [100]-Achse von monoklinem VO₂ lag in der (0001)-Ebene des α -Al₂O₃. Die Beobachtungen für auf *c*-Saphir abgeschiedene Schichten aus V_{1-x}Sr_xO₂, die in diesem Kapitel dieser Arbeit dargestellt wurden, bestätigten diese Annahmen. Die *a*-Achse von monoklinem VO₂ entspricht nach dem MIT der *c*-Achse des rutilen VO₂. In Übereinstimmung mit weiter oben genannten Annahmen würde die Längsachse der Nanodrähte durch die *a*-Achse des monoklinen VO₂ gebildet werden und die (010)- sowie (011)-Facetten (u. a.) würden die Seitenoberflächen der Nanodrähte bilden. Letzteres konnte anhand von XRD-Messungen von Probenschichten aus V_{1-x}Sr_xO₂ festgestellt werden (siehe Abbildung 9.7). Je nach Substrat lag eine andere VO₂-Gitterebene in der Substratoberfläche. Die (010)-Gitterebene des monoklinen VO₂ fiel mit der (0001)-Ebene der Oberflächenebene des *c*-Saphirs und die (011)-Gitterebene des monoklinen VO₂ fiel mit der (01 $\bar{1}$ 2)-Ebene des *r*-Saphirs zusammen. Sohn et al. zeigten für epitaktisch aufgewachsene Nanodrähte aus undotiertem VO₂ anhand von TEM-Aufnahmen, dass die Nanodrähte an den Seitenflächen von (010)- und (011)-Facetten sowie von (01 $\bar{1}$)-Facetten eingeschlossen wurden [331]. Die Prismaform der beobachteten Nanodrähte wurde auf die unterschiedlichen Wachstumsraten in den verschiedenen Ebenen zurückgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass bezüglich der Oberflächenenergien σ folgende Reihenfolge für die verschiedenen Ebenen auftrat: ($\bar{2}$ 01) > ($\bar{2}$ 10) \approx ($\bar{2}$ 1 $\bar{2}$) > (01 $\bar{1}$) > (011). Die umgekehrte Reihenfolge galt bezüglich der Wachstumsraten senkrecht zur entsprechenden Ebene [331].

Die (010)-Kristallgitterebene des monoklinen VO₂ wuchs pseudomorph auf der (0001)-Ebene von α -Al₂O₃ auf. Aufgrund der deutlich größeren Einheitszelle von monoklinem VO₂ gegenüber α -Al₂O₃ entstanden dabei sehr starke kompressive Verspannungen. Infolgedessen war die kritische Schichtdicke für epitaktische VO₂-Schichten, die üblicherweise aus vielen einkristallinen Domänen bestanden, sehr niedrig [219]. Für auf *c*-Saphir gewachsene Schichten aus V_{1-x}Sr_xO₂ konnte beobachtet werden, dass die monokline (010)-Gitterebene auf der (0001)-Ebene des α -Al₂O₃ aufwuchs. Es konnte davon ausgegangen werden, dass die Nanodrähte in [100]-Richtung des monoklinen VO₂ entlang der gleichwertigen dreizähligen [11 $\bar{2}$ 0]-Achsen des α -Al₂O₃, die senkrecht auf der [0001]-Achse stehen, ausgerichtet wurden (siehe Abbildung 9.6a). Die Einflüsse der aufgrund der Gitterfehlpassung der beiden Materialsysteme entstehenden starken Verspannungen des VO₂-Kristallgitters wurden an manchen Stellen anhand von kleinen Kristalliten sichtbar. Diese Kristallite waren als Auswüchse vor allem an den Rändern der Nanodrähte zu beobachten.

Für auf *r*-Saphir mit CVD aufgewachsene Schichten aus undotiertem VO₂ konnte mit HRTEM-Messungen herausgefunden werden, dass beim Aufwachsen eine glatte Grenzfläche von VO₂/ α -Al₂O₃ entstand, was für auf *c*-Saphir abgeschiedene VO₂-Schichten nicht beobachtet werden konnte [219]. Dabei konnte sowohl für auf *r*- als auch für auf *c*-Saphir gewachsene VO₂-Schichten gezeigt werden, dass die Normale der (010)-Gitterebene des mo-

monoklinen VO_2 immer parallel zur Normalen der (0001)-Ebene des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ausgerichtet war [219]. Das konnte mit den in diesem Kapitel dargestellten Untersuchungen von auf *c*-Saphir abgeschiedenem $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ ebenfalls anhand von XRD-Messungen gezeigt werden.

Zhao et al. stellten bei XRD-Messungen von auf *r*-Saphir gewachsenen VO_2 -Schichten neben dem (011)- und dem (022)-Reflex von monoklinem VO_2 ebenfalls einen zusätzlichen Reflex bei etwa $37,08^\circ$ fest. Diesen Röntgenreflex konnten die Autoren in guter Übereinstimmung den $(\bar{2}11)$ - und (200)-Kristallgitterebenen von monoklinem VO_2 zuordnen [342]. Eine Zwillingsbildung dieser beiden Kristallebenen konnte festgestellt werden. Das VO_2 wächst üblicherweise in der rutilen Phase auf. Die $(\bar{2}11)$ - und (200)-Gitterebene der monoklinen Phase des VO_2 gehen aufgrund der höheren Symmetrie der Rutilstruktur gegenüber der Monoklinstruktur aus einer (011)-Ebene der rutilen Phase hervor [342]. Aufgrund der Phasenumwandlung von rutil nach monoklin entstehen aus der (011)-Ebene die zwei Ebenen $(\bar{2}11)$ und (200). Dieser Vorgang wird als Zwillingsbildung bezeichnet.

Die bei XRD-Messungen der Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ beobachteten Reflexdoppelstrukturen aus jeweils zwei dicht beieinander stehenden Röntgenreflexen, die sowohl für die auf *c*-Saphir als auch für die auf *r*-Saphir abgeschiedenen Probenschichten beobachtet wurden, konnten auf zwei unterschiedliche Kristallite (d. h. unterschiedliche Nanodrähte) zurückgeführt werden. Entsprechend der Annahme der Bildung von Zwillingsebenen könnte das Auftreten der Doppelstrukturen der Röntgenreflexe auch auf zwei unterschiedlich ausgerichtete Cluster innerhalb des Kristallgitters eines Kristallits zurückgeführt werden, die sich bei der Abkühlung nach der Herstellung der Probenschichten bilden könnten. Durch diese Abkühlung würde die Phasenumwandlung des VO_2 von rutiler zu monokliner Phase zur Zwillingsbildung der $(\bar{2}11)$ - und (200)-Gitterebenen führen, was zur unterschiedlich starken Verspannung der anderen Gitterebenen (im entsprechenden Cluster) führen würde. Das Auftreten von zwei zueinander an einer Ebene gespiegelten Clustern innerhalb eines Kristallits konnten Zhao et al. mit HRTEM-Aufnahmen, die in Abbildung 9.12b dargestellt sind, für undotiertes VO_2 bestätigen [342].

Des Weiteren konnte mit HRTEM-Aufnahmen von Schichten aus undotiertem VO_2 , die auf *c*- und *r*-Saphir epitaktisch mit CVD aufgewachsen wurden, gezeigt werden, dass an der Grenzfläche zwischen den VO_2 -Kristalliten und der Oberfläche der Saphirsubstrate Interdiffusion stattfand [219]. Al, V und O wurden an dieser Grenzfläche in nichtstöchiometrischen Verhältnissen vorgefunden. Außerdem entstand an der Grenzfläche eine Monolage V_2O_3 , die die Bindung zum Saphirsubstrat bildete [219]. Der bei einer 2θ -Winkellage von $\approx 37^\circ$ beobachtete Röntgenreflex, der der $(\bar{2}11)$ - bzw. (200)-Gitterebene zugeordnet werden konnte, könnte demzufolge auch auf die $(11\bar{2}0)$ -

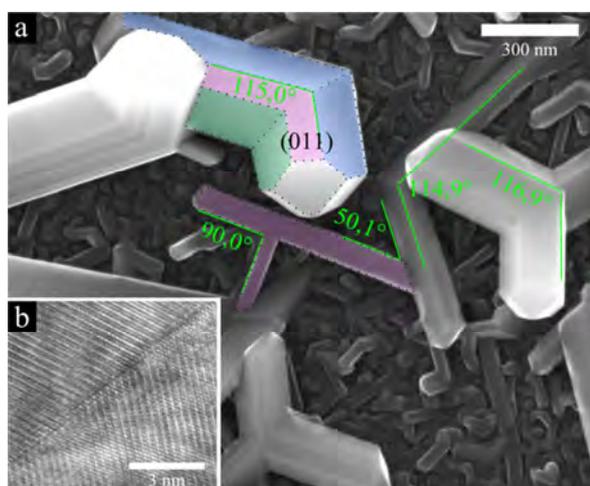


Abbildung 9.12: a) REM-Oberflächenaufnahme von Schichten aus $\text{V}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{O}_2$, abgeschieden auf Quarzglas bei $\vartheta_s = 800^\circ\text{C}$. Zusammengewachsene Nanodrähte schließen einen Winkel von $\approx 115^\circ$ ein. Die (011)-Gitterebene des monoklinen VO_2 wurde in Magenta markiert. b) TEM-Aufnahme von VO_2 -Nanodrähten an der Zwillings- bzw. Grenzfläche zwischen zwei zusammengewachsenen Nanodrähten. Aus: [337] (supporting info)

Ebene des rhomboedrischen V_2O_3 (entsprechend JCPDS Nr. 84-0317) zurückgeführt werden.

Auch auf Substraten aus einkristallinem rutilen (001)- MgF_2 konnten epitaktische VO_2 -Dünnschichten abgeschieden werden, wobei sehr starke Verspannungen in der (001)-Gitterebene des rutilen VO_2 festgestellt wurden [301]. Außerdem wurde berichtet, dass auf Si_3N_4 -Substraten VO_2 -Nanodrähte abgeschieden werden konnten, wobei besonders hohe Nanodrahtdichten beobachtet wurden [337]. Auf Nanosäulen (nanopillars) aus SiO_2 wuchsen besonders lange VO_2 -Nanodrähte auf [338].

9.4.2 Wachstumsrichtung der Nanodrähte und Verspannungen des Kristallgitters

Wie weiter oben gezeigt werden konnte und in Übereinstimmung mit Untersuchungen anderer Autoren, war die bevorzugte Wachstumsrichtung der VO_2 -Nanodrähte die [100]-Orientierung der Monoklinstruktur, durch die deren Längsachse gebildet wurde [99,337]. Die Bevorzugung der [100]-Wachstumsrichtung des monoklinen VO_2 konnte auch von Guiton et al. für mit PVD abgeschiedene VO_2 -Nanodrähte mittels SAED-Messungen gezeigt werden [337]. Dabei war die Wachstumsebene die $(\bar{2}01)$ -Gitterebene der monoklinen VO_2 -Kristallstruktur. Die Nanodrähte wurden von $(01\bar{1})$ - und (011) -Facetten mit rechteckigem Querschnitt abgeschlossen (siehe Abbildung 9.13). Die Autoren konnten zeigen, dass einige der Nanodrähte miteinander verwachsen, wobei die Wachstumsrichtung abrupt um 115° gedreht wurde [337]. Für die auf rutilen (001) - TiO_2 abgeschiedenen Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ konnten im Wesentlichen XRD-Reflexe der $(\bar{4}02)$ -Ebenen von monoklinem VO_2 beobachtet werden. Die $(\bar{4}02)$ -Ebene der monoklinen VO_2 -Kristallstruktur, deren Normale die [100]-Richtung bildet, entspricht nach der Phasenumwandlung der (002) -Gitterebene in der Rutilstruktur. Die Beobachtungen anhand der XRD-Messungen der Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ bestätigten die Vermutung von Guiton et al., dass VO_2 -Nanodrähte in [001]-Richtung aufwachsen würden und entlang dieser Wachstumsrichtung von $(\bar{2}01)$ -Facetten bzw. -Oberflächenebenen abgeschlossen würden [337]. Die Rechteckform des Querschnitts der Nanodrähte konnte anhand der REM-Oberflächenaufnahmen von auf rutilen (001) - TiO_2 abgeschiedenen Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ eindeutig gezeigt werden (siehe Abbildung 9.8a). Es konnte davon ausgegangen werden, dass die VO_2 -Nanosäulen dieser Proben-schichten in pseudomorpher Struktur aufwachsen. Dafür sprach auch, dass für diese Proben-schicht die Verspannung des monoklinen Gitters verhältnismäßig groß ausfiel im Vergleich zu den auf den anderen Substraten abgeschiedenen Proben-schichten. Der anhand der Röntgenreflexe berechnete $(\bar{2}01)$ -Ebenenabstand des monoklinen VO_2 -Gitters betrug für diese auf rutilen (001) - TiO_2 abgeschiedenen Proben-schichten $d_{(\bar{2}01)} = 2,794 \text{ \AA}$. Der Literaturwert für monoklines VO_2 lag entsprechend JCPDS Nr. 43-1051 bei $d_{(\bar{2}01)} = 2,761 \text{ \AA}$, womit sich eine tensile Gitterverspannung von +1,2 % bezüglich der $(\bar{2}01)$ -Ebenen des monoklinen Gitters ergab.

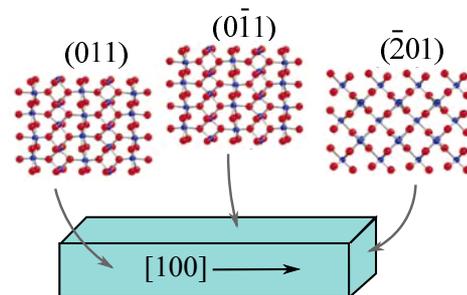


Abbildung 9.13: [100]-Wachstumsrichtung des monoklinen VO_2 für einen VO_2 -Nanodraht und dessen Kristallfacetten $(01\bar{1})$, (011) und $(\bar{2}01)$. Aus: [337]

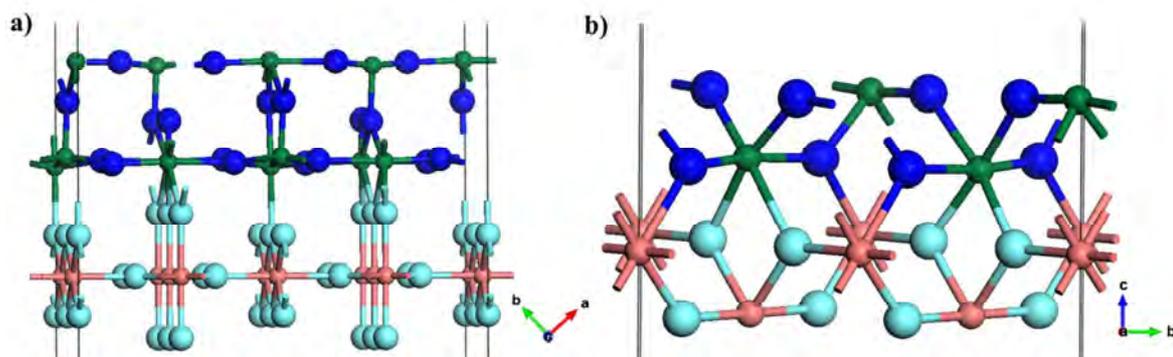


Abbildung 9.14: a) Idealisierte Darstellung der Grenzfläche zwischen der (110)-Gitterebene von rutilen VO_2 und der (110)-Gitterebene von rutilen TiO_2 . V-Kationen sind durch grüne Kugeln dargestellt, Ti-Kationen durch rote, O-Anionen des VO_2 durch blaue und des TiO_2 durch cyane. b) Analog für die Grenzfläche zwischen der (001)-Gitterebene von rutilen VO_2 und der (001)-Gitterebene von rutilen TiO_2 . Aus: [219]

Insofern konnte von einer tensilen Verspannung in der rutilen (001)-Ebene ausgegangen werden.

Liu et al. untersuchten undotiertes VO_2 auf rutilen (001)- TiO_2 mit XRD-Messungen [343]. Sie konnten für die Rutilstruktur des VO_2 Hinweise auf eine kompressive Verspannung entlang der b - bzw. [010]-Achse und ebenfalls eine tensile Verspannung entlang der c - bzw. [001]-Achse feststellen [343]. Das Wachstum von viereckigen Säulen aus VO_2 , die senkrecht zur (001)-Oberfläche von rutilen TiO_2 aufwachsen, konnte auch für epitaktisch gewachsene Schichten aus undotiertem VO_2 beobachtet werden [219,344].

Anhand der REM-Oberflächenaufnahmen von auf rutilen (110)- TiO_2 abgeschiedenen Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ war zu beobachten, dass Nanodrähte vor allem entlang von einer Wachstumsrichtung aufwachsen, so dass deren Wachstumsrichtung bzw. Längsachse (die vermutlich in die rutilen [001]-Richtung zeigte) parallel zur Substratoberfläche, der (110)-Ebene, verlief (siehe Abbildung 9.8b). Darüber hinaus gab es einige Nanodrähte, deren Wachstumsrichtung senkrecht zu der der anderen Nanodrähte verlief. Miteinander schlossen die Wachstumsrichtungen der Nanodrähte einen Winkel von $\approx 90^\circ$ ein. In Abbildung 9.14 sind die Kristallstrukturen von rutilen VO_2 und rutilen TiO_2 dargestellt. Im rutilen Kristallgitter verläuft die [001]- bzw. c -Achse parallel zur (110)-Gitterebene und die c -Achse des rutilen VO_2 liegt in der Grenzflächenebene. Für die auf rutilen (110)- TiO_2 gewachsenen Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ wurden bei XRD-Messungen im Wesentlichen die (011)- bzw. (022)-Gitterebenen des monoklinen VO_2 beobachtet. Diese entsprechen nach der Umbenennung der Gitterkonstanten in der Rutilstruktur den (110)- bzw. (220)-Ebenen des rutilen VO_2 . Die Orientierung der Substratoberflächenebenen wurde also auf die Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ übertragen. Für diese Probenschichten waren für die (011)-Kristallgitterebenen des monoklinen VO_2 fast keine Verspannungen festzustellen. Das $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ wuchs also strukturell relaxiert auf dem rutilen (110)- TiO_2 auf.

9.4.3 Zusammenwachsen von Nanodrähten

In Abbildung 9.12a ist die hochauflösende REM-Oberflächenaufnahme von einer bei $\vartheta_s = 800^\circ\text{C}$ auf Quarzglas abgeschiedenen Schicht aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ zu sehen, anhand der

exemplarisch das Zusammenwachsen von Nanodrahtstrukturen gezeigt werden sollte. Die zusammengewachsenen Nanodrähte schlossen einen Winkel von $\approx 115^\circ$ ein. Die Nanodrähte wurden aus wohldefinierten Facettenstrukturen (markierte Flächen in Abbildung 9.12a) eingeschlossen. Nur die (011)-Facette bzw. (011)-Gitterebene des monoklinen VO_2 konnte eindeutig mittels XRD-Messungen zugeordnet werden (blau markierte Fläche). Darüber hinaus waren Nanodrähte mit flacher Oberfläche zu beobachten, z. B. der T-förmige Kristallit in der Mitte der Abbildung 9.12a, die eine andere Facettenstruktur aufwies. Nachfolgend wurden diese Nanodrähte mit flacher Oberfläche als Typ B bezeichnet und erstere Nanodrähte, die von mehreren Facetten eingeschlossen wurden, als Typ A. Nanodrähte von Typ B schlossen zueinander einen Winkel von $\approx 90^\circ$ ein. In Abbildung 9.12b wurde eine TEM-Aufnahme aus einer Untersuchung von Guiton et al. dargestellt, die die Grenzfläche von zwei zusammengewachsenen VO_2 -Nanodrähten zeigt. Der zwischen den beiden Kristallgittern beobachtete Winkel dieser zusammengewachsenen Nanodrahtstrukturen betrug ebenfalls $\approx 115^\circ$ (wie die $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Nanodrähte vom Typ A) [337]. Die Autoren führten das Zusammenwachsen zweier Nanodrähte entlang einer exakten Spiegelebene auf die Bildung von Zwillings Ebenen zurück. Die Bildung von Zwillings Ebenen war auf den Phasenübergang des VO_2 von rutil nach monoklin beim Wachstumsprozess zurückzuführen (siehe Abschnitt 9.4.1). Außerdem konnte festgestellt werden, dass die Nanodrähte vom Typ B unter den Nanodrähten vom Typ A aufwuchsen. Für die Nanodrähte vom Typ A würde eine geringere Verspannung des Kristallgitters erwartet werden als für die vom Typ B, da erstere strukturell relaxiert aufwachsen könnten.

9.4.4 Wachstumsprozess der Nanodrähte und Kristallwachstumszonen

Der Wachstumsprozess von polykristallinen Halbleiterdünnschichten wird bei der Herstellung von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Einer der wichtigsten ist die Herstellungsbzw. Substrattemperatur ϑ_S . Für ein abzuschneidendes Material wird das Verhältnis von Substrattemperatur zum Schmelzpunkt ϑ_m dieses Materials als ϑ_S/ϑ_m definiert. Für VO_2 liegt der Schmelzpunkt sehr hoch bei etwa $\vartheta_m = 2240$ K. Polykristalline Schichten aus VO_2 mit guter Kristallqualität konnten, wie im Zuge der Untersuchungen dieser Arbeit festgestellt wurde, nur für bei Herstellungstemperaturen $\vartheta_S \geq 820$ K abgeschieden werden (siehe Abschnitt 5.2). Es war außerdem bekannt, dass die Oberflächen- und Bulkdifusion einen großen Einfluss auf die Kristallisation und die atomaren Prozesse bei der Strukturbildung ausübten, so dass auch Kristallverunreinigungen eine wichtige Rolle zufiel [345]. Der Wachstumsmechanismus von VO_2 -Nanodrähten war zu diesem Zeitpunkt relativ ungeklärt. Es war ein starker Einfluss der Oberflächenenergien (σ) der unterschiedlichen Ebenen des VO_2 -Kristallgitters zu erwarten. Das von Dai et al. entwickelte Modell des Vapor-Solid-Mechanismus (VS) beschreibt einen anisotropen Wachstumsprozess, der insbesondere über die Minimierung der Oberflächenenergie gesteuert wird [346]. Experimentell wurde beobachtet, dass typischerweise niedrigindizierte Oberflächenebenen die Nanodrähte einfassten. Dies konnte von Dai et al. durch Berechnungen bestätigt werden. Die Wahrscheinlichkeit der Nukleation (P_N) einer Ebene mit niedriger Oberflächenenergie war höher ($P_N \propto e^{-\sigma^2}$). Ein Atom, das an einer Oberfläche mit der niedrigsten Oberflächenenergie adsorbiert, würde eine niedrige Bindungsenergie aufweisen, so dass es mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder desorbieren würde. Diese beiden konkurrierenden Prozesse steuern dem VS-Mechanismus zufolge

die Bildung der niedrigindizierten Kristalloberflächenebenen einer Nanostruktur. Bei epitaktischen Depositionen wurden bei niedrigen Wachstumstemperaturen 1D-Nukleationen favorisiert, die zur Bildung von Nanodrähten führten, im Gegensatz zu 2D-Nukleationen bei hohen Wachstumstemperaturen [346].

Der Ablauf des Aufwuchsprozesses einer Halbleiterschicht während des Herstellungsvorganges ist relativ komplex. Beim Wachstumsprozess polykristalliner Halbleiterschichten werden im Allgemeinen verschiedene Wachstumsphasen durchlaufen.

Diese bestehen typischerweise aus fünf Phasen. In Phase 1 findet zunächst die Nukleation von einzelnen Partikeln statt. Danach wachsen einzelne Partikel in Form von Inseln zusammen (Phase 2). Dann findet die Koaleszenz statt, so dass einzelne Inseln zu größeren Inseln zusammenwachsen (Phase 3). Im Anschluss an die Koaleszenz bilden sich Inseln und Kanäle mit polykristalliner Struktur (Phase 4). Am Schluss wachsen kontinuierliche Strukturen in Form von Kristalliten, das Schichtwachstum beginnt (Phase 5). Auf amorphen Substraten sind den Nukleationen neuer Partikel keine Vorzugsorientierungen vorgegeben, wodurch die Kristallitstrukturen prinzipiell zufällig angeordnet sein könnten. Die vollständige Koaleszenz von sich berührenden Kristalliten führt zu größeren Einkristallen. Aufgrund dieses Zusammenfließens von mehreren Kristalliten können Veränderungen der Kristallgitterorientierungen der Kristallite stattfinden, die hauptsächlich dadurch bestimmt werden, eine Minimierung der Substrat-Kristallit-Oberflächenenergie anzustreben. Dieser Vorgang der Minimierung der Oberflächenenergien kann auf die Abscheidung von VO_2 übertragen werden. Kristallite aus VO_2 würden demzufolge bevorzugt in der (011)-Gitterebene der monoklinen VO_2 -Kristallstruktur der Ebene mit der niedrigsten Oberflächenenergie aufwachsen. Dies konnte experimentell sowohl für Schichten aus undotiertem als auch für solche aus dotiertem VO_2 auf Quarzglassubstraten anhand von XRD-Messungen beobachtet werden.

In der Nachbarschaft zu schon vorhandenen Kristalliten wachsen diejenigen Kristallite schneller, deren Wachstumsrichtung senkrecht zu Ebenen stehen, die niedrigere Oberflächenenergien aufweisen. Daraus resultiert typischerweise ein V-förmiges Kristallitwachstum (siehe Abbildung 9.15, Zone T). Dieser Vorgang findet vor allem am Anfang (während der ersten Nanometer des Schichtwachstums) statt, solange der Einfluss der Substratoberfläche für das Kristallitwachstum dominant ist gegenüber anderen Einflüssen. Auf monoklines VO_2 (M_1 -Phase) übertragen ergäben sich die höchsten Wachstumsraten in der [100]-Richtung bzw. in der [001]-Orientierung des rutilen VO_2 . Die Längsachsen der beobachteten Nanodrähte aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ zeigten in die [100]-Richtung des monoklinen VO_2 .

Darüber hinaus können Verunreinigungen das Kristallwachstum unterschiedlich stark beeinflussen, was experimentell gezeigt werden konnte [345]. Verunreinigungen können die Strukturwachstumsprozesse hemmen, indem sie z. B. die Kristallitgrößen reduzieren (Inhibitor), oder sie unterstützen (Promoter). Ein Beispiel für einen Inhibitor für VO_2 waren die W-Dotanden (siehe Abbildung 5.14). Die Strukturzonen von entstehenden polykristallinen Halbleiterschichten werden entsprechend dem Zonenwachstumsmodell in Abhängigkeit von

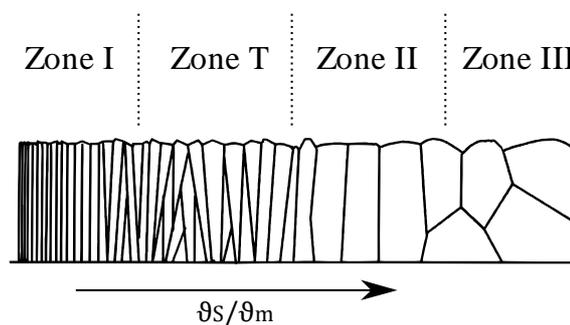


Abbildung 9.15: Zonen des Strukturzonenmodells für steigende d_s/d_m (von links nach rechts). Aus: [345]

ϑ_S/ϑ_m charakterisiert, das in Abbildung 9.15 dargestellt wurde [345]. Gesputterte Schichten aus VO_2 wuchsen üblicherweise in der in Zone T dargestellten Struktur auf, der entsprechend dem Zonenwachstumsmodell Wachstumstemperaturen von $0,2 > \vartheta_S/\vartheta_m > 0,4$ zugeordnet werden (entspricht $450 > \vartheta_S > 900 \text{ K}$). Für Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ konnte kann der beobachtete Wachstumsprozess der Zone III zugeordnet werden. In der Literatur wird der Zone-III-Wachstumsprozess von epiaxial angeordneten Kristalliten nur verhältnismäßig hohen Substrattemperaturen von $\vartheta_S/\vartheta_m \gg 0,4$ zugewiesen. Das entspricht einer Substrattemperatur von $\vartheta_S \gg 900 \text{ K}$. Das Auftreten von Zone-III-Wachstum korrelierte mit der Erhöhung der Substrattemperatur beim Sputtervorgang mit Erdalkalimetallen (siehe Abschnitt 6.1).

Darüber hinaus könnte die Einbringung von Sr-Dotanden bzw. -Fremdatomen die Bildung der $(\bar{4}02)$ -Gitterebene des monoklinen VO_2 entlang der $[100]$ -Richtung zusätzlich gegenüber den anderen Wachstumsebenen begünstigen. Dadurch würden die entstehenden Kristallite während des Wachstumsprozesses in der $[100]$ -Richtung, die in der rutilen Hochtemperaturphase der $[001]$ -Richtung entspräche, bevorzugt wachsen im Vergleich zu anderen Richtungen. Sr-Dotanden könnten im VO_2 -Kristallgitter demzufolge eine katalytische Wirkung auf die Bildung von Nanodrähten ausüben.

Im Zuge der Untersuchungen dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass die Bildung von Nanodrahtstrukturen aus VO_2 im Sputterprozess entscheidend durch die Dotierungen mit Erdalkalimetallen gefördert werden konnte (Promoter). Nanodrahtstrukturen aus undotiertem VO_2 bildeten sich typischerweise erst bei sehr hohen Herstellungstemperaturen und konnten an der SPOCK-Sputteranlage nicht abgeschieden werden. Für die Abscheidung von Nanodrähten aus undotiertem VO_2 wurden von anderen Autoren i. d. R. Metallkatalysatoren (z. B. aus Au) verwendet [331]. Lee et al. stellten darüber hinaus einen starken Einfluss der Gaseinstromrichtung der Sputtergase während des Sputterprozesses fest [331]. Nanodrahtstrukturen aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ konnten im Zuge der hier dargestellten Arbeiten nur für einen bestimmten Bereich der Prozessparameter abgeschieden werden (siehe Abbildung 9.16). Der Wachstumsprozess von Nanodrähten wurde für auf Quarzglas abgeschiedene Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ im Wesentlichen von den folgenden Faktoren bestimmt:

- a) Für die Abscheidung von Nanodrähten lag die Herstellungstemperatur $\vartheta_S \geq 550^\circ\text{C}$.

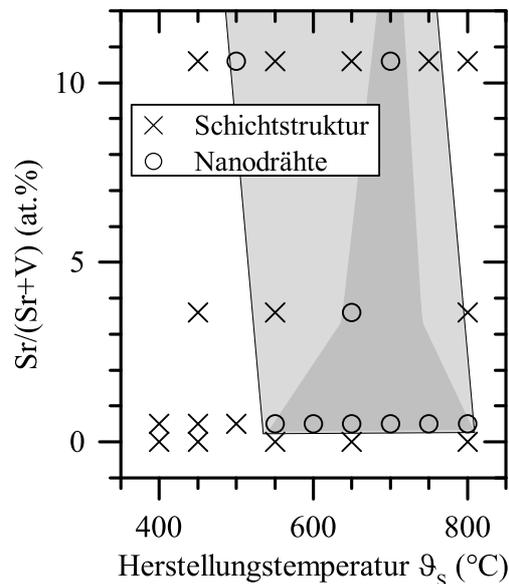


Abbildung 9.16: Prozessparameter der Sputterdeposition für die Herstellungstemperatur ϑ_S und die Sr-Dotierkonzentration $\text{Sr}/(\text{Sr} + \text{V})$. Nanodrähte entstanden für mit \circ markierte Proben-schichten.

- b) Es wurde eine Abhängigkeit von der Sr-Dotierkonzentration $x(\text{Sr})$ festgestellt, so dass für $0,5 \leq x(\text{Sr}) \leq 11$ at.% Nanodrähte beobachtet werden konnten.
- c) Die Position des Substrats musste so gewählt werden, dass die gesputterten Targetpartikel schräg auf das Substrat auftrafen (siehe Abbildung 9.2). Der optimale Beschichtungswinkel betrug $\Theta \approx 15^\circ$.

9.4.5 Hysterese des strukturellen Phasenübergangs von Nanodrähten

Für Schichten aus undotiertem VO_2 wurde experimentell eine starke Abhängigkeit der Übergangstemperatur ϑ_c von uniaxialen Verspannungen entlang der c -Achse der rutilen Phase beobachtet [68]. Für epitaktisch gewachsene Schichten aus undotiertem VO_2 konnte die Übergangstemperatur um mehr als 50 K verschoben werden [77,78]. Für auf c -Saphir abgeschiedene Schichten aus undotiertem VO_2 wurden breite asymmetrische Hysteresen beobachtet, die auf Verspannungen während des Wachstumsprozesses zurückzuführen waren [103,219,336]. VO_2 liegt bei der Deposition i. d. R. in der rutilen Phase vor und relaxiert anschließend in die monokline Phase bei der Abkühlung auf RT. Für eine bei niedrigen Temperaturen abgeschiedene und anschließend bei hohen Temperaturen ausgeheizte Schicht aus VO_2 wurde beispielsweise eine sehr schmale Hysteresebreite von nur 2,4 K beobachtet [336]. Für auf Quarzglas abgeschiedene Schichten aus $\text{V}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{O}_2$ konnten zwei unterschiedliche Übergangstemperaturen festgestellt werden, die anhand von REM-Oberflächenuntersuchungen zwei unterschiedlichen Typen von Kristalliten bzw. Nanodrähten zugeordnet werden konnten. Andererseits könnte das Auftreten von zwei unterschiedlichen Übergangstemperaturen auf zwei unterschiedliche Kristallstruktur-Cluster zurückgeführt werden, die aufgrund der Zwillingsbildung von zwei unterschiedlichen monoklinen Kristallgitterebenen auftreten könnten. Diese Beobachtungen für den Phasenübergang der untersuchten Schichten aus $\text{V}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{O}_2$ könnte auch eine Kombination beider Effekte erklären.

Suh et al. 2004 stellten mit PLD und anschließender thermischer Oxidation VO_2 -Nanopartikel her und untersuchten deren Temperatur-Reflexionshysteresen, indem sie die optische Reflexion der Probenschichten in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmten [281]. Der hystereseartige Schaltvorgang wurde vor allem von Grenzflächeneffekten und weniger von der Kristallinität der Nanopartikel beeinflusst. Die Nukleation des Phasenübergangs wurde vornehmlich durch die Bindungseffekte mit dem Substrat an den Kristallitgrenzflächen induziert, wohingegen sie für freistehende Nanopartikel ausschließlich von der Kristallinität und den Defekten der Nanopartikel beeinflusst wurde. Für große Nanopartikel wurde eine asymmetrischere und breitere Hysterese als für kleine Nanopartikel beobachtet, was auf die geringere Anzahl von Defekten innerhalb des Partikelvolumens zurückgeführt wurde. Die Autoren stellten fest, dass die Form und die Breite von zwei gegensätzlichen Effekten bestimmt wurden, die aus der Kristallinität und der Partikelgröße resultierten [281]. Für die auf Quarzglas abgeschiedenen Schichten aus $\text{V}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{O}_2$ konnte eine Verringerung der Hysteresebreite $\Delta\vartheta$ mit steigender Größe der Nanodrähte bzw. der Kristallite festgestellt werden (siehe Abbildung 9.11). Für die mit Nanodrähten bedeckten Probenschichten hatten die Hysteresen eine asymmetrische Form. Diese Beobachtungen eines temperaturabhängigen Phasenüberganges von monokliner zu rutiler Kristallstruktur für die Schichten mit Nanodrähten aus $\text{V}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{O}_2$ konnten anhand von elektrischen Widerstandsmessungen an $\text{V}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{O}_2$ -Einzeldrähten bestätigt werden.

9.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Beobachtungen der in diesem Kapitel dargestellten Untersuchung von mittels Sputterdeposition abgeschiedenen Dünnschichten aus Sr-dotiertem VO_2 sind mit den Beobachtungen für epitaktisch gewachsene Dünnschichten aus undotiertem VO_2 vergleichbar, die mittels CVD- oder PLD-Methoden hergestellt wurden. Bei der Abscheidung von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ auf unterschiedlichen Substraten konnte festgestellt werden, dass Kristallite entstanden, die wohldefinierte Nanostrukturen aufwiesen. Je nach verwendetem Substrat bildeten sich Nanostrukturen von unterschiedlicher Größe und Form, z. B. Nanodrähte oder Nanonadeln. Nanodrähte wuchsen vor allem bei niedrigen Sr-Dotierkonzentrationen $x(\text{Sr}) = 0,5$ at.% und bei Herstellungstemperaturen $\vartheta_S \geq 600^\circ\text{C}$. Für Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$, die auf Quarzglassubstraten abgeschieden wurden, konnten zwei unterschiedliche Typen von Nanodrähten beobachtet werden. Zum einen entstanden lange prismenförmige Nanodrähte und zum anderen dünne Nanonadeln mit rechteckigem Querschnitt. Für Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ auf Substraten aus rutilem (001)- TiO_2 wuchsen freistehende Nanodrähte mit rechteckigem Querschnitt auf, deren Längsachse bzw. Wachstumsrichtung senkrecht zur Substratoberflächenebene stand. Für auf rutilem (011)- TiO_2 sowie auf r - und c -Saphir gewachsene Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ entstanden sehr lange Nanodrähte mit bis zu $100\ \mu\text{m}$ Länge mit einer prismenförmigen Kristallitstruktur.

Dabei konnte für die Probenschichten auf allen Substraten festgestellt werden, dass die entstandenen Nanodrähte bezüglich ihrer Längsachse entlang der [100]-Richtung der monoklinen VO_2 -Kristallstruktur aufwuchsen. Für die Probenschichten auf rutilem (011)- TiO_2 und auf c -Saphir wurden die entstandenen Nanodrähte entlang der Symmetrieachsen des Substrats ausgerichtet. Des Weiteren konnte für die auf Quarzglas und rutilem (110)- TiO_2 sowie für die auf r - und c -Saphir abgeschiedenen Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ beobachtet werden, dass die Längsachse der entstandenen Nanodrähte mit der Substratoberflächenebene zusammenfiel. Für auf rutilem (001)- TiO_2 gewachsene Probenschichten und für dicke Schichten, die auf Quarzglas abgeschieden wurden, standen Nanodrähte auf der Substratoberflächenebene. Die Längsachse dieser Nanodrähte stand zum Teil senkrecht auf der Substratoberflächenebene. Während das rutile TiO_2 und das hexagonale Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dem rutilen VO_2 eine bestimmte Kristallstruktur und Wachstumsrichtung vorgaben, war bei der Abscheidung auf amorphen Quarzglassubstraten keine präferierte Wachstumsrichtung der Nanodrähte (bezüglich ihrer Längsachse) und keine bevorzugte Ausrichtung der [100]-Achse des monoklinen VO_2 festzustellen. Für die auf Quarzglas abgeschiedenen Schichten aus $\text{V}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{O}_2$ war zu beobachten, dass Nanodrähte auf einer dünnen polykristallinen Keimungsschicht aufwuchsen. Die Kristallstruktur dieser Nanodrähte war deutlich unverspannter im Vergleich zu der der Nanodrähte der auf rutilem (110)- TiO_2 sowie r - und c -Saphir abgeschiedenen Probenschichten, was anhand von XRD-Messungen festgestellt werden konnte. Für die auf rutilem (110)- TiO_2 abgeschiedene Schicht aus $\text{V}_{0,995}\text{Sr}_{0,005}\text{O}_2$ war die Gitterverspannung ebenfalls sehr niedrig.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die entstandenen $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Nanodrähte thermochrome Eigenschaften aufwiesen, wie sie für Nanodrähte aus undotiertem VO_2 beobachtet werden konnten. Dieser temperaturgetriebene Phasenübergang von monokliner zu rutiler Kristallstruktur ging mit einer Veränderung der optischen und elektrischen Eigenschaften einher. Anhand der Messung der Temperatur-Transmissionshysteresen konnte festgestellt werden, dass sich die Transmission der mit $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Nanodrähten bedeckten

Schichten vor allem im infraroten Spektralbereich mit Erhöhung der Temperatur deutlich verringerte. Anhand der Messung des elektrischen Widerstandes konnte außerdem eine abrupte Veränderung des ohmschen Widerstandes von einzelnen $V_{1-x}Sr_xO_2$ -Nanodrähten beobachtet werden, die fast zwei Größenordnungen betrug.

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ -Nanodrähten auf unterschiedlichen unbeschichteten Substraten abgeschieden. Die Verwendung von Katalysatoren, z. B. aus Au, könnte es ermöglichen, die Herstellungstemperatur für Nanodrähte aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ weiter abzusenken ($\vartheta_S < 600^\circ\text{C}$). Darüber hinaus könnte durch Au-Katalysatoren die Form und die Struktur der Nanodrähte modifiziert werden. Zu diesem Zeitpunkt waren außerdem PL- und Pump-Probe-Messungen sowie TEM-Messungen an den $V_{1-x}Sr_xO_2$ -Nanodrähten vorgesehen oder bereits im Gange.

Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussbemerkungen

Bei dem Blick auf die technologische Entwicklung der letzten Jahre ist es sehr wahrscheinlich, dass chromogene Systeme für Fensterglas in Zukunft immer wichtiger werden, um eine Verbesserung eines nachhaltigen Energiemanagements für Gebäude zu gewährleisten. „Echte“ Energieeffizienz und Nachhaltigkeit können nur dann erzielt werden, wenn vorhandene natürliche Energievorräte aus erneuerbaren Ressourcen genutzt werden. Die Sonnenstrahlung stellt eine beinahe unerschöpfliche Energiequelle dar. Insofern wird die effektive Nutzung der Sonnenenergie in Zukunft eine immer größere Rolle spielen. Neben der aktiven Nutzung der Sonnenenergie mittels Photovoltaik kann die passive Nutzung über chromogene Fenstersysteme realisiert werden, die zur Erhöhung der Energieeffizienz und zur Temperaturregulierung im Gebäudeinnenraum beitragen. Fenstergläser entwickelten sich in den letzten Jahrzehnten weiter, sodass heute Technologien wie Low-E- oder Solar-Control-Beschichtungen aus transparenten leitfähigen Oxiden und Metall-Oxid-Multischichtsystemen zum Standard für Gebäudeglassysteme gezählt werden. In der Zukunft soll Fensterglas nicht nur ein einfaches Bauelement innerhalb eines Gebäudes darstellen, das u. U. passiv die Wärmezufuhr der solaren Energie reguliert. Als Smart Window soll es aktiv Einfluss auf die solare Transmission T_{sol} , den Einfall von Tageslicht T_{lum} und den Wärmeaustausch von innen nach außen und umgekehrt haben können. Die von den Smart Windows selbstständig (thermochromes System) oder manuell bzw. automatisch gesteuerte Regulierung (elektrochromes System) der solaren Energietransmission erlaubt es, das Innenraumklima aktiv zu kontrollieren. Im Zuge dieser Arbeit zeigte sich, dass thermochrome Systeme auf der Basis von VO_2 -Beschichtungen als Smart Windows eingesetzt werden könnten. Angepasste Dünnschichten aus dotiertem VO_2 und Multischichtsysteme mit zusätzlichen Oxidschichten konnten reproduzierbar mit der RF-Sputtermethode hergestellt werden.

In Kapitel 5 konnte anhand der experimentellen Untersuchung von Dünnschichten aus dotiertem VO_2 gezeigt werden, dass die Phasenübergangstemperatur ϑ_c durch das Einbringen von W- oder F-Dotanden auf Werte zwischen 10 und 30°C reduziert werden konnte. Die thermochrome Beschichtung könnte den Durchlass der eingestrahnten solaren Energie also automatisch und in Abhängigkeit von typischen Umgebungstemperaturen aktiv variieren, die z. B. im Sommer und Winter oder an besonders kalten und heißen Tagen auftreten. Ein weiteres Problem dieser Schichten waren die niedrigen Werte für die solare Lichttransmission T_{lum} sowie für die Variation des solaren Energiedurchlasses ΔT_{sol} (zwischen metallischem Tieftemperaturzustand bei $\vartheta < \vartheta_c$ und halbleitendem Hochtemperaturzustand bei $\vartheta > \vartheta_c$).

In Kapitel 6 wurden die Untersuchungen der Erdalkalimetall-Dotierungen von VO_2 dargestellt. Hierbei wurden mit Ba, Ca, Mg oder Sr dotierte VO_2 -Dünnschichten abgeschieden. Die Analyse der optischen und energetischen Eigenschaften dieses Materialsystems aus hoch dotiertem VO_2 zeigte, dass der thermochrome Schaltvorgang, d. h. ΔT_{sol} , beim Einbringen der Erdalkalimetalle (Me) bis zu Dotierkonzentrationen von etwa $Me/(Me + V) \approx 10$ at.%

nicht vermindert wurde. Dabei erhöhte sich die Lichttransmission T_{lum} im Vergleich zu Dünnschichten aus undotiertem VO_2 ungefähr um den Faktor 2. Des Weiteren konnte mittels optischer Transmissionsmessungen herausgefunden werden, dass die Energie der optischen Bandlücke E_g mit steigenden Dotierkonzentrationen von Ba, Ca, Mg und Sr einen linearen Anstieg erfuhr, der für Ba etwa 45 meV/at.%, für Ca ca. 27 meV/at.%, für Mg ca. 90 meV/at.% und für Sr ca. 31 meV/at.% betrug. Die Vergrößerung der optischen Bandlücke des Erdalkalimetall-dotierten VO_2 führte zur Verschiebung der Absorptionskante, die für undotiertes VO_2 im sichtbaren Spektralbereich lag. Dadurch stieg auch T_{lum} . Darüber hinaus wurde der Farbeindruck der Schichten verbessert. Undotiertes VO_2 zeigte bei einer Schichtdicke von etwa 100 nm eine dunkle gelbbraune Färbung, da aufgrund der Absorptionskante im sichtbaren Spektralbereich der Blauanteil der Lichts absorbiert bzw. abgeschnitten wurde. Schichten aus mit Erdalkalimetallen dotiertem VO_2 zeigten bei hohen Dotierkonzentrationen ein hellgelbes oder farbneutrales Erscheinungsbild. Um die Veränderung des Farbeindrucks qualitativ einschätzen zu können, wurden Berechnungen durchgeführt. Der Color Rendering Index (CRI) und die Farbwiedergabewerte im $L^*a^*b^*$ -Farbraum wurden ermittelt. Für Schichten aus Sr-dotiertem VO_2 konnten mit $R_a = 99$ für den CRI Werte erreicht werden, wie sie für handelsübliches Low-E-Fensterglas angegeben wurden [121]. Des Weiteren konnte anhand von Temperatur-Transmissionshysteresen herausgefunden werden, dass die Phasenübergangstemperatur ϑ_c des MIT mit steigender Erdalkalimetall-Dotierkonzentration um durchschnittlich etwa $-0,6$ K/at.% abgesenkt wurde.

Die Ergebnisse der Untersuchung des Designs eines komplexen Multischichtsystems wurden in Kapitel 7 dargestellt. Das Multischichtsystem setzte sich aus einer Schicht aus Sr-dotiertem VO_2 , einer Puffer- bzw. Haftungsschicht aus TiO_2 oder SnO_2 und einer Schicht bzw. eines Schichtsystems zur Reflexionsverminderung zusammen. Es bestand also aus drei oder vier Schichten, deren Schichtdicken hinsichtlich der optischen und energetischen Eigenschaften optimiert wurden. Dieses Kapitel zeigte außerdem die durchgeführten Berechnungen zur Anpassung einer geeigneten Antireflexionsschicht. Unter Berücksichtigung dieser Berechnungen wurden verschiedene Materialsysteme ausgewählt (z. B. MgO , SiO_x und SnO_2), die als Antireflexionsschichten die optimale Reflexionsverminderung der Schichtoberfläche des Sr-dotierten VO_2 ermöglichten. Die experimentellen Untersuchungen an diesen optimierten Multischichtsystemen zeigten, dass für ein Schichtpaket aus $\text{MgO}/\text{TiO}_2/\text{V}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{O}_2/\text{TiO}_2$ eine deutliche Verbesserung der optischen und energetischen Eigenschaften im Vergleich zu Einfachschichten aus $\text{V}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{O}_2$ erreicht werden konnte. Für das das Multischichtsystem wurde $T_{sol} = 60,8$ % im Tieftemperaturzustand ($\vartheta < \vartheta_c$) und 51,8 % im Hochtemperaturzustand ($\vartheta > \vartheta_c$) ermittelt. ΔT_{sol} betrug also 9,0 %. T_{lum} war für dieses Schichtsystem mit 59,4 bzw. 56,5 % für $\vartheta \leq \vartheta_c$ vergleichsweise hoch. Der berechnete CRI lag mit $R_a = 97,0$ bzw. 97,6 nahe am möglichen Maximum.

Die Möglichkeit der Kombination von W- und Erdalkalimetall-Dotierung von VO_2 wurde anhand von Co-Dotierungsexperimenten gezeigt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden in Kapitel 8 dargestellt. Hierbei konnte anhand von Dünnschichten aus Sr-dotiertem VO_2 gezeigt werden, dass die Phasenübergangstemperatur ϑ_c durch zusätzliches Einbringen von W abgesenkt werden konnte. Hierbei konnte ϑ_c bis auf typische Umgebungstemperaturen verschoben werden (13 bis 29°C). Das resultierende Materialsystem mit der Strukturformel $\text{V}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{W}_y\text{O}_2$ ist das ideale Ausgangsmaterial für die Anwendung als thermochrome Fensterglasbeschichtung. Es erfüllt alle für Fensterglas definierten Anforderungen (zu finden in Abschnitt 3.4).

In Kapitel 9 wurden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen des Wachstumsprozesses von Nanodrähten aus Sr-dotiertem VO₂ gezeigt. Es bildeten sich nanodraht- und nanonadelförmige Strukturen, die für im RF-Sputterprozess hergestellte Probenschichten bei Herstellungstemperaturen von $\vartheta_s \geq 600^\circ\text{C}$ beobachtet werden konnten. Des Weiteren wurde der Wachstumsprozess dieser Nanostrukturen aus Sr-dotiertem VO₂ auf verschiedenen Substraten untersucht. Auf *c*- und *r*-Saphir wuchsen bis zu $\approx 100 \mu\text{m}$ lange Nanodrähte mit einigen hundert Nanometern Durchmesser, während auf Quarzglassubstraten sehr dünne Nanonadeln sowie Nanodrähte von etwa $5 \mu\text{m}$ Länge und 400 nm Durchmesser beobachtet werden konnten. Die thermochrome Schaltfähigkeit, die mit einem Phasenübergang von monokliner zu rutiler Kristallstruktur einhergeht, konnte anhand von temperaturabhängigen Messungen der optischen Transmission von mit Nanodrähten bedeckten Schichten und anhand der Temperatur-Transmissionshysteresen gezeigt werden. Die thermochrome Schaltfähigkeit von Einzeldrähten konnte mittels temperaturabhängiger elektrischer Widerstandsmessungen geprüft werden.

Bei den Untersuchungen dieser Arbeit wurden neben der Smart-Window-Anwendung weitere Anwendungsmöglichkeiten von VO₂ deutlich. Nanostrukturiertes VO₂ kann z. B. als optischer Schalter oder Transistor sowie als Sensor zur Strahlungs- oder Gasdetektion eingesetzt werden. Des Weiteren können Beschichtungen auf der Basis von VO₂ aufgrund ihres anomalen Temperaturverlaufs der Emissivität zur passiven Kühlung von ansonsten schwer kühlbaren Modulen verwendet werden, z. B. für die Kühlung von Raumfahrzeugen oder Satelliten. Darüber hinaus könnten sie als Frontschicht von Solarzellen die Überhitzung des Moduls verhindern. Für den militärischen Anwendungsbereich könnte dieser Effekt außerdem als thermische Tarnvorrichtung genutzt werden.



Literaturverzeichnis

- [1] UN Environment Programme, *Buildings and Climate Change - Status, Challenges and Opportunities*. UNEP Publications, 2007. <http://www.unep.org>
- [2] T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, and P. M. Midgley, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, 2013. <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1>
- [3] H. H. Kim, "Urban heat island," *International Journal of Remote Sensing*, vol. 13, no. 12, pp. 2319–2336, 1992. <http://dx.doi.org/10.1080/01431169208904271>
- [4] U.S. Department of Energy, *2011 Buildings Energy Data Book*, J. D. Kelso, Ed. D&R International, Ltd., 2012. <http://buildingsdatabook.eren.doe.gov>
- [5] Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, and C. Cao, "Nanoceramic VO₂ thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing," *Nano Energy*, vol. 1, no. 2, pp. 221–246, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.12.002>
- [6] B. Richter, D. Goldston, G. Crabtree, L. Glicksman, D. Goldstein, D. Greene, D. Kammen, M. Levine, M. Lubell, M. Savitz, D. Sperling, F. Schlachter, J. Scofield, and J. Dawson, "How America can look within to achieve energy security and reduce global warming," *Reviews of Modern Physics*, vol. 80, pp. S1–S109, 2008. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.80.S1>
- [7] J. A. Leech, W. C. Nelson, R. T. Burnett, S. Aaron, and M. E. Raizenne, "It's about time: A comparison of Canadian and American time-activity patterns." *Journal of Exposure Analysis & Environmental Epidemiology*, vol. 12, no. 6, 2002. <http://dx.doi.org/10.1038/sj.jea.7500244>
- [8] Frost & Sullivan Inc., "Total Smart Window Market," 2013.
- [9] BMJV, "Verordnung über einen energiesparenden Wärmeschutz bei Gebäuden (Wärmeschutzverordnung - Wärmeschutz V)," *Bundesgesetzblatt*, vol. 1, no. 55, p. 2121, 24. August 1994. <http://www.enev-online.com>
- [10] BMJV, "Verordnung über energiesparenden Wärmeschutz und energiesparende Anlagentechnik bei Gebäuden (Energieeinsparverordnung - EnEV)," *Bundesgesetzblatt*, vol. 1, no. 23, p. 954, 30. April 2009. <http://www.enev-online.com>
- [11] DIN 4108-2:2013-02, *Wärmeschutz und Energie-Einsparung in Gebäuden – Teil 2: Mindestanforderungen an den Wärmeschutz*
- [12] BMJV, "Zweite Verordnung zur Änderung der Energieeinsparverordnung," *Bundesgesetzblatt*, vol. 1, no. 67, p. 3951, 18. November 2014. <http://www.enev-online.com>
- [13] Verband der Fenster- und Fassadenhersteller e.V. (VFF). (2014, Juni) Bundesregierung erfüllt Forderung der Fensterverbände. <http://www.window.de/711.html>
- [14] E. S. Lee, E. S. Claybaugh, and M. LaFrance, "End user impacts of automated electrochromic windows in a pilot retrofit application," *Energy and Buildings*, vol. 47, pp. 267–284, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2011.12.003>
- [15] M. K. Dietrich, "Wenn die Beschichtung von sich aus aktiv wird – Intelligente Fensterglasbeschichtung auf der Basis von Vanadiumdioxid," *Glaswelt, Jg. 66*, vol. 3, pp. 186–187, 2014.
- [16] M. K. Dietrich, B. K. Meyer, A. Polity, and A. Laufer, "Gas Sensor for Detection of Hydrogen Gas," Patent EP 2594937 A1, November 17, 2011.
- [17] M. K. Dietrich, A. Laufer, G. Haas, A. Polity, and B. K. Meyer, "Hydrogen sorption and desorption kinetics and hydrogenation stability of Mg-metal-hydride thin films," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 206, pp. 127–131, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2013.12.012>
- [18] M. K. Dietrich, B. K. Meyer, and A. Polity, "A Thermochromic Coating of Glass with Color Neutral Vanadium Dioxide," Patent DE 102012012219 A1, Juni 19, 2013.
- [19] H. D. Baehr and K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*. Springer, 2004.

-
- [20] ISO 9845-1:1992-10, *Solar energy; reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions; part 1: Direct normal and hemispherical solar irradiance for air mass 1.5 (ISO 9845-1:1992)*,
- [21] IEC 60904-3:2008-04, *Photovoltaic devices – Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data (IEC 60904-3:2008)*,
- [22] S. S. Kanu and R. Binions, “Thin films for solar control applications,” *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*, vol. 466, no. 2113, pp. 19–44, 2010. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2009.0259>
- [23] U. Eicker, *Solare Technologien für Gebäude*. Springer, 2001.
- [24] J. A. Duffie and W. A. Beckman, *Solar engineering of thermal processes*. John Wiley & Sons, 2013.
- [25] M. Iqbal, *An introduction to solar radiation*. Elsevier, 1983.
- [26] H.-G. Wagemann and H. Eschrich, *Grundlagen der photovoltaischen Energiewandlung*. Vieweg + Teubner Verlag, 1994. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-322-94731-4>
- [27] CIE 018.2:1983, “The Basis of Physical Photometry,” Commission Internationale de L’Eclairage, Tech. Rep., 1996. <http://www.techstreet.com/products/1209967>
- [28] H. E. Ives, “XCI. Studies in the photometry of lights of different colours – V. The spectral luminosity curve of the average eye,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 24, no. 144, pp. 853–863, 1912. <http://dx.doi.org/10.1080/14786441208634879>
- [29] J. E. Purkyne, *Beiträge zur Kenntnis des Sehens in subjectiver Hinsicht*. Vetterl, 1819.
- [30] H. D. Taylor, “A Method of Increasing the Brilliancy of the Images Formed by Lenses,” Patent UK 29561, November 23, 1904.
- [31] J. Bauer, “Die Dispersion des Phasensprungs bei der Lichtreflexion an dünnen Metallschichten,” *Annalen der Physik*, vol. 412, no. 5, pp. 481–501, 1934. <http://dx.doi.org/10.1002-andp.19344120504>
- [32] A. Smakula, “Verfahren zur Erhöhung der Lichtdurchlässigkeit optischer Teile durch Erniedrigung des Brechungsexponenten an den Grenzflächen dieser optischen Teile,” Patent DE 685767 C, Dezember 23, 1939.
- [33] Zeiss Carl Fa. (2013, Juni) Lens coating: Our coating expertise. <http://www.zeiss.com>
- [34] W. Demtröder, *Experimentalphysik, Band 2, Elektrizität und Optik*. Springer-Verlag, 2004.
- [35] E. Hecht, *Optics*. Addison-Wesley Longman, Incorporated, 2002.
- [36] J. B. MacChesney and H. J. Guggenheim, “Growth and electrical properties of vanadium dioxide single crystals containing selected impurity ions,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 30, no. 2, pp. 225–234, 1969. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90303-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(69)90303-5)
- [37] F. J. Morin, “Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature,” *Physical Review Letters*, vol. 3, pp. 34–36, 1959. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.34>
- [38] A. Cavalleri, M. Rini, H. H. W. Chong, S. Fourmaux, T. E. Glover, P. A. Heimann, J. C. Kieffer, and R. W. Schoenlein, “Band-selective measurements of electron dynamics in VO₂ using femtosecond near-edge X-ray absorption,” *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 6, p. 067405, 2005. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.067405>
- [39] H. Coy, R. Cabrera, N. Sepulveda, and F. E. Fernandez, “Optoelectronic and all-optical multiple memory states in vanadium dioxide,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 11, p. 113115, 2010. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3518508>
- [40] M. F. Becker, A. B. Buckman, R. M. Walser, T. Lépine, P. Georges, and A. Brun, “Femtosecond laser excitation dynamics of the semiconductor-metal phase transition in VO₂,” *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 5, pp. 2404–2408, 1996. <http://dx.doi.org/10.1063/1.361167>
- [41] A. Cavalleri, C. Tóth, C. W. Siders, J. A. Squier, F. Ráksi, P. Forget, and J. C. Kieffer, “Femtosecond structural dynamics in VO₂ during an ultrafast solid-solid phase transition,” *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 23, p. 237401, 2001. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.237401>
- [42] B. G. Chae, D. H. Youn, H. T. Kim, S. Y. Maeng, and K. Y. Kang, “Fabrication and electrical properties of pure VO₂ phase films,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 44, pp. 884–8, 2004. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0311616>

- [43] V. A. Klimov, I. O. Timofeeva, S. D. Khanin, E. B. Shadrin, A. V. Ilinskii, and F. Silva Andrade, "Hysteresis loop construction for the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide films," *Technical Physics*, vol. 47, no. 9, pp. 1134–1139, 2002. <http://dx.doi.org/10.1134/1.1508078>
- [44] E. Strelcov, Y. Lilach, and A. Kolmakov, "Gas sensor based on metal-insulator transition in VO₂ nanowire thermistor," *Nano Letters*, vol. 9, no. 6, pp. 2322–2326, 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/nl900676n>
- [45] Z. Li, Z. Hu, J. Peng, C. Wu, Y. Yang, F. Feng, P. Gao, J. Yang, and Y. Xie, "Ir Detectors: Ultrahigh Infrared Photoresponse from Core-Shell Single-Domain-VO₂/V₂O₅ Heterostructure in Nanobeam," *Advanced Functional Materials*, vol. 24, no. 13, pp. 1820–1820, 2014. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201470083>
- [46] H. Takami, T. Kanki, S. Ueda, K. Kobayashi, and H. Tanaka, "Electronic Structure of W-Doped VO₂ Thin Films with Giant Metal–Insulator Transition Investigated by Hard X-ray Core-Level Photoemission Spectroscopy," *Applied Physics Express*, vol. 3, no. 6, p. 063201, 2010. <http://dx.doi.org/10.1143/APEX.3.063201>
- [47] M. A. Kats, R. Blanchard, S. Zhang, P. Genevet, C. Ko, S. Ramanathan, and F. Capasso, "Vanadium Dioxide as a Natural Disordered Metamaterial: Perfect Thermal Emission and Large Broadband Negative Differential Thermal Emittance," *Physical Review X*, vol. 3, p. 041004, 2013. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevX.3.041004>
- [48] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, and E. Haddad, "Enhancement of the positive emittance-switching performance of thermochromic VO₂ films deposited on Al substrate for an efficient passive thermal control of spacecrafts," *Current Applied Physics*, vol. 13, no. 5, pp. 875–879, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2012.12.028>
- [49] A. Hendaoui, N. Émond, S. Dorval, M. Chaker, and E. Haddad, "VO₂-based smart coatings with improved emittance-switching properties for an energy-efficient near room-temperature thermal control of spacecrafts," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 117, pp. 494–498, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2013.07.023>
- [50] J. B. Goodenough, "The two components of the crystallographic transition in VO₂," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 3, no. 4, pp. 490–500, 1971. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90091-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(71)90091-0)
- [51] W. Burkhardt, T. Christmann, S. Franke, W. Kriegseis, D. Meister, B. K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, and A. Scharmann, "Tungsten and fluorine co-doping of VO₂ films," *Thin Solid Films*, vol. 402, no. 1, pp. 226–231, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01603-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01603-0)
- [52] W. Burkhardt, T. Christmann, B. K. Meyer, W. Niessner, D. Schalch, and A. Scharmann, "W- and F-doped VO₂ films studied by photoelectron spectrometry," *Thin Solid Films*, vol. 345, no. 2, pp. 229–235, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01406-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01406-0)
- [53] T. Christmann, B. Felde, W. Niessner, D. Schalch, and A. Scharmann, "Thermochromic VO₂ thin films studied by photoelectron spectroscopy," *Thin Solid Films*, vol. 287, no. 1, pp. 134–138, 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)08770-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(96)08770-6)
- [54] T. Christmann, W. Kriegseis, A. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann, and M. Werling, "Thermochromes VO₂ für die Beschichtung von Architekturglas," *Vakuum in Forschung und Praxis*, vol. 7, no. 4, pp. 257–264, 1995. <http://dx.doi.org/10.1002/vipr.19950070404>
- [55] D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, "X-ray diffraction study of metallic VO₂," *Physical Review B*, vol. 10, pp. 490–495, 1974. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.10.490>
- [56] J. M. Longo and P. Kierkegaard, "A Refinement of the Structure of VO₂," *Acta Chem. Scand.*, vol. 24, no. 2, pp. 420–426, 1970.
- [57] G. Andersson, "Studies on Vanadium Oxides II. The Crystal Structure of Vanadium Dioxide," *Acta Chem. Scand.*, vol. 10, no. 4, pp. 623–628, 1956. <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.10-0623>
- [58] V. Eyert, "The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach," *Annalen der Physik*, vol. 11, pp. 650–702, 2002. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0210558>
- [59] A. Zylbersztein and N. F. Mott, "Metal-insulator transition in vanadium dioxide," *Physical Review B*, vol. 11, no. 11, p. 4383, 1975. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.11.4383>
- [60] S. Shin, S. Suga, M. Taniguchi, M. Fujisawa, H. Kanzaki, A. Fujimori, H. Daimon, Y. Ueda, K. Kosuge, and S. Kachi, "Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-

-
- insulator phase transitions in VO₂, V₆O₁₃, and V₂O₃,” *Physical Review B*, vol. 41, no. 8, p. 4993, 1990. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.4993>
- [61] T. Yao, X. Zhang, Z. Sun, S. Liu, Y. Huang, Y. Xie, C. Wu, X. Yuan, W. Zhang, Z. Wu *et al.*, “Understanding the Nature of the Kinetic Process in a VO₂ Metal-Insulator Transition,” *Physical Review Letters*, vol. 105, no. 22, p. 226405, 2010. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.226405>
- [62] M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, “Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO₂,” *Physical Review B*, vol. 5, no. 7, p. 2541, 1972. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.5.2541>
- [63] N. F. Mott, “Conduction in non-crystalline systems VIII. The highly correlated electron gas in doped semiconductors and in vanadium monoxide,” *Philosophical Magazine*, vol. 24, no. 190, pp. 935–958, 1971. <http://dx.doi.org/10.1080/14786437108217059>
- [64] N. F. Mott and L. Friedman, “Metal-insulator transitions in VO₂, Ti₂O₃ and Ti_{2-x}V_xO₃,” *Philosophical Magazine*, vol. 30, no. 2, pp. 389–402, 1974. <http://dx.doi.org/10.1080/14786439808206565>
- [65] K. Kosuge, “The phase diagram and phase transition of the V₂O₃–V₂O₅, system,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, no. 8, pp. 1613–1621, 1967. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(67\)90293-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(67)90293-4)
- [66] C. Blaauw, F. Leenhouts, F. van der Woude, and G. A. Sawatzky, “The metal-non-metal transition in VO₂: X-ray photoemission and resistivity measurements,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 8, no. 4, pp. 459–468, 1975. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/8/4/014>
- [67] R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, and P. B. Allen, “VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory,” *Physical Review Letters*, vol. 72, pp. 3389–3392, 1994. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.3389>
- [68] J. H. Park, J. M. Coy, T. S. Kasirga, C. Huang, Z. Fei, S. Hunter, and D. H. Cobden, “Measurement of a solid-state triple point at the metal-insulator transition in VO₂,” *Nature*, vol. 500, no. 7463, pp. 431–434, 2013. <http://dx.doi.org/10.1038/nature12425>
- [69] T. M. Rice, H. Launois, and J. P. Pouget, “Comment on “VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A View from Band Theory”,” *Physical Review Letters*, vol. 73, no. 22, p. 3042, 1994. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.3042>
- [70] S. P. Boyarsky, Leonid A. and Gabuda and S. G. Kozlova, “Unusual magnetic behavior of vanadium dioxide: NMR₅₁ V study,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 284, pp. 1454–1455, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)02697-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(99)02697-6)
- [71] Y. Ji, Y. Zhang, M. Gao, Z. Yuan, Y. Xia, C. Jin, B. Tao, C. Chen, Q. Jia, and Y. Lin, “Role of microstructures on the M₁–M₂ phase transition in epitaxial VO₂ thin films,” *Scientific Reports*, vol. 4, p. 4854, 2014. <http://dx.doi.org/10.1038/srep04854>
- [72] M. Bayard, M. Pouchard, P. Hagenmuller, and A. Wold, “Propriétés magnétiques et électriques de l’oxyfluorure de formule VO_{2-x}F_x,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 12, no. 1, pp. 41–50, 1975. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90176-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(75)90176-0)
- [73] W. Brückner, U. Gerlach, H.-P. Brückner, W. Moldenhauer, and H. Oppermann, “Influence of nonstoichiometry on the phase transitions in Ga-, Al-, and Fe-doped VO₂,” *physica status solidi (a)*, vol. 42, no. 1, pp. 295–303, 1977. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210420133>
- [74] K. Kosuge and S. Kachi, “Phase diagram of Fe₂V_{1-x}O₂ in the 0 < x < 0.25 region,” *Materials Research Bulletin*, vol. 11, no. 3, pp. 255–262, 1976. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90188-4](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(76)90188-4)
- [75] C. Marini, E. Arcangeletti, D. Di Castro, L. Baldassare, A. Perucchi, S. Lupi, L. Malavasi, L. Boeri, E. Pomjakushina, K. Conder *et al.*, “Optical properties of V_{1-x}Cr_xO₂ compounds under high pressure,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 23, p. 235111, 2008. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.235111>
- [76] V. Eyert, “VO₂: A Novel View from Band Theory,” *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 016401, 2011. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.016401>
- [77] J. Cao, Y. Gu, W. Fan, L. Q. Chen, D. F. Ogletree, K. Chen, N. Tamura, M. Kunz, C. Barrett, J. Seidel *et al.*, “Extended mapping and exploration of the vanadium dioxide stress-temperature

- phase diagram,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 7, pp. 2667–2673, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/nl101457k>
- [78] J. Jeong, N. Aetukuri, T. Graf, T. D. Schladt, M. G. Samant, and S. S. P. Parkin, “Suppression of metal-insulator transition in VO₂ by electric field-induced oxygen vacancy formation,” *Science*, vol. 339, no. 6126, pp. 1402–1405, 2013. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1230512>
- [79] M. Ghedira, H. Vincent, M. Marezio, and J. C. Launay, “Structural aspects of the metal-insulator transitions in V_{0.985}Al_{0.015}O₂,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 22, no. 4, pp. 423–438, 1977. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(77\)90020-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(77)90020-2)
- [80] C. Batista, V. Teixeira, and R. M. Ribeiro, “Synthesis and characterization of V_{1-x}Mo_xO₂ thermochromic coatings with reduced transition temperatures,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, no. 2, pp. 1393–1397, 2010. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2010.1873>
- [81] F. Beteille and J. Livage, “Optical switching in VO₂ thin films,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 13, no. 1-3, pp. 915–921, 1998. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1008679408509>
- [82] T. D. Manning, I. P. Parkin, C. Blackman, and U. Qureshi, “APCVD of thermochromic vanadium dioxide thin films – solid solutions V_{2-x}M_xO₂ (M= Mo, Nb) or composites VO₂: SnO₂,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 42, pp. 4560–4566, 2005. <http://dx.doi.org/10.1039/B510552H>
- [83] J. P. Pouget, P. Lederer, D. S. Schreiber, H. Launois, D. Wohlleben, A. Casalot, and G. Villeneuve, “Contribution to the study of the metal-insulator transition in the V_{1-x}Nb_xO₂ system – II magnetic properties,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 33, no. 10, pp. 1961–1967, 1972. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(72\)80495-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(72)80495-5)
- [84] G. Villeneuve, A. Bordet, A. Casalot, J. P. Pouget, H. Launois, and P. Lederer, “Contribution to the study of the metal-insulator transition in the V_{1-x}Nb_xO₂ system: I – crystallographic and transport properties,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 33, no. 10, pp. 1953–1959, 1972. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(72\)80494-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(72)80494-3)
- [85] C. Batista, R. M. Ribeiro, and V. Teixeira, “Synthesis and characterization of VO₂-based thermochromic thin films for energy-efficient windows,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, no. 1, pp. 1–7, 2011. <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276X-6-301>
- [86] K. L. Holman, T. M. McQueen, A. J. Williams, T. Klimczuk, P. W. Stephens, H. W. Zandbergen, Q. Xu, F. Ronning, and R. J. Cava, “Insulator to correlated metal transition in V_{1-x}Mo_xO₂,” *Physical Review B*, vol. 79, no. 24, p. 245114, 2009. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.245114>
- [87] P. Jin and S. Tanemura, “V_{1-x}Mo_xO₂ thermochromic films deposited by reactive magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 281, pp. 239–242, 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(96\)08641-5](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(96)08641-5)
- [88] I. Takahashi, M. Hibino, and T. Kudo, “Thermochromic properties of double-doped VO₂ thin films prepared by a wet coating method using polyvanadate-based sols containing W and Mo or W and Ti,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 3R, p. 1391, 2001. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.40.1391>
- [89] Z. P. Wu, A. Miyashita, S. Yamamoto, H. Abe, I. Nashiyama, K. Narumi, and H. Naramoto, “Molybdenum substitutional doping and its effects on phase transition properties in single crystalline vanadium dioxide thin film,” *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 9, pp. 5311–5313, 1999. <http://dx.doi.org/10.1063/1.371519>
- [90] S. Xu, H. Ma, S. Dai, and Z. Jiang, “Study on optical and electrical switching properties and phase transition mechanism of Mo⁶⁺-doped vanadium dioxide thin films,” *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 2, pp. 489–493, 2004. <http://dx.doi.org/10.1023/B:JMSC.0000011503.22893.f4>
- [91] C. Kim, J. S. Shin, and H. Ozaki, “Effect of W doping in metal-insulator transition material VO₂ by tunnelling spectroscopy,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 9, p. 096007, 2007. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/19/9/096007>
- [92] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, R. V. Kruzelecky, and J. Margot, “Effects of Ti-W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 11, pp. 1958–1960, 2004. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1788883>

- [93] C. Tang, P. Georgopoulos, M. E. Fine, J. B. Cohen, M. Nygren, G. S. Knapp, and A. Aldred, "Local atomic and electronic arrangements in $W_xV_{1-x}O_2$," *Physical Review B*, vol. 31, pp. 1000–1011, 1985. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.31.1000>
- [94] Ö. Sävborg and M. Nygren, "Magnetic, electrical, and thermal studies of the $V_{1-x}Re_xO_2$ system with $0 < x < 0.15$," *physica status solidi (a)*, vol. 43, no. 2, pp. 645–652, 1977. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210430236>
- [95] L. F. J. Piper, A. DeMasi, S. Cho, A. R. H. Preston, J. Laverock, K. E. Smith, K. G. West, J. W. Lu, and S. A. Wolf, "Soft x-ray spectroscopic study of the ferromagnetic insulator $V_{0.82}Cr_{0.18}O_2$," *Physical Review B*, vol. 82, no. 23, p. 235103, 2010. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.235103>
- [96] W. Brückner, U. Gerlach, and B. Thuss, "Phase Diagram of $V_{x-1}Al_xO_2$," *physica status solidi (a)*, vol. 40, no. 2, pp. K131–K134, 1977. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210400248>
- [97] S. Lu, L. Hou, and F. Gan, "Surface analysis and phase transition of gel-derived VO_2 thin films," *Thin Solid Films*, vol. 353, no. 1, pp. 40–44, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00428-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00428-9)
- [98] C. Chen and Z. Fan, "Changes in VO_2 band structure induced by charge localization and surface segregation," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 26, p. 262106, 2009. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3280375>
- [99] J. Cao, E. Ertekin, V. Srinivasan, W. Fan, S. Huang, H. Zheng, J. W. L. Yim, D. R. Khanal, D. F. Ogletree, J. C. Grossman *et al.*, "Strain engineering and one-dimensional organization of metal-insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams," *Nature Nanotechnology*, vol. 4, no. 11, pp. 732–737, 2009. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2009.266>
- [100] T. J. Hanlon, J. A. Coath, and M. A. Richardson, "Molybdenum-doped vanadium dioxide coatings on glass produced by the aqueous sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 436, no. 2, pp. 269–272, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00602-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00602-3)
- [101] N. B. Aetukuri, A. X. Gray, M. Drouard, M. Cossale, L. Gao, A. H. Reid, R. Kukreja, H. Ohldag, C. A. Jenkins, E. Arenholz *et al.*, "Control of the metal-insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy," *Nature Physics*, vol. 9, no. 10, pp. 661–666, 2013. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2733>
- [102] C. S. Blackman, C. Piccirillo, R. Binions, and Ivan P. Parkin, "Atmospheric pressure chemical vapour deposition of thermochromic tungsten doped vanadium dioxide thin films for use in architectural glazing," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 16, pp. 4565–4570, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.12.050>
- [103] J. Nag and R. F. J. Haglund, "Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 26, p. 264016, 2008. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/26/264016>
- [104] H. A. Wriedt, "The O-V (Oxygen-Vanadium) System," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 10, no. 3, pp. 271–277, 1989. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02877512>
- [105] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, and R. Alsasser, *Riedel – Moderne Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, 2012.
- [106] R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Wiley, 1994.
- [107] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA). (2014, März) GESTIS-Stoffdatenbank, Eintrag zu CAS-Nr. 1314-34-7. <http://gestis.itrust.de>
- [108] P. Jin, M. Tazawa, K. Yoshimura, K. Igarashi, S. Tanemura, K. Macak, and U. Helmerson, "Epitaxial growth of W-doped VO_2/V_2O_3 multilayer on $\alpha-Al_2O_3$ (110) by reactive magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 375, no. 1–2, pp. 128–131, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01226-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01226-8)
- [109] A. Chakrabarti, K. Hermann, R. Druzinic, M. Witko, F. Wagner, and M. Petersen, "Geometric and electronic structure of vanadium pentoxide: A density functional bulk and surface study," *Physical Review B*, vol. 59, no. 16, p. 10583, 1999. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.10583>
- [110] N. Kenny, C. R. Kannewurf, and D. H. Whitmore, "Optical absorption coefficients of vanadium pentoxide single crystals," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 27, no. 8, pp. 1237–1246, 1966. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90007-2](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(66)90007-2)
- [111] W. W. Li, J. J. Zhu, X. F. Xu, K. Jiang, Z. G. Hu, M. Zhu, and J. H. Chu, "Ultraviolet-infrared dielectric functions and electronic band structures of monoclinic VO_2 nanocrystalline film:

- Temperature-dependent spectral transmittance,” *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 1, p. 013504, 2011. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3601357>
- [112] M. M. Qazilbash, K. S. Burch, D. Whisler, D. Shrekenhamer, B. G. Chae, H. T. Kim, and D. N. Basov, “Correlated metallic state of vanadium dioxide,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 20, p. 205118, 2006. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.205118>
- [113] U. Schwingenschlögl and V. Eyert, “The vanadium Magnéli phases V_nO_{2n-1} ,” *Annalen der Physik*, vol. 13, no. 9, pp. 475–510, 2004. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.200410099>
- [114] H. W. Verleur, A. S. Barker Jr, and C. N. Berglund, “Optical Properties of VO_2 between 0.25 and 5 eV,” *Physical Review Letters*, vol. 172, no. 3, p. 788, 1968. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.172.788>
- [115] S. K. Kim, E. Colombier, N. Ni, S. L. Bud’ko, and P. C. Canfield, “Evolution of the electronic transport properties of V_6O_{11} and V_7O_{13} under pressure,” *Physical Review B*, vol. 87, p. 115140, 2013. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115140>
- [116] U. Schwingenschlögl, V. Eyert, and U. Eckern, “From VO_2 to V_2O_3 : The metal-insulator transition of the Magnéli phase V_6O_{11} ,” *Europhysics Letters*, vol. 61, no. 3, p. 361, 2003. <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2003-00182-9>
- [117] Y. Le Page, P. Bordet, and M. Marezio, “Valence ordering in V_5O_9 below 120 K,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 92, no. 2, pp. 380–385, 1991. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90346-J](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(91)90346-J)
- [118] J.-L. Hodeau and M. Marezio, “The crystal structure of V_4O_7 at 120 °K,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 23, no. 3–4, pp. 253–263, 1978. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90072-5](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(78)90072-5)
- [119] S.-H. Hong and S. Åsbrink, “The structure of the high-temperature modification of V_3O_5 at 458 K,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 38, no. 3, pp. 713–719, 1982. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567740882003938>
- [120] B. Sass, C. Tusche, W. Felsch, N. Quaas, A. Weismann, and M. Wenderoth, “Structural and electronic properties of epitaxial V_2O_3 thin films,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 1, p. 77, 2004. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/16/1/008>
- [121] Pilkington Group Ltd., NSG Group, *Global Glass Handbook 2012, Architectural Products*, 2012, vol. 0625. <http://www.pilkington.com>
- [122] B. P. Jelle, A. Hynd, A. Gustavsen, D. Arasteh, H. Goudey, and R. Hart, “Fenestration of today and tomorrow: A state-of-the-art review and future research opportunities,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 96, pp. 1–28, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.08.010>
- [123] C.-G. Granqvist, “Solar Energy Materials: Survey and Some Examples,” *Applied Physics A*, vol. 52, no. 2, pp. 83–93, 1991. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00323721>
- [124] R. B. Goldner, T. E. Haas, G. Seward, K. K. Wong, P. Norton, G. Foley, G. Berera, G. Wei, S. Schulz, and R. Chapman, “Thin film solid state ionic materials for electrochromic smart window glass,” *Solid State Ionics*, vol. 28, pp. 1715–1721, 1988. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90448-1](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(88)90448-1)
- [125] S. Hoffmann, E. S. Lee, and C. Clavero, “Examination of the technical potential of near-infrared switching thermochromic windows for commercial building applications,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 123, pp. 65–80, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2013.12.017>
- [126] H. Ye, X. Meng, L. Long, and B. Xu, “The route to a perfect window,” *Renewable Energy*, vol. 55, pp. 448–455, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2013.01.003>
- [127] H. Ye, X. Meng, and B. Xu, “Theoretical discussions of perfect window, ideal near infrared solar spectrum regulating window and current thermochromic window,” *Energy and Buildings*, vol. 49, pp. 164–172, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2012.02.011>
- [128] EControl-Glas GmbH. (2014, März). www.econtrol-glas.de
- [129] Sageglass Electrochromics Inc. (2014, März). www.sageglass.com/de/sageglass
- [130] ChromoGenics AB. (2014, Mai). www.chromogenics.com
- [131] C.-G. Granqvist, “Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 60, no. 3, pp. 201–262, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00088-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00088-4)
- [132] C. G. Granqvist, *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier, 1995.

- [133] C.-G. Granqvist, A. Azens, J. Isidorsson, M. Kharrazi, L. Kullman, T. Lindström, G. A. Niklasson, C.-G. Ribbing, D. Rönnow, M. Strømme Mattsson *et al.*, “Towards the smart window: Progress in electrochromics,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 218, pp. 273–279, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00145-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00145-2)
- [134] C.-G. Granqvist, “Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 99, pp. 1–13, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.08.021>
- [135] C.-G. Granqvist, P. C. Lansåker, N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson, and E. Avendano, “Progress in chromogenics: new results for electrochromic and thermochromic materials and devices,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 12, pp. 2032–2039, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2009.02.026>
- [136] C.-G. Granqvist, G. A. Niklasson, and A. Azens, “Electrochromics: Fundamentals and energy-related applications of oxide-based devices,” *Applied Physics A*, vol. 89, no. 1, pp. 29–35, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-007-4067-9>
- [137] C.-G. Granqvist, S. Green, G. A. Niklasson, N. R. Mlyuka, S. Von Kraemer, and P. Georén, “Advances in chromogenic materials and devices,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 11, pp. 3046–3053, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.08.058>
- [138] M. Irie, “Diarylethenes for memories and switches,” *Chemical Reviews*, vol. 100, no. 5, pp. 1685–1716, 2000. <http://dx.doi.org/10.1021/cr980069d>
- [139] H. Dürr and H. Bouas Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*. Gulf Professional Publishing, 2003.
- [140] E. ter Meer, “Über Dinitroverbindungen der Fettreihe,” *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, vol. 181, no. 1, pp. 1–22, 1876. <http://dx.doi.org/10.1002/jlac.18761810102>
- [141] K. Tajima, Y. Yamada, S. Bao, M. Okada, and K. Yoshimura, “All-solid-state switchable mirror on flexible sheet,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, no. 22–23, pp. 5633–5636, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.098>
- [142] S. H. Lee, C. E. Tracy, J. R. Pitts, and P. Liu, “Pd/Ni-WO₃ anodic double layer gasochromic device,” Patent US 6723566 B2, April 20, 2004.
- [143] J. Okumu, F. Koerfer, C. Salinga, and M. Wuttig, “In situ measurements of thickness changes and mechanical stress upon gasochromic switching of thin MoO_x films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 12, pp. 7632–7636, 2004. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1728309>
- [144] H. Shanak, H. Schmitt, J. Nowoczin, and K.-H. Ehses, “Effect of O₂ partial pressure and thickness on the gasochromic properties of sputtered V₂O₅ films,” *Journal of Materials Science*, vol. 40, no. 13, pp. 3467–3474, 2005. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-2851-5>
- [145] A. Georg, W. Graf, D. Schweiger, V. Wittwer, P. Nitz, and H. R. Wilson, “Switchable glazing with a large dynamic range in total solar energy transmittance (TSET),” *Solar Energy*, vol. 62, no. 3, pp. 215–228, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-092X\(98\)00014-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-092X(98)00014-0)
- [146] SPD Control Systems Corporation. (2014, April). <http://www.spdcontrolsystems.com>
- [147] Saint-Gobain. (2014, April). <http://www.privalite.eu/>
- [148] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2013.
- [149] DIN EN ISO 6946:2008-04, *Bauteile – Wärmedurchlasswiderstand und Wärmedurchgangskoeffizient – Berechnungsverfahren*.
- [150] DIN EN 673:2011-04, *Glas im Bauwesen – Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten (U-Wert) – Berechnungsverfahren*.
- [151] BS EN 12524:2000-07, *Building materials and products – Hygrothermal properties – Tabulated design values*.
- [152] DIN EN ISO 9346:2008-02, *Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Gebäuden und Baustoffen – Physikalische Größen für den Stofftransport – Begriffe*.
- [153] DIN EN ISO 7345:1996-01, *Wärmeschutz – Physikalische Größen und Definitionen*.
- [154] J. Ebel, “EnEV, Solarstrahlung und Boltzmannsche Emission,” *Bauphysik*, vol. 25, no. 5, pp. 306–310, 2003. <http://dx.doi.org/10.1002/bapi.200301300>
- [155] K. Jagnow, D. Wolff, and S. Horschler, *Die neue Energieeinsparverordnung 2002: Kosten- und verbrauchsoptimierte Gesamtlösungen. Verordnungstext, Erläuterungen, Umsetzungshilfen*. Deutscher Wirtschaftsdienst, 2002.

- [156] DIN EN 410:2011-04, *Glas im Bauwesen – Bestimmung der lichttechnischen und strahlungsphysikalischen Kenngrößen von Verglasungen*.
- [157] S. M. Babulanam, T. S. Eriksson, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, “Thermochromic VO₂ films for energy-efficient windows,” *Solar Energy Materials*, vol. 16, no. 5, pp. 347–363, 1987. [http://dx.doi.org/10.1016/0165-1633\(87\)90029-3](http://dx.doi.org/10.1016/0165-1633(87)90029-3)
- [158] DIN 5031-1:1982-03, *Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik; Größen, Formelzeichen und Einheiten der Strahlungsphysik*.
- [159] ISO 11664-2:2008-02, *Colorimetry – Part 2: CIE standard illuminants*.
- [160] J. Schanda, *Colorimetry: Understanding the CIE system*. John Wiley & Sons, 2007.
- [161] DIN 6169:1976-01, *Farbwiedergabe – Allgemeine Begriffe*.
- [162] H. S. Fairman, M. H. Brill, and H. Hemmendinger, “How the CIE 1931 color-matching functions were derived from Wright-Guild data,” *Color Research & Application*, vol. 22, no. 1, pp. 11–23, 1997. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6378\(199702\)22:1%3C11::AID-COL4%3E3.0.CO;2-7](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1520-6378(199702)22:1%3C11::AID-COL4%3E3.0.CO;2-7)
- [163] DIN EN ISO 11664-4:2012-06, *Colorimetry – Part 4: CIE 1976 L*a*b* Colour space*.
- [164] H.-G. Buschendorf, *Lexikon Licht- und Beleuchtungstechnik*. Verlag Technik, 1989.
- [165] C.-G. Granqvist, “Solar energy materials,” *Advanced Materials*, vol. 15, no. 21, pp. 1789–1803, 2003. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200300378>
- [166] M. Wigginton, *Glass in architecture*. Phaidon London, 1996.
- [167] S.-Y. Li, G. A. Niklasson, and C.-G. Granqvist, “Thermochromic fenestration with VO₂-based materials: Three challenges and how they can be met,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 10, pp. 3823–3828, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.053>
- [168] EControl-Glas GmbH. (2014, Juni) Wissenschaftler behalten „kühlen Kopf“. http://medien.enev-online.de/infos_2009/090511_skywalk_econtrol_glas.htm
- [169] G. Fu, A. Polity, N. Volbers, and B. K. Meyer, “Annealing effects on VO₂ thin films deposited by reactive sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 4, pp. 2519–2522, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2006.04.025>
- [170] World Weather Online. (2014, April). <http://www.worldweatheronline.com>
- [171] A. Kronenberger, “Herstellung und Charakterisierung von ZnO_{1-x}S_x-Dünnschichten,” Ph.D. dissertation, Universität Giessen, 2013.
- [172] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, “Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn,” *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 3, pp. 887–898, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>
- [173] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, and R. De Gryse, “Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V⁵⁺ to V⁰⁺),” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 135, no. 2–3, pp. 167–175, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2004.03.004>
- [174] G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, and R. De Gryse, “An XPS study on the surface reduction of V₂O₅ (0 0 1) induced by Ar⁺ ion bombardment,” *Surface Science*, vol. 600, no. 17, pp. 3512–3517, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2006.07.006>
- [175] G. Silversmit, H. Poelman, D. Depla, N. Barrett, G. B. Marin, and R. De Gryse, “A comparative XPS and UPS study of VO_x layers on mineral TiO₂(001)-anatase supports,” *Surface and Interface Analysis*, vol. 38, no. 9, pp. 1257–1265, 2006. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.2384>
- [176] W. Burkhardt, “SIMS-Untersuchungen an modernen Halbleitern: GaN und VO₂,” Ph.D. dissertation, Universität Giessen, 1999.
- [177] M. K. Dietrich, “Sputterdeposition von H- und Ga- dotiertem ZnO,” Diplomarbeit, Universität Giessen, 2009.
- [178] W. Demtröder, *Experimentalphysik, Band 3, Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, 2004.
- [179] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, “Optical properties and electronic structure of amorphous germanium,” *physica status solidi (b)*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, 1966. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
- [180] D. B. Buchholz, J. Liu, T. J. Marks, M. Zhang, and R. P. H. Chang, “Control and Characterization of the Structural, Electrical, and Optical Properties of Amorphous Zinc- Indium- Tin Oxide

- Thin Films,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 1, no. 10, pp. 2147–2153, 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/am900321f>
- [181] F. Wooten, *Optical properties of solids*. Academic press New York, 1972.
- [182] E. A. Davis and N. F. Mott, “Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors,” *Philosophical Magazine*, vol. 22, no. 179, pp. 0903–0922, 1970. <http://dx.doi.org/10.1080/14786437008221061>
- [183] D. Fu, K. Liu, T. Tao, K. Lo, C. Cheng, B. Liu, R. Zhang, H. A. Bechtel, and J. Wu, “Comprehensive study of the metal-insulator transition in pulsed laser deposited epitaxial VO₂ thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 4, p. 043707, 2013. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4788804>
- [184] L. Zhen Fei, W. Zhi Ming, X. Xiang Dong, W. Tao, and J. Ya Dong, “Study of nanocrystalline VO₂ thin films prepared by magnetron sputtering and post-oxidation,” *Chinese Physics B*, vol. 19, no. 10, p. 106103, 2010. <http://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/19/10/106103>
- [185] S.-Y. Li, “VO₂-based Thermochromic and Nanothermochromic Materials for Energy-Efficient Windows: Computational and Experimental Studies,” Ph.D. dissertation, Uppsala Universitet, 2013.
- [186] M. M. Qazilbash, A. A. Schafgans, K. S. Burch, S. Yun, B. G. Chae, B. J. Kim, H.-T. Kim, and D. N. Basov, “Electrodynamics of the vanadium oxides VO₂ and V₂O₃,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 11, p. 115121, 2008. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.115121>
- [187] Y. Wang, Z. Zhang, Y. Zhu, Z. Li, R. Vajtai, L. Ci, and P. M. Ajayan, “Nanostructured VO₂ Photocatalysts for Hydrogen Production,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 7, pp. 1492–1496, 2008. <http://dx.doi.org/10.1021/nn800223s>
- [188] P. Rusert, “Konstruktion und Bau einer Kathodenzerstäubungsanlage,” Diplomarbeit, Universität Giessen, 2011.
- [189] F. Barho, “Herstellung und Charakterisierung von thermochromen Vanadiumdioxid-Dünnschichten,” Bachelor’s thesis, Universität Giessen, 2013.
- [190] M. Saeli, R. Binions, C. Piccirillo, and I. P. Parkin, “Templated growth of smart coatings: Hybrid chemical vapour deposition of vanadyl acetylacetonate with tetraoctyl ammonium bromide,” *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 16, pp. 7291–7295, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.083>
- [191] T. D. Manning and I. P. Parkin, “Atmospheric pressure chemical vapour deposition of tungsten doped vanadium (IV) oxide from VOCl₃, water and WCl₆,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 16, pp. 2554–2559, 2004. <http://dx.doi.org/10.1039/B403576N>
- [192] K. Shibuya, M. Kawasaki, and Y. Tokura, “Metal-insulator transition in epitaxial V_{1-x}W_xO₂ (0 < x < 0.33) thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 2, p. 022102, 2010. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3291053>
- [193] R. Binions, G. Hyett, C. Piccirillo, and I. P. Parkin, “Doped and un-doped vanadium dioxide thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapour deposition from vanadyl acetylacetonate and tungsten hexachloride: the effects of thickness and crystallographic orientation on thermochromic properties,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, no. 44, pp. 4652–4660, 2007. <http://dx.doi.org/10.1039/B708856F>
- [194] T. D. Manning, I. P. Parkin, M. E. Pemble, D. Sheel, and D. Vernardou, “Intelligent window coatings: atmospheric pressure chemical vapor deposition of tungsten-doped vanadium dioxide,” *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 4, pp. 744–749, 2004. <http://dx.doi.org/10.1021/cm034905y>
- [195] Y. Jiazhen, Z. Yue, H. Wanxia, and T. Mingjin, “Effect of Mo-W Co-doping on semiconductor-metal phase transition temperature of vanadium dioxide film,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 23, pp. 8554–8558, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2008.05.021>
- [196] J. Li, C.-Y. Liu, and L.-j. Mao, “The character of W-doped one-dimensional VO₂(M),” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, no. 10, pp. 2835–2839, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.031>
- [197] A. Romanyuk, R. Steiner, L. Marot, and P. Oelhafen, “Temperature-induced metal–semiconductor transition in W-doped VO₂ films studied by photoelectron spectroscopy,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 19, pp. 1831–1835, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2007.06.013>

- [198] B. Fisher, "Electrical and seebeck effect measurements in Nb doped VO₂," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 43, no. 3, pp. 205–211, 1982. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(82\)90180-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(82)90180-9)
- [199] G. V. Jorgenson and J. C. Lee, "Doped vanadium oxide for optical switching films," *Solar Energy Materials*, vol. 14, no. 3–5, pp. 205–214, 1986. [http://dx.doi.org/10.1016/0165-1633\(86\)90047-X](http://dx.doi.org/10.1016/0165-1633(86)90047-X)
- [200] M. Ritschel, N. Mattern, W. Brückner, H. Oppermann, G. Stöver, W. Moldenhauer, J. Henke, and E. Wolf, "Darstellung, Struktur und Eigenschaften von Nb-, Mo-, W- und Ru-dotiertem VO₂," *Kristall und Technik*, vol. 12, no. 12, pp. 1221–1232, 1977. <http://dx.doi.org/10.1002/crat.19770121202>
- [201] M. L. F. Bayard, T. G. Reynolds, M. Vlasse, H. L. McKinzie, R. J. Arnott, and A. Wold, "Preparation and properties of the oxyfluoride systems V₂O_{5-x}F_x and VO_{2-x}F_x," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 3, no. 4, pp. 484–489, 1971. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90090-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(71)90090-9)
- [202] M. Theis, "Entwicklung und Optimierung thermochromer VO₂-Schichten zur Energieeinsparung in Gebäuden," Ph.D. dissertation, Universität Giessen, 2002.
- [203] C. H. Griffiths and H. K. Eastwood, "Influence of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 5, pp. 2201–2206, 1974. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1663568>
- [204] J. Wu, Q. Gu, B. S. Guiton, N. P. de Leon, L. Ouyang, and H. Park, "Strain-induced self organization of metal-insulator domains in single-crystalline VO₂ nanobeams," *Nano Letters*, vol. 6, no. 10, pp. 2313–2317, 2006. <http://dx.doi.org/10.1021/nl061831r>
- [205] J. Ortin and L. Delaey, "Hysteresis in shape-memory alloys," *International Journal of Non-Linear Mechanics*, vol. 37, no. 8, pp. 1275–1281, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-7462\(02\)00027-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-7462(02)00027-6)
- [206] L. Whittaker, C. Jaye, Z. Fu, D. A. Fischer, and S. Banerjee, "Depressed phase transition in solution-grown VO₂ nanostructures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 25, pp. 8884–8894, 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/ja902054w>
- [207] C. Sanchez, J. Livage, and G. Lucazeau, "Infrared and Raman study of amorphous V₂O₅," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 12, no. 1, pp. 68–72, 1982. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250120110>
- [208] P. Schilbe, "Raman scattering in VO₂," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 316–317, no. 0, pp. 600–602, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)00584-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00584-7)
- [209] M. Pan, H. Zhong, S. Wang, J. Liu, Z. Li, X. Chen, and W. Lu, "Properties of VO₂ thin film prepared with precursor VO(acac)₂," *Journal of Crystal Growth*, vol. 265, no. 1, pp. 121–126, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.12.065>
- [210] M. Pan, J. Liu, H. Zhong, S. Wang, Z.-f. Li, X. Chen, and W. Lu, "Raman study of the phase transition in VO₂ thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 268, no. 1, pp. 178–183, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.05.005>
- [211] L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, and G. Lucazeau, "Vibrational spectra and valence force field of crystalline V₂O₅," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 39, no. 7, pp. 641–651, 1983. [http://dx.doi.org/10.1016/0584-8539\(83\)80040-3](http://dx.doi.org/10.1016/0584-8539(83)80040-3)
- [212] J. Y. Chou, J. L. Lensch Falk, E. R. Hemesath, and L. J. Lauhon, "Vanadium oxide nanowire phase and orientation analyzed by Raman spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 3, p. 034310, 2009. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3075763>
- [213] G. I. Petrov, V. V. Yakovlev, and J. Squier, "Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 6, pp. 1023–1025, 2002. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1496506>
- [214] R. Long, B. Qu, R. Tan, Y. Sun, X. Tan, W. Ying, B. Pan, Y. Xiong, and Y. Xie, "Identifying structural distortion in doped VO₂ with IR spectroscopy," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 20, pp. 7225–7228, 2012. <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP40392G>
- [215] C.-G. Granqvist, "Window coatings for the future," *Thin Solid Films*, vol. 193, pp. 730–741, 1990. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(90\)90225-3](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(90)90225-3)
- [216] A. Wold and K. Dwight, *Solid state chemistry: synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides*. Springer, 1993.

-
- [217] L. E. Trevorrow, J. Fischer, and R. K. Steunenberg, "The Preparation and Properties of Vanadium Pentafluoride," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 79, no. 19, pp. 5167–5168, 1957. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01576a023>
- [218] O. Ruff and H. Lickfett, "Vanadinfluoride," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 44, no. 3, pp. 2539–2549, 1911. <http://dx.doi.org/10.1002/cber.19110440379>
- [219] J. Nag, "The Solid-Solid Phase Transition in Vanadium Dioxide Thin Films: Synthesis, Physics and Application," Ph.D. dissertation, Vanderbilt University, 2011.
- [220] M. A. Sobhan, R. T. Kivaisi, B. Stjerna, and C. G. Granqvist, "Thermochromism of sputter deposited $W_xV_{1-x}O_2$ films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 44, no. 4, pp. 451–455, 1996. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(95\)00051-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(95)00051-8)
- [221] D. Brassard, S. Fourmaux, M. Jean Jacques, J. C. Kieffer, and M. A. El Khakani, "Grain size effect on the semiconductor-metal phase transition characteristics of magnetron-sputtered VO_2 thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 5, p. 051910, 2005. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2001139>
- [222] L. Kang, Y. Gao, Z. Zhang, J. Du, C. Cao, Z. Chen, and H. Luo, "Effects of Annealing Parameters on Optical Properties of Thermochromic VO_2 Films Prepared in Aqueous Solution," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 4, pp. 1901–1911, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/jp909009w>
- [223] M. Nishikawa, T. Nakajima, T. Kumagai, T. Okutani, and T. Tsuchiya, "Ti-doped VO_2 films grown on glass substrates by excimer-laser-assisted metal organic deposition process," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 1, 2011. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.50.01BE04>
- [224] J. Mendialdua, R. Casanova, and Y. Barbaux, "XPS studies of V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 and V_2O_3 ," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 71, no. 3, pp. 249–261, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048\(94\)02291-7](http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(94)02291-7)
- [225] J. Magariño, J. Tuchendler, and J. P. D'Haenens, "High-frequency EPR experiments in niobium-doped vanadium dioxide," *Physical Review B*, vol. 14, no. 3, p. 865, 1976. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.14.865>
- [226] Sageglass Electrochromics Inc. (2014, Juni). <http://sageglass.com>
- [227] X. Cao, N. Wang, S. Magdassi, D. Mandler, and Y. Long, "Europium Doped Vanadium Dioxide Material: Reduced Phase Transition Temperature, Enhanced Luminous Transmittance and Solar Modulation," *Science of Advanced Materials*, vol. 6, no. 3, pp. 558–561, 2014. <http://dx.doi.org/10.1166/sam.2014.1777>
- [228] J. Du, Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, and Z. Chen, "Formation and metal-to-insulator transition properties of VO_2 - ZrV_2O_7 composite films by polymer-assisted deposition," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 7, pp. 1604–1609, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.009>
- [229] N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, "Mg doping of thermochromic VO_2 films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 17, p. 171909, 2009. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3229949>
- [230] J. Zhou, Y. Gao, X. Liu, Z. Chen, L. Dai, C. Cao, H. Luo, M. Kanahira, C. Sun, and L. Yan, "Mg-doped VO_2 nanoparticles: hydrothermal synthesis, enhanced visible transmittance and decreased metal-insulator transition temperature," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 20, pp. 7505–7511, 2013. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP50638J>
- [231] H.-K. Chen, H.-C. Hung, T. C.-K. Yang, and S.-F. Wang, "The preparation and characterization of transparent nano-sized thermochromic VO_2 - SiO_2 films from the sol-gel process," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 347, no. 1–3, pp. 138–143, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.065>
- [232] P. Jin, G. Xu, M. Tazawa, and K. Yoshimura, "Design, formation and characterization of a novel multifunctional window with VO_2 and TiO_2 coatings," *Applied Physics A*, vol. 77, no. 3–4, pp. 455–459, 2003. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-002-1460-2>
- [233] H. Kakiuchida, P. Jin, and M. Tazawa, "Control of thermochromic spectrum in vanadium dioxide by amorphous silicon suboxide layer," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 10, pp. 1279–1284, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2008.04.025>

- [234] N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson, and C.-G. Granqvist, "Thermochromic multilayer films of VO₂ and TiO₂ with enhanced transmittance," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 9, pp. 1685–1687, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2009.03.021>
- [235] Z. Chen, Y. Gao, L. Kang, J. Du, Z. Zhang, H. Luo, H. Miao, and G. Tan, "VO₂-based double-layered films for smart windows: Optical design, all-solution preparation and improved properties," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 9, pp. 2677–2684, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2011.05.041>
- [236] N. R. Mlyuka, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, "Thermochromic VO₂-based multilayer films with enhanced luminous transmittance and solar modulation," *physica status solidi (a)*, vol. 206, no. 9, pp. 2155–2160, 2009. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200881798>
- [237] G. Xu, P. Jin, M. Tazawa, and K. Yoshimura, "Optimization of antireflection coating for VO₂-based energy efficient window," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 83, no. 1, pp. 29–37, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.014>
- [238] S.-Y. Li, G. A. Niklasson, and C.-G. Granqvist, "Nanothermochromics: Calculations for VO₂ nanoparticles in dielectric hosts show much improved luminous transmittance and solar energy transmittance modulation," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 6, p. 063525, 2010. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3487980>
- [239] L. Kang, Y. Gao, H. Luo, Z. Chen, J. Du, and Z. Zhang, "Nanoporous thermochromic VO₂ films with low optical constants, enhanced luminous transmittance and thermochromic properties," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 3, no. 2, pp. 135–138, 2011. <http://dx.doi.org/10.1021/am1011172>
- [240] H. Suzuki, K. Yamaguchi, and H. Miyazaki, "Fabrication of thermochromic composite using monodispersed VO₂ coated SiO₂ nanoparticles prepared by modified chemical solution deposition," *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 15–16, pp. 3487–3490, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.07.004>
- [241] M. Zhou, J. Bao, M. Tao, R. Zhu, Y. Lin, X. Zhang, and Y. Xie, "Periodic porous thermochromic VO₂ (M) films with enhanced visible transmittance," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 54, pp. 6021–6023, 2013. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CC42112K>
- [242] V. A. Sashin, M. A. Bolorizadeh, A. S. Kheifets, and M. J. Ford, "Electronic band structure of beryllium oxide," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, no. 21, p. 3567, 2003. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/21/306>
- [243] D. M. Roessler and W. C. Walker, "Electronic spectrum and ultraviolet optical properties of crystalline MgO," *Physical Review Letters*, vol. 159, no. 3, p. 733, 1967. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.159.733>
- [244] R. C. Whited, Christopher J. Flaten, and W. C. Walker, "Exciton thermoreflectance of MgO and CaO," *Solid State Communications*, vol. 13, no. 11, pp. 1903–1905, 1973. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(73\)90754-0](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(73)90754-0)
- [245] H. H. Glascock and E. B. Hensley, "Fundamental Optical Absorption, Electrical Conductivity, and Thermoelectric Power of Calcium Oxide," *Physical Review Letters*, vol. 131, pp. 649–652, 1963. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.131.649>
- [246] O. E. Taurian, M. Springborg, and N. E. Christensen, "Self-consistent electronic structures of MgO and SrO," *Solid State Communications*, vol. 55, no. 4, pp. 351–355, 1985. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(85\)90622-2](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(85)90622-2)
- [247] X. Zhao, M. C. Nguyen, C.-Z. Wang, and K.-M. Ho, "Structures and stabilities of alkaline earth metal peroxides XO₂ (X= Ca, Be, Mg) studied by a genetic algorithm," *RSC Advances*, vol. 3, no. 44, pp. 22135–22139, 2013. <http://dx.doi.org/10.1039/C3RA43617A>
- [248] P. Zalm, "Thermionic Cathodes," in *Advances in Electronics and Electron Physics*. Academic Press, 1968, pp. 211–275. [http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2539\(08\)60511-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2539(08)60511-9)
- [249] M. Dauderer, *Klinische Toxikologie der Gegengifte*. ecomed Verlag-Ges., 1987.
- [250] C. L. Yaws, *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons*. William Andrew, 2008.
- [251] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>

- [252] Z. Zhang, Y. Gao, Z. Chen, J. Du, C. Cao, L. Kang, and H. Luo, "Thermochromic VO₂ thin films: Solution-based processing, improved optical properties, and lowered phase transformation temperature," *Langmuir*, vol. 26, no. 13, pp. 10738–10744, 2010. <http://dx.doi.org/10.1021/la100515k>
- [253] K. Taira, "High performance vanadium dioxide-based automatic light control material and method for improving performance of light control mate," Patent JP 2007171759 A, Juli 5, 2007.
- [254] P. A. Cox, F. W. H. Dean, and A. A. Williams, "Electrostatic models for surfaces of ionic crystals," *Vacuum*, vol. 33, no. 10–12, pp. 839–841, 1983. [http://dx.doi.org/10.1016/0042-207X\(83\)90622-X](http://dx.doi.org/10.1016/0042-207X(83)90622-X)
- [255] E. J. Baran, "Vibrational Spectra of Sr₂(VO)V₂O₈," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 27, no. 7, pp. 555–557, 1996. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4555\(199607\)27:7%3c555::aid-jrs989%3e3.3.co;2-q](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-4555(199607)27:7%3c555::aid-jrs989%3e3.3.co;2-q)
- [256] E. J. Baran, I. L. Botto, J. Pedregosa, and P. J. Aymonino, "Das Schwingungsspektrum von Sr₂V₂O₇ und die Schwingungseigenschaften des Divanadat-Ions," *Chemical Monthly*, vol. 109, no. 1, pp. 41–51, 1978. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00911943>
- [257] M. Azdouz, B. Manoun, R. Essehli, M. Azrou, L. Bih, S. Benmokhtar, A. A. Hou, and P. Lazor, "Crystal chemistry, Rietveld refinements and Raman spectroscopy studies of the new solid solution series: Ba_{3-x}Sr_x(VO₄)₂ (0 < x < 3)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 498, no. 1, pp. 42–51, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.066>
- [258] A. Grzechnik and P. F. McMillan, "High Pressure Behavior of Sr₃(VO₄)₂ and Ba₃(VO₄)₂," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 132, no. 1, pp. 156–162, 1997. <http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1997.7435>
- [259] Ray L. Frost, Kristy L. Erickson, Matt L. Weier, and Onuma Carmody, "Raman and infrared spectroscopy of selected vanadates," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 61, no. 5, pp. 829–834, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2004.06.006>
- [260] R. T. Harley, W. Hayes, and S. R. P. Smith, "Raman study of phase transitions in rare earth vanadates," *Solid State Communications*, vol. 9, no. 9, pp. 515–517, 1971. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(71\)90136-0](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(71)90136-0)
- [261] F. D. Hardcastle and I. E. Wachs, "Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 13, pp. 5031–5041, 1991. <http://dx.doi.org/10.1021/j100166a025>
- [262] D. De Waal, K.-J. Range, M. Königstein, and W. Kiefer, "Raman spectra of the barium oxide peroxide and strontium oxide peroxide series," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 29, no. 2, pp. 109–113, 1998. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199802\)29:2<109::AID-JRS200>3.3.CO;2-P](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199802)29:2<109::AID-JRS200>3.3.CO;2-P)
- [263] P. J. Linstrom and W. G. Mallard, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, 2014. <http://webbook.nist.gov>
- [264] D. T. Clark and H. R. Thomas, "Applications of ESCA to polymer chemistry. X. Core and valence energy levels of a series of polyacrylates," *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 14, no. 7, pp. 1671–1700, 1976. <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1976.170140710>
- [265] R. Zimmermann, R. Claessen, F. Reinert, P. Steiner, and S. HÄ¼fner, "Strong hybridization in vanadium oxides: evidence from photoemission and absorption spectroscopy," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 10, no. 25, p. 5697, 1998. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/10/25/018>
- [266] G. A. Sawatzky and D. Post, "X-ray photoelectron and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides," *Physical Review B*, vol. 20, pp. 1546–1555, 1979. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.20.1546>
- [267] R. X. Valenzuela and V. C. Corberán, "On the intrinsic activity of vanadium centres in the oxidative dehydrogenation of propane over V–Ca–O and V–Mg–O catalysts," *Topics in Catalysis*, vol. 11, no. 1–4, pp. 153–163, 2000. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1027260217007>
- [268] M. Demeter, M. Neumann, and W. Reichelt, "Mixed-valence vanadium oxides studied by XPS," *Surface Science*, vol. 454–456, no. 0, pp. 41–44, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00111-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00111-4)
- [269] A. Grzechnik, T.-Z. Ren, J. M. Posse, and K. Frieze, "Pressure-induced first-order phase transition in (NH₄)₂V₂O₈ fresnoite: a double coordination change for V⁴⁺ and V⁵⁺," *Dalton Transactions*, vol. 40, pp. 4572–4577, 2011. <http://dx.doi.org/10.1039/C1DT10142K>

- [270] K. Friese, Y. Kanke, and A. Grzechnik, "Characterization of the pressure-induced second-order phase transition in the mixed-valence vanadate $\text{BaV}_6\text{O}_{11}$," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 65, no. 3, pp. 326–333, 2009. <http://dx.doi.org/10.1107/S010876810901444X>
- [271] Y. Hata, Y. Kanke, E. Kita, H. Suzuki, and G. Kido, "Crystal structure and magnetism of $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ single crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 8, pp. 4768–4770, 1999. <http://dx.doi.org/10.1063/1.370475>
- [272] D. Guo, C. Hu, and Y. Xi, "UV-irradiation-enhanced ferromagnetism of barium vanadate ($\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$) nanoflowers," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 550, no. 0, pp. 389–394, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.152>
- [273] J. A. T. Verhoeven and H. van Doveren, "XPS studies on Ba, BaO and the oxidation of Ba," *Applications of Surface Science*, vol. 5, no. 4, pp. 361–373, 1980. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-5963\(80\)90101-4](http://dx.doi.org/10.1016/0378-5963(80)90101-4)
- [274] P. Lederer, H. Launois, J. P. Pouget, A. Casalot, and G. Villeneuve, "Contribution to the study of the metal-insulator transition in the $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ system – III," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 33, no. 10, pp. 1969–1978, 1972. [http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3697\(72\)80496-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0022-3697(72)80496-7)
- [275] S. Hu, S.-Y. Li, R. Ahuja, C.-G. Granqvist, K. Hermansson, G. A. Niklasson, and R. H. Scheicher, "Optical properties of Mg-doped VO_2 : Absorption measurements and hybrid functional calculations," *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 20, p. 201902, 2012. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4766167>
- [276] S.-Y. Li, N. R. Mlyuka, D. Primetzhofer, A. Hallén, G. Possnert, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, "Bandgap widening in thermochromic Mg-doped VO_2 thin films: Quantitative data based on optical absorption," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 16, p. 161907, 2013. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4826444>
- [277] H. Futaki and M. Aoki, "Effects of various doping elements on the transition temperature of vanadium oxide Semiconductors," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 8, no. 8, pp. 1008–1013, 1969. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.8.1008>
- [278] V. G. Golubev, D. A. Kurdyukov, A. B. Pevtsov, A. V. Sel'kin, E. B. Shadrin, A. V. Il'inskii, and R. Boeyink, "Hysteresis of the photonic band gap in VO_2 photonic crystal in the semiconductor-metal phase transition," *Semiconductors*, vol. 36, no. 9, pp. 1043–1047, 2002. <http://dx.doi.org/10.1134/1.1507288>
- [279] M. M. Qazilbash, M. Brehm, B.-G. Chae, P.-C. Ho, G. O. Andreev, B.-J. Kim, S. J. Yun, A. Balatsky, M. Maple, F. Keilmann *et al.*, "Mott transition in VO_2 revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging," *Science*, vol. 318, no. 5857, pp. 1750–1753, 2007. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1150124>
- [280] R. A. Aliev and V. A. Klimov, "Effect of synthesis conditions on the metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide thin films," *Physics of the Solid State*, vol. 46, no. 3, pp. 532–536, 2004. <http://dx.doi.org/10.1134/1.1687874>
- [281] J. Y. Suh, R. Lopez, L. C. Feldman, and R. Haglund Jr, "Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO_2 nanoparticles and thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 2, pp. 1209–1213, 2004. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1762995>
- [282] S.-Y. Li, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, "Thermochromic undoped and Mg-doped VO_2 thin films and nanoparticles: Optical properties and performance limits for energy efficient windows," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 5, pp. 053513–053513, 2014. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4862930>
- [283] T. Christmann, "Herstellung und Charakterisierung transparenter Metalloxide: VO_2 und ZnO ," Ph.D. dissertation, Universität Giessen, 1999.
- [284] J. C. M. Garnett, "Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. II," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, pp. 237–288, 1906. <http://www.jstor.org/stable/90933>
- [285] S.-Y. Li, G. A. Niklasson, and C.-G. Granqvist, "A thermochromic low-emittance coating: Calculations for nanocomposites of In_2O_3 :Sn and VO_2 ," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 13, p. 131907, 2011. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3641869>

-
- [286] S.-Y. Li, G. A. Niklasson, and C.-G. Granqvist, "Nanothermochromics with VO₂-based core-shell structures: Calculated luminous and solar optical properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 11, p. 113515, 2011. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3592350>
- [287] L. A. Ladd and W. Paul, "Optical and transport properties of high quality crystals of V₂O₄ near the metallic transition temperature," *Solid State Communications*, vol. 7, no. 4, pp. 425–428, 1969. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(69\)90888-6](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(69)90888-6)
- [288] J. Molenda and A. Stoklosa, "Electronic structure and electrochemical properties of VO₂," *Solid State Ionics*, vol. 36, no. 1–2, pp. 43–52, 1989. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90057-X](http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(89)90057-X)
- [289] H. Koo, D. Shin, S.-H. Bae, K.-E. Ko, S.-H. Chang, and C. Park, "The Effect of CeO₂ Antireflection Layer on the Optical Properties of Thermochromic VO₂ Film for Smart Window System," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 23, no. 2, pp. 402–407, 2014. <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-013-0740-7>
- [290] J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu, "Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO₂," *Physical Review B*, vol. 18, pp. 5606–5614, 1978. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.18.5606>
- [291] H. Tang, H. Berger, P. Schmid, F. Levy, and G. Burri, "Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals," *Solid State Communications*, vol. 87, no. 9, pp. 847–850, 1993. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90427-O](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(93)90427-O)
- [292] H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto, "Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N₂ Powders," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 23, pp. 5483–5486, 2003. <http://dx.doi.org/10.1021/jp030133h>
- [293] Y. Wu, H. Liu, J. Zhang, and F. Chen, "Enhanced photocatalytic activity of nitrogen-doped titania by deposited with gold," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 33, pp. 14689–14695, 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/jp904465d>
- [294] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," *Science*, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271, 2001. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1061051>
- [295] A. Atrei, U. Bardi, C. Tarducci, and G. Rovida, "Growth, Composition, and Structure of Ultrathin Vanadium Films Deposited on the SnO₂(110) Surface," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 14, pp. 3121–3129, 2000. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9930853>
- [296] A. Atrei, T. Cecconi, B. Cortigiani, U. Bardi, M. Torrini, and G. Rovida, "Composition and structure of ultrathin vanadium oxide layers deposited on SnO₂(1 1 0)," *Surface Science*, vol. 513, no. 1, pp. 149–162, 2002. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01701-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01701-6)
- [297] B. Stjerna and C. G. Granqvist, "Electrical conductivity and optical transmittance of sputter-deposited SnO_x thin films," *Solar Energy Materials*, vol. 20, no. 3, pp. 225–233, 1990. [http://dx.doi.org/10.1016/0165-1633\(90\)90007-N](http://dx.doi.org/10.1016/0165-1633(90)90007-N)
- [298] M. Becker, "Ionenstrahl-Sputter-Deposition von ZnO unter Verwendung eines modifizierten Radiofrequenz-Ionentriebwerks," Master's thesis, Universität Giessen, 2011.
- [299] J.-H. Chung, Y.-S. Choe, and D.-S. Kim, "Effect of low energy oxygen ion beam on optical and electrical characteristics of dual ion beam sputtered SnO₂ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 349, no. 1, pp. 126–129, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00078-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00078-4)
- [300] R. Summitt, J. A. Marley, and N. F. Borrelli, "The ultraviolet absorption edge of stannic oxide (SnO₂)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 25, no. 12, pp. 1465–1469, 1964. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90063-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(64)90063-0)
- [301] K. Shibuya and A. Sawa, "Epitaxial growth and structural transition of VO₂/MgF₂ (001)," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 5S1, p. 05FF03, 2014. <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.05FF03>
- [302] W. H. Baur, "Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO₂, SnO₂, GeO₂ und MgF₂," *Acta Crystallographica*, vol. 9, no. 6, pp. 515–520, 1956. <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X56001388>
- [303] C. H. Heo, S.-B. Lee, and J.-H. Boo, "Deposition of TiO₂ thin films using {RF} magnetron sputtering method and study of their surface characteristics," *Thin Solid Films*, vol. 475, pp. 183–188, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.033>

- [304] J. R. Smyth, R. J. Swope, and A. C. Larson, "H in rutile-type compounds: II. Crystal chemistry of Al substitution in H-bearing stishovite," *American Mineralogist*, vol. 80, no. 5–6, pp. 454–456, 1995.
- [305] M. Scrocco, "Electron-energy-loss and x-ray photoelectron spectra of MgF_2 ," *Physical Review B*, vol. 33, pp. 7228–7231, 1986. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.33.7228>
- [306] G. A. Cox, D. O. Cummins, K. Kawabe, and R. H. Tredgold, "On the preparation, optical properties and electrical behaviour of aluminium nitride," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 28, no. 4, pp. 543–548, 1967. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(67\)90084-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(67)90084-4)
- [307] J. Edwards, K. Kawabe, G. Stevens, and R. H. Tredgold, "Space charge conduction and electrical behaviour of aluminium nitride single crystals," *Solid State Communications*, vol. 3, no. 5, pp. 99–100, 1965. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(65\)90231-0](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(65)90231-0)
- [308] U. E. Hochuli, "Photoconductivity Measurements in Ruby and Sapphire," *Physical Review Letters*, vol. 133, no. 2A, p. A468, 1964. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.133.A468>
- [309] W. J. Smith, *Modern Optical Engineering*. SPIE press books, 2007.
- [310] G. Balakrishnan, S. Tripura Sundari, P. Kuppasami, P. Chandra Mohan, M. Srinivasan, E. Mohandas, V. Ganesan, and D. Sastikumar, "A study of microstructural and optical properties of nanocrystalline ceria thin films prepared by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 8, pp. 2520–2526, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.013>
- [311] L. Martinu, H. Biederman, and L. Holland, "Thin films prepared by sputtering MgF_2 in an rf planar magnetron," *Vacuum*, vol. 35, no. 12, pp. 531–535, 1985. [http://dx.doi.org/10.1016/0042-207x\(85\)90310-0](http://dx.doi.org/10.1016/0042-207x(85)90310-0)
- [312] H. Biederman, S. M. Ojha, and L. Holland, "The properties of fluorocarbon films prepared by rf sputtering and plasma polymerization in inert and active gas," *Thin Solid Films*, vol. 41, no. 3, pp. 329–339, 1977. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(77\)90319-4](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(77)90319-4)
- [313] P. Gonon and A. Sylvestre, "Dielectric properties of fluorocarbon thin films deposited by radio frequency sputtering of polytetrafluoroethylene," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 8, pp. 4584–4589, 2002. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1505983>
- [314] W. Cai and V. M. Shalaev, *Optical metamaterials*. Springer, 2010, vol. 10.
- [315] W. H. Strehlow and E. L. Cook, "Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 2, no. 1, pp. 163–200, 1973. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3253115>
- [316] T. Bååk, "Silicon oxynitride; a material for GRIN optics," *Applied Optics*, vol. 21, no. 6, pp. 1069–1072, 1982. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.21.001069>
- [317] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ and hypothetical $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 10727–10734, 1990. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.10727>
- [318] O. S. Heavens, "Optical properties of thin films," *Reports on Progress in Physics*, vol. 23, no. 1, p. 1, 1960. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/23/1/301>
- [319] S.-D. Mo and W. Y. Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite," *Physical Review B*, vol. 51, pp. 13023–13032, 1995. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>
- [320] J. Stiebig, "Elektrochrome Beschichtungen: Herstellung und Analyse von elektrochromen Metalloxiden," Ph.D. dissertation, Universität Giessen, Oktober 2009.
- [321] F. Guinneton, L. Sauques, J. C. Valmalette, F. Cros, and J. R. Gavarri, "Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO_2 : electrical and infrared properties," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 62, no. 7, pp. 1229–1238, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00013-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00013-0)
- [322] R. T. Kivaisi and M. Samiji, "Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 57, no. 2, pp. 141–152, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00166-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00166-4)
- [323] A. Ebina, T. Koda, and S. Shionoya, "Interband Faraday effect of II–VI compound crystals," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 26, no. 9, pp. 1497–1506, 1965. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697\(65\)90048-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(65)90048-X)

-
- [324] R. H. French, S. J. Glass, F. S. Ohuchi, Y.-N. Xu, and W. Y. Ching, "Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO_2 ," *Physical Review B*, vol. 49, pp. 5133–5142, 1994. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.5133>
- [325] Y. Li, S. Ji, Y. Gao, H. Luo, and P. Jin, "Modification of Mott Phase Transition Characteristics in $VO_2@TiO_2$ Core/Shell Nanostructures by Misfit-Strained Heteroepitaxy," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 14, pp. 6603–6614, 2013. <http://dx.doi.org/10.1021/am401297g>
- [326] Y. Zhou, A. Huang, Y. Li, S. Ji, Y. Gao, and P. Jin, "Surface plasmon resonance induced excellent solar control for $VO_2@SiO_2$ nanorods-based thermochromic foils," *Nanoscale*, vol. 5, no. 19, pp. 9208–9213, 2013. <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR02221H>
- [327] X. Cao, N. Wang, J. Y. Law, S. C. J. Loo, S. Magdassi, and Y. Long, "Nanoporous Thermochromic VO_2 (M) Thin Films: Controlled Porosity, Largely Enhanced Luminous Transmittance and Solar Modulating Ability," *Langmuir*, vol. 30, no. 6, pp. 1710–1715, 2014. <http://dx.doi.org/10.1021/la404666n>
- [328] C.-G. Granqvist, I. Bayrak Pehlivan, Y.-X. Ji, S.-Y. Li, and G. A. Niklasson, "Electrochromics and thermochromics for energy efficient fenestration: Functionalities based on nanoparticles of In_2O_3 : Sn and VO_2 ," *Thin Solid Films*, vol. 559, pp. 2–8, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.033>
- [329] S. Larouche and L. Martinu, "OpenFilters: open-source software for the design, optimization, and synthesis of optical filters," *Applied Optics*, vol. 47, no. 13, pp. C219–C230, 2008. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.47.00C219>
- [330] Y. Xu, W. Huang, Q. Shi, Y. Zhang, L. Song, and Y. Zhang, "Synthesis and properties of Mo and W ions co-doped porous nano-structured VO_2 films by sol-gel process," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 64, no. 2, pp. 493–499, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-012-2881-9>
- [331] J. I. Sohn, H. J. Joo, A. E. Porter, C.-J. Choi, K. Kim, D. J. Kang, and M. E. Welland, "Direct observation of the structural component of the metal-insulator phase transition and growth habits of epitaxially grown VO_2 nanowires," *Nano Letters*, vol. 7, no. 6, pp. 1570–1574, 2007. <http://dx.doi.org/10.1021/nl070439q>
- [332] J. M. Baik, M. H. Kim, C. Larson, C. T. Yavuz, G. D. Stucky, A. M. Wodtke, and M. Moskovits, "Pd-Sensitized Single Vanadium Oxide Nanowires: Highly Responsive Hydrogen Sensing Based on the Metal-Insulator Transition," *Nano Letters*, vol. 9, no. 12, pp. 3980–3984, 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/nl902020t>
- [333] S. Lee, C. Cheng, H. Guo, K. Hippalgaonkar, K. Wang, J. Suh, K. Liu, and J. Wu, "Axially Engineered Metal-Insulator Phase Transition by Graded Doping VO_2 Nanowires," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 12, pp. 4850–4855, 2013. <http://dx.doi.org/10.1021/ja400658u>
- [334] H. Yin, K. Yu, Z. Zhang, M. Zeng, L. Lou, and Z. Zhu, "Humidity Sensing Properties of Flower-Like $VO_2(B)$ and $VO_2(M)$ Nanostructures," *Electroanalysis*, vol. 23, no. 7, pp. 1752–1758, 2011. <http://dx.doi.org/10.1002/elan.201100129>
- [335] L. Dai, C. Cao, Y. Gao, and H. Luo, "Synthesis and phase transition behavior of undoped VO_2 with a strong nano-size effect," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 2, pp. 712–715, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2010.10.008>
- [336] J. Nag, E. A. Payzant, K. L. More, and R. F. Haglund Jr, "Enhanced performance of room-temperature-grown epitaxial thin films of vanadium dioxide," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 25, p. 251916, 2011. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3600333>
- [337] B. S. Guiton, Q. Gu, A. L. Prieto, M. S. Gudixsen, and H. Park, "Single-crystalline vanadium dioxide nanowires with rectangular cross sections," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 2, pp. 498–499, 2005. <http://dx.doi.org/10.1021/ja045976g>
- [338] S.-Y. Li, K. Namura, M. Suzuki, G. A. Niklasson, and C. G. Granqvist, "Thermochromic VO_2 nanorods made by sputter deposition: Growth conditions and optical modeling," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 3, p. 033516, 2013. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4813876>
- [339] G. R. Patzke, F. Krumeich, and R. Nesper, "Oxidic nanotubes and nanorods – anisotropic modules for a future nanotechnology," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, no. 14, pp. 2446–2461, 2002. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12203509>
- [340] W.-K. Hong, J. B. Park, J. Yoon, B.-J. Kim, J. I. Sohn, Y. B. Lee, T.-S. Bae, S.-J. Chang, Y. S. Huh, B. Son *et al.*, "Hydrogen-induced morphotropic phase transformation of single-crystalline

- vanadium dioxide nanobeams,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1822–1828, 2013. <http://dx.doi.org/10.1021/nl400511x>
- [341] C. Niu, J. Meng, C. Han, K. Zhao, M. Yan, and L. Mai, “VO₂ Nanowires Assembled into Hollow Microspheres for High-rate and Long-life Lithium Batteries,” *Nano Letters*, 2014. <http://dx.doi.org/10.1021/nl500915b>
- [342] Y. Zhao, J. H. Lee, Y. Zhu, M. Nazari, C. Chen, H. Wang, A. Bernussi, M. Holtz, and Z. Fan, “Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO₂ thin films grown on *c*-, *r*-, and *m*-plane sapphire substrates,” *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 5, p. 053533, 2012. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3692391>
- [343] M. Liu, M. Wagner, J. Zhang, A. McLeod, S. Kittiwatanakul, Z. Fei, E. Abreu, M. Goldflam, A. J. Sternbach, S. Dai *et al.*, “Symmetry breaking and geometric confinement in VO₂: Results from a three-dimensional infrared nano-imaging,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 12, p. 121905, 2014. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4869558>
- [344] M. Nishikawa, T. Nakajima, T. Kumagai, T. Okutani, and T. Tsuchiya, “Photoassisted chemical solution deposition method for fabricating uniformly epitaxial VO₂ films,” *Applied Physics A*, vol. 100, no. 1, pp. 297–303, 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-010-5799-5>
- [345] P. B. Barna and M. Adamik, “Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models,” *Thin Solid Films*, vol. 317, no. 1, pp. 27–33, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00503-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00503-8)
- [346] Z. R. Dai, Z. W. Pan, and Z. L. Wang, “Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation,” *Advanced Functional Materials*, vol. 13, no. 1, pp. 9–24, 2003. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200390013>

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 0.1: Voraussagen zur Marktentwicklung von Smart Windows bis 2018 (gerundete Daten) basierend auf dem Jahr 2013, herausgegeben Ende 2013 [8].	2
Abbildung 0.2: Mit elektrochromer Beschichtung versehenes Fensterglas. Oben Hoch- und unten Niedrigtransmissionszustand (SAGE Electrochromics Inc.).	3
Abbildung 1.1: a) Strahlung eines Schwarzen Körpers entsprechend dem planckschen Strahlungsgesetz nach Gleichung 1.5 für $\vartheta = 300, 350, 400$ und 5778 K. b) Sonnenspektrum AM 0 außerhalb der Erdatmosphäre und AM 1,5 am Erdboden im Einstrahlwinkel von $48,2^\circ$ zum Zenit nach ISO 9845 [20].	8
Abbildung 1.2: a) Tagesverlauf der Sonneneinstrahlung der verschiedenen Gebäudefronten. b) Monatsverlauf der eingestrahlten Sonnenenergie pro Fensterfläche (für Deutschland).	10
Abbildung 1.3: Empfindlichkeitskurve des Auges bei Helladaption (skotopisch) bzw. Tagsehen und bei Dunkeladaption (photopisch) bzw. Nachtsehen.	11
Abbildung 1.4: a) Einfache Antireflexionsbeschichtung einer spiegelnden Schichtoberfläche, b) Zweifach-, und c) Dreifachantireflexionsschichten.	13
Abbildung 2.1: Kristallstruktur von VO_2 für die monokline M_1 -Phase (a,c) und die rutil R-Phase (b,d). V-Kationen (rot) und O-Anionen (blau). Beide Strukturen sind unten ausgerichtet entlang der c -Achse bzw. der pseudo- c -Achse (a -Achse für die M_1 -Phase) dargestellt.	16
Abbildung 2.2: Berechnete Bandstruktur von VO_2 in der monoklinen M_1 -Struktur (links) und in der Rutilstruktur R (rechts).	18
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur von VO_2 im Bereich der Fermienergie beim Phasenübergang von metallischer rutiler R- (a) zu halbleitender monokliner M_1 -Kristallstruktur (b).	18
Abbildung 2.4: a) Phasendiagramm von $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ für Temperatur gegen Komposition aus XRD-Pulverspektren ermittelt. R ist die rutil Phase, M_1 die monokline und M_2 sowie M_3 sind monokline Zwischenphasen. Verschiebung der V-Atome beim Phasenübergang von R nach M_2 nach M_3 nach M_2 . Aus: [62]. b) Phasendiagramm von VO_2 unter uniaxialer Spannung gegen Temperatur.	20
Abbildung 2.5: Temperatur-Kompositions-Phasendiagramm für Vanadiumoxid.	22
Abbildung 3.1: Elektrochrome Glasbeschichtung auf Fensterglas entlang des Skywalks zu den Laboren des Fraunhofer IST in Braunschweig im eingefärbten (rechts) und im aufgehellten Zustand (links).	27
Abbildung 3.2: Spektrale solare Strahlungsintensität AM 1,5 für einen Einstrahlwinkel von $48,2^\circ$ zum Zenit aus ISO 9845 [20] (schwarze Kurve), vermindert durch thermochrome VO_2 -Beschichtung (≈ 80 nm) im Tieftemperaturzustand (blaue) und im Hochtemperaturzustand (cyane). Differenz zwischen Hoch- und Tieftemperaturzustand (magenta).	28
Abbildung 3.3: Solare Transmission T_{sol} eines zweifachverglazen Fensters. Die einfallende solare Strahlung wird an den Oberflächen der Fensterscheiben reflektiert bzw. absorbiert. Die absorbierte solare Strahlung erwärmt die Scheiben, die wiederum Wärmestrahlung emittieren.	31
Abbildung 3.4: Spektrale Empfindlichkeit $L(\lambda)$, $M(\lambda)$ und $S(\lambda)$ der drei verschiedenen Farbzeptoren (Zapfen) des menschlichen Auges (durchgezogene Kurven) sowie die Funktionen $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ und $z(\lambda)$ des Tristimulus XYZ entsprechend des 2° CIE Standard Observer (CIE 1931 XYZ Color Space) [161].	33
Abbildung 3.5: Spektren der 8 Testfarben (TCS, Test Color Sample) zur Berechnung des CRI bzw. des allgemeinen Farbwiedergabewertes R_a nach DIN 6169 [161] sowie die Funktionen $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ und $z(\lambda)$ des Tristimulus XYZ entsprechend des 2° CIE Standard Observer (CIE 1931 XYZ Color Space).	36
Abbildung 3.6: Aufbau eines dreifachverglazen Fensters. Die thermochrome Beschichtung kann auf Position 2 oder 3 aufgebracht werden. Sonnenschutzbeschichtungen werden i. d. R. auf Position 2 und Low-E-Beschichtungen auf Position 5 (bzw. Position 3 für ein zweifachverglaztes Fenster) aufgebracht.	39
Abbildung 4.1: Intensitätenverhältnisse aus SIMS-Messungen im Vergleich zu den anhand von XPS-Messungen bestimmten Dotierkonzentrationen $x(\text{F}) = \text{F}/(\text{F} + \text{V})$ (a) sowie $x(\text{W}) = \text{W}/(\text{W} + \text{V})$ (b). Anpassungskurven entsprechend Gleichung 4.1.	43
Abbildung 4.2: a) Spezifischer elektrischer Widerstand ρ_H in Abhängigkeit von der Messtemperatur für eine Dünnschicht aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm), abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. b) Ableitung von ρ_H nach ϑ .	44

Abbildung 4.3: Heiz-/ Kühlaufbau für die temperaturabhängige Messung der spektralen Transmission.	45
Abbildung 4.4: a) Transmission $T(\lambda)$ einer Schicht aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm) im halbleitenden Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurve) und im Hochtemperaturzustand bei 100°C (gestrichelte), abgeschieden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschicht. b) Erste Ableitung von $T(\lambda)$ nach λ und Lorentz-Anpassungskurve zur Bestimmung der Absorptionskante λ_k	46
Abbildung 4.5: a) Temperatur-Transmissionshysterese $T(\vartheta, \lambda = 2500$ nm) von einer Schicht aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm), abgeschieden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschicht, bei Temperaturerhöhung (durchgezogene Kurve) bzw. Temperaturverringerung (gestrichelte). b) Erste Ableitung von $T(\vartheta, \lambda = 2500$ nm) nach ϑ und Gauß-Anpassungskurve zur Bestimmung der Übergangstemperatur ϑ_c	47
Abbildung 4.6: Bandlückenbestimmung aus energiedispersivem Absorptionskoeffizienten entsprechend der Tauc-Methode für Schichten aus Sr-dotiertem VO_2 (≈ 100 nm) mit verschiedenen Sr-Dotierkonzentrationen $x(\text{Sr}) = 0, 3,9$ und 11 at.%, abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas.....	48
Abbildung 4.7: SPOCK-Sputteranlage links und Steuerkonsole rechts (Foto).	50
Abbildung 4.8: Targethalter der SPOCK-Sputteranlage mit eingeschraubtem V-Target (a) und Substratteller (b) (Foto).	50
Abbildung 5.1: a) XRD-Messung von Dünnschichten aus Vanadiumoxid (≈ 80 nm), abgeschieden bei von oben nach unten ansteigenden O_2 -Massenflüssen von $10, 4, 3, 2, 1,8, 1,6, 1,4, 1,2, 1,0, 0,9, 0,8$ und $0,6$ sccm bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten (≈ 10 nm). b) 2Θ -Winkellage und Intensität des (011)-Röntgenreflexes der monoklinen VO_2 -Kristallstruktur in Abhängigkeit vom O_2 -Massenfluss der Probenschichten.....	57
Abbildung 5.2: a) Energie der optische Bandlücke E_g von Schichten aus Vanadiumoxid in Abhängigkeit vom O_2 -Massenfluss während des Sputterprozesses, abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. Berechnung unter Annahme eines indirekten Bandübergangs für $m = 1/2$ (Kreise) und eines direkten Bandübergangs mit $m = 2$ (Vierecke) entsprechend Gleichung 4.6. Dreiecke zeigen die Veränderung der solaren Transmission ΔT_{sol} der Probenschichten zwischen Tief- ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$) und Hochtemperaturzustand (100°C). b) Übergangstemperatur ϑ_c von Schichten aus VO_2 in Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur $250 \leq \vartheta_s \leq 650^\circ\text{C}$, abgeschieden auf Quarzglas bei einem O_2 -Massenfluss von $1,1$ sccm.....	58
Abbildung 5.3: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm) im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurve) und im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte), abgeschieden bei $\vartheta_s = 350^\circ\text{C}, 450^\circ\text{C}$ (auf TiO_2 -Pufferschichten), 550°C und 650°C (auf Quarzglas). Der O_2 -Massenfluss betrug $1,1$ sccm.....	59
Abbildung 5.4: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus VO_2 (≈ 80 nm), abgeschieden bei $\vartheta_s = 350^\circ\text{C}$ (a), 450°C (b), 550°C (c) und 650°C (d) auf Quarzglas bei einem O_2 -Massenfluss von $1,1$ sccm.	60
Abbildung 5.5: Raman-Messung einer Schicht aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm, Probe S1) im monoklinen Tieftemperaturzustand (schwarze Kurve) und im rutilen Hochtemperaturzustand (blaue). Senkrechte Linien in blau und grün markieren die V_2O_5 bzw. VO_2 zuordenbaren Raman-Moden [207,208]. Die Probenschicht wurde abgeschieden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas bei einem O_2 -Massenfluss von $1,1$ sccm.....	61
Abbildung 5.6: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ mit verschiedenen Dotierkonzentrationen $x(\text{F}) = 0, 0,25, 0,66, 0,71$ und $0,95$ at.%, abgeschieden bei $\vartheta_s = 300^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten. Die durchgezogene Kurve zeigt den Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und die gestrichelte den Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$	64
Abbildung 5.7: Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda) = 2500$ nm von Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ mit verschiedenen Dotierkonzentrationen $x(\text{F}) = 0, 0,25, 0,71$ und $0,95$ at.%, abgeschieden bei $\vartheta_s = 300^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten. Die durchgezogenen Kurven zeigen den Transmissionsverlauf beim Erhöhen der Messtemperatur und die gestrichelten den bei der Temperaturverringerung.....	65
Abbildung 5.8: Der CF_4 -Massenfluss korreliert für $\leq 0,24$ sccm für Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ linear mit der F-Dotierkonzentration $x(\text{F})$. Die Schichtdicke nimmt bei hohen Der CF_4 -Massenflüssen $> 0,24$ sccm überproportional ab.....	66
Abbildung 5.9: a) Berechnete solare Transmission T_{sol} von Schichten aus $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ in Abhängigkeit von der F-Dotierkonzentration $x(\text{F})$. b) Übergangstemperatur ϑ_c und Bandlückenenergie E_g berechnet mit Gleichung 4.6 für $m = 2$ und $m = 1/2$ für direkten bzw. indirekten optischen Bandübergang.	67

Abbildung 5.10: SIMS-Tiefenprofilmessungen von Schichten aus VO ₂ (a) und VO _{2-x} F _x mit x(F) = 0,95 at.% (b) und 2,1 at.% (c), abgeschieden bei $\vartheta_S = 300^\circ\text{C}$ auf TiO ₂ -Pufferschichten. Bereich A und B zeigen den oberflächennahen bzw. inneren Bereich der VO ₂ -Schicht und C den der TiO ₂ -Schicht sowie S den des Substrats aus Kalknatronglas.....	69
Abbildung 5.11: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus V _{1-x} W _x O ₂ mit verschiedenen Dotierkonzentrationen x(W) = 0, 0,82, 2,0 und 3,3 at.%, abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. Die durchgezogene Kurve zeigt den Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 10^\circ\text{C}$, die gepunktete den Zustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und die gestrichelte den Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$	70
Abbildung 5.12: Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500 \text{ nm})$ von Schichten aus V _{1-x} W _x O ₂ mit verschiedenen Dotierkonzentrationen x(W) = 0, 0,82, 2,0 und 3,3 at.%, abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. Die durchgezogenen Kurven zeigen den Transmissionsverlauf beim Erhöhen der Messtemperatur und die gestrichelten den bei der Temperaturverringerung.....	71
Abbildung 5.13: a) Berechnete solare Transmission T_{sol} von Schichten aus V _{1-x} W _x O ₂ in Abhängigkeit von der W-Dotierkonzentration x(W), abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. b) Übergangstemperatur ϑ_c und Bandlückenenergie E_g berechnet mit Gleichung 4.6 für $m = 2$ und $m = 1/2$ für direkten bzw. indirekten optischen Bandübergang.....	72
Abbildung 5.14: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus VO ₂ (a) und aus V _{0,9918} W _{0,0082} O ₂ (b), abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas.....	74
Abbildung 5.15: XPS-Oberflächenmessungen von V _{1-x} W _x O ₂ -Schichten ($\approx 80 \text{ nm}$) mit unterschiedlicher W-Dotierkonzentration x(W) = 0,82, 2,0 und 3,3 at.%, die bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas abgeschieden wurden. a) Der Spektralbereich von 534 bis 514 eV zeigt die Bindungsenergien (BE) der Photoelektronenlinien von O 1s, V 2p _{1/2} und V 2p _{3/2} . b) Der Spektralbereich von 50 bis 15 eV zeigt die BE für V 3p _{3/2} sowie W 4f _{5/2} und W 4f _{7/2}	75
Abbildung 5.16: a) XPS-Oberflächenmessung im Spektralbereich von 519 bis 515 eV einer V _{0,9918} W _{0,0082} O ₂ -Schicht ($\approx 80 \text{ nm}$), abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. Zu sehen ist das V 2p _{3/2} -Signal. b) XPS-Tiefenmessung an dieser Probe (nach 60 s Sputtern mit Ar ⁺) im Spektralbereich von 520 bis 512 eV. Für beide XPS-Spektren wurde der Untergrund anhand von Shirley-Anpassungskurven subtrahiert. Die Anpassungskurven für verschiedene Bindungsenergien (BE) wurden entsprechend der chemischen Verschiebungen aufgrund der Oxidationszustände V ⁵⁺ , V ⁴⁺ und V ³⁺ erstellt. Die entsprechenden Anpassungskurven werden durch die blauen, grünen bzw. mangentafarbenen Kurven dargestellt.	76
Abbildung 6.1: Aufbau des Targets für die Dotierung mit Erdalkalimetallen.....	80
Abbildung 6.2: Metallisches Sr in Hexadecan (Foto).....	81
Abbildung 6.3: a) Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus VO ₂ (Probe S5 und S6) und b) aus V _{0,962} Ba _{0,038} O ₂ (S7 und S8), abgeschieden bei $\vartheta_S = \text{RT}$ (S5, S7) bzw. $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ (S6, S8) auf TiO ₂ -Pufferschichten. Die durchgezogenen Kurven zeigen $T(\lambda)$ im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und die gestrichelten im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$	82
Abbildung 6.4: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus undotiertem VO ₂ (a) sowie aus V _{1-x} Ba _x O ₂ (b-d) und V _{1-x} Sr _x O ₂ (e-h), abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. Die Dotierkonzentration betrug x(Ba) = 2,5 at.% (b), 7,7 at.% (c), 17,4 at.% (d) sowie x(Sr) = 0,5 at.% (e), 3,6 at.% (f), 7,5 at.% (g) und 12,0 at.% (h).	84
Abbildung 6.5: a) 2 Θ -Winkellage des XRD-Reflexes der monoklinen (011)-Gitterebene und (011)-Gitterebenenabstand berechnet mit der Bragg-Gleichung in Abhängigkeit von der Ca-, Sr- und Ba-Dotierkonzentration von Schichten aus dotiertem VO ₂ . Vergleich Ref. [203]. b) Intensität des (011)-XRD-Reflexes in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration.	86
Abbildung 6.6: Raman-Messungen von Schichten aus V _{0,964} Sr _{0,036} O ₂ ($\approx 100 \text{ nm}$), abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ (a) und $\vartheta_S = 650^\circ\text{C}$ (b) auf Quarzglas, gemessen bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (schwarze Kurven) und 130°C (blaue).....	88
Abbildung 6.7: XPS-Spektren für Bindungsenergien (BE) von 512 bis 534 eV von Schichten aus V _{0,917} Ba _{0,083} O ₂ (a-d) und V _{0,827} Ba _{0,173} O ₂ ($\approx 100 \text{ nm}$), abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas. Zu sehen sind die XPS-Oberflächenspektren (a,e) sowie die XPS-Tiefenspektren nach dem Absputtern der Oberflächen nach 60 sec (b,f), 180 sec (c,g) und 360 sec (d,h). Die graue Kurve zeigt die Anpassungskurven, die gepunktete den Shirley-Untergrund und die blaue die Gauß-Lorentz-Anpassungskurven der O 1s-Signale. Die cyane Kurve zeigt die Gauß-Lorentz-Anpassungskurven für V ⁵⁺ 2p _{3/2} und V ⁵⁺ 2p _{1/2} , die grüne die für V ⁴⁺ 2p _{3/2} und V ⁴⁺ 2p _{1/2} , die magentafarbene die für V ³⁺ 2p _{3/2}	

und $V^{3+} 2p_{1/2}$ und die rote die für $V^{2+/1+} 2p_{3/2}$ und $V^{2+/1+} 2p_{1/2}$. Die zugehörigen Shake-up-Satelliten wurden mit „S“ markiert.....	94
Abbildung 6.8: Vanadium-Sauerstoff-Koordination für die verschiedenen Oxidationszustände des V zwischen +3 für V_2O_3 und +5 für V_2O_5 sowie +4 für VO_2 und der Mischzustände mit +3 bzw. +4 für die Magnéli-Phasen V_nO_{2n-1} sowie +4 bzw. +5 für die Wadsley-Phasen V_nO_{2n+1}	95
Abbildung 6.9: Demonstration der Farbveränderung bei der Erdalkalimetall-Dotierung von VO_2 anhand des Fotos von Schichten aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm, rechts) und $V_{0,918}Sr_{0,082}O_2$ (≈ 100 nm, links), abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ C$ auf Quarzglas.	97
Abbildung 6.10: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $V_{1-x}Me_xO_2$ (≈ 100 nm) mit Me = Ba (a,e), Ca (b,f), Mg (c,g) und Sr (d,h) im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ C$ (durchgezogene Kurve) und im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ C$ (gestrichelte). Die Probenschichten wurden bei $\vartheta_S = 550^\circ C$ auf Quarzglas abgeschieden (a-d) sowie bei $\vartheta_S = 450^\circ C$ auf Pufferschichten (≈ 10 nm) aus TiO_2 (e-h).	98
Abbildung 6.11: Energie der optischen Bandlücke E_g von $V_{1-x}Me_xO_2$ in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration für Me = Ba, Ca, Mg und Sr berechnet mit der Tauc-Methode anhand von Gleichung 4.6 unter der Annahme eines indirekten Bandübergangs ($m = 1/2$) und eines direkten Bandübergangs ($m = 2$). Die Probenschichten wurden bei $\vartheta_S = 550^\circ C$ auf Quarzglas abgeschieden.	100
Abbildung 6.12: Struktur einer $V_{0,875}Mg_{0,125}O_2$ -Superzelle, berechnet anhand der HSE-Hybridfunktionalmethode.	101
Abbildung 6.13: Übergangstemperatur ϑ_c von $V_{1-x}Me_xO_2$ in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration xMe für Me = Ba, Ca, Mg, Sr und W bzw. von $VO_{2-x}F_x$ in Abhängigkeit von $x(F)$	103
Abbildung 6.14: Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500$ nm) von Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ mit verschiedenen Dotierkonzentrationen $x(Sr) = 3,9, 5,9, 8,2$ und $8,9$ at.%, abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ C$ auf Quarzglas. Die durchgezogenen Kurven zeigen den Transmissionsverlauf beim Erhöhen der Messtemperatur und die gestrichelten den bei der Temperaturverringerng.....	105
Abbildung 6.15: Berechnete solare Transmission T_{sol} von Schichten aus $V_{1-x}Me_xO_2$ in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration $x(Me)$ für Me = Ba, Ca, Mg, Sr, abgeschieden bei $550^\circ C$ auf Quarzglas, im Tieftemperaturzustand für $\vartheta = 20^\circ C$ (a) und im Hochtemperaturzustand für $\vartheta = 100^\circ C$ (b). Die Berechnung wurde anhand von Gleichung 3.10 durchgeführt.	108
Abbildung 6.16: a) Veränderung der berechneten solaren Transmission ΔT_{sol} zwischen Hoch- und Tieftemperaturzustand bzw. $\vartheta_S = 100$ und $20^\circ C$ in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration $x(Me)$ für Me = Ba, Ca, Mg und Sr von Schichten aus $V_{1-x}Me_xO_2$, abgeschieden bei $550^\circ C$ auf Quarzglas. b) Berechnete Lichttransmission T_{lum} der Probenschichten im Tieftemperaturzustand (bei $\vartheta_S = 20^\circ C$) in Abhängigkeit von $x(Me)$. Die Berechnungen wurde anhand von den Gleichungen 3.10 und 3.12 durchgeführt.....	109
Abbildung 6.17: Entsprechend der Effective Medium Theory (EMT) wird ein inhomogenes Medium durch ein effektives Medium ersetzt, dessen Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} aus denen der Ausgangsmaterialien der Einschlüsse (ϵ_i) und des umgebenden Mediums (ϵ_m) gebildet wird.....	110
Abbildung 6.18: Variation der berechneten solaren Transmission ΔT_{sol} und berechnete Lichttransmission T_{lum} ($\vartheta = 20^\circ C$) von Doppelschichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2/TiO_2$ mit Herstellungstemperatur $\vartheta_S = 350^\circ C$ (a) und $\vartheta_S = 450^\circ C$ (b). Beide Werte sind in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration $x(Me)$ mit Me = Ba, Ca, Mg und Sr aufgetragen.	112
Abbildung 6.19: a) Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ (≈ 100 nm) verschiedener Dotierkonzentrationen $x(Sr)$ im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ C$ (durchgezogene Kurve) und im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ C$ (gestrichelte). Die Probenschichten wurden bei $\vartheta_S = 350^\circ C$ auf TiO_2 -Pufferschichten (≈ 10 nm) abgeschieden. b) Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500$ nm) beim Erhöhen (durchgezogene Kurven) bzw. Verringern der Messtemperatur (gestrichelte).	113
Abbildung 6.20: Color Rendering Index R_a von Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ in Abhängigkeit von der Sr-Dotierkonzentration $x(Sr)$, abgeschieden bei $\vartheta_S = 450^\circ C$ auf TiO_2 -Pufferschichten. Für die Berechnung mittels Gleichung 3.32 wurde als Referenzlichtquelle Tageslicht mit etwa 6500 K Farbtemperatur gewählt (Normlicht D65).	114
Abbildung 6.21: Parameter des $L^*a^*b^*$ -Farbraums von Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$, abgeschieden bei $\vartheta_S = 450^\circ C$ auf TiO_2 -Pufferschichten, unter Verwendung einer Referenzlichtquelle mit etwa 6500 K (D65), a) im monoklinen Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ C$; b) im rutilen Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ C$	115

Abbildung 6.22: Spezifischer elektrischer Widerstand $\rho H(\vartheta)$ und Hall-Ladungsträgerkonzentration $n(\vartheta)$ von undotiertem VO_2 (≈ 80 nm) und $\text{V}_{0,918}\text{Sr}_{0,082}\text{O}_2$ (≈ 100 nm), abgeschieden bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas, in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen $\vartheta = 100$ und 400 K.....	117
Abbildung 7.1: Aufbau des Multischichtsystems mit Antireflexionsschicht, Antidiffusionsschicht aus TiO_2 , thermochromer Schicht aus dotiertem VO_2 und Haftungsschicht aus TiO_2 (oder SnO_2) auf einem Glassubstrat.	124
Abbildung 7.2: a) Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $\text{V}_{0,971}\text{Ca}_{0,029}\text{O}_2$ (≈ 100 nm) auf TiO_2 -Pufferschichten im Wellenlängenbereich von 200 bis 2800 nm; b) im Wellenlängenbereich von 250 bis 750 nm. Die $\text{V}_{0,971}\text{Ca}_{0,029}\text{O}_2$ -Schichten wurden bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten verschiedener Schichtdicken abgeschieden, die ebenfalls bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ auf Kalknatronglasssubstraten abgeschieden wurden. Die durchgezogenen Kurven zeigen den Tieftemperaturzustand ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$) und die gestrichelten den Hochtemperaturzustand ($\vartheta = 100^\circ\text{C}$). Die gepunkteten Kurven zeigen $T(\lambda)$ der Substrate.	125
Abbildung 7.3: a) Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ (≈ 100 nm) auf Pufferschichten aus TiO_2 (10 nm) und SnO_2 (50 nm) sowie auf Quarzglas im Wellenlängenbereich von 200 bis 2800 nm; b) im Wellenlängenbereich von 250 bis 750 nm. Die $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schichten wurden bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 - (grüne Kurven) bzw. SnO_2 -Pufferschichten (blaue) und bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas (schwarze) abgeschieden. Die durchgezogenen Kurven zeigen den Tieftemperaturzustand ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$) und die gestrichelten den Hochtemperaturzustand ($\vartheta = 100^\circ\text{C}$). Die gepunkteten Kurven zeigen $T(\lambda)$ der Substrate..	127
Abbildung 7.4: Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500$ nm) von Schichten aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm), abgeschieden bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ auf SnO_2 - (blaue Kurven) und TiO_2 -Pufferschichten (grüne) sowie bei $\vartheta_S = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas (schwarze). Die durchgezogenen Kurven zeigen den Transmissionsverlauf beim Erhöhen der Messtemperatur und die gestrichelten den bei der Temperaturverringerng.....	128
Abbildung 7.5: Kristallstruktur von rutilem VO_2 (a) und von rutilem TiO_2 (b). V große Kugeln in Rot, Ti große Kugeln in Grün, O kleine Kugeln in Blau, (110)-Gitterebenen markiert in orange.....	130
Abbildung 7.6: Atompositionen in der rutilen (110)-Gitterebene des VO_2 (V-Atome grau, O gelb) und in der (110)-Gitterebene des rutilen TiO_2 (Ti cyan).....	131
Abbildung 7.7: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $\text{V}_{0,975}\text{Sr}_{0,025}\text{O}_2$ (a) und $\text{V}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{O}_2$ (b), abgeschieden bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten (≈ 10 nm), im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven) und im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte). Die Schichtdicken der $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ -Schichten betragen zwischen 35 und 200 nm.	132
Abbildung 7.8: a) Solare Transmission T_{sol} in Abhängigkeit von der Schichtdicke von $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ mit $x(\text{Sr}) = 2,5$ und 11 at.% im Tief- ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$) und Hochtemperaturzustand (100°C); ΔT_{sol} zwischen Tief- und Hochtemperaturzustand. b) Analog für $\text{V}_{1-x}\text{Ba}_x\text{O}_2$ mit $x(\text{Ba}) = 2,6$ und $6,0$ at.%. Die Probenschichten wurden bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten (≈ 10 nm) abgeschieden.....	133
Abbildung 7.9: Konturdiagramm für die berechnete Lichttransmission T_{lum} im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Linien) und die Variation der berechneten solaren Transmission ΔT_{sol} (gestrichelte) von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$, abgeschieden bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ auf TiO_2 -Pufferschichten (≈ 10 nm). Entlang der Abszisse wurde die Abhängigkeit von der Schichtdicke und entlang der Ordinate die Abhängigkeit von der Sr-Dotierkonzentration $x(\text{Sr})$ aufgetragen.	134
Abbildung 7.10: Transmission $T(\lambda)$ (a) und Reflexion $R(\lambda)$ (b) von Schichten aus VO_2 (schwarze Kurven) und $\text{V}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{O}_2$ (blaue) im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (durchgezogene Kurven) und Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ\text{C}$ (gestrichelte). Beide Probenschichten wurden auf Pufferschichten aus TiO_2 (≈ 10 nm) bei $\vartheta_S = 450^\circ\text{C}$ abgeschiedenen.....	136
Abbildung 7.11: Reflexion $R(\lambda)$ in Abhängigkeit vom Brechungsindex n_1^m der AR-Beschichtung. Das Minimum gibt den optimalen Brechungsindex für monoklines VO_2 in Version A bzw. B an. Die schwarz-grauen Kurven geben die optimale AR-Schichtdicke d_{AR} in Abhängigkeit vom entsprechenden Brechungsindex und von der Lichtwellenlänge λ zwischen 550 und 950 nm an.	137
Abbildung 7.12: a) Transmission $T(\lambda)$ von $\text{V}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{O}_2$ (schwarze Kurve) plus AR-Beschichtung aus SiO_x der Dicke 75 nm (violett), 89 nm (blau), 104 nm (cyan) sowie 133 nm (grün) in der Tieftemperaturphase ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$, durchgezogene Kurve) und Hochtemperaturphase ($\vartheta = 100^\circ\text{C}$, gestrichelte). b) Reflexion $R(\lambda)$ in Tieftemperaturphase ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$).....	139

Abbildung 7.13: a) Transmission $T(\lambda)$ von $V_{0,89}Sr_{0,11}O_2$ (≈ 130 nm, schwarze Kurve) plus AR-Beschichtung aus MgO der Dicke 66 nm (violett), 91 nm (blau) und 117 nm (cyan) sowie aus SnO_2 mit 58 nm Dicke (grün) in der Tieftemperaturphase ($\vartheta = 20^\circ C$, durchgezogene Kurve) und Hochtemperaturphase ($\vartheta = 100^\circ C$, gestrichelte). b) Reflexion $R(\lambda)$ in Tieftemperaturphase ($\vartheta = 20^\circ C$).	141
Abbildung 8.1: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $V_{0,881-y}Sr_{0,119}W_yO_2$ (≈ 100 nm), abgeschieden bei $\vartheta_S = 450^\circ C$ auf SnO_2 -Pufferschichten (≈ 50 nm), mit $y(W) = 0, 0,9$ und $1,3$ at.% im Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 10^\circ C$ (durchgezogene Linie) und bei $\vartheta = 20^\circ C$ (gepunktete) sowie im Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ C$ (gestrichelte).....	148
Abbildung 8.2: Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500$ nm) von Schichten aus $V_{0,881-y}Sr_{0,119}W_yO_2$ (≈ 100 nm) mit verschiedenen Dotierkonzentrationen $y(W) = 0, 0,9$ und $1,3$ at.%, abgeschieden bei $\vartheta_S = 450^\circ C$ auf Pufferschichten aus SnO_2 (≈ 50 nm), bei der Erhöhung der Messtemperatur (durchgezogene Kurven) und der Temperaturverringerung (gestrichelte).....	149
Abbildung 8.3: Übergangstemperatur ϑ_c von $V_{1-y}W_yO_2$ (Vierecke) und $V_{0,881-y}Sr_{0,119}W_yO_2$ (Kreise) in Abhängigkeit von der W-Dotierkonzentration $y(W)$	150
Abbildung 9.1: Gassensoraufbau aus VO_2 -Nanodrähten.....	155
Abbildung 9.2: Anordnung Target-Substratteller. Die Substratposition auf dem Substratteller ist durch Zahlen zwischen 0 und 9 markiert.....	156
Abbildung 9.3: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$, abgeschieden bei unterschiedlichen Herstellungstemperaturen $\vartheta_S = 450^\circ C$ (a), $500^\circ C$ (b), $550^\circ C$ (c), $600^\circ C$ (d), $650^\circ C$ (e), $700^\circ C$ (f) und $800^\circ C$ (g) auf Quarzglas.....	157
Abbildung 9.4: XRD-Messungen von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$ im 2θ -Winkelbereich von 10 bis 80° , abgeschieden bei $\vartheta_S = 500, 550, 600, 650, 700$ und $800^\circ C$ (von unten nach oben) auf Quarzglas. Die gestrichelten Linien markieren die beobachteten Reflexpositionen, die VO_2 in der monoklinen M_1 -Kristallstruktur zugeordnet werden konnten.....	159
Abbildung 9.5: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$, abgeschieden auf Quarzglas bei $\vartheta_S = 650^\circ C$ (a) und $800^\circ C$ (b). REM-Bruchkantenaufnahmen für $\vartheta_S = 800^\circ C$ fokussiert auf die Nanodrähte (c) und auf die Kante des Quarzglassubstrates (d). Die Depositionsdauer der Schichten betrug 60 min.....	160
Abbildung 9.6: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$, abgeschieden auf c -Saphir (a) und r -Saphir (b) bei $\vartheta_S = 800^\circ C$	162
Abbildung 9.7: XRD-Messungen von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$ im 2θ -Winkelbereich von 10 bis 80° , abgeschieden auf c -Saphir (a) und r -Saphir (b) bei $\vartheta_S = 800^\circ C$, und XRD-Messungen von den Substraten (graue Kurven). Die gestrichelten Linien markieren die beobachteten Reflexpositionen, die monoklinem VO_2 (schwarz), rhomboedrischem V_2O_3 (grün) und den Saphirsubstraten (grau) zugeordnet werden konnten.	163
Abbildung 9.8: REM-Oberflächenaufnahmen von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$, abgeschieden auf rutilen (001)- TiO_2 und (110)- TiO_2 bei $\vartheta_S = 800^\circ C$	165
Abbildung 9.9: XRD-Messungen von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$ im 2θ -Winkelbereich von 10 bis 80° , abgeschieden auf rutilen (001)- TiO_2 (a) und (110)- TiO_2 (b) bei $\vartheta_S = 800^\circ C$, und XRD-Messungen von den Substraten (graue Kurven). Die gestrichelten Linien markieren die beobachteten Reflexpositionen, die monoklinem VO_2 (schwarz), rhomboedrischem V_2O_3 (grün) und den Saphirsubstraten (grau) zugeordnet werden konnten.	166
Abbildung 9.10: Transmission $T(\lambda)$ von Schichten aus $V_{1-x}Sr_xO_2$ mit $x(Sr) = 0,5$ at.% (a), $3,6$ at.% (b) und 11 at.% (c) für den Wellenlängenbereich von 200 bis 2800 nm, abgeschieden bei $\vartheta_S = 550, 650, 750$ und $800^\circ C$ (schwarze, violette, blaue, cyane Kurven) auf Quarzglas. $T(\lambda)$ wurde für den Tieftemperaturzustand bei $\vartheta = 20^\circ C$ (durchgezogene Kurven) und den Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 100^\circ C$ (gestrichelte) dargestellt.	167
Abbildung 9.11: Temperatur-Transmissionshysterese $T(\lambda = 2500$ nm) von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$, abgeschieden bei $\vartheta_S = 650^\circ C$ (a), $700^\circ C$ (b) und $800^\circ C$ (c) auf Quarzglas, bei der Erhöhung der Messtemperatur ϑ (durchgezogene Kurven) und der Temperaturverringerung (gestrichelte). Unten ist die erste Ableitung von $T(\lambda = 2500$ nm) nach ϑ zu sehen. Anhand von angepassten Gauß-Kurven wurden die Übergangstemperaturen ermittelt (gepunktete).	168
Abbildung 9.12: a) REM-Oberflächenaufnahme von Schichten aus $V_{0,995}Sr_{0,005}O_2$, abgeschieden auf Quarzglas bei $\vartheta_S = 800^\circ C$. Zusammengewachsene Nanodrähte schließen einen Winkel von $\approx 115^\circ$ ein. Die	

(011)-Gitterebene des monoklinen VO ₂ wurde in Magenta markiert. b) TEM-Aufnahme von VO ₂ -Nanodrähten an der Zwillingssebene bzw. der Grenzfläche zwischen zwei zusammengewachsenen Nanodrähten.	171
Abbildung 9.13: [100]-Wachstumsrichtung des monoklinen VO ₂ für einen VO ₂ -Nanodraht und dessen Kristallfacetten (011), (011) und (201).....	172
Abbildung 9.14: a) Idealisierte Darstellung der Grenzfläche zwischen der (110)-Gitterebene von rutilem VO ₂ und der (110)-Gitterebene von rutilem TiO ₂ . V-Kationen sind durch grüne Kugeln dargestellt, Ti-Kationen durch rote, O-Anionen des VO ₂ durch blaue und des TiO ₂ durch cyane. b) Analog für die Grenzfläche zwischen der (001)-Gitterebene von rutilem VO ₂ und der (001)-Gitterebene von rutilem TiO ₂ . ..	173
Abbildung 9.15: Zonen des Strukturzonenmodells für steigende ϑ_S/ϑ_m (von links nach rechts).....	175
Abbildung 9.16: Prozessparameter der Sputterdeposition für die Herstellungstemperatur ϑ_S und die Sr-Dotierkonzentration Sr/(Sr + V). Nanodrähte entstanden für mit ○ markierte Probeschichten.	176

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Eigenschaften der Vanadiumoxide. E_g : Bandübergänge, ϑ_c : Übergangstemperatur des strukturellen Phasenübergangs.	23
Tabelle 3.1: Farbwiedergabewerte von VO_2 und CIE-Standardnormlicht im XYZ-, RGB- bzw. $L^*a^*b^*$ -Farbraum sowie Color Rendering Index (CRI) R_a nach DIN 6169 und CIE 1931 (2° Standard Observer) [161]. Dargestellt wurden die Werte einer auf Quarzglas bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ abgeschiedenen, 80 nm dicken VO_2 -Schicht in Tief- und Hochtemperaturzustand bei $\vartheta = 20$ (monoklin) bzw. 100°C (rutil) sowie die Spektren D50 (für horizontale Sonneneinstrahlung), D55 (am Morgen), D65 (Tageslicht) und D75 (Tageslicht, nördliche Hemisphäre).....	34
Tabelle 3.2: Idealisierte Anforderungen an Low-E- und Solar-Control-Gläser für Reflexion $R(\lambda)$ und Transmission $T(\lambda)$	37
Tabelle 4.1: Anpassungsparameter a und b zur Bestimmung der W- und F-Dotierkonzentration aus den Signalverhältnissen I_A/I_B der SIMS-Messungen ($R^2 = \text{Determinationskoeffizient}$).....	43
Tabelle 4.2: Für die Sputterdeposition verwendete Targets und Materialien.	51
Tabelle 4.3: Parameter und Einstellungen zur Abscheidung von VO_2 -Dünnschichten.	52
Tabelle 5.1: Raman-Moden und ihre Zuordnungen (ZO) für eine Schicht aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm) im monoklinen Tieftemperaturzustand ($\vartheta = 20^\circ\text{C}$) und im rutilen Hochtemperaturzustand ($\vartheta = 100^\circ\text{C}$).....	62
Tabelle 5.2: XPS-Anpassungsparameter für die Signale von $V 2p_{3/2}$ für Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ (≈ 80 nm) an der Oberfläche sowie nach dem Absputtern mit Ar^+ nach 60 s. Die W-Dotierkonzentration betrug $x(\text{W}) = 0,82, 2,0$ und $3,3$ at.% (Probe S2, S3 und S4). Die Probenschichten wurden bei $\vartheta_s = 550^\circ\text{C}$ auf Quarzglas abgeschieden.	76
Tabelle 5.3: Energetische und optische Eigenschaften für Schichten aus VO_2 , $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ und $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ (≈ 80 nm) sowie für typische Fenstergläser [121] und elektrochrome Fenster [226]. Die Probenschichten wurden auf Quarzglas bei 550°C bzw. auf TiO_2 -Pufferschichten bei 300°C ($\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$) abgeschieden.	77
Tabelle 6.1: Ionenradien, Koordinationszahl (KZ), Oxidationszahl (OZ) verschiedener Elemente.	83
Tabelle 6.2: Raman-Moden von $\text{V}_{0,964}\text{Sr}_{0,036}\text{O}_2$. Zuordn. zu Vanadaten entspr. Ref. aus der Literatur.	89
Tabelle 6.3: XPS-Zuordnungen für die Bindungsenergien (BE) von $O 1s$ und $V 2p_{3/2}$ sowie deren Abstand (Δ) entsprechend der Literaturwerte für V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 , V_2O_3 und Magnesium- sowie Calciumvanadate (bei ≈ 293 K).....	92
Tabelle 6.4: Verschiebung der Shake-up-Satelliten δ_{sat} im Vergleich zum Hauptpeak für $V 2p_{3/2}$ und $V 2p_{1/2}$ und Intensitätenverhältnisse der Satellitenpeaks zum Hauptpeak entsprechend der Berechnungen von Zimmermann et al. für V_2O_5 , VO_2 und V_2O_3	92
Tabelle 6.5: XPS-Anpassungsparameter für die Signale der Bindungsenergien (BE) von $V 2p$, $O 1s$ und $C 1s$ für Schichten aus $\text{V}_{0,917}\text{Ba}_{0,083}\text{O}_2$ (S11) und $\text{V}_{0,827}\text{Ba}_{0,173}\text{O}_2$ (S12) an der Oberfläche sowie nach dem Absputtern mit Ar^+ nach 60, 180 und 360 sec. Konzentrationen ermittelt aus den Intensitäten der Signale sowie der Shake-up-Satelliten.	93
Tabelle 6.6: Veränderung der Energie der optischen Bandlücke dE_g/dx von $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Konzentration der Dotierstoffe Ba, Ca, Mg, Sr, W sowie F ($\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$).....	100
Tabelle 6.7: Veränderung der Übergangstemperatur $d\vartheta_c/dx$ des MIT von $\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ in Abhängigkeit von der Dotierkonzentration verschiedener Dotierstoffe.....	104
Tabelle 6.8: Energetische und optische Eigenschaften von Schichten aus $\text{V}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ (≈ 100 nm) und von Solar-Control-Fenstergläsern [121].	121
Tabelle 7.1: Anforderungen für thermochrome Beschichtungen für Fensterglas, die in Abschnitt 3.4 definiert wurden, sowie energetische und optische Eigenschaften einer Schicht aus undotiertem VO_2 (≈ 80 nm), abgeschieden bei $\vartheta_s = 450^\circ\text{C}$ auf einer TiO_2 -Pufferschicht (≈ 10 nm).	123
Tabelle 7.2: Idealwerte für den Brechungsindex der AR-Schicht für die Entspiegelung von VO_2 -Schichten. Der Lichtstrahl passiert das Schichtsystem in der Reihenfolge Luft/ AR-Schicht/ VO_2 / Substrat in Version A und in der Reihenfolge Substrat/ AR-Schicht/ VO_2 / Luft in Version B.	137
Tabelle 7.3: Optische Eigenschaften einiger Materialien. $R_{AR}/\text{VO}_2(m)$ ist der mit der Matrixmethode berechnete Reflexionsgrad (Gleichung 1.13).	138
Tabelle 7.4: Thermochrome Eigenschaften von Schichtsystemen aus $\text{AR}/\text{TiO}_2/\text{V}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{O}_2/\text{TiO}_2$ mit Anti-reflexionsschichten (AR) aus SiO_2 , MgO und SnO_2	140

Tabelle 7.5: Energetische und optische Eigenschaften des Multischichtsystems MgO/TiO ₂ /V _{0,89} Sr _{0,11} O ₂ /TiO ₂ (91/10/130/10 nm) und für typische Low-E- und Solar-Control-Fenstergläser [121]..	144
Tabelle 8.1: Energetische und optische Eigenschaften für Schichten aus W-dotiertem VO ₂ (≈ 80 nm) und für Schichten aus mit W und Sr co-dotiertem VO ₂ (≈ 100 nm) sowie für typische Low-E- und Solar-Control-Fenstergläser [121].....	151
Tabelle 9.1: Übergangstemperaturen (ϑ_c), Halbwertsbreite (FWHM) der Gauß-Kurve (entspricht Hysterese-steigung S) und Hysteresebreite aus der Differenz der Hauptpeaks ($\Delta\vartheta$) von Schichten aus V _{0,995} Sr _{0,005} O ₂ , abgeschieden bei $\vartheta_S = 650, 700$ und 800°C (Probe S22-24) auf Quarzglas.	169

Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden folgende Veröffentlichungen:

Patente

- A Thermo-chromic Coating of Glass with Color Neutral Vanadium Dioxide
M. K. Dietrich, A. Polity, B. K. Meyer
WO2013189996A1 / DE102012012219A1, 24. Dezember 2013
- Gas Sensor for Detection of Hydrogen Gas
M. K. Dietrich, A. Laufer, A. Polity, B. K. Meyer
EP2594937A1 / DE102012022330A1, 17. November 2011

Zeitschriftenartikel

- Influence of doping with alkaline earth metals on the optical properties of thermo-chromic VO₂
M. K. Dietrich, B. G. Kramm, M. Becker, B. K. Meyer, A. Polity, P. J. Klar
Journal of Applied Physics, Volume 117, Number 18, May 2015
- Hydrogen sorption and desorption kinetics and hydrogenation stability of Mg-metal-hydride thin films
M. K. Dietrich, A. Laufer, G. Haas, A. Polity, B. K. Meyer
Sensors and Actuators A: Physical, Volume 206, February 2014, Pages 127–131
- Hydrogen and nitrogen incorporation in ZnO thin films grown by radio-frequency (RF) sputtering
S. Eisermann, A. Kronenberger, M. K. Dietrich, S. Petznick, A. Laufer, A. Polity, B. K. Meyer
Thin Solid Films, Volume 518, Issue 4, December 2009, Pages 1099–1102
- Wenn die Beschichtung von sich aus aktiv wird – Intelligente Fensterglasbeschichtung auf der Basis von Vanadiumdioxid
M. K. Dietrich
Glaswelt, ISSN: 0017-1107, Jg.: 66, Nr.3, 2014, Seite 186–187
- Aus der Forschung – Smart Windows aus Gießen
M. K. Dietrich, N. Günther
Hessen-Nanotech NEWS, Nr. 46, Februar 2014, Seiten 14–15

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Prof. Dr. Bruno Meyer für die Möglichkeit diese Arbeit zu erstellen und für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe. Er konnte mich bei experimentellen Problemen stets begeistern, neue Ansätze zu wählen. Des Weiteren bedanke ich mich für die Überantwortung dieses interessanten und fordernden Themas. Er ließ mir die Freiheit eigene Entscheidungen zu treffen und den Fortgang meiner Arbeit selbst zu bestimmen. Ich bin froh, dass er mich bis zum Schluss meiner Arbeit betreute und für zahlreiche Ratschläge und Diskussionen zur Verfügung stand, trotz seiner großen gesundheitlichen Probleme der letzten Monate.
- PD Dr. Angelika Polity für die Unterstützung während meiner gesamten Forschungszeit, für das Korrekturlesen dieser Arbeit und zahlreicher Projektberichte und Manuskripte von Veröffentlichungen, für die Betreuung als Leiterin der Sputter-Gruppe und für die Beantwortung hunderter Fragen. Ebenfalls bedanke ich mich für die netten Gespräche und Ratschläge zu allen möglichen Themen und besonders für die schöne Zeit am 1. Physikalischen Institut.
- Prof. Dr. Peter Klar danke ich besonders für die intensive Unterstützung meiner Arbeit seit Ende 2014. Er hat immer Interesse an den Ergebnissen meiner Arbeit gehabt und in Gesprächen wichtige und entscheidende Beiträge zum Fortgang meiner Arbeit geliefert. Des Weiteren danke ich den Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe für Mikro- und Nanostrukturphysik des 1. Physikalischen Instituts der Universität Gießen.
- Prof. Dr. Detlev Hofmann für die Unterstützung und Hilfe beim Korrigieren von Manuskripten und für die Beantwortung von unzähligen Fragen sowie für die guten Ratschläge, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.
- Prof. Dr. Martin Eickhoff als Leiter der Arbeitsgruppe für Nanotechnologische Materialien des 1. Physikalischen Instituts der Universität Gießen und den Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Zusammenarbeit hinsichtlich der Untersuchungen der Nanodrähte und für Gespräche zu den Wasserstoffsensoren, besonders Dr. Jörg Teubert, Dr. Jörg Schörmann, Max Kracht, Pascal Hille und Gesche Müntze.
- Prof. Dr. Udo Weimar, der mich freundlich am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen aufnahm, um Sensormessungen durchzuführen.
- Dr. Alexandru Oprea für die nette Betreuung am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen und für die sehr hilfreichen Ratschläge von ihm als Sensorik-Spezialist.
- Prof. Dr. Jürgen Janek erlaubte mir als Leiter des Instituts für Physikalische Festkörperchemie der Universität Gießen REM- und EDX-Messungen durchzuführen. Ebenfalls danke den Mitarbeitern seiner Arbeitsgruppe, die mich dabei unterstützten. Besonders danke ich Dr. Klaus Peppler und Rabea Dippel die mich einwiesen und betreuten.

- Prof. Dr. Christian Heiliger dem Leiter der Arbeitsgruppe für Festkörpertheorie des 1. Physikalischen Instituts der Universität Gießen und den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe für die Beantwortung meiner Fragen zur theoretischen Festkörperphysik.
- Carsten Mahr für die netten Gespräche zur theoretischen Physik und die gemeinsame Zeit im Büro.
- Bianca Eifert für die schwierigen Berechnungen der Kristallstruktur von VO_2 , für die vielen Gespräche und Diskussionen.
- Melanie Pinnisch für die Durchführung von PL-Messungen und die Hilfe bei deren Interpretation.
- Markus Schäfer für die Photolithographie zur Kontaktierung der VO_2 -Nanodrähte, die er trotz der heißen Phase seiner Doktorarbeit durchführte, und für die Ratschläge und Hilfe bei den REM-Messungen.
- Jan Müßener für die Durchführung der Photolithographie und für die elektrischen Widerstandsmessungen an den in dieser Arbeit dargestellten VO_2 -Nanodrähten.
- Pascal Becker für das gelegentliche Ausleihen von Gasflaschen für meine Wasserstoffsensorexperimente.
- Martin Becker für das Herstellen von SnO_2 -Schichten an der Ionenstrahl-Sputteranlage und für die Hilfe im Labor, die vielen Gespräche und Diskussionen. Ebenfalls danke ich für die Durchführung der in dieser Arbeit dargestellten Raman-Messungen.
- Gunther Haas für die gemeinsame Arbeit an den Wasserstoffsensoren im Zuge seiner Diplomarbeit und für die vielen hilfreichen Diskussionen und Ideen. Er stand mir als Laborpartner und beim Korrekturlesen von Manuskripten immer mit Rat und Tat zur Seite.
- Dr. Andreas Laufer für die Durchführung und die korrekte Interpretation von SIMS-Messungen.
- Dr. Achim Kronenberger für die nette Betreuung meiner Diplomarbeit, für die Hilfe und Unterstützung bei der gemeinsamen Arbeit im Sputterlabor und für die vielen netten Gespräche und Diskussionen, vor allem hinsichtlich der Interpretation und der korrekten Durchführung der XRD-Messungen.
- Philipp Schurig für die Hilfe und Unterstützung bei der gemeinsamen Arbeit im Sputterlabor.
- Philipp Hering für die Unterstützung, die Einweisung und die Probenvorbereitung bei den Hall-Messungen und für die zahlreichen Gespräche und Diskussionen sowie die Zusammenarbeit als Laborpartner.
- Daniel Reppin dafür, dass er mir bei Chemie-Problemen half, wie der korrekten Mischung von Säuren. Darüber hinaus wies er mich in die Presse zur Herstellung von Sputtertargets ein und unterstützte mich bei der gemeinsamen Arbeit im Sputterlabor.
- Benedikt Kramm, der die XPS- und SIMS-Messungen durchführte und durch seinen unermüdlichen Arbeitseinsatz zu deren korrekter Interpretation ent-

scheidend beitrug. Des Weiteren danke ich für die vielen Gespräche und Diskussionen, die zum besseren Verständnis der XPS-Methode führten.

- Dr. Yurong Su für die gemeinsame Arbeit im Sputterlabor.
- Dr. Jie Jiang, dafür dass er mir im letzten Moment einen entscheidenden Hinweis gab und für die gemeinsame Zeit im Büro.
- Yinmei Lu für die Hilfe bei den REM-Bruchkantenaufnahmen.
- Philipp Rusert dafür, dass er im Rahmen seiner Diplomarbeit die Konstruktion der SPOCK-Sputteranlage plante.
- Hans Peter Jorde für die Hilfe bei Problemen mit den Messcomputern und dem Erstellen von LabVIEW-Programmen. Darüber hinaus danke ich ihm für die vielen netten Gespräche und besonders für die zeitraubende und schwierige Konstruktion der Prototypen des Wasserstoffsensors.
- Helge Höchsmann meiner Büronachbarin für die Unterstützung und für die netten Gespräche.
- Udo Bachmann und Norbert Kuhrmann für die Wartung und Konstruktion der Sputteranlagen.
- Karl Lautenbach für die Unterstützung bei Elektrik-Problemen und für die Gespräche und Erklärungen, die entscheidend zum Verständnis des Sputtervorganges beitrugen.
- Thomas Nimmerfroh als Leiter der elektrischen Werkstatt für die Hilfe bei der Konstruktion des Prototyps des Wasserstoffsensors und bei der Unterstützung bei elektronischen Problemen. Darüber hinaus danke ich den Mitarbeitern der feinmechanischen und elektrischen Werkstatt des 1. Physikalischen Instituts der Universität Gießen für die Hilfe bei Konstruktionen und unzähligen Reparaturen an den Sputteranlagen.
- Ich danke außerdem allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Meyer und allen Mitarbeitern des 1. Physikalischen Instituts der Universität Gießen für die schöne Zeit der letzten 6 Jahre.

- Meinen Freunden für ihr Verständnis und die Ablenkungen, wann immer sie nötig waren.
- Meinen Eltern und Geschwistern, die mich bei dieser Arbeit von Beginn an unterstützten.
- Ganz besonders danke ich meiner Frau dafür, dass sie mich die ganze Zeit über unterstützt und mir immer den Rücken freigehalten hat.

Zwei Herzen, die eins sind, reißen ein Gebirge nieder.[§]

[§] Sprichwort

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbständig, ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt habe, 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

Marc Konstantin Dietrich