

**Entwicklung dotierter und undotierter
Nb₂O₅ Sol-Gel-Schichten zur
Anwendung als färbende Elektrode in
elektrochromen Systemen**

Dissertation zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
der Technischen Fakultät der Universität des
Saarlandes, Saarbrücken

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur Michael Schmitt

Institut für Neue Materialien gem. GmbH
Saarbrücken, 1999

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne die Verwendung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in anderen Prüfungsverfahren vorgelegt.

Saarbrücken, 28.08.1999

(Michael Schmitt)

Kurzzusammenfassung

Beschichtungen aus Nb_2O_5 und Nb_2O_5 dotiert mit Sn, Zr, Li, Ti oder Mo wurden mit dem Sol-Gel-Prozeß in Verbindung mit dem Tauchbeschichtungsverfahren hergestellt. Ihre optischen und elektrochemischen Eigenschaften sowie ihre Struktur wurden systematisch untersucht. Durch Variation von Sinter Temperatur und Menge an Dotierion konnten bei allen Systemen Schichten mit amorpher und hexagonaler Struktur hergestellt werden. Zusätzlich konnten mit $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}$ monokline sowie mit $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}$ und $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$ orthorhombische Strukturen erhalten werden. Alle Systeme wiesen bei Reduktion und gleichzeitiger Beladung mit Li^+ elektrochrome Eigenschaften auf. Die resultierende Einfärbung wurde als Effekt der Kristallinität interpretiert. Amorphe Schichten färbten sich braun, Schichten mit Kristalliten kleiner als 25 nm färbten sich grau, Schichten mit größeren Kristalliten blau. Mit $\text{Nb}_2\text{O}_5/0,4\text{MoO}_3$ -Beschichtungen wurden abschließend elektrochrome Zellen hergestellt und elektrochemisch und optisch untersucht.

Short abstract

Sol-gel coatings of Nb_2O_5 and Nb_2O_5 doped with Sn, Zr, Li, Ti or Mo were prepared using the dip-coating technique. Their optical and electrochemical properties and their structures were systematically examined. Coatings with amorphous and hexagonal structure were obtained with each system by variation of the sintering temperature and the amount of doping ion. Further, monoclinic structures could be obtained with $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}$, orthorhombic structures with $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}$ and $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$. All systems exhibited electrochromic properties by reduction and Li^+ -intercalation. The resulting colour of the coatings was interpreted as an effect of crystallinity. Amorphous coatings coloured brown, films with crystallites smaller than 25 nm coloured grey and coatings with larger grains coloured blue. Finally, electrochromic devices were assembled using $\text{Nb}_2\text{O}_5/0,4\text{MoO}_3$ -coatings and electrochemically and optically examined.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	1
2 STAND DER TECHNIK.....	2
2.1 DER SOL-GEL-PROZESS.....	2
2.1.1 Herstellung eines Precursors.....	2
2.1.2 Hydrolyse und Kondensation.....	3
2.1.3 Trocknung.....	4
2.1.4 Sintern.....	4
2.1.5 Beschichtungstechniken.....	5
2.2 ELEKTROCHROMIE.....	8
2.2.1 Allgemein.....	8
2.2.2 Der Färbemechanismus.....	9
2.2.3 Der Aufbau einer Dünnschichtzelle.....	11
2.2.3.1 Die optisch transparente Elektrode.....	13
2.2.3.2 Die elektrochrome Elektrode.....	13
2.2.3.3 Die Ionenspeicherschicht.....	15
2.2.3.4 Der Ionenleiter.....	16
2.2.4 Anforderungen an eine Dünnschichtzelle.....	17
2.2.5 Die Zellenspannung.....	17
2.3 NIOB(V)OXID.....	21
2.3.1 Eigenschaften von Nb ₂ O ₅	21
2.3.2 Herstellung von Nb ₂ O ₅ -Precursoren.....	22
2.3.3 Elektrochromes Nb ₂ O ₅	23
2.3.4 Dotierte Nioboxide.....	25
3 EXPERIMENTELLER TEIL.....	27
3.1 LÖSUNGS- UND SCHICHTHERSTELLUNG.....	27
3.1.1 Lösungsherstellung.....	27
3.1.1.1 Alkoxidlösungen.....	27
3.1.1.2 Niobchloridalkoxidlösungen.....	28
3.1.1.3 Mischoxidlösungen.....	28
3.1.2 Schichtherstellung.....	30
3.2 MESSVERFAHREN.....	34

3.2.1 Lösungscharakterisierung	34
3.2.1.1 Viskositätsmessung	34
3.2.1.2 Teilchengrößenbestimmung.....	34
3.2.2 Thermische Meßverfahren.....	35
3.2.2.1 Differential-Thermo-Analyse (DTA)/Thermogravimetrie (TG)	35
3.2.2.2 Massenspektroskopie (MS).....	35
3.2.3 Schichtcharakterisierung.....	36
3.2.3.1 Schichtdickenbestimmung.....	36
3.2.3.2 Bestimmung des elektrischen Widerstandes	36
3.2.3.3 Röntgenographische Charakterisierung	37
3.2.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	39
3.2.3.5 Elektrochemische Charakterisierung	39
3.2.3.6 Optische Charakterisierung	48
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	53
4.1 NIOB(V)OXID	53
4.1.1 DTA-, TG- und MS-Messungen.....	53
4.1.2 Einfluß des Lösungsmittels.....	56
4.1.3 Beschichtungen aus Niobchloridalkoxidösungen mit Ethanol.....	60
4.1.3.1 Lösungsherstellung und Charakterisierung	60
4.1.3.2 Schichtherstellung.....	61
4.1.3.3 Einfluß der Schichtausbildungsparameter.....	61
4.1.3.4 Einfluß der Sintertemperatur	62
4.1.3.5 Einfluß der Zyklenzahl	69
4.1.3.6 Vergleich der Nioboxidschichten mit Literaturdaten.....	77
4.2 DOTIERTES NIOB(V)OXID	79
4.2.1 Nb ₂ O ₅ -SnO ₂	79
4.2.2 Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂	83
4.2.3 Nb ₂ O ₅ -Li ₂ O.....	88
4.2.3.1 Variation von Lithiumanteil und Sintertemperatur	89
4.2.3.2 Einfluß der Sintertemperatur auf die Nb ₂ O ₅ -Li ₂ O-Beschichtungen.....	104
4.2.3.3 Zyklusabhängiges Verhalten der Nb ₂ O ₅ ?0,1Li ₂ O-Beschichtung	106
4.2.3.4 Vergleich der Nb ₂ O ₅ ?0,1Li ₂ O-Beschichtung mit Literaturdaten.....	109
4.2.4 Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	109
4.2.4.1 Variation von Titananteil und Sintertemperatur	111
4.2.4.2 Einfluß der Sintertemperatur auf die Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ -Beschichtungen.....	126
4.2.4.3 Zyklusabhängiges Verhalten der Nb ₂ O ₅ ?0,6TiO ₂ -Beschichtung	128

4.2.4.4 Vergleich der Nb ₂ O ₅ ?0,6TiO ₂ -Beschichtung mit Literaturdaten.....	130
4.2.5 Nb ₂ O ₅ -MoO ₃	131
4.2.5.1 Variation von Molybdänanteil und Sintertemperatur	132
4.2.5.2 Einfluß der Sintertemperatur auf die Nb ₂ O ₅ -MoO ₃ -Beschichtungen.....	149
4.2.5.3 Einfluß der Zyklenzahl auf die Nb ₂ O ₅ ?0,4MoO ₃ -Beschichtung.....	151
4.3 VERGLEICH DER BESCHICHTUNGEN	154
4.3.1 Konzentration der Dotierionen	154
4.3.2 Transmissionsgrad	156
4.3.3 Langzeitstabilität	157
4.4 INTERPRETATION.....	158
4.5 ELEKTROCHROME DÜNNSCHICHTZELLEN	161
4.5.1 Ermittlung des günstigsten Systems	161
4.5.2 Vergleich mit Literaturdaten	170
5 ZUSAMMENFASSUNG.....	172
6 LITERATURVERZEICHNIS	175
7 ANHANG.....	182
7.1 MEBKURVEN	182
7.2 REFLEKTOMETRIEMESSUNGEN	188
7.3 GERÄTELISTE.....	189
7.4 CHEMIKALIENLISTE.....	190

Symbole und Abkürzungen

A	Atommasse, Elektrodenfläche
AE	Arbeitselektrode
a-PEO	amorphes Polyethylenoxid
ATO	Antimon dotiertes Zinndioxid
b	Halbwertsbreite
c	Konzentration
C^*_o	Elektrolytkonzentration
$C_{ox, red}$	Konzentration der oxidierten bzw. reduzierten Teilchen
CA	Chronoamperometrie
CE	Färbeeffizienz
CV	Zyklische Voltammetrie
CVD	Chemical Vapour Deposition
d	Kristallitgröße, Schichtdicke
D	Diffusionskonstante
D_{γ}	relative Strahlungsfunktion der Normlichtart D ₆₅
DTA	Differential-Thermo-Analyse
e_0	Elementarladung
E	Potentialdifferenz
E^0	Standardpotential für den Elektrodenvorgang
EC	elektrochrome Elektrode
EMK	interne chemische Potentialdifferenz
f'	Dispersionskorrektur
F	Faraday-Konstante
FTO	Fluor dotiertes Zinndioxid
g	Erdbeschleunigung
GE	Gegenelektrode
h	Planck-Wirkungsquantum
h_0	Dicke der Grenzschicht
h_c	kritische Schichtdicke
i	Ladungsträger
I	Stromstärke, Lichtintensität
I_0	Lichtintensität vor der Probe
I^+	Kation
IS	Ionenspeicherschicht
ITO	Zinn dotiertes Indium(III)oxid
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
K	Kapillarkonstante
K_{Ic}	Bruchzähigkeit
LCD	Flüssigkristalldisplay
LED	lichtemittierende Diode
m	Masse
M	Metall oder metalloides Atom
MS	Massenspektroskopie
n	Anzahl der übertragenen Elektronen pro Molekül; Brechungsindex
N_A	Avogadro'sche Zahl
NASICON	$Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$
NIR	Nahes Infrarot
OD	optische Dichte
OTE	optisch transparente Elektrode
PC	Propylencarbonat
PEI	Polyethylenimid
PMMA	Polymethylmetacrylat
PPG	Polypropylenglykol

Q	Ladung
Q ₀	Gesamtladung
r	Partikelgröße
r ₀	klassischer Elektronenradius
R	Alkylkette, Gaskonstante, elektrischer Widerstand
R _⊥	Flächenwiderstand
t	Zeit
T	Temperatur, Transmission
TG	Thermogravimetrie
T, TT	Niob(V)oxid-Modifikationen
U	Klemmenspannung
U ₀	Substratgeschwindigkeit
U _P	Energie der Polaronenbindung
UV	Ultraviolett
V _{scan}	Spannungsvorschubgeschwindigkeit
V _{zieh}	Ziehgeschwindigkeit
V	Volumen
V(?)	spektraler Hellempfindlichkeitsgrad des menschlichen Auges für das Tagessehen
V _a	angelegte Spannung
V _b	Summe aller Grenzflächenspannungen
V _e	effektive Färbungsspannung
V _M	Molvolumen
Vis	sichtbarer Spektralbereich
x	Abstand
x, y	Konzentrationen
z _i	Anzahl von i pro Mol
Z	Atomzahl
?	Absorptionskoeffizient, Phase
? _{LV}	Oberflächenspannung an der Grenzfläche Gas/Flüssigkeit
? ?	interne Potentialdifferenz einer Phase
? _{IS, EC}	EMK der Ionenspeicherschicht bzw. der elektrochromen Schicht
?	statische Viskosität
?	Wellenlänge
??	spektrale Bandbreite
$\overline{?^i}$	elektrochemisches Potential von i in ?
? ⁱ	internes chemisches Potential von i in ?
?	kinematische Viskosität
?	Beugungswinkel (Röntgendiffraktogramme)
? _{1,2}	Einstrahl- bzw. Austrittswinkel gegen das Lot
? _c	kritischer Winkel der Totalreflexion
?	Dichte
?	Zugspannung
??	Lichttransmissionsgrad
? _s	solarer Lichttransmissionsgrad
?	Keisfrequenz

1 Einleitung und Zielsetzung

Der Werkstoff Glas ist schon seit Jahrhunderten ein wichtiger Industriefaktor. Heute werden Glasfasern, Hohl-, Spezial- und Flachgläser hergestellt. Flachgläser finden überwiegend im Bausektor und Automobilbau Verwendung. Eine besondere Bedeutung kommt dabei der Veredelung von Flachgläsern zu, da mit ihr eine erhebliche Wertschöpfung erzielt wird. Zu diesen Veredelungsmethoden gehört auch die Beschichtung der Gläser [1]. Ein Ziel ist dabei die Beeinflussung der transmittierten Strahlung. Dazu gehören der Schutz gegen die UV-Strahlung und die Energieeinsparung durch Reflektion der Infrarotstrahlung. Auch als Designfaktor spielt die Beschichtung von Flachgläsern eine Rolle.

Beiden Zielrichtungen kann durch die Regulierung der Lichttransmission, wie sie die chromogenen Systeme bieten [2, 3], Rechnung getragen werden. Chromogene Systeme sind in der Lage ihre optischen Eigenschaften reversibel zu ändern. Die Möglichkeit der stufenlosen Regulierung ist mit elektrochromen Zellen gegeben, die ihre Farbe durch Anlegen einer äußeren elektrischen Spannung ändern. Solche elektrochemischen Systeme beinhalten mindestens ein elektrochromes Material, das für die Färbung verantwortlich ist. Es kann sowohl organisch als auch anorganisch sein. Das größte Augenmerk der Forschung liegt dabei auf den anorganischen Oxiden, insbesondere den Übergangsmetalloxiden, die meist in Form von Beschichtungen aufgebracht werden [2]. Dem Sol-Gel-Prozeß werden aufgrund der porösen Struktur der resultierenden Schichten Vorteile gegenüber anderen Beschichtungsmethoden eingeräumt [4]. Mit dem am häufigsten untersuchten Material WO_3 , das sich blau anfärbt, wurden schon sehr gute Ergebnisse erzielt. Die Firma FLABEG GmbH bietet schon heute ein elektrochromes Fenster mit WO_3 als elektrochromes Material kommerziell an [5].

Die Suche nach Alternativen zu WO_3 hält an, insbesondere da eine „neutralere“ Farbe als blau, z.B. braun oder grau erwünscht ist. Eine solche Alternative ist Niob(V)oxid. Es färbt sich bei Li^+ -Einlagerung im amorphen Zustand braun und im kristallinen Zustand blau [6]. Von Pawlicka et al. [7, 8] wurden mit dem Sol-Gel-Verfahren elektrochrome Nb_2O_5 -Elektroden mit vielversprechenden Eigenschaften hergestellt. Daher sollte in dieser Arbeit versucht werden, ausgehend von diesem Rezept Nb_2O_5 -Schichten herzustellen und zu optimieren. Dazu sollten chemische Einflußgrößen wie die Zusammensetzung des Sols, der Einfluß der Schichtausbildungsparameter wie Sinter Temperatur und Sinterzeit, sowie kristallographische Einflüsse wie Struktur und Gefüge untersucht werden.

Im Zuge dieser Untersuchungen sollte mit Hilfe des Sol-Gel Verfahrens eine Nb_2O_5 -Elektrode entwickelt werden, die das Potential besitzt, erfolgreich als färbende Elektrode in eine elektrochromen Dünnschichtzelle integriert zu werden. Desweiteren sollte versucht werden im Zusammenspiel mit einer Ionenspeicherschicht ein funktionelles elektrochromes System zu entwickeln. Da es bisher noch nicht gelungen ist, eine funktionsfähige elektrochrome Zelle mit Nb_2O_5 herzustellen, besteht noch ein erheblicher Forschungsbedarf. Hierzu sollte diese Arbeit einen Beitrag leisten.

2 Stand der Technik

2.1 Der Sol-Gel-Prozeß

Der Sol-Gel-Prozeß ist ein naßchemisches Verfahren, mit dem keramische oder amorphe Produkte hergestellt werden können. Dies sind insbesondere Oxidgläser, die aus mehreren Komponenten bestehen, Glaskeramiken und kristalline Schichten. Es ist ein relativ altes Verfahren, bei dem sich anfangs das Interesse auf die Herstellung von SiO₂-Produkten konzentrierte [9-11]. Der industrielle Einsatz von optischen Schichten begann 1953 mit der Produktion von beschichteten Rückspiegeln [9]. Der Sol-Gel-Prozeß ist ein vielversprechendes Verfahren, das auch in Zukunft einige Vorteile gegenüber anderen Verfahren haben wird [4].

Unter dem Sol-Gel-Prozeß versteht man die Herstellung eines keramischen oder amorphen Materials durch die Herstellung eines Sols, Gelierung des Sols und Entfernung des Lösungsmittels. Eine detaillierte Beschreibung des Sol-Gel-Prozesses wurde von Brinker und Scherer [12] gegeben. Ein Sol ist eine kolloidale Dispersion fester Partikel in einer flüssigen Phase. Die Partikel müssen ausreichend klein sein, um durch die Brownsche Molekularbewegung in einem Schwebezustand gehalten werden zu können. Ein Gel ist ein Festkörper, der aus mindestens zwei Phasen besteht, wobei eine feste Phase ein Netzwerk bildet, das eine flüssige Phase unbeweglich macht [11].

Die Herstellung einer Keramik über den Sol-Gel Prozeß kann in folgende Einzelschritte unterteilt werden [12]:

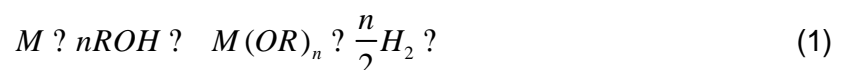
- ?? Herstellung eines Precursors
- ?? Hydrolyse und Kondensation
- ?? Trocknen
- ?? Sintern

2.1.1 Herstellung eines Precursors

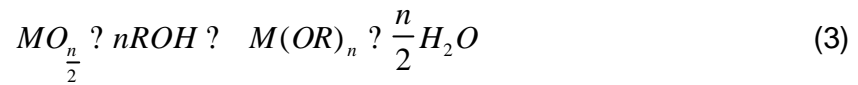
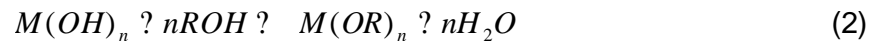
Die Ausgangsverbindung (Precursor) zur Herstellung eines Kolloids besteht aus einem Metall oder einem metalloiden Element, das von Liganden umgeben ist. Die am häufigsten benutzten Precursor sind Metallalkoxide, die durch organische Liganden gekennzeichnet sind [11]. Dies kann durch die Bezeichnung M(OR)_n beschrieben werden, wobei M ein Metall oder metalloides Atom und R eine Alkylkette ist.

Monometallische Alkoxide können durch die folgenden Reaktionen hergestellt werden [13]:

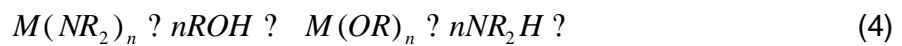
- ?? Reaktion von Metallen mit Alkohol unter Freisetzung von Wasserstoff:



?? Reaktion von Metallhydroxiden und -oxiden mit Alkohol unter Abspaltung von Wasser:



?? Reaktion von Metaldialkylaminen mit Alkohol unter Abspaltung eines Amins:



?? Alkoholysereaktionen unter Abspaltung von Alkohol:



?? Reaktionen von Metallchloriden mit Alkohol unter Abspaltung von Salzsäure:



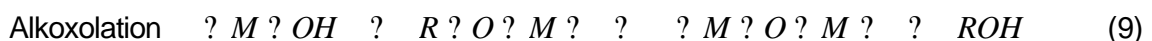
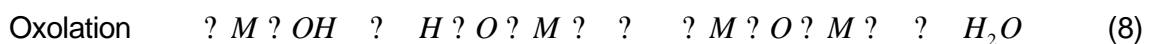
2.1.2 Hydrolyse und Kondensation

Zur Solherstellung werden die Precursor in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln hydrolysiert. Das Gel entsteht aus dem Sol durch Hydrolyse und Kondensation. Dadurch entsteht ein anorganisches Polymer, das aus M-O-M Bindungen besteht. Diese Reaktionen werden gewöhnlich folgendermaßen beschrieben [14]:

?? Hydrolyse: Durch die Einwirkung von Wasser hydrolysiert das Metallalkoxid und spaltet dabei Alkohol ab.



?? Kondensation: Bei der Kondensation bildet sich ein dreidimensionales oxidisches Netzwerk. Bei der Oxolation verbinden sich zwei Hydroxidäste unter Abspaltung eines Wassermoleküls. Bei der Alkoxolation verbindet sich ein Hydroxidast mit einem Alkoxidast unter Abspaltung eines Alkoholmoleküls.



Bei der Gelbildung laufen diese Schritte gleichzeitig ab und greifen so ineinander über. Die hier angegebenen Grundformeln stellen eine Vereinfachung der Vorgänge dar. In der Anwendung werden die Alkoxide im allgemeinen chemisch modifiziert, um die Kondensation zu verlangsamen und damit die Bildung der polymeren Verbindung kontrollieren zu können [14]. Dies geschieht mit Hilfe von Lösungsmitteln [15], sauren oder basischen Katalysatoren wie z.B. Essigsäure oder Acetylaceton, Chloriden oder chemischen Additiven. Die Wirkung der Hilfsmittel kann abhängig vom verwendeten Precursor sehr unterschiedlich sein. So ist z.B. die Gelbildungszeit eines Siliziumalkoxids gelöst in Ethanol höher als in Methanol. Dagegen ist die Gelbildungszeit eines Niobchloridalkoxides gelöst in Ethanol wesentlich kürzer als in Methanol [14].

2.1.3 Trocknung

Nach der Gelbildung wird der Prozessschritt der Trocknung durchgeführt, der mit einer Schrumpfung des Materials einher geht. Kommt es zu einer Ausbildung von Bindungen oder der gegenseitigen Anziehung von Partikeln, so daß Flüssigkeit durch die Poren gedrückt wird, erfolgt die Schrumpfung spontan [12].

Eine andere Möglichkeit ist das Ausdampfen des Lösungsmittels. Dampft das Lösungsmittel unter normalen Bedingungen aus, entstehen Kapillarspannungen in der Flüssigkeit, die eine Schrumpfung des Netzwerks verursachen. Die Kapillarspannungen werden maximal, wenn der Meniskus der Flüssigkeit in die Poren eindringt. Nachdem sich der Meniskus in die Poren zurückgezogen hat, schrumpft das Gel kaum noch. Das dadurch entstandene trockene Gel wird Xerogel genannt. Die Ausbildung von Xerogelen erfolgt bei Temperaturen bis zu 150 °C [16].

Während des Trocknens tritt bei Schichten das Problem der Rißbildung auf. Der Grund sind Zugspannungen σ in der Substratebene, die sich bei der Verfestigung des Films entwickeln. Es wird allgemein festgestellt [16], daß unterhalb einer kritischen Schichtdicke h_c keine Risse auftreten. Für gut haftende Schichten wird die kritische Dicke für den Rißfortschritt angegeben durch:

$$h_c \approx \sqrt{\frac{K_{Ic} \sigma}{E_f}} \quad (10)$$

Dabei ist K_{Ic} die Bruchzähigkeit und σ eine Funktion, die vom Verhältnis der Elastizitätsmodule der Schicht und des Substrats abhängt (für gelartige Filme ist $\sigma \approx 1$).

Wird das nasse Gel jedoch unter superkritischen Bedingungen in einem Autoklaven getrocknet, kommt es zu einer relativ geringen Schrumpfung. Das so entstandene Gel wird Aerogel genannt.

2.1.4 Sintern

Beim Sol-Gel-Prozeß treten abhängig von der Temperatur sowohl amorphe als auch kristalline Phasen auf. Die beiden Phasen unterscheiden sich stark in ihrem Sinterverhalten.

Im Fall der amorphen Schichten findet die Verdichtung durch viskoses Fließen statt [17]. Die Verdichtungsrate ist bestimmt über:

$$\frac{d\phi}{dt} \approx \frac{\gamma_{LV}}{r\eta} \quad (11)$$

Dabei ist ϕ die Dichte, γ_{LV} die Oberflächenspannung an der Grenzfläche Gas/Flüssigkeit, η die Viskosität und r die Partikelgröße.

Kristalline Materialien dagegen sintern durch Diffusion. Der Materialtransport kann entlang der Oberfläche, durch das Gitter, entlang der Korngrenzen oder über die Dampfphase

erfolgen. Für sehr kleine Partikel, wie sie in Gelen vorliegen, sind die Oberflächen- und die Korngrenzendiffusion die schnellsten Transportmechanismen.

Mit dem Sintern geht ein Kornwachstum einher. Mit jeder Korngrenze ist eine Grenzflächenenergie verknüpft. Da für kleine Partikel das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sehr hoch ist, ist auch die Grenzflächenenergie sehr hoch. Ein Kornwachstum ist mit einer Verringerung dieser Energie verbunden, weshalb ein Drang zum Kornwachstum besteht. Dieses Kornwachstum verlangsamt die Verdichtung, da die Diffusionswege entlang den Korngrenzen verlängert werden. Daher ist die Verdichtungsrate durch das viskose Fließen höher als durch die Diffusion. Deshalb werden dichte kristalline Filme zuerst im amorphen Zustand verdichtet [17]. Bei Sol-Gel-Filmen ist noch zu beachten, daß es durch den Substrateinfluß zu einer heterogenen Keimbildung und dadurch zu einer Texturierung des Films kommen kann [17].

2.1.5 Beschichtungstechniken

Es gibt eine große Anzahl von Verfahren, die zum Aufbringen von dünnen Schichten angewandt werden [18-20]. Ein weit verbreitetes Verfahren ist das Sputtern. Es beinhaltet die Bildung eines Gasplasmas im Vakuum oder in einem reaktiven Gasgemisch, indem eine Spannung zwischen einer Kathode und einer Anode angelegt wird. Die entstandenen Teilchen diffundieren zum Substratmaterial und schlagen sich dort nieder. Man unterscheidet zwischen Gleichstrom-, Hochfrequenz- und Magnetron-Sputtern. Weit verbreitet ist auch das chemische Abscheiden aus der Gasphase (Chemical Vapour Deposition: CVD). Hier werden die metallischen Oxidschichten über die Verdampfung einer geeigneten organometallischen Verbindung hergestellt, die auf der Substratoberfläche oder in deren unmittelbarer Nähe eine chemische Reaktion auslöst, welche die gewünschte Schicht auf der Substratoberfläche erzeugt. Des Weiteren werden oft die Sprüh-Pyrolyse und das Aufdampfverfahren angewendet. Es besteht auch die Möglichkeit der Abscheidung aus dem flüssigen Zustand. Dabei befindet sich das Substrat in der Lösung aus der sich die Schicht abscheiden soll. Die Abscheidung geschieht entweder chemisch oder elektrochemisch.

Bei der Sol-Gel-Technik werden bevorzugt das Schleuder- [12, 21] und das Tauchbeschichten verwendet. Das Schleuderbeschichten ist ein Verfahren, bei dem die Beschichtungslösung durch die Zentrifugalkraft auf dem Substrat verteilt wird. In dieser Arbeit wurde das Tauchbeschichten zum Aufbringen der Schichten benutzt. Das Verfahren wird sehr häufig zur Herstellung transparenter, oxidischer Schichten auf Flachglas verwendet. Die eingesetzte Technologie wird in der Literatur ausführlich beschrieben [9, 16, 21, 22]. Eine schematische Darstellung des Verfahrens ist in Abbildung 1 zu sehen. Mit dieser Methode lassen sich bis zu mehrere Mikrometer dicke Schichten auf relativ großen Substraten herstellen. Bei den Schott-Glaswerken werden damit 3?4 Quadratmeter große Substrate mit einer Titandioxidschicht von zufriedenstellender Qualität versehen [9].

Das Substrat durchläuft im Herstellungsprozeß einen Reinigungsvorgang, die eigentliche Tauchbeschichtung und die anschließende Temperaturbehandlung. Das Reinigen und Trocknen des Substrats vor dem Beschichtungsvorgang ist wichtig, um eine definierte

Startbedingung einzustellen, da die Glasfläche gleichmäßig benetzt werden muß. Nach dem Trocknen wird das Substrat in die Beschichtungslösung getaucht, welche sich gewöhnlich in einer Küvette befindet, und eine bestimmte Zeit in der Lösung belassen. Dann wird es senkrecht mit gleichmäßiger und definierter Geschwindigkeit aus dem Bad in eine wasserhaltige Atmosphäre gezogen. Möglich ist auch die umgekehrte Vorgehensweise, bei der das Substrat unbeweglich bleibt und das Lösungsbad mit konstanter Geschwindigkeit absinkt.

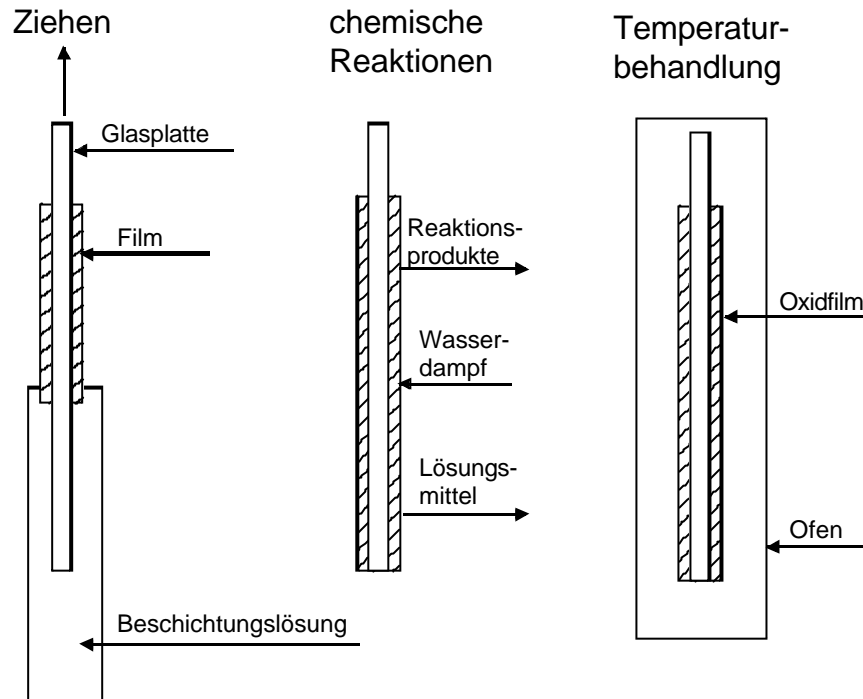


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Tauchbeschichtens [9].

Wird das Substrat aus der Lösung bewegt, dann führt es die Lösung an der Badoberfläche in einer viskosen Grenzschicht mit sich. Diese ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Die Dicke der Grenzschicht h_0 ($h_0 = h(x=0)$ in Abbildung 2) läßt sich nach einer Formel von Landau-Levich [23] für den Fall kleiner Substratgeschwindigkeit U_0 und geringer Viskosität ρ der Lösung bestimmen. Sie beruht auf dem Prinzip, daß bei der Schichtdicke h_0 die Zugkraft ($\rho U_0/h$), die Gravitationskraft (ρgh) und die Oberflächenspannung γ_{LV} an der Grenzfläche Flüssigkeit/Gas im Gleichgewicht sind. Dann ist:

$$h_0 \approx 0,94 \frac{(\rho U_0)^{\frac{2}{3}}}{\rho_{LV}^{\frac{1}{6}} \sqrt{\rho g}} \quad (12)$$

wobei ρ die Dichte der Flüssigkeit und g die Erdbeschleunigung ist.

An der freien Oberfläche teilt sich diese Grenzschicht. Dabei fließt die äußere Schicht wieder in die Beschichtungslösung zurück, während die innere an dem Substrat haften bleibt. Während des Austritts aus dem Beschichtungsbad verdünnt sich der Film kontinuierlich durch Verdampfen des Lösungsmittels, erhält eine keilähnliche Form und endet in einer wohldefinierten Trockenlinie ($x=0$ in Abbildung 2) [16].

Während des Verdampfens beginnen schon die für den Sol-Gel-Prozeß typischen chemischen Vorgänge (Hydrolyse und Kondensation, siehe Kap. 2.1.2), die zu einer verfestigten, gleichmäßigen Gel-Schicht führen. Das gelbeschichtete Substrat wird nun einer Temperaturbehandlung ausgesetzt, während der sich die Metalloxidschicht ausbildet.

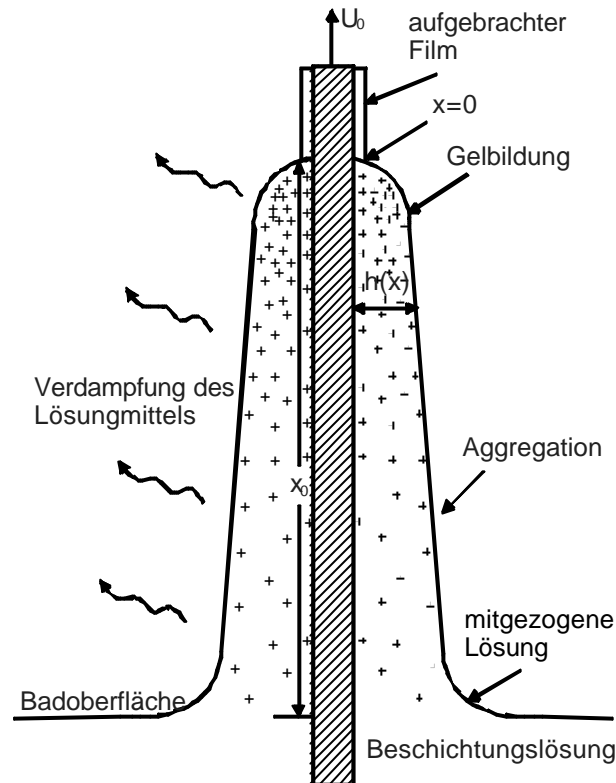


Abbildung 2: Schematische Darstellung des aus dem Lösungsbad gezogenen Films [16].

2.2 Elektrochromie

2.2.1 Allgemein

Ein elektrochromes Material ist ein Material, das seine optischen Eigenschaften durch Anlegung einer elektrischen Spannung reversibel ändern kann [2]. Elektrochromie ist seit 1953 durch eine Arbeit von Kraus [24] an Wolfram(VI)oxid bekannt. Das WO_3 wies nach kathodischer Polarisation eine tiefblaue Farbe auf. Den Beginn wissenschaftlichen und technischen Interesses bilden die Veröffentlichungen von Deb 1969 [25] und 1973 [26]. Heute ist Elektrochromie in zahlreichen organischen und anorganischen Substanzen bekannt. Fast alle sind Oxide, die in Form dünner Schichten verwendet werden [2]. Trotz zahlreicher Arbeiten zum Thema Elektrochromie sind die Grundlagen dieses Phänomens noch nicht vollständig verstanden [6].

Eine elektrochrome Zelle ist ein elektrochemisches System, bei dem mindestens eine Elektrode aus einem elektrochromen Material besteht. Elektrochrome Zellen finden zahlreiche Anwendungen. In Kraftfahrzeugen können sie als Innen- oder Außenspiegel [27] verhindern, daß der Fahrer des Wagens von den Scheinwerfern des nachfolgenden Fahrzeugs geblendet wird. Elektrochrome Systeme können im Fahrzeug auch als Sonnendach und als Frontscheibe [28] eingesetzt werden. Hier sollen sie die transmittierte Energie, insbesondere im Infrarotbereich, vermindern. Diese Möglichkeit könnte der Elektrochromie auch einen großen Markt in der Gebäudeverglasung [28, 29] als „intelligente Fenster“, sogenannte „smart windows“ [3], erschließen. Neben der Herabsetzung der Intensität des sichtbaren Lichts (von außen nach innen), kann durch die stark erhöhte Reflexion im Infrarotbereich der Verlust an Energie (von innen nach außen) durch das Fenster minimiert werden. Die zur Färbung des Systems benötigte Energie wäre verglichen mit der gesparten Wärmeenergie klein. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind elektrochrome Displays als Ersatz für die heute verwendeten Flüssigkristalldisplays (LCD) und Lichtemittierenden Dioden (LED) [2, 3, 30].

In der Elektrochromie wird hauptsächlich zwischen transmissiven und reflexiven Systemen unterschieden. Beim transmissiven System wird die Lichtintensität während des Durchtritts durch das System geschwächt (Abbildung 3). Beim reflexiven System fällt das Licht in das System ein, trifft auf eine reflektierende Rückwand und tritt durch das elektrochrome System wieder aus, legt also im Vergleich zum transmissiven System die doppelte Weglänge durch das elektrochrome System zurück und wird dadurch stärker abgeschwächt (Abbildung 4).

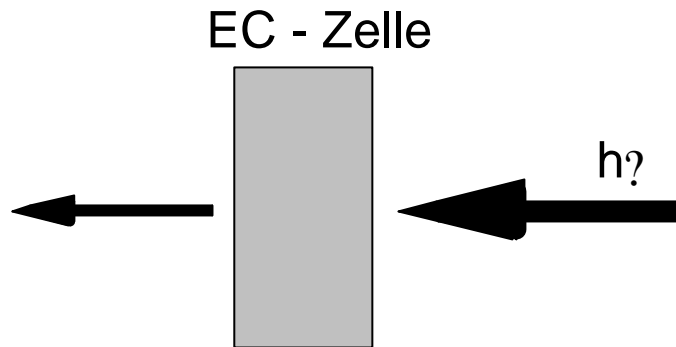


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Lichtabsorption durch ein transmissives elektrochromes System [3].

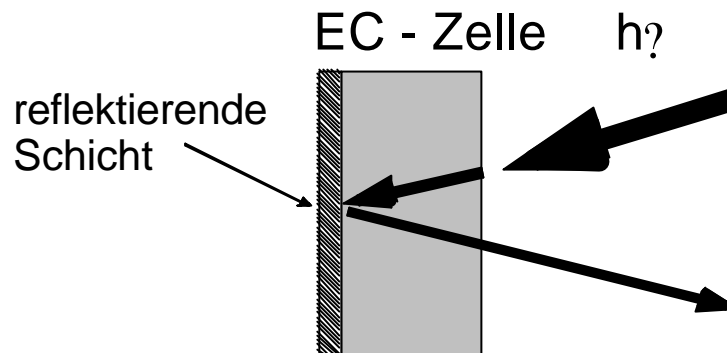


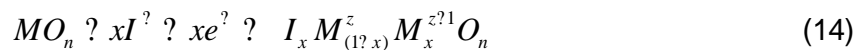
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Lichtabsorption durch ein reflexives elektrochromes System [3].

2.2.2 Der Färbemechanismus

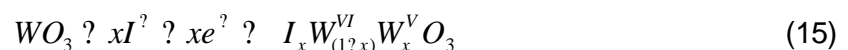
Die Absorption und die damit verbundene Färbung erfolgt je nach Material entweder durch eine teilweise Reduktion (kathodisch elektrochrom) oder durch eine teilweise Oxidation des elektrochromen Materials (anodisch elektrochrom). Dabei wird bei der Reduktion ein positiv geladenes Ion zugeführt und bei der Oxidation weggeführt. Allgemein kann die Reduktion folgendermaßen beschrieben werden [6]:



Dabei ist M ein Metallatom, I^+ ein einfach geladenes Kation wie H^+ , Li^+ , Na^+ oder K^+ und e^- ein Elektron. Dabei werden einige Metallatome reduziert und nehmen dadurch eine andere Oxidationsstufe ein, während die restlichen Metallatome ihre Oxidationsstufe beibehalten. Exakt ist dies in Gleichung (14) beschrieben. Darin ist z die Oxidationszahl.



Das für elektrochrome Anwendungen am besten untersuchte Material Wolfram(VI)oxid ist ein kathodisch elektrochromes Material. Für die elektrochemische Beladung kann folgende Gleichung aufgestellt werden [3]:



In diesem Zustand können nun verschiedene Mechanismen zur Änderung des optischen Zustands des chromogenen Materials führen. In ungeordneten Filmen reduzieren sich die diskutierten Mechanismen auf die Absorption durch kleine Polaronen oder den Intervallenz-Ladungstransfer. Die Ursache für die Färbung von amorphem WO_3 ist, wie bei den meisten elektrochromen Materialien (u.a. amorphem Nb_2O_5), die sogenannte Polaronenabsorption [2]. In der Umgebung des zusätzlichen Elektrons wird das Gitter durch dessen Coulombfeld polarisiert. Anders ausgedrückt werden kleine Polaronen gebildet, wenn Überschusselektronen ihr umgebendes Gitter so polarisieren, daß die Wellenfunktion auf einem Gitterplatz lokalisiert ist. Damit geht eine starke Unordnung und eine kleine Überlappung zwischen Wellenfunktionen benachbarter Gitterplätze einher. Das zusätzlich im Gitter vorhandene Elektron und die Gitterpolarisation können unter Absorption eines Photons von einem Wolframatom der Oxidationsstufe V zu einem Wolframatom der Oxidationsstufe VI springen und dadurch Polaronenabsorption aufzeigen (Gl.16) [2]. Die Überschussenergie während des Übergangs wird als Photon abgegeben.

$$W_A^V \rightarrow W_B^{VI} \rightarrow \text{?} \rightarrow W_A^{VI} \rightarrow W_B^V \quad (16)$$

Üblicherweise wird die optische Absorption durch kleine Polaronen mit Hinblick auf die potentielle Energie des Elektron-Gitter-Systems entlang der Koordinaten einer eindimensionalen Gitterkonfiguration, wie sie in Abbildung 5 zu sehen ist, dargestellt. Darin stellt die Kurve die Energie entlang einer Koordinaten q dar, die durch die Plätze i und j verläuft. U_p ist die Energie, die durch die Polarisation des Gitters gewonnen wird und ? eine Energieausbreitung, die durch Ungleichmäßigkeiten unter den Gitterplätzen verursacht wird. Optische Übergänge erscheinen in solchen Darstellungen vertikal (Franck-Condon-Prinzip), die zugehörige Energie ist $4U_p$. Das Polaronenabsorptionsspektrum $a_{pol}(\text{?})$ ist gegeben durch Gl. 17 [2].

$$a_{pol}(\text{?}) \approx \exp\left[-\frac{(\hbar\text{?} \text{?} \text{?} 4U_p)^2}{8U_p \hbar^2 \omega_0}\right] \quad (17)$$

Darin ist $\hbar\omega_0$ eine typische Phononenenergie.

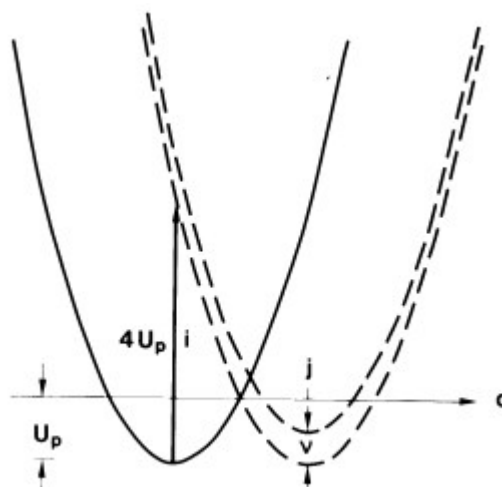
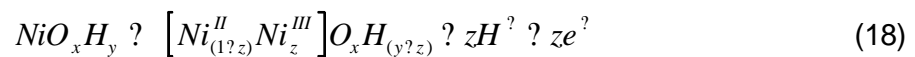


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Absorption durch kleine Polaronen [2].

Als alternatives Modell wird der Intervallenz-Ladungstransfer diskutiert [2]. Der physikalische Gehalt ist ähnlich dem der Absorption durch kleine Polaronen.

Kristallines WO_3 dagegen weist eine hohe Reflexion im Infrarot auf, die bis ins sichtbare Rot hineinreicht [2]. Dieses Phänomen wird durch freie Elektronen verursacht. Im Gegensatz zum amorphen Zustand, in dem die Elektronen gebunden sind, liegen hier die zusätzlich eingelagerten Elektronen als freie, ungebundene Elektronen vor. Unterhalb einer bestimmten Frequenz, bekannt als die Plasmafrequenz, können die Elektronen der Oszillation des elektromagnetischen Feldes folgen und dadurch Reflexion verursachen. Dies kann qualitativ durch das Drude-Modell beschrieben werden. Es beschreibt eine Streuung durch freie Elektronen ohne die Natur der Streuung in Betracht zu ziehen. Die Streuung wird durch eine konstante mittlere freie Weglänge der Elektronen charakterisiert [31].

Ein typisch anodisch elektrochromes Material ist Nickeloxid. Für seine Einfärbung vom farblosen zum braunschwarzen Zustand kann folgende Gleichung aufgestellt werden [3]:



In binären Oxiden können mehrere verschiedene Elektronenübergänge stattfinden. Bei dem Mischoxid WO_3/MoO_3 z.B. sind die Übergänge $\text{Mo}^V \rightleftharpoons \text{Mo}^{VI}$, $\text{Mo}^V \rightleftharpoons \text{W}^{VI}$ und $\text{W}^V \rightleftharpoons \text{W}^{VI}$ möglich [2].

2.2.3 Der Aufbau einer Dünnschichtzelle

Das am häufigsten angewandte System zur Regulierung der transmittierten Lichtintensität ist ein sandwichartiges Fünfschichtsystem. Es besteht aus zwei auf Glasplatten aufbrachten Schichtsystemen, die durch einen Elektrolyten bzw. Ionenleiter miteinander verbunden sind. Eine solche Anordnung ist in Abbildung 6 zu sehen. Jeder Teilkomplex besteht aus einem Glas, auf dem sich eine optisch transparente Elektrode (OTE) befindet. Auf die optisch transparente Elektrode ist entweder die elektrochrome Elektrode oder die Ionenspeicherschicht aufgebracht. Die elektrochrome Elektrode wird auch als primäre elektrochrome Elektrode und die Ionenspeicherschicht als sekundäre elektrochrome Elektrode bezeichnet. Dies liegt darin begründet, daß es Systeme mit zwei optisch modulierbaren Elektroden gibt. In solchen Systemen weist die Ionenspeicherschicht schwache elektrochrome Eigenschaften auf. Dabei wird die stärker färbende als primäre und die schwächer färbende als sekundäre elektrochrome Elektrode bezeichnet. Legt man nun eine Gleichspannung an das System an und befindet sich die elektrochrome Elektrode auf der kathodischen Seite, dann wandern Elektronen aus der optisch transparenten Elektrode und positiv geladene Ionen aus dem Ionenleiter in die elektrochrome Schicht. Gleichzeitig wandern aus der Ionenspeicherschicht positiv geladene Ionen in den Ionenleiter und Elektronen in die optisch transparente Elektrode (Abbildung 6).

Bei einem reflexiven System werden auf einer Seite Glas und optisch transparente Elektrode durch einen Metallspiegel ersetzt (Abbildung 7). Als Reflektoren werden polierte Platin- oder Rhodiumlegierungen [3] verwendet.

Nachfolgend werden die im transmissiven Fünfschichtsystem verwendeten Komponenten näher beschrieben.

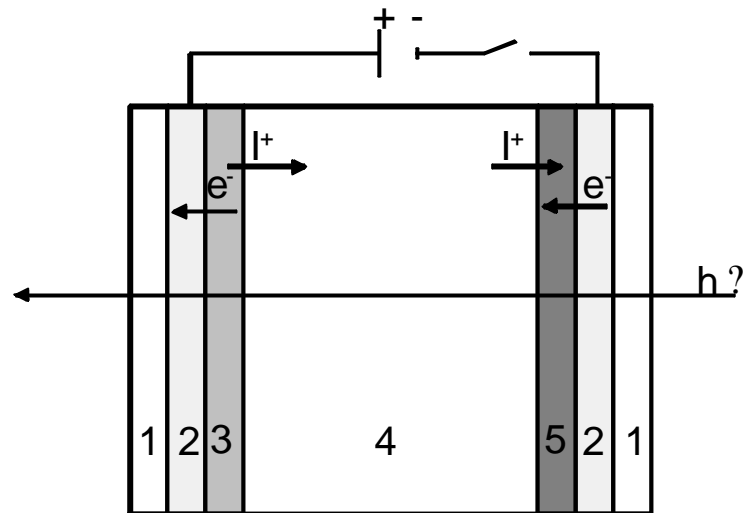


Abbildung 6: Aufbau und Funktion eines transmissiven elektrochromen Fünfschichtsystems. 1: Glas, 2: optisch transparente Elektrode, 3: sekundäre elektrochrome Schicht, 4: Ionenleiter, 5: primäre elektrochrome Schicht. I^+ : positiv geladenes Ion, e^- : Elektron [3].

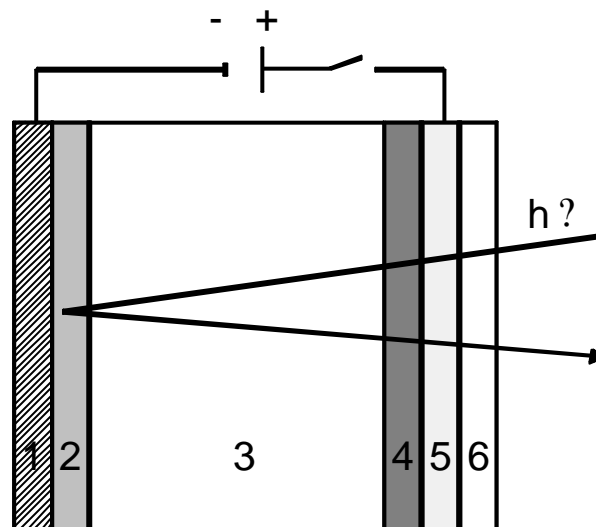


Abbildung 7: Aufbau eines reflexiven elektrochromen Systems. 1: reflektierende Gegenelektrode, 2: sekundäre elektrochrome Schicht, 3: Ionenleiter, 4: primäre elektrochrome Schicht, 5: optisch transparente Elektrode, 6: Glas [3].

2.2.3.1 Die optisch transparente Elektrode

Die optisch transparente Elektrode (OTE) ist ein Elektronenleiter und stellt dem System die Elektronen zur Verfügung, indem über sie die elektrische Spannung an die Zelle angelegt wird. Neben der hohen elektrischen Leitfähigkeit wird von ihr ein hoher Transmissionsgrad im sichtbaren Spektralbereich gefordert. Die in der Elektrochromie am häufigsten verwendeten optisch transparenten Elektroden sind mit Zinn dotiertes Indium(III)oxid (engl.: *indium tin oxide*, ITO) [2, 32-34], mit Fluor dotiertes Zinndioxid (engl.: *fluorine doped tin oxide*, FTO) [2, 28, 35], mit Antimon dotiertes Zinndioxid (engl.: *antimony doped tin oxide*, ATO) [2] oder mit Aluminium dotiertes Zink(II)oxid [2]. ITO und FTO können kommerziell mit Flächenwiderständen bis zu $5 \times 10^3 \Omega/\square$ hergestellt werden [36] und werden deshalb bevorzugt angewandt.

2.2.3.2 Die elektrochrome Elektrode

Materialien

Elektrochrome Eigenschaften wurden vor allem bei Oxiden von Übergangsmetallen beobachtet [2]. Kathodische Färbung zeigen die Oxide von Titan [35, 37, 38], Niob, Tantal, Molybdän [39] und Wolfram [26, 34, 40]. Anodische Färbung zeigen die Oxide von Chrom, Mangan, Eisen [41], Cobalt, Nickel [42], Rhodium und Iridium [43]. Vanadium(V)oxid [44] färbt sowohl kathodisch als auch anodisch ein, wohingegen Vanadium(IV)oxid anodisch elektrochrom ist. Nur die Oxide von Ti, Ni, Nb, Mo, Ta, W und Ir können im sichtbaren Wellenlängenbereich vollständig transparent sein. Es existieren auch organische elektrochrome Materialien [3], auf die hier nicht eingegangen werden soll.

Das am besten untersuchte elektrochrome Material ist Wolfram(VI)oxid (WO_3) [2, 3, 6, 26, 40, 45, 46]. Es färbt sowohl im amorphen wie im kristallinen Zustand blau ein. Der Grund für das große Interesse ist die hohe Färbefizienz (Definition siehe Kap. 3.2.3.6) von Wolframtrioxid. Sie liegt zwischen $40 \text{ cm}^2/\text{C}$ (550 nm) und $130 \text{ cm}^2/\text{C}$ (800 nm) [47].

Auch Molybdäntrioxid (MoO_3) färbt sowohl im amorphen als auch im kristallinen Zustand blau ein. Relativ unabhängig vom Herstellungsverfahren beträgt die Färbefizienz des Molybdän(VI)oxids zwischen $40 \text{ cm}^2/\text{C}$ (500 nm) und $80 \text{ cm}^2/\text{C}$ (800 nm) [2].

Titandioxid (TiO_2) färbt sich nach Einbau von Li^+ grau. Die beobachteten Färbefizienzen schwanken stark, je nach Herstellungsverfahren [2]. Die höchste wurde von Hagfeldt et al. beobachtet ($85 \text{ cm}^2/\text{C}$ bei 540 nm) [38]. Mit Chrom oder Aluminium dotiertes Titandioxid färbt sich bei Beladung blau [6].

Vanadium(V)oxid (V_2O_5) besitzt keine so starke Einfärbung wie Wolfram(VI)oxid und wird daher meistens als Gegenelektrode zu WO_3 verwendet. Die Reversibilität im amorphen Zustand ist geringer als im kristallinen Zustand [48]. Die Farbe ändert sich beim Einfärben von blau nach gelb. Es wurden abhängig vom Herstellungsverfahren auch andere Farben wie grün, grau oder rot beobachtet [3, 45].

Es werden auch Kombinationen dieser Oxide wie WO_3/MoO_3 , $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{WO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$, WO_3/TiO_2 im Fall von Wolframtrioxid verwendet. Mit ihrer Hilfe können

haltbarere Schichten und andere Farbtöne erzielt werden, als bei den reinen Oxiden [2]. Der Autor gibt keine Theorie für die Änderung des Absorptionsspektrums durch die Dotierung an.

Mikrostruktur

Einen großen Einfluß auf die elektrochromen Eigenschaften der Materialien besitzt die Struktur. Bei amorphen Materialien vermutet man wegen ihrer lockeren Struktur eine bessere Kinetik des Ein- und Ausbaus von Ionen als bei kristallinen Materialien, die i.a. eine etwas dichtere Struktur besitzen [6]. Alle anorganischen, oxidischen Werkstoffe mit elektrochromen Eigenschaften sind aus oktaedrischen MO_6 -Einheiten aufgebaut, wobei das Metallatom (M) zentral sitzt und von sechs fast äquidistanten Sauerstoffatomen umgeben ist. Die Oktaeder können über ein gemeinsames Eckatom oder über eine Kombination aus gemeinsamen Eckatomen und einer gemeinsamen Kanten miteinander verbunden sein. Man unterscheidet zwischen Schicht- und Blockstrukturen. Die Blockstrukturen können eine Defekt-Perowskitstruktur oder eine rutilartige Struktur besitzen. Die Defekt-Perowskitstruktur zeichnet sich durch gemeinsame Eckatome (Abbildung 8), die rutilartige Struktur durch die Kombination von gemeinsamen Eckatomen und Kanten aus. WO_3 und MoO_3 haben eine Defekt-Perowskitstruktur [49]. TiO_2 kann Rutil- und Anatasstruktur besitzen, wobei letztere die besseren elektrochromen Eigenschaften aufzeigt. Sie besteht aus Doppelketten aus TiO_6 -Oktaedern, die über die Eckatome miteinander verknüpft sind [2, 50]. Von elektrochromen Materialien werden gleichermaßen eine hohe Ionenleitfähigkeit und eine hohe elektrische Leitfähigkeit gefordert. Die Ionen müssen sich bewegen und in die Plätze zwischen den MO_6 -Oktaedern setzen können. Sind die Räume zwischen den Oktaedern nicht groß genug, ist keine ausreichende Kinetik des Ein- und Ausbaus der Ionen gewährleistet. In diesem Fall sollten die Materialien einen feinkörnigen Charakter mit lockeren Korngrenzen besitzen [49].

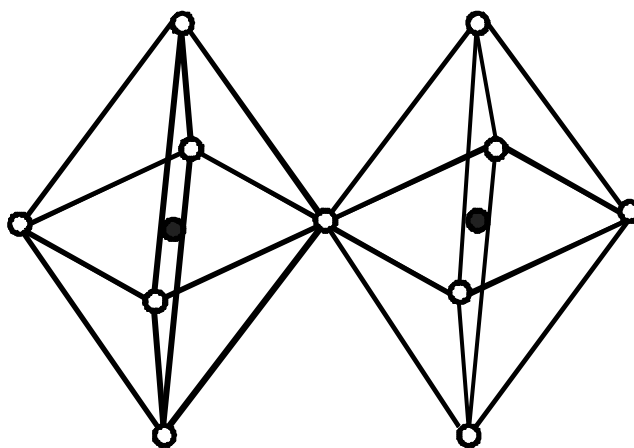


Abbildung 8: Über die Eckatome verknüpfte MO_6 -Oktaeder. \blacksquare : Metall, \circ : Sauerstoff.

2.2.3.3 Die Ionenspeicherschicht

Die Ionenspeicherschicht, die oft auch als Gegenelektrode bezeichnet wird, stellt der elektrochromen Elektrode die zum Ladungsausgleich notwendigen Ionen zur Verfügung und entzieht sie dieser wieder. Dadurch ermöglicht sie ein reversibles Verhalten des Gesamtsystems. Sie liefert kathodisch elektrochromen Elektroden bei der Einfärbung die Ionen und nimmt sie bei der Entfärbung wieder auf. Umgekehrt verhält es sich bei anodisch färbenden elektrochromen Elektroden. Meistens werden optisch passive Elektroden als Gegenelektroden verwendet, aber um den Färbefeffekt zu steigern, werden auch zur primären elektrochromen Schicht entgegengesetzt färbende sekundäre elektrochrome Schichten eingesetzt. Ist z.B. die primäre Elektrode kathodisch elektrochrom, so ist die sekundäre Elektrode anodisch elektrochrom. In diesem Sinne werden zu Wolfram(VI)oxid als Gegenelektroden oft Iridium(IV)oxid, Nickel(II)oxid oder Vanadium(V)oxid benutzt [2]. Als optisch passive Gegenelektroden zu kathodisch elektrochromen Schichten wurden viele verschiedene Materialien untersucht.

Eine optisch passive Gegenelektrode ist ITO [2, 33, 51], das gewöhnlich nur als optisch transparente Elektrode eingesetzt wird. Es konnten Ladungskapazitäten bis zu 15 mC/cm^2 erreicht werden [51], aber es wurde eine irreversible Transmissionsänderung bei Lithiumeinbau beobachtet [33, 51], die nur bei kleinem Molverhältnis von Lithium zu ITO zu vernachlässigen ist.

Weitere optisch passive Elektroden sind Cer(IV)oxid (CeO_2) [52] und Mischoxide mit CeO_2 , wie $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ [2, 6, 53, 54]. Mit CeO_2 wurden Ladungskapazitäten von 20 mC/cm^2 erreicht [52], die Kinetik des Ladungseinbaus ist aber sehr langsam. Ähnliche Werte wurden mit Zirkonoxid-Ceroxid-Verbindungen erhalten, allerdings mit schlechter Langzeitstabilität [55]. Bei $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ -Proben wurden ähnliche Ladungskapazitäten, aber schnellere Kinetiken gemessen. So berichten Kullman et al. [53] von 17 mC/cm^2 bewegter Ladung nach dem ersten und 11 mC/cm^2 nach dem 1000. Schaltzyklus.

Zinnoxid [2, 56] und dotiertes Zinnoxid [57, 58] wurden ebenfalls auf ihre Eignung als optisch passive Elektrode untersucht. Orel et al. erreichten eine Ladungskapazität von $11,3 \text{ mC/cm}^2$ [58].

V_2O_5 ist die am häufigsten verwendete Gegenelektrode [6]. Ihr Nachteil ist, daß sie selbst eine Färbung bei Ioneneinbau aufweist. Hierzu wird vor allem auf die Arbeiten von Livage et al. [59-61] und Yoshino et al. [62] verwiesen.

Auch das kathodisch färbende Niob(V)oxid wurde schon als Gegenelektrode verwendet. Cogan et al. [63, 64] führten elektrochemische Messungen an einer elektrochromen Zelle mit gesputtertem, amorphem Niob(V)oxid durch, das eine niedrige Änderung der optischen Dichte aufweist. Als primäre elektrochrome Elektrode dienten kristallines Wolframtrioxid bzw. amorphes WO_3 . 1 N Lithiumperchlorat (LiClO_4) in Propylencarbonat diente als Elektrolyt. Die Zellen wurden galvanostatischen Schaltzyklen mit Stromstärken zwischen 12 und $45 \mu\text{A/cm}^2$ ausgesetzt. Die Kombination aus kristallinem WO_3 und amorphem Nb_2O_5 änderte ihre optische Transmission im NIR (1400 nm) von 50 % auf 25 %, während sie im sichtbaren Bereich (600 nm) transparent blieb. Eine Kombination aus amorphem WO_3 und amorphem Nb_2O_5 hingegen änderte ihre Transmission von 52 % auf 20 % bei

800 nm. Ashrit et al. [65] verwendeten ebenfalls die Kombination $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Das Niob(V)oxid wurde ebenfalls durch Sputtern aufgebracht. Als Ionenleiter diente Lithiummetaborat (LiBO_2). Die Transmissionsänderung betrug im sichtbaren Bereich ca. 10 %. Ma et al. [66] benutzten Nb_2O_5 als Gegenelektrode zu Nickeloxid, das mit Cobalt dotiert wurde ($\text{NiO}:\text{Co}$). Amorphes Polyethylenoxid (a-PEO) diente als fester, polymerer Elektrolyt. Das Nb_2O_5 wurde durch Sputtern und durch elektrochemisches Abscheiden hergestellt. Die EC-Zelle mit dem gesputterten Nb_2O_5 änderte den Lichttransmissionsgrad durch Protoneninterkalation von $\tau=0,65$ auf $\tau=0,16$ und den solaren Lichttransmissionsgrad von $\tau_s=0,45$ auf $\tau_s=0,15$. Die Zelle mit dem elektrochemisch abgeschiedenen Nb_2O_5 änderte den Lichttransmissionsgrad τ von 0,57 auf 0,2 und den solaren Lichttransmissionsgrad τ_s von 0,44 auf 0,22.

2.2.3.4 Der Ionenleiter

Der Zweck des Ionenleiters ist der Transport der Ionen zwischen der Ionenspeicherelektrode und der elektrochromen Elektrode. Die transportierten Ionen können H^+ , Li^+ , Na^+ oder K^+ sein. Ionenleiter werden in fester oder flüssiger Form verwendet. Ein typischer Protonenleiter ist ein wässriger Schwefelsäureelektrolyt. Da es Probleme mit der Langzeitstabilität elektrochromer Anwendungen mit wässrigen, sauren Elektrolyten gab, wurde in zunehmendem Maß Lithiumperchlorat in Propylencarbonat verwendet [49].

Als festes organisches oder anorganisches Material verklebt der Ionenleiter zusätzlich noch die beiden Teilsysteme miteinander [2]. Die häufigsten Arbeiten, die sich mit anorganischen Ionenleitern aus Bulkmaterial beschäftigten, benutzten Protonenleiter [67-70] wie zum Beispiel Zirkonoxidhydrogenphosphathydrat ($\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Als natriumleitende Materialien sind $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (Natrium- γ -Aluminiumoxid) [71] und $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (NASICON) [72] untersucht worden. Alternativ zu den Ionenleitern aus Bulkmaterialien werden zunehmend Ionenleiter aus Dünnschichten verwendet. Zuerst sind hier die wasserhaltigen, porösen, dielektrischen Schichten [73-75] wie Magnesiumfluorid [76] und Chrom(VI)oxid [77] zu nennen. Es wurden ebenfalls Arbeiten mit lithiumleitenden Schichten [78-80] wie z. B. Magnesiumfluorid ($\text{MgF}_2:\text{Li}$) [81] und Lithiumniobat (LiNbO_3) [82, 83] durchgeführt.

Eine weitere Gruppe stellen die Polymerelektrolyten dar, deren mechanische Flexibilität verglichen mit den Bulk- und Dünnschichtmaterialien hoch ist. Als polymere Protonenleiter wurden vor allem Poly-2-acrylamid-2-methylpropansulfonsäure (Poly-AMPS) [84, 85], sowie Mischungen von Phosphorsäure [86-88] oder Schwefelsäure [88] mit Polymeren wie Polyethylenoxid (PEO) verwendet. Der am häufigsten verwendete Li^+ -Leiter ist eine Mischung aus Lithiumperchlorat mit Polyethylenoxid ($(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$) [89]. Interessante Möglichkeiten zur Anwendung bei Raumtemperatur bieten Mischungen von Lithiumtrifluormethansulfonat (LiCF_3SO_3) und Lithiumperchlorat mit Polypropylenglykol und Polymethylmetacrylat (PPG-PMMA) [90, 91], Polyethylenimid (PEI) [88] und Polyethylenglykol [92].

Während in der Forschung meist flüssige Elektrolyte verwendet werden, bevorzugt man in der Anwendung feste Ionenleiter. Um eine akzeptable Färb- und Entfärbekinetik zu erreichen, sollte die Ionenleitfähigkeit zwischen 10^{-4} und 10^{-7} S/cm liegen [2]. Um eine Entladung zu vermeiden und dadurch den optisch modulierten Zustand zu erhalten (Memoryeffekt), sollte die Elektronenleitfähigkeit des Ionenleiters kleiner als 10^{-12} S/cm sein.

2.2.4 Anforderungen an eine Dünnschichtzelle

Die in der Literatur angegebenen Anforderungen an elektrochrome Systeme [6, 28, 93] sind abhängig vom Verwendungszweck. So geben Czanderna et al. [93] für ein elektrochromes Fenster (EC-Fenster) eine reversible Änderung des Transmissionsgrades im sichtbaren Bereich von über 50 % im ungefärbten auf weniger als 10 % im gefärbten Zustand vor. Ähnliche Werte gelten für die solare Transmission. Die Reflexion im nahen Infrarot soll kleiner als 20 % im ungefärbten und größer als 70 % im gefärbten Zustand sein. Das Fenster soll sich in bis zu 60 s einfärben und dazu eine Spannung von bis zu 3 V für kleine Fenster und bis zu 24 V für große Fenster benötigen. Die geforderte minimale Lebenszeit ist 10.000 Zyklen bzw. 5 Jahre. Daneben darf ein Temperaturgradient zwischen -30°C und $+70^{\circ}\text{C}$ der Zelle keinen Schaden zufügen. Ähnlich sind die Anforderungen an Windschutzscheiben und Sonnendächer für Kraftfahrzeuge. Die Ein- und Entfärbezeiten müssen bei Displays und Autorückspiegeln wesentlich kürzer sein, im Idealfall im Millisekundenbereich. Für alle Anwendungen gilt die Prämisse der optischen Homogenität. Des Weiteren spielen wirtschaftliche Faktoren wie Energieverbrauch und Produktionskosten eine Rolle [6].

2.2.5 Die Zellenspannung

Die typische Arbeitsspannung einer elektrochromen Zelle mit einem anorganischen Lithiumleiter als Ionenleiter liegt zwischen 1,3 und 3 V. Der zur Färbung benötigte Strom I kann ausgedrückt werden als [76]:

$$I = V_e / R_t = [V_a - (\eta_{IS} + \eta_{EC}) - V_b] / R_t \quad (19)$$

wobei V_e die effektive Färbungsspannung, R_t die Summe aller Widerstände zu den elektrischen und ionischen Strömen in den verschiedenen Schichten, V_a die an der Zelle angelegte Spannung und V_b die Summe aller Grenzflächenspannungen ist. η_{IS} ist die interne chemische Potentialdifferenz (EMK) der Ionenspeicherschicht (IS) und η_{EC} die EMK der elektrochromen Schicht (EC). Von Rauh und Cogan [85] wurde die fundamentale Bedeutung der EMK-Unterschiede der Halbzellen für die Betriebsspannung einer elektrochromen Zelle herausgestellt.

Eine graphische Methode, welche allein die Potentialunterschiede der beiden Elektroden berücksichtigt, um die Anwendbarkeit einer EC/IS-Kombination vorauszusagen, wurde von Bullock und Branz [94] vorgestellt. Sie wendeten diesen Ansatz auf den Einbau von Li^+ in das System $\text{WO}_3 / \text{V}_2\text{O}_5$ an. Die Elektrodenreaktionen sind:



$$I_y V_2 O_5 \rightleftharpoons V_2 O_5 + y e^- + y I^+ \quad (21)$$

Das elektrochemische Potential μ_i^e des Ladungsträgers i in der Phase α ist mit dem internen chemischen Potential μ_i^i von i in einer Phase α verknüpft über die interne Potentialdifferenz einer Phase α :

$$\mu_i^e = \mu_i^i - z_i F \eta_\alpha \quad (22)$$

Dabei ist z_i die Anzahl von i pro Mol Oxid und F die Faraday-Konstante. Sind die Reaktionen im Gleichgewicht, so sind die elektrochemischen Potentiale in der elektrochromen Schicht η_{EC} und in der Ionenspeicherschicht η_{IS} gleich (Gl.23).

$$\eta_{EC} = \eta_{IS} \quad (23)$$

Durch Umformung erhält man Gl.24:

$$\eta_{IS} = \eta_{EC} - \frac{1}{z_{Li} F} (\mu_{EC} - \mu_{IS}) \quad (24)$$

Die EMK-Differenz in Gl.19 kann also durch die chemischen Potentiale ausgedrückt werden. Sind die Reaktionen in der elektrochromen und in der Ionenspeicherschicht im Gleichgewicht, dann gilt:

$$\mu_{EC}(x) = \mu_{IS}(y) \quad (25)$$

Eine angelegte Spannung verschiebt das Gleichgewicht der Reaktionen zu neuen Gleichgewichtskonzentrationen x und y gemäß der Gleichung:

$$\mu_{EC}(x) = \mu_{IS}(y) + e_0 V_a \quad (26)$$

wobei $\mu_{EC}(x)$ und $\mu_{IS}(y)$ die internen chemischen Potentialfunktionen von Lithium in der elektrochromen und in der Ionenspeicherschicht sind, e_0 die Elementarladung und V_a die angelegte Spannung ist. Die angelegte Spannung V_a kann gemäß Gl.26 als Funktion der beiden Konzentrationen x und y dargestellt werden:

$$e_0 V(x, y) = \mu_{EC}(x) - \mu_{IS}(y) \quad (27)$$

Nach Aufnahme von Coulometrischen Titrationskurven der beiden Halbzellen (Abbildung 9) können nach Gl.(27) Äquipotentialkurven in der x - y -Ebene eingezeichnet werden (Abbildung 10). In der Zelle bleibt der Gehalt an Lithium konstant. So sind x und y verknüpft über:

$$e_0 \eta_{EC} d_{EC} x = e_0 \eta_{IS} d_{IS} y = Q_0 \cdot \quad (28)$$

η_{EC} und η_{IS} sind die molaren Dichten der elektrochromen Elektrode und der Ionenspeicherschicht, d_{EC} und d_{IS} sind die entsprechenden Schichtdicken und Q_0 ist die gesamte Ladung der mobilen Ionen in der Zelle. In der x - y -Ebene erscheint die Ladungserhaltung als Gerade mit der Steigung r (Gl. 29) und dem y -Achsenabschnitt y_0 (Gl. 30).

$$r \approx \frac{?_{EC} d_{EC}}{?_{IS} d_{IS}} \quad (29)$$

$$y_0 \approx \frac{Q_0}{e_0 ?_{IS} d_{IS}} \quad (30)$$

Die Schnittpunkte der Geraden mit den Äquipotentialkurven stellen Zellenspannungen in Abhängigkeit von der Li-Einlagerung bei dem Verhältnis r dar. Durch Auftragen dieser Punkte für jedes Verhältnis r (Abbildung 11) konnten die Autoren nun ein günstiges Verhältnis r und damit eine günstige Zellengeometrie ermitteln. Da dieses Verfahren eine starke Vereinfachung der Sachlage darstellt, eignet es sich zwar zur Abschätzung, gibt aber aufgrund der Vernachlässigung der Innenwiderstände aus Gl. 19 den Tatbestand nur qualitativ wieder. Es ist noch anzumerken, daß in Abbildung 11 die Li^+ -Einlagerung erstaunlicherweise bei positiven Zellenspannungen aufgetragen ist. In der hier vorgestellten Arbeit werden die Li^+ -Einlagerungen bei negativen Zellenspannungen stattfinden und auch so aufgetragen werden.

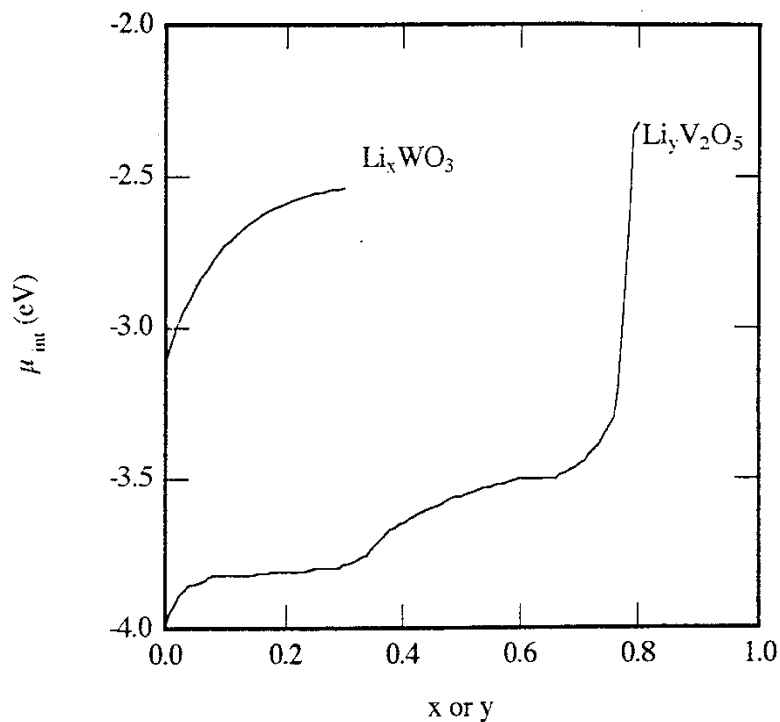


Abbildung 9: Coulometrische Titrationsen einer WO_3 - und einer V_2O_5 -Beschichtung [94].

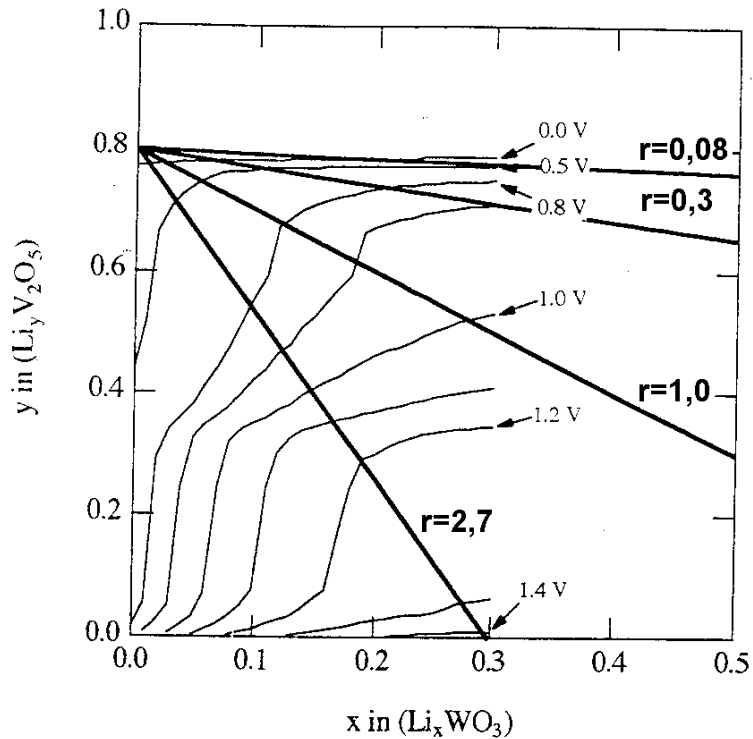


Abbildung 10: Äquipotentialkurven in der x-y-Ebene, die aus Abbildung 9 ermittelt wurden. x gibt den Grad der Li-Einlagerung in WO_3 und y den Grad der Li-Einlagerung in V_2O_5 an [94]. Die Geraden stellen Verhältnisse r aus Gl.29 dar.

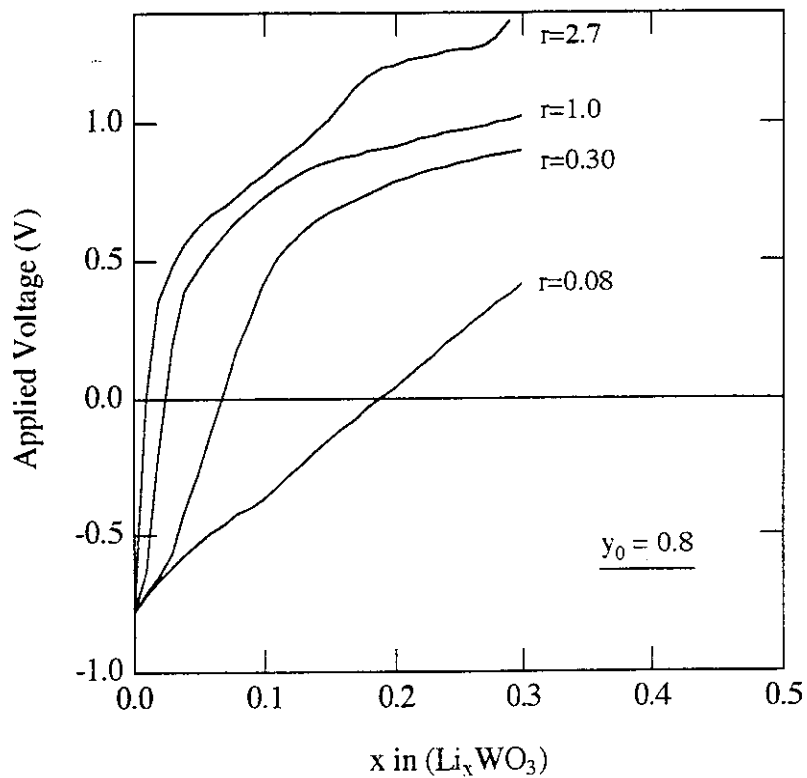


Abbildung 11: Graphisch bestimmte Zellenspannung in Abhängigkeit vom Li-Einlagerungsgrad [94].

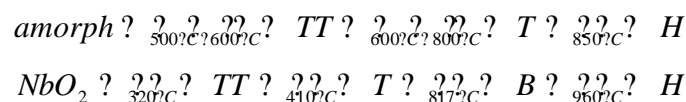
2.3 Niob(V)oxid

Nb_2O_5 ist das Sauerstoffreichste der Nioboxide [95]. Kristallines Niob(V)oxid kann durch Oxidation von metallischem Niob oder niederen Nioboxiden, z.B. durch Erhitzen von metallischem Niob bei etwa 550°C an Luft, hergestellt werden. Nb_2O_5 -Pulver entsteht durch Reaktion von NbCl_5 mit NO_2 in der Gasphase bei 400 °C unter Ausschluß von Wasser. Amorphes Nb_2O_5 bildet sich durch Erhitzen von Niobpulver zwischen 260 °C und 350 °C oder durch Dehydratisieren von Niob(V)aquoxiden. Durch Erhitzen von amorphem Nb_2O_5 entsteht ebenfalls kristallines Nb_2O_5 . Nb_2O_5 -Schichten können durch viele bekannte Verfahren hergestellt werden, z.B. durch anodische Oxidation, Sputtern, Pyrolyse und über das Sol-Gel-Verfahren.

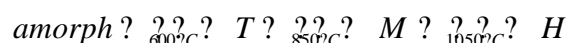
2.3.1 Eigenschaften von Nb_2O_5

Nb_2O_5 besitzt eine komplexe Kristallchemie. Gemäß der Nomenklatur von Brauer [96] und Schäfer et al. [97] gibt es Phasen wie B, H, M, N, P, R, T und TT. Mehrere dieser Phasen kann man sich aus Blöcken (oder Reihen) mit über die Ecken verknüpften NbO_6 -Oktaedern aufgebaut vorstellen. Die Blöcke besitzen einen genau definierten Querschnitt in einer Ebene. Die einfachste Struktur, das R- Nb_2O_5 , enthält Blöcke mit Querschnitten aus 2?2-Oktaedern. Bestehen die Querschnitte aus 4?4-Oktaedern, spricht man von M- Nb_2O_5 und N- Nb_2O_5 . In H- Nb_2O_5 (auch ?- Nb_2O_5) enthalten die Blöcke Querschnitte aus 3?4- und 3?5-Oktaedern und tetragonal orientierten Niobatomen. Das hochdichte B- Nb_2O_5 besitzt eine Rutilstruktur [2]. Im Gegensatz dazu besitzen die Niedrigtemperaturformen, die TT- und die T-Phase, keine Blockstruktur [98]. Die am häufigsten beobachteten Phasen sind die TT-, T-, M- und die H-Phase. Man nimmt an, daß die TT-Phase streng genommen kein Niob(V)oxid ist [99]. Sie hat zwar eine ähnliche Kristallstruktur wie die T-Phase, aber einige Sauerstoffatome sind durch monovalente Spezies wie OH^- , Cl^- oder Leerstellen ersetzt.

Die unterschiedlichen Modifikationen treten abhängig von der Sintertemperatur und dem Herstellungsverfahren auf. Beginnend bei niedrigeren Temperaturen werden von Schäfer et al. [97] folgende Phasenübergänge angegeben:



Brauer fand [96]:



Die Kristallstrukturen der verschiedenen Modifikationen werden allerdings in der Literatur unterschiedlich angegeben. Granqvist [2] bezeichnet das M- Nb_2O_5 als tetragonal, wohingegen die anderen Phasen monoklin sind. Gemäß Emmenberger et al. [100] ist P tetragonal, T wahrscheinlich orthorhombisch, B, H und M monoklin. Von Frevel et al. [101] wird die TT - Phase als pseudohexagonal und die T-Phase als orthorhombisch oder monoklin angegeben. Auch von Ikeya et al. [98] wird die TT-Phase als pseudohexagonal

und die T-Phase als monoklin angegeben. Tamura [102] indiziert die TT-Phase als monoklin.

Stöchiometrisches Nb_2O_5 ist ein Isolator [95]. Bei Abweichung der Stöchiometrie wird Elektronenüberschußleitung (n-Halbleitung) beobachtet. Bei Zimmertemperatur beträgt die Leitfähigkeit ρ an Einkristallen der H-Modifikation $3 \cdot 10^{-6}$ S/cm für stöchiometrisches Nb_2O_5 und $3 \cdot 10^3$ S/cm für $Nb_2O_{4,978}$. Als Leitungsband dient das 4d-Band der Niobionen und als Valenzband das 2p-Band der Sauerstoffionen. Aus optischen Messungen wurde eine Bandlücke zwischen 3,2 und 4 eV ermittelt.

Der Brechungsindex von amorphem Nb_2O_5 wird zwischen 2,0 und 2,26 angegeben (zwischen 300 und 620 nm) [95]. Bei einer Wellenlänge von 632,8 nm wurde der Brechungsindex von H- Nb_2O_5 zu 2,6, von B- Nb_2O_5 zu 2,46 und von P- Nb_2O_5 zu 2,5 bestimmt.

Die gemessenen Dichten sind sehr unterschiedlich. So wurden für amorphes Nb_2O_5 Werte zwischen $4,36 \text{ g/cm}^3$ und $5,12 \text{ g/cm}^3$ angegeben [95]. Röntgenographisch bestimmte Dichtewerte einkristalliner Proben sind in Tabelle 1 aufgeführt.

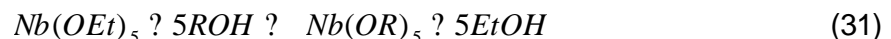
Tabelle 1: Röntgenographisch bestimmte Dichten verschiedener Nb_2O_5 -Modifikationen.

Modifikation	TT	T	B	H	R	P
Dichte [g/cm^3]	4,99	5,00	5,29	4,51	4,53	4,57

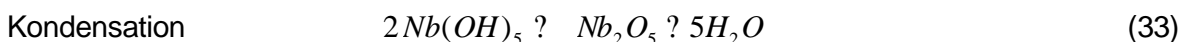
2.3.2 Herstellung von Nb_2O_5 -Precursoren

In der vorliegenden Arbeit wurden als Precursor Niobalkoxide und Niobchloridalkoxide verwendet. Daher werden an dieser Stelle ihre in der Literatur beschriebenen Herstellungsmethoden dargestellt.

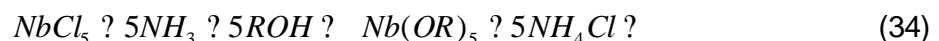
Zur Herstellung von Niobalkoxiden werden hauptsächlich zwei Methoden in der Literatur erwähnt [103]. Die erste Möglichkeit besteht im Lösen von Niobethoxid in Alkoholen, wie in Gl. 31 beschrieben:



Dabei ist R ein Alkyl. Hierauf basierend löste Özer [104] Niobpentaethoxid in Ethanol und fügte anschließend zur Hydrolyse Essigsäure hinzu. Für Hydrolyse und Kondensation vermutete er folgende Reaktionen:



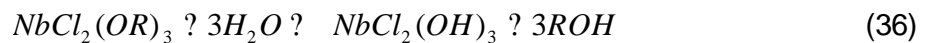
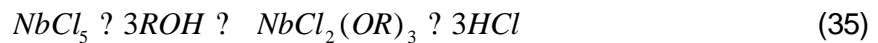
Die zweite Möglichkeit ist das Lösen von Niobpentachlorid in Alkohol, wobei gleichzeitig das Chlor ausgefällt wird. Dadurch entsteht ein Alkoxid. Zum Ausfällen wird entweder Ammoniak (Ammoniakmethode) oder Natrium (Natriummethode) verwendet. Bradley et al. [103] verwendeten die Ammoniakmethode. Sie beschrieben folgende Reaktion:



Das Alkoxid wird anschließend mit Wasser hydrolysiert.

Avellaneda et al. [105] stellten ein Sol mit der Natriummethode her. Sie lösten das Niobchlorid in Butanol, fällten das Chlor mit Hilfe von Natrium aus und zentrifugierten das entstandene Natriumchlorid ab. Durch die anschließende Zugabe von Eisessig wurde die Lösung vorhydrolysiert und gleichzeitig stabilisiert.

Zur Herstellung von Niobchloridalkoxiden wird i.a. Niobpentachlorid in Alkoholen gelöst, wobei gleichzeitig Salzsäure entsteht. Dies wird beschrieben durch [14, 106, 107]:



Der Anteil der ersetzten Chlorionen kann nicht immer genau bestimmt werden, so daß das Produkt oft allgemein als $NbCl_n(OR)_{5-n}$ formuliert wird. Von Pawlicka et al. [7] wurde diese Methode zur Herstellung angewandt. Hier wurde Niobpentachlorid mit Butanol und Essigsäure vermischt. Diese Lösung wurde einer anschließenden Ultraschallbehandlung ausgesetzt (sonokatalytisches Verfahren), wodurch der Effekt der Vorhydrolyse im Sol verstärkt werden soll. Dieses Verfahren wurde in der vorliegenden Arbeit angewendet.

2.3.3 Elektrochromes Nb_2O_5

Aufgrund der elektrochromen Eigenschaft von Nb_2O_5 nach der Ioneneinlagerung im amorphen Zustand braun und im kristallinen Zustand blau einzufärben, ist es auf großes Interesse gestoßen. Auch seine starke chemische Beständigkeit hat Anlaß zur Hoffnung gegeben, man könne WO_3 damit ersetzen.

Reichman und Bard beobachteten 1980 als erste elektrochromes Verhalten bei Nb_2O_5 [108]. Sie erhitzen eine Niob-Scheibe auf 500 °C und führten mit dem entstandenen Nioboxid elektrochemische Messungen durch. Sie lagerten sowohl H^+ als auch Li^+ während zyklischer Voltammetrien in das Niob(V)oxidgitter ein. Bei der Einlagerung von Li^+ beobachteten sie eine dunkelblaue Färbung [109].

Maruyama et al. stellten Nb_2O_5 -Schichten durch Magnetron-Sputtern [110] und durch CVD [111] her. Sie erreichten mit einer 144 nm dicken Schicht, die durch Magnetron-Sputtern hergestellt wurde, eine Färbefizienz von 10 cm^2/C . Sie steigerten sie durch Beschichten über CVD bei Einlagerung von H^+ -Ionen auf 160 cm^2/C . Die Schichtdicke betrug 195 nm. Bei der mit CVD hergestellten Schicht änderte sich die Transmission bei 550 nm von ca. 75 % auf 30 %.

Yoshimura et al. [112] stellten ebenfalls Nb_2O_5 durch Magnetron-Sputtern her. Die Schichtdicken betragen 100 nm. Sie erreichten mit Li^+ -Einbau eine Färbefizienz von 35 cm^2/C bei einer Transmissionsänderung von 89 % auf 26 %.

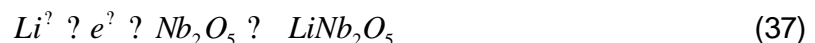
Faria et al. [113] lösten einen Nioboxalatkomplex in Anwesenheit von Zitronensäure in Glykol. Sie erhielten mit drei Schichten eine Gesamtschichtdicke von 2,8 μm . Damit konnte bei Li^+ -Einlagerung eine Änderung der Transmission bei 632,8 nm von 82 % auf 30 % erreicht werden. Im gefärbten Zustand waren die Filme dunkelblau.

Yu et al. [114] benutzten zum Lithiumeinbau gesputterte Nb_2O_5 -Schichten von 200 bis 300 nm Dicke. Damit konnte eine Färbefizienz von $12 \text{ cm}^2/\text{C}$ erreicht werden.

Einen großen Raum nehmen Niob(V)oxid-Schichten ein, die mit dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden. Ohtani et al. [115] lösten zur Solherstellung $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ in Ethanol. In die damit erhaltenen Schichten wurden Protonen eingebaut. Bei der Wellenlänge 700 nm wurde eine Färbefizienz von $38 \text{ cm}^2/\text{C}$ und eine Änderung der optischen Dichte von 0,4 erreicht.

Lee und Crayston [116] stellten ein $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ -Kompositsol durch Mischen von NbCl_5 , Ethanol, Glymo und entionisiertem Wasser her. Durch mehrfaches Schleuderbeschichten wurden nach der Temperaturbehandlung 5 μm dicke Schichten erhalten. Sie wiesen eine Färbefizienz von $6 \text{ cm}^2/\text{C}$ bei Li^+ -Einbau auf.

Özer et al. stellten Niob(V)oxidlösungen durch Mischen von Niobethoxid, Ethanol und Eisessig her. Durch Schleuderbeschichten wurden 230 nm dicke Schichten erhalten. Der Lichttransmissionsgrad änderte sich bei Lithiumeinlagerung von $\tau=0,79$ im entfärbten Zustand auf $\tau=0,46$ im gefärbten Zustand [117] bzw. von $\tau=0,79$ auf $\tau=0,44$ [104]. Durch Magnetron-Sputtern hergestellte Schichten änderten den Lichttransmissionsgrad von $\tau=0,78$ auf $\tau=0,41$ [118]. Die Autoren wiesen nach, daß für die Einlagerung von Lithiumionen in das Niob(V)oxid Gleichung (37) gilt:



Orel et al. [119] erzeugten ein Sol durch Lösen von Niobpentachlorid in Propanol. Durch zweimaliges Tauchbeschichten und Sintern bei 500 °C wurden 132 nm dicke Schichten hergestellt. Mit einer eingebauten Ladung von $31,6 \text{ mC}/\text{cm}^2$ konnte eine Transmissionsänderung von über 80 % im entfärbten auf unter 30 % im gefärbten Zustand erreicht werden.

Avellaneda et al. und Pawlicka et al. stellten Nb_2O_5 -Schichten mit zwei verschiedenen Sol-Gel-Verfahren her [7, 8, 105, 120, 121]. Die erste Methode war die Natriumalkoxidmethode. Dabei lösten sie Niobpentachlorid in Butanol und mischten dann das Produkt mit Natriumbutoxid unter Rückfluß. Das dabei entstandene Natriumchlorid wurde anschließend abzentrifugiert. Dadurch erhielten sie ein gelbliches, transparentes Precursor-Sol. Dieses Sol wurde abschließend mit Eisessig gemischt. Die Beschichtung wurde nun über das Tauchbeschichtungsverfahren mit einer Ziehrate von 2 mm/s auf ITO aufgebracht. Die Schichten wurden anschließend in einer Sauerstoffatmosphäre zwischen 400 °C und 600 °C gesintert. Dadurch wurden Schichtdicken von 80 nm erreicht. Schichten die bei Temperaturen unterhalb von 500 °C gesintert wurden färbten sich nach Li^+ -Einbau braun, oberhalb von 500 °C gesinterte Schichten färbten sich dunkelblau. Durch dreifache Beschichtung wurden 250 nm dicke Schichten erhalten. Hiermit wurden Transmissionsänderungen von ca. 85 % auf ca. 25 % bei 550 nm erreicht.

Desweiteren stellten sie ein Sol nach dem sonokatalytischen Verfahren her. Dazu lösten sie NbCl_5 -Pulver in Butanol und Eisessig. Diese Lösung wurde nun mehrere Minuten einer Ultraschallbehandlung ausgesetzt, wodurch eine transparente, viskose Lösung erhalten wurde, die mehrere Monate stabil war. Die Schichten wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s über das Tauchbeschichtungsverfahren hergestellt und

15 Minuten an Luft getrocknet. Die Schichten wurden dann von der Raumtemperatur mit einer Heizrate von 10 K/min bei Temperaturen bis 600 °C kalziniert und anschließend bei der Endtemperatur 10 Minuten gesintert. Die erhaltenen Schichten hatten eine Dicke von 100 nm und waren transparent und homogen. Der Übergang von der amorphen zur kristallinen Struktur wurde, gemessen an einem Xerogel, bei Temperaturen knapp über 400°C beobachtet. Die entstandene Phase war die TT-Phase, die um 600 °C in die T-Phase überging. Bei 400°C zeigten die Schichten nach Li⁺-Einbau eine Farbänderung von leicht gelb zu braun, bei 600 °C von transparent zu dunkelblau. Die Transmission im sichtbaren Spektralbereich von eingefärbten, bei 600 °C hergestellten 300 nm dicken Schichten wurde mit 20 % angegeben. Die Färbefizienz war 22 cm²/C bei 600 nm.

2.3.4 Dotierte Nioboxide

Niob(V)oxid war in binären elektrochromen Oxiden meistens der mengenmäßig kleinere Partner und wurde oft zu Wolframtrioxid beigemischt. So z.B. von Machida et al. [122], die Schichten durch Sputtern auf mit Zinndioxid beschichtetem Glas herstellten. Das binäre Oxid war elektrisch leitfähig. In der gleichen Veröffentlichung wurde dem Mischoxid noch Lithiumoxid (Li₂O) zugefügt. Entgegengesetzt zu dem binären wies dieses ternäre Mischoxid eine vollständige Entfärbung auf. Durch das Zufügen des Lithiumoxids konnte eine erhöhte ionische Leitfähigkeit erreicht werden.

Auch Özer et al. [123] versuchten, die Ionenleitfähigkeit von Niob(V)oxid durch die Zugabe von Lithiumoxid zu erhöhen. Dabei bedienten sie sich der Sol-Gel-Technologie. Aus Lithiummethoxid und Niobethoxid wurde durch Lösen in Ethanol ein Sol hergestellt. Dieses wurde über Schleuderbeschichten auf ITO-Substrate aufgebracht. Die erhaltene Schichtdicke war 250 nm. Die Schichten besaßen eine ionische Leitfähigkeit von $8 \cdot 10^{-7}$ S/cm. Die Transmission änderte sich maximal von 75 % auf 70 %.

Orel et al. [119, 124] stellten ebenfalls ein Nb₂O₅-Li₂O Mischoxid über das Sol-Gel-Verfahren her. Sie lösten NbCl₅ in Propanol und Essigsäure und fügten schließlich Lithiumtrifluormetansulfonat (LiCF₃SO₃) hinzu. Das molare Verhältnis von Lithium zu Niob betrug 0,1 bzw. 0,2. Die Schichten wurden über Tauchbeschichten auf FTO aufgebracht und bei 300 °C oder 500 °C gesintert. Bei den mit Lithium dotierten Schichten wurde eine viel höhere Reversibilität festgestellt als bei den undotierten. Die Schichten färbten grau ein. Mit einem Li/Nb-Verhältnis von 0,1 und einer Sintertemperatur von 500 °C hergestellte, 360 nm dicke Schichten wiesen eine Transmission im gefärbten Zustand von weniger als 10% im gesamten UV-VIS Spektrum auf. Auch die elektrische Leitfähigkeit erhöhte sich. Diese Schichten wurden in der einzigen dem Autor bekannten elektrochromen Dünnschichtzelle mit Nb₂O₅ als färbender Elektrode eingesetzt [125]. Im Zusammenspiel mit einer SnO₂:Sb:Mo-Ionenspeicherschicht und einem Ormolyten als Ionenleiter wurde ein Transmissionshub von 45 % erreicht. Allerdings war die Lebensdauer der Zellen mit 500 Zyklen gering.

Avellaneda et al. führten Versuche mit einem Mischoxid aus Nb₂O₅ und TiO₂ durch [126]. Sie lösten Titanisopropoxid in Butanol und Eisessig und fügten anschließend Niobpentachlorid hinzu. Das Verhältnis Nb : Ti betrug 0,35. Die Autoren führten mit den bei 450 °C gesintert Schichten zyklische Voltammetrien durch und stellten dabei eine

Blaufärbung bei Proben fest. Auch ein Anstieg des Ladungsaustauschs mit der Zyklenzahl wurde erwähnt.

3 Experimenteller Teil

3.1 Lösungs- und Schichtherstellung

3.1.1 Lösungsherstellung

Als Beschichtungslösungen wurden Alkoxidlösungen (Tabelle 2), Chloridalkoxidlösungen (Tabelle 3) und Mischoxidlösungen bzw. dotierte Chloridalkoxidlösungen (Tabelle 4) eingesetzt. Sie hatten ein Volumen von 50 ml oder 100 ml und wurden nach der Herstellung in Flaschen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Alle Lösungen wurden einer Ultraschallbehandlung ausgesetzt. Hierzu wurde der Sonicator XL 2020 der Fa. Misonix Inc. verwendet. Die Ultraschallwellen wurden in Pulsserien von jeweils einer Sekunde Impuls und einer Sekunde ohne Impuls ausgestrahlt. Die weiter unten angegebenen Zeiten beziehen sich auf die reinen Pulszeiten. Die verwendete Leistung war 550 W bei einer Schallfrequenz von 20 kHz [127].

3.1.1.1 Alkoxidlösungen

Zur Herstellung der Alkoxidlösungen wurden die Alkoxide in einem Handschuhkasten unter Stickstoffatmosphäre in einem Lösungsmittel gelöst und fünf Minuten gerührt. Die Lösung wurde dann mit Essigsäure stabilisiert und Lösungsmittel bis zum Endvolumen aufgefüllt. Anschließend wurde die Lösung außerhalb des Handschuhkastens einer zweiminütigen Ultraschallbehandlung ausgesetzt. Der verwendete Handschuhkasten hatte eine relative Feuchte von maximal zehn Prozent. Die Herstellung der Alkoxidlösungen ist schematisch in Abbildung 12 dargestellt. In Tabelle 2 sind alle in dieser Arbeit hergestellten Alkoxidlösungen und ihre Zusammensetzung aufgeführt.

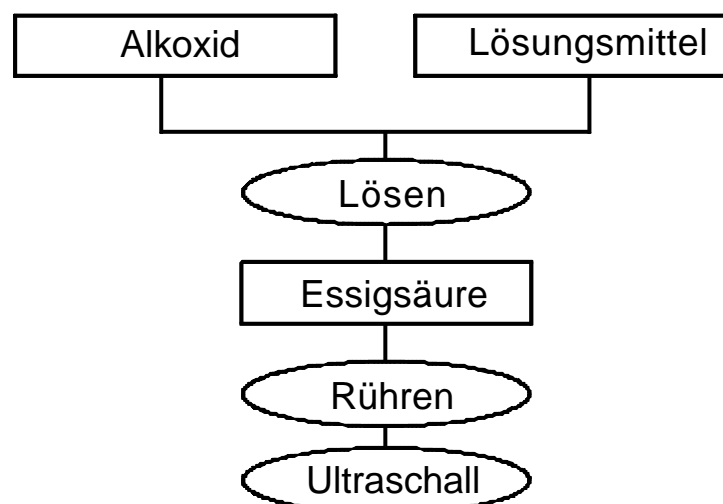


Abbildung 12: Flußdiagramm zur Herstellung einer Alkoxidlösung.

Tabelle 2: Zusammensetzung aller verwendeten Niobalkoxidlösungen.

Sol	Alkoxid		Essigsäure	Lösungsmittel
	Alkoxid	c [mol/l]	c[mol/l]	
EE1	Nb(OBu) ₅	0,4	2,0	EtOH
EB1	Nb(OEt) ₅	0,4	2,0	EtOH

3.1.1.2 Niobchloridalkoxidlösungen

Zur Herstellung der Niobchloridalkoxidlösungen wurde Niobpentachlorid verwendet. Da es hydrophil und leicht oxidierbar ist, wurde es in einem Handschuhkasten unter Stickstoff aufbewahrt und dort in das Reaktionsgefäß abgewogen. Wegen der starken Entwicklung von Salzsäuregas wurde das Lösungsmittel außerhalb des Handschuhkastens über einen Tropftrichter mit Umlaufrohr zugetropft. Die Reaktion war stark exotherm, so daß durch den Überdruck die Abwesenheit von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit gewährleistet blieb. Falls erforderlich wurde nun der Lösung Eisessig und das restliche Lösungsmittel bis zum Endvolumen zugefügt. Die gesamte Lösung wurde anschließend fünf Minuten gerührt und einer zweiminütigen Ultraschallbehandlung ausgesetzt. Die Herstellung der Niobchloridalkoxidlösungen folgt schematisch Abbildung 12, wenn das Alkoxid durch Niob(V)chlorid ersetzt wird. In Tabelle 3 sind alle in dieser Arbeit hergestellten Niobchloridalkoxidlösungen und ihre Zusammensetzungen dargestellt.

Tabelle 3: Zusammensetzung aller Niobchloridalkoxidlösungen.

Sol	NbCl ₅	Lösungsmittel	
	c [mol/l]	c [mol/l]	
B1	0,2	2,0	BuOH
E1	0,2	2,0	EtOH
E2	0,4	2,0	EtOH
E3	0,6	2,0	EtOH
E4	0,8	2,0	EtOH
E5	0,4	0,4	EtOH
E6	0,4	4,0	EtOH
E7	0,4	6,0	EtOH
E8	0,4	0	EtOH
E9	0,3	2,0	EtOH
E10	0,5	2,5	EtOH
P1	0,3	2,0	i-PrOH

3.1.1.3 Mischoxidlösungen

Zur Herstellung der Mischoxidlösungen bzw. der dotierten Chloralkoxidlösungen wurden zwei getrennte Lösungen gleichen Volumens hergestellt. Einerseits die den Niobprecursor beinhaltende Lösung, die bereits den gesamten Anteil an Niob und Eisessig enthielt.

Andererseits die Lösung mit dem vollständig gelösten Dotiermittel bzw. dem zweiten Metalloxidprecursor. Beide Lösungen wurden anschließend vermischt, fünf Minuten gerührt und einer zweiminütigen Ultraschallbehandlung ausgesetzt. Wurden zur Dotierung nichthydrophile Ausgangsstoffe verwendet, wurden die Lösungen an Luft durch Lösen in einem Lösungsmittel unter Rühren hergestellt. Waren die Edukte hydrophile Chloride, dann wurden sie so behandelt wie die Chloralkoxide. Waren die Ausgangsstoffe hydrophil, aber keine Chloride, wurden sie wie die Alkoxidlösungen in dem Handschuhkasten hergestellt. Die Ultraschallbehandlung wurde in allen Fällen erst nach dem Mischen der beiden Lösungen durchgeführt. In Abbildung 13 ist die Herstellung eines binären Oxids in Form eines Flußdiagramms dargestellt. In Tabelle 4 bis Tabelle 8 sind alle in dieser Arbeit erwähnten Mischoxidlösungen und ihre Zusammensetzungen dargestellt.

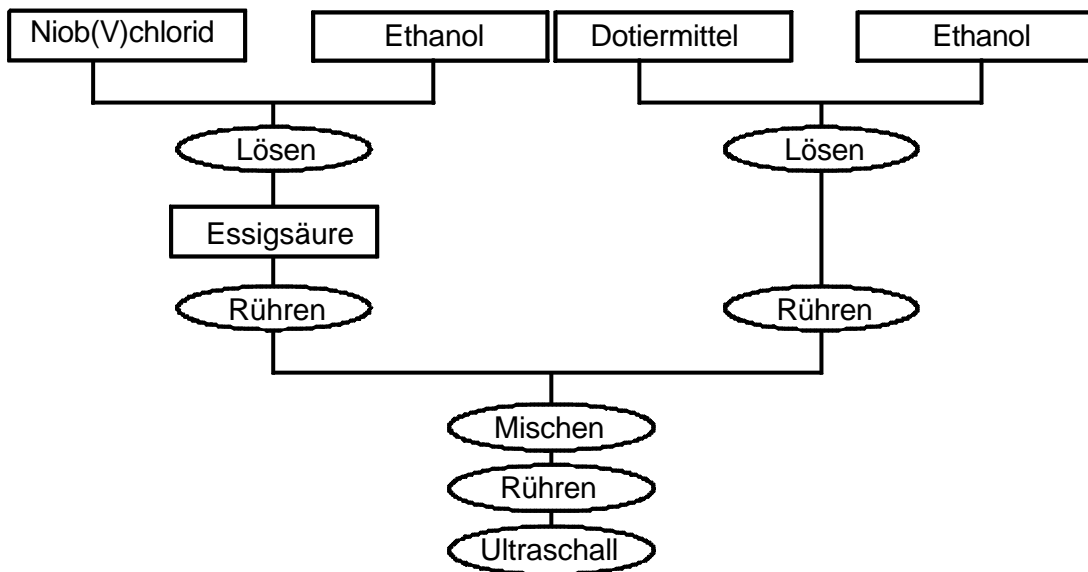


Abbildung 13: Flußdiagramm zur Herstellung einer Mischoxidlösung.

Tabelle 4: Zusammensetzung aller verwendeten Nb_2O_5 - Li_2O -Lösungen.

Sol	$NbCl_5$ c [mol/l]	Edukt 2	c [mol/l]	Essigsäure c [mol/l]	Lösungsmittel
L1	0,4	$LiCF_3SO_3$	0,01	2,0	EtOH
L2	0,4	$LiCF_3SO_3$	0,02	2,0	EtOH
L3	0,4	$LiCF_3SO_3$	0,03	2,0	EtOH
L4	0,4	$LiCF_3SO_3$	0,04	2,0	EtOH
L5	0,4	$LiCF_3SO_3$	0,06	2,0	EtOH
L6	0,4	LiAc	$2 \cdot 10^{-4}$	2,0	EtOH
L7	0,4	LiAc	0,002	2,0	EtOH
L8	0,4	LiAc	0,02	2,0	EtOH
L9	0,4	LiAc	0,04	2,0	EtOH

Tabelle 5: Zusammensetzung aller verwendeten Nb_2O_5 - TiO_2 -Lösungen.

Sol	$NbCl_5$ c [mol/l]	Edukt 2	c [mol/l]	Essigsäure c [mol/l]	Lösungsmittel
T1	0,4	$[(CH_3)_2CHO]_4Ti$	0,004	2,0	EtOH

T2	0,4	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$	0,02	2,0	EtOH
T3	0,4	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$	0,04	2,0	EtOH
T4	0,4	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$	0,08	2,0	EtOH
T5	0,4	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$	0,12	2,0	EtOH
T6	0,4	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$	0,2	2,0	EtOH
T7	0,4	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4\text{Ti}$	0,4	2,0	EtOH

Tabelle 6: Zusammensetzung aller verwendeten Nb_2O_5 - SnO_2 -Lösungen.

Sol	NbCl_5 c [mol/l]	Edukt 2	c [mol/l]	Essigsäure c [mol/l]	Lösungsmittel
S1	0,4	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,004	2,0	EtOH
S2	0,4	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,02	2,0	EtOH
S3	0,4	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,04	2,0	EtOH
S4	0,4	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,12	2,0	EtOH

Tabelle 7: Zusammensetzung aller verwendeten Nb_2O_5 - ZrO_2 -Lösungen.

Sol	NbCl_5 c [mol/l]	Edukt 2	c [mol/l]	Essigsäure c [mol/l]	Lösungsmittel
Z1	0,4	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,004	2,0	EtOH
Z2	0,4	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,02	2,0	EtOH
Z3	0,4	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,04	2,0	EtOH
Z4	0,4	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,12	2,0	EtOH

Tabelle 8: Zusammensetzung aller verwendeten Nb_2O_5 - MoO_3 -Lösungen.

Sol	NbCl_5 c [mol/l]	Edukt 2	c [mol/l]	Essigsäure c [mol/l]	Lösungsmittel
M1	0,4	MoCl_5	0,004	2,0	EtOH
M2	0,4	$\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2$	0,004	2,0	EtOH
M3	0,4	$\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}^x\text{H}_2\text{O}$	0,004	2,0	EtOH
M4	0,4	$\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}^x\text{H}_2\text{O}$	0,02	2,0	EtOH
M5	0,4	$\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}^x\text{H}_2\text{O}$	0,04	2,0	EtOH
M6	0,4	$\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}^x\text{H}_2\text{O}$	0,08	2,0	EtOH
M7	0,4	$\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}^x\text{H}_2\text{O}$	0,12	2,0	EtOH
M8	0,4	$\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}^x\text{H}_2\text{O}$	0,2	2,0	EtOH
M9	0,4	$\text{H}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}\text{P}^x\text{H}_2\text{O}$	0,4	2,0	EtOH

3.1.2 Schichtherstellung

Die Beschichtungen wurden in einem klimatisierten und staubreduzierten Raum hergestellt. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug 40% und die Raumtemperatur 20°C. Als

Substrate wurden verschiedene mit ITO (mit Zinn dotiertes Indiumoxid) oder FTO (mit Fluor dotiertes Zinnoxid) beschichtete Gläser mit den Abmessungen 4 cm ? 8 cm verwendet. Sie sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Die beschichteten Kalknatrongläser konnten bis 500°C eingesetzt werden, die beschichteten Borosilikatgläser bis 600°C. Während die FTO-Schichten ihre Leitfähigkeit durch Erhitzen bis 500°C nicht änderten, erhöhte sich der Widerstand der ITO-Schichten während der Temperaturbehandlung. Schon bei 450°C hat sich der Flächenwiderstand des ITOs verdoppelt. Die Flächenwiderstände wurden mittels 4-Punkt Messung nach einer Temperaturbehandlung von 30 Minuten bestimmt (Tabelle 10).

Tabelle 9: Tabelle aller verwendeten Substrate.

Typ	Beschichtung	Flächenwiderstand R. [Ω]	Glas	Firma
1	ITO	14	Kalknatronglas	Asahi
2	ITO	9	Kalknatronglas	Asahi
3	ITO	8	Borosilikatglas	Asahi
4	ITO	15	Kalknatronglas	Asahi
5	ITO	15	Kalknatronglas	Asahi
6	FTO	17	Kalknatronglas	Libbey Owens Ford
7	FTO	8	Kalknatronglas	Pilkington

Tabelle 10: Flächenwiderstand der Substrate bei Raumtemperatur und nach der Temperaturbehandlung.

Substratart	R. [Ω] bei RT	R. [Ω] bei 450°C	R. [Ω] bei 500°C	R. [Ω] bei 550°C	R. [Ω] bei 600°C
ITO auf Kalknatronglas	14	23	----	42	----
ITO auf Kalknatronglas	9	19	23	31	----
ITO auf Borosilikatglas	8	15	24	30	28
ITO auf Kalknatronglas	15	33	45	----	----
ITO auf Borosilikatglas	15	35	50	----	73
FTO auf Kalknatronglas	17	15	18	----	----
FTO auf Kalknatronglas	8	9	9	----	----

Um eine gleichmäßige und reproduzierbare Benetzung der Substrate beim Beschichten zu gewährleisten, müssen diese vorher gereinigt werden. Schon geringe Mengen an Staub und Fett auf dem Substrat können zu Fehlern in der Beschichtung oder zu mangelnder Haftung der Schichten auf den Substraten führen.

Die Grundreinigung wurde maschinell mit einer Industriespülmaschine der Marke Miele durchgeführt. Während des Prozesses wurden die Scheiben zuerst mit einem alkalischen Reiniger 5min bei 75 °C gereinigt, anschließend zuerst mit Leitungswasser, dann mit entionisiertem Wasser, bei 50 °C abgespült und getrocknet. Die Grundreinigung wurde bei jedem Substrat angewendet. Wurden mehrere Schichten übereinander aufgetragen und sollten diese absolut staubfrei sein, wurde vor jedem Beschichtungsvorgang eine Zwischenreinigung durchgeführt. Hierbei wurden die Proben zuerst im Ultraschallbad mit

einem alkalischen Ultraschallreiniger 15 min bei 60 °C gereinigt, mit Leitungswasser abgespült und anschließend in der Spülmaschine 30 min mit Leitungswasser und entionisiertem Wasser bei 50 °C gespült.

Die ITO-Substrate wurden vor der Grundreinigung 30 Sekunden lang in einer Lösung mit 5 Vol.-% Flußsäure und 5 Vol.-% Salpetersäure in Wasser geätzt. Ohne diese Vorbehandlung bildete sich auf dem gesamten Substrat nach der Beschichtung Flitter, d.h. die Schichten hafteten nicht auf dem Substrat.

Die Beschichtungen wurden mit dem Tauchziehverfahren aufgebracht. Die gereinigten Substrate wurden in eine mit der Beschichtungslösung gefüllte Küvette getaucht. Bei der Wahl der Küvette mußte darauf geachtet werden, daß der Abstand zwischen Substrat und Küvettenrand ausreichend groß war, um sowohl die Wirkung von Kapillarkräften wie auch die Erhöhung der relativen Ziehgeschwindigkeit durch das Absinken des Lösungsbads beim Ausfahren aus der Lösung zu minimieren.

Der eigentliche Beschichtungsvorgang war computergesteuert. Die Substrate wurden mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/s senkrecht in die Lösung eingetaucht, dort 30 s belassen und dann mit konstanter Ziehgeschwindigkeit (v_{zieh}) aus dem Lösungsbad herausgezogen. Die Ziehgeschwindigkeit konnte zwischen 1 mm/s und 10 mm/s variiert werden. Falls nicht anders angegeben wurde in dieser Arbeit eine Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s verwendet.

Nach dem Herausziehen wurde die Probe 5 min bei Raumtemperatur an Luft über dem Lösungsbad hängend getrocknet. Daran schloß sich eine Vorverdichtung (i.a. 30 min bei 100°C) im vorgeheizten Trockenschrank an. Danach folgte eine Verdichtung der Beschichtung im vorgeheizten Hochtemperaturofen bei einer konstanten Temperatur, bei welcher die Schicht noch im amorphen Zustand ist. Die Proben wurden ohne Abkühlung vom Trockenschrank in den Hochtemperaturofen überführt und dort zwischen 10 Minuten und 2 Stunden verdichtet. Danach wurden die Proben bei der Behandlungstemperatur aus dem Ofen entfernt und bei Raumtemperatur an Luft abgekühlt.

Bei der Herstellung von Mehrfachsichten wurde der gesamte Vorgang wiederholt. Sollte die Probe nach Aufbringung aller Schichten noch in den kristallinen Zustand überführt werden, wurde die Probe nach dem Abkühlen in einem vorgeheizten Ofen bei konstanter Temperatur gesintert und danach bei der Behandlungstemperatur aus dem Ofen entfernt und bei Raumtemperatur an Luft abgekühlt. Der vollständige Vorgang der Schichtherstellung ist schematisch in Abbildung 14 dargestellt. Während der Temperaturbehandlung stand die Probe senkrecht in einem Metallständer. Sie stand immer mit der leitfähigen Substratseite vom Luftstrom abgewandt.

Die Niobalkoxidschichten wurden auf ITO (Asahi) mit dem Flächenwiderstand $10 \text{ ? } \text{ }\Omega/\square$ aufgebracht. Die Schichten wurden 5min bei Raumtemperatur getrocknet, 30 min bei 150 °C vorverdichtet und 30 min bei 400 °C verdichtet. Anschließend wurden sie 30 Minuten bei 500 °C gesintert.

Die Niobchloridalkoxidschichten wurden i.a. mit der Ziehgeschwindigkeit 2 mm/s aufgebracht. Als Substrat diente ITO von Asahi auf Borosilikatglas mit $10 \text{ ? } \text{ }\Omega/\square$ Flächenwiderstand. Die Beschichtungen, die mit den ethanolischen und propanolischen

Solen hergestellt wurden, wurden fünf Minuten bei Raumtemperatur getrocknet, 30 Minuten bei 100 °C vorverdichtet und 30 Minuten bei 450 °C verdichtet. Die Beschichtungen, die mit butanolischen Solen hergestellt wurden, wurden 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet, 30 Minuten bei 150 °C vorverdichtet und 30 Minuten bei 400°C verdichtet.

Dies sind optimierte Werte. Für ethanolische Sole, die am häufigsten benutzt wurden, wurde folgendes festgestellt. Die zur Schichtherstellung notwendige Trockenzeit bei Raumtemperatur war 5min. Die Vorverdichtung wurde 30 min bei 100°C durchgeführt. Eine Abweichung von der Temperatur oder eine Unterschreitung der Zeit führten zum Abplatzen der Beschichtung vom Substrat. Die abschließende Kalzinierung mußte mindestens 10 min zwischen 350°C und 450°C durchgeführt werden. Als optimale Verdichtungstemperatur stellte sich 450 °C heraus. Die optimale Verdichtungszeit war 30 Minuten. Zur Herstellung von Mehrschichtern wurde nun die neue Schicht aufgebracht. Alle Schichten wurden gemeinsam bei der Endtemperatur gesintert.

$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ - und $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ -Sole wurden mit der Ziehgeschwindigkeit 2 mm/s aufgebracht. Die Schichtausbildung war die gleiche wie bei ethanolischen Nb_2O_5 -Solen. Zur Untersuchung der Beschichtungseigenschaften wurden Zweischichten mit der Ziehgeschwindigkeit 2 mm/s hergestellt und bei 600°C gesintert. Als Substrat diente ITO auf Borosilikatglas mit dem Flächenwiderstand 10 Ω .

Die $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ - und $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ -Schichten wurden wie die vorher behandelten Mischoxidschichten ausgebildet. Zur Untersuchung der Eigenschaften der Beschichtungen wurden Zweischichten mit der Ziehgeschwindigkeit 2 mm/s hergestellt. Als Substrat diente ITO auf Borosilikatglas mit dem Flächenwiderstand 10 Ω . Die Schichten wurden 30 Minuten bei der Endtemperatur gesintert.

Die $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ -Schichten wurden ausgebildet wie bei den vorher behandelten Mischoxiden beschrieben. Es wurden jeweils 2 Schichten mit der Ziehgeschwindigkeit 2 mm/s hergestellt. Bei 450 °C und 500 °C wurde als Substrat ITO auf Kalknatronglas und bei 600 °C ITO auf Borosilikatglas, jeweils mit dem Flächenwiderstand 20 Ω , verwendet. Die Sinterzeit war 30 Minuten.

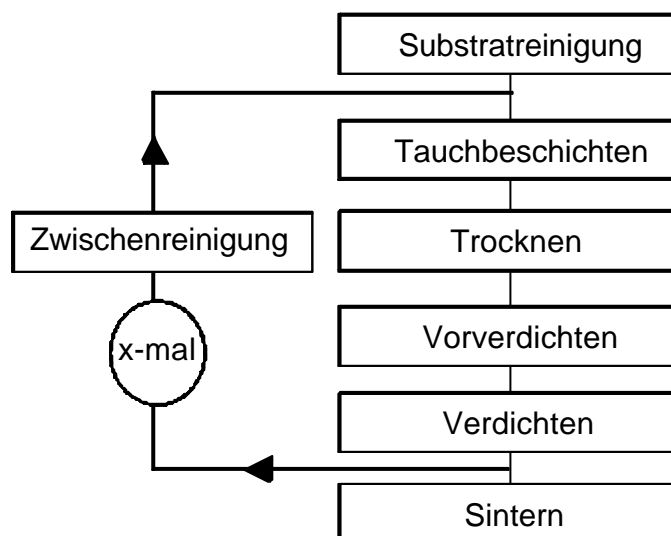


Abbildung 14: Flußdiagramm zur Schichtherstellung.

3.2 Meßverfahren

3.2.1 Lösungscharakterisierung

3.2.1.1 Viskositätsmessung

Einige Parameter wie die Gleichmäßigkeit der Beschichtung über das gesamte Substrat und die Schichtdicke werden von der Viskosität der Beschichtungslösung beeinflusst. Daher wurde von den hergestellten Lösungen die kinematische Viskosität bestimmt. Sie wurde mit einem Ubbelohde-Viskosimeter AVS 410 der Fa. Schott gemessen [128]. Mit der verwendeten Kapillare ist das Viskosimeter geeignet für Messungen von 1,2 bis 10 mm²/s. Das Meßprinzip beruht auf der Durchflußzeit, die ein definiertes Flüssigkeitsvolumen durch eine Kapillare mit definierter Länge und Durchmesser benötigt. Die gemessene Zeit ist mit der Viskosität verknüpft über

$$\eta = K \cdot t \quad (38)$$

Dabei ist η die kinematische Viskosität in [mm²/s], K die Kapillarkonstante in [mm²/s²] und t die Durchflußzeit in [s].

Die Gerätekonstante K ist abhängig von Länge und Durchmesser der Kapillare, vom Flüssigkeitsvolumen und dessen mittlerer Druckhöhe über dem unteren Ende der Kapillare. Da die Durchflußzeit temperaturabhängig ist, wurde die Temperatur während der Messung bei 20°C konstant gehalten. Um fehlerhafte Messungen zu erkennen, wurden immer fünf Messungen durchgeführt.

3.2.1.2 Teilchengrößenbestimmung

Zur Bestimmung der Teilchengröße in der Beschichtungslösung, die einen Einfluß auf das Gefüge der Schicht haben könnte, wurde die Photonenkorrelationsspektroskopie angewendet [129]. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, Teilchengrößen ab 1 nm zu bestimmen. Das Meßprinzip beruht auf der Auswertung der Schwankung der Streulichtintensität, die durch die Bewegung der lichtstreuenden Partikel verwendet wird. Als Meßgerät wurde der ALV-5000 Multiple Ton Digital Korrelator V5 verwendet. Die Auswertung erfolgte über die gerätespezifische Software. Zur Messung wird die Probe mit einem Laserlicht (633·10⁴ Hz) bestrahlt. Durch die eingestrahlenen Lichtwellen werden einerseits die Elektronen der bestrahlten Partikel zu Schwingungen angeregt, die als Streulicht gemessen werden (elastische Rayleighstreuung). Ebenfalls gemessen wird der inelastische Teil der Streuung, der auf der Verschiebung der Wellenlänge aufgrund der Brownschen Molekularbewegung (Doppler-Effekt) beruht (quasielastische Rayleighstreuung). Aufgrund der statistischen Natur der Brownschen Molekularbewegung kommt es zu einer teilchengrößenabhängigen Frequenzverbreiterung des eingestrahlichten Lichts bzw. des Streulichts. Die Halbwertsbreite der Streustrahlung (Rayleigh-Linie) stellt ein Maß der Partikelbeweglichkeit dar. Die Partikelbeweglichkeit ist direkt mit der Partikelgröße verknüpft. Große Partikel bewegen sich langsamer, kleine schneller. Somit

erlaubt die Bestimmung der Fluktuationszeit oder der Halbwertsbreite der Rayleigh-Linie die Ermittlung der Partikelgröße.

3.2.2 Thermische Meßverfahren

3.2.2.1 *Differential-Thermo-Analyse (DTA)/Thermogravimetrie (TG)*

Die DTA-Messungen dienen zur Untersuchung der chemischen und physikalischen Änderungen einer Probe in Abhängigkeit von ihrer Temperatur. So können mit ihrer Hilfe die Temperaturen von Phasenumwandlungen und Zersetzungsreaktionen detektiert werden. Zu den Grundlagen sei auf die Literatur verwiesen [130, 131].

Die DTA-Messungen wurden mit dem Meßinstrument STA 501 der Firma Bähr Thermoanalyse durchgeführt. Als Probenmaterial diente Xerogel, das durch Trocknen eines Sols bei 100 °C hergestellt wurde. Als Referenzmaterial diente Al₂O₃-Pulver. Es durchlief während der Messungen keine Phasenumwandlung und war chemisch inert. Bei den Messungen befanden sich 50 mg Probe und 50 mg Referenz jeweils in einem Aluminiumoxid-Tiegel. Beide wurden in dem gleichen Ofen mit einer Temperaturbehandlung beaufschlagt. Der Ofenraum wurde während der Messungen mit synthetischer Luft (80 % Stickstoff, 20 % Sauerstoff) gespült (Durchflußmenge: 100 cm³/min). Der Ablauf der chemischen Reaktionen ist von der Aufheizrate abhängig. Daher verschieben höhere Aufheizraten das Auftreten der Signale zu höheren Temperaturen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Proben mit 10 K/min von der Raumtemperatur bis 800 °C aufgeheizt. Dabei wird mit Hilfe von Thermoelementen die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz aufgenommen. Die kalorischen Effekte werden durch positive oder negative Abweichungen der Proben temperatur von der Referenztemperatur als exotherme oder endotherme Signale deutlich.

Die Thermogravimetrien wurden im Zuge der DTA-Messungen durch Aufnahme der Gewichts differenz zwischen Probe und Referenz in Abhängigkeit von der Temperatur durchgeführt. Da das Aluminiumoxidpulver keinen Gewichtsverlust erlitt, entsprach die gemessene Differenz dem tatsächlichen Massenverlust der Probe während der Messung.

3.2.2.2 *Massenspektroskopie (MS)*

Die Massenspektrometrie dient zur Bestimmung der relativen Molekülmasse und der Elementarzusammensetzung (Summenformel) einer Probe. Zu den Grundlagen der Massenspektroskopie sei hier auf die einschlägige Literatur verwiesen [132-134]. In dieser Arbeit diente die Massenspektroskopie der Verfolgung der beim Erhitzen des Gels stattfindenden thermochemischen Reaktionen durch die gleichzeitige Detektierung der bei den herrschenden Temperaturen aus den Proben austretenden gasförmigen Reaktionsprodukte.

Die Massenspektroskopie wurde mit dem Quadrupol-Massenspektrometer Thermolab 1165 von Fisons Instruments durchgeführt. Es war über eine Aluminiumoxidkapillare mit dem DTA-Ofen verbunden und dadurch an die DTA/TG gekoppelt. Dies verursachte einige

Probleme. Zum einen war der Ofen nicht mehr gasdicht, wodurch es zu Substanzverlusten kommen konnte. Zum anderen wurden durch die örtliche Trennung von Probe und Massenspektrometer die MS-Signale später registriert als die gleichzeitig aufgenommenen DTA/TG-Messungen. Dies verursachte in der graphischen Darstellung eine Verschiebung der MS-Signale zu höheren Temperaturen. Daneben bestand die Möglichkeit, daß höhersiedende Substanzen in der kühleren Kapillare kondensierten und dadurch nicht in den Massenspektrometer gelangten.

3.2.3 Schichtcharakterisierung

3.2.3.1 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicken wurden mechanisch mit Hilfe eines Profilometers gemessen [135]. Es wurde das Profilometer P-10 der Firma Tencor verwendet. Die Auflösung des Gerätes liegt gemäß den Herstellerangaben bei unter 1 nm. Bei den Messungen wird eine Prüfspitze mit konstanter Auflagekraft über die Oberfläche geführt, welche die Höhenunterschiede in elektrische Signale umwandelt. Die Meßspitze besteht aus einem Diamant mit einem Radius der Spitze von weniger als 10 µm. Die vertikale Bewegung der Prüfspitze wird über piezoelektrische Wandler in elektrische Signale überführt und an den Rechner weitergegeben. Die Auswertung erfolgt über die rechner-spezifische Software. Während der Auswertung wird ein Niveaueingleich ausgeführt und dem Niveau der Substratoberfläche der Wert Null zugeteilt. Die Schichtdicke ergibt sich aus der Höhendifferenz zwischen dem Substratniveau und dem Schichtniveau.

Zur Bestimmung der Schichtdicke der Beschichtungen der vorliegenden Arbeit wurden in die Schichten nach dem Tauchvorgang im weichen, gelartigen Zustand mit der Kante eines Objektträgers gut ausgeprägte Furchen eingeritzt. Dabei mußte darauf geachtet werden, daß die Furchen zwar bis zur Substratoberfläche reichten aber nicht in das Substrat eindringen. Eine beschädigte Substratoberfläche konnte aber von einer unbeschädigten sehr gut unterschieden werden. Die Schichtdicke ergab sich nun aus dem Höhenunterschied zwischen dem Furchenniveau und dem Schichtniveau. Da das Verfahren dennoch bei kleinen Höhenunterschieden Schwankungen aufwies, wurde jede Schicht an zwölf verschiedenen Punkten vermessen und der Mittelwert gebildet.

3.2.3.2 Bestimmung des elektrischen Widerstandes

Der elektrische Widerstand wurde mit Hilfe der 4-Punkt-Methode gemessen [136]. Die schematische Meßanordnung ist in Abbildung 15 abgebildet. Sie besteht aus vier Goldelektroden in linearer Anordnung mit konstantem Abstand von 3 mm zueinander. Das Prinzip beruht auf der Bestimmung des Potentialabfalls U zwischen den beiden inneren Elektroden. Dieser wird durch einen konstanten Strom I durch die beiden äußeren Elektroden verursacht. Der Widerstand ergibt sich aus dem Ohmschen Gesetz: $R_0 = U / I$.

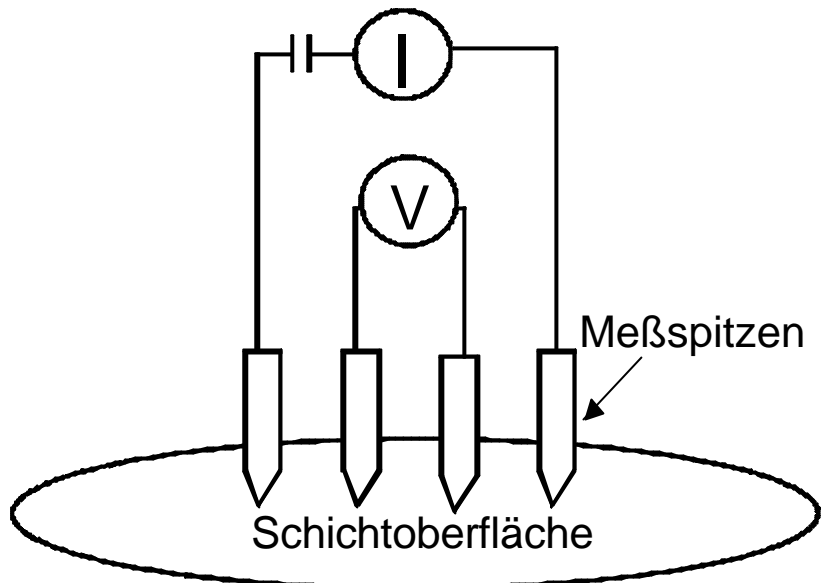


Abbildung 15: Schematische Meßanordnung des Vier-Punkt-Meßplatzes.

Für den Fall einer lateral unendlich ausgedehnten Schicht läßt sich der Flächenwiderstand R_{∞} in $[\Omega]$ berechnen. Mit der Randbedingung, daß der Abstand der Elektroden zum Probenrand größer als der dreifache Abstand der Elektroden untereinander ist, gilt Gl. 39 .

$$R_{\infty} = \frac{R_0}{\ln 2} \approx 4,53 R_0 \quad (39)$$

3.2.3.3 Röntgenographische Charakterisierung

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit einem Siemens D 5000 Diffraktometer durchgeführt. Die eingesetzte Röntgenstrahlung war die $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung. Die zur Auswertung angenommene Wellenlänge war der gewichtete Mittelwert aus der Wellenlänge der $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ - und $\text{Cu}_{K\alpha 2}$ -Strahlung. Sie beträgt $1,5418 \cdot 10^{-10} \text{m}$. Zur Untersuchung der dünnen Schichten wurde ein Meßzusatz für Streifenden Einfall eingebaut. Wird eine Dünnschichtprobe mit konventioneller Bragg-Brentano Geometrie gemessen, so ist die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen wesentlich größer als die Schichtdicke und dadurch das Verhältnis von Peak zu Untergrund sehr schlecht. Im Fall des Streifenden Einfalls wird dieses Verhältnis wesentlich besser. Es wird mit einem fixen kleinen Einstrahlwinkel θ gearbeitet und entkoppeltem Antrieb von Monochromator und Szintillationszähler zur Messung der Intensität bei dem Winkel 2θ . Möglich war eine Variation des Einstrahlwinkels zwischen 0,2 und 3 Grad. Der optimale Einstrahlwinkel ist abhängig von Art und Dicke der Schicht. Ein Einstrahlwinkel von 2 Grad stellte sich für die gemessenen Proben als ideal heraus und wurde bei allen Messungen verwendet. In Abbildung 16 wird die spezielle Konfiguration, wie sie für den Streifenden Einfall verwendet wird, wiedergegeben [137].

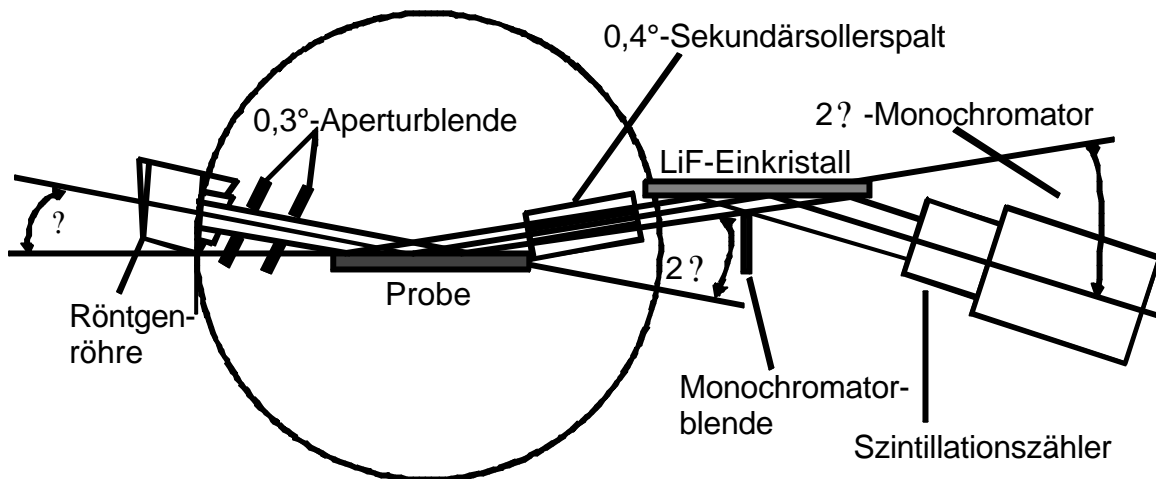


Abbildung 16: Darstellung des Meßaufbaus zum Streifenden Einfall [137]. Darin ist ? der Einstrahlwinkel der Röntgenstrahlung und ? der Beugungswinkel.

Aus den Röntgenspektren wurde die Kristallitgröße d nach Scherrer berechnet [138]. Sie errechnet sich zu:

$$d \approx \frac{0,9 \lambda}{b \cos \theta} \quad (40)$$

wobei λ die Wellenlänge in [nm] der Röntgenstrahlung, b die Halbwertsbreite der Linie in [Rad] und θ der Winkel in [Rad] ist.

Die Kristallitgrößen wurden nach dieser Formel mittels eines im INM geschriebenen Computerprogramms berechnet, das die apparativ bedingte Linienverbreiterung berücksichtigt.

Die für Berechnungen benötigten Massendichten können ebenfalls röntgenographisch bestimmt werden [139]. Dazu wurde der kritische Winkel der Totalreflexion bestimmt. Röntgenstrahlen werden gemäß dem Gesetz von Snellius gebrochen:

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = n \quad (41)$$

wobei θ_1 der Einstrahlwinkel gegen das Lot, θ_2 der Austrittswinkel gegen das Lot und n der Brechungsindex ist. Im Bereich der harten Röntgenstrahlung ist der Brechungsindex nur leicht kleiner als 1. Da n kleiner als 1 ist, wird der Strahl von der Normalen weg gebrochen, wenn er in die Materie eintritt. Deshalb existiert ein kritischer Winkel der Totalreflexion θ_c für den $\theta_2=0$ ist. Strahlt man unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion auf eine Probe ein, so tritt Totalreflexion auf. Im Bereich der harten Röntgenstrahlung ist dieser Winkel kleiner als $0,5^\circ$. Die Reflektivität in diesem Bereich ist 1. Erst oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion kann die Strahlung in die Probe eindringen. Die Reflektivität sinkt unter 1. Durch schrittweise Änderung des Einstrahlwinkels kann also der kritische Winkel der Totalreflexion θ_c bestimmt werden. Dieser Winkel kann prinzipiell benutzt werden, um die Massendichte ρ eines aufgetragenen Films zu bestimmen, gemäß [140]:

$$\theta_c \approx \sqrt{2\rho} \quad (42)$$

mit

$$\lambda = \frac{N_A r_0}{2A} (Z - f') \lambda^2 \quad (43)$$

Dabei ist N_A die Avogadro'sche Zahl, r_0 der klassische Elektronenradius, A die Atommasse, Z die Atomzahl, f' die Dispersionskorrektur und λ die Wellenlänge.

3.2.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das Gefüge der Schichten wurde mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Im TEM wird die Wellennatur beschleunigter Elektronen ($E_{\text{kin}} \approx 100\text{-}1000$ keV) zur Abbildung genutzt. Die bei der Untersuchung eingesetzte Energie betrug 200 keV. Das TEM wird auch Durchstrahlungselektronenmikroskop genannt, da die Elektronen durch die Probe hindurch beschleunigt werden. Da die Materie die Elektronen sehr stark absorbiert können nur sehr dünne Objekte untersucht werden. Die Strukturanalyse kann sowohl im Hell- als auch im Dunkelfeldkontrast bei verschiedenen Vergrößerungen durchgeführt werden. Die Abbildungsarten unterscheiden sich durch die Stellung der Aperturblende. Wird der ungebeugte Elektronenstrahl (Nullstrahl) zur Bilderzeugung verwendet, so spricht man vom Hellfeldkontrast. Die Bereiche, die die Bragg-Bedingung erfüllen erscheinen in der Abbildung dunkel, da sie Elektronen aus dem Primärstrahl beugen. Im Dunkelfeldkontrast werden die gebeugten Elektronen zur Bilderzeugung verwendet. Hier erscheinen die Bereiche in denen die Bragg-Bedingung erfüllt ist hell.

Als Präparationsmethodik wurde die Querschnittpräparation gewählt. Bei dieser wurde das Prüfobjekt zuerst in zwei Teile geschnitten und dann die beiden Teile mit den Schichtoberflächen gegeneinander (face-on-face) verklebt. Dann wurden senkrecht zur Oberfläche Streifen ausgeschnitten und mittels Ultraschallbohrer Scheiben mit 3mm Durchmesser erzeugt und mittels eines Metallrings stabilisiert. Diese wurden dann mechanisch bis zu einer Dicke von unter 100 μm bis zur Perforation abgedünnt und anschließend durch Ionenätzen unter flachem Winkel ($<12^\circ$) eine Keilform erzeugt.

3.2.3.5 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung der Proben war in dieser Arbeit eine zentrale Methodik. Obwohl die grundlegenden Verfahren weitverbreitet und in der Literatur auch ausführlich beschrieben sind [141-145], sollen sie trotzdem kurz vorgestellt werden.

Bei der Zwei-Elektroden-Anordnung einer elektrochemischen Messung (Abbildung 17) tauchen eine Arbeitselektrode (AE) und eine Gegenelektrode (GE) in einen Elektrolyt ein. Eine mit Hilfe einer Spannungsquelle erzeugte (Klemmen-) Spannung U zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode wird mit dem Voltmeter gemessen. Sie verursacht einen Strom I durch die elektrisch leitende Lösung (Elektrolyt), der mit einem Amperemeter gemessen wird. Die elektrochemische Reaktion wird von der Potentialdifferenz E beeinflusst, die über der Phasengrenze Arbeitselektrode / Elektrolyt liegt.

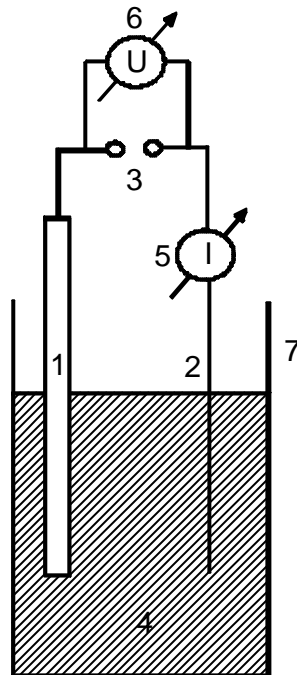


Abbildung 17: Zwei-Elektroden-Anordnung. 1 Arbeitselektrode, 2 Gegenelektrode, 3 Spannungsquelle, 4 Elektrolyt, 5 Amperemeter, 6 Voltmeter, 7 Behälter [141].

Für die Potentialdifferenz E gilt:

$$E = U - IR = U_{\text{gegen}} \quad (44)$$

wobei I die Stromstärke des fließenden Stroms, R der Widerstand des Elektrolyten und U_{gegen} die Spannung zwischen Gegenelektrode und Elektrolyt ist.

Der Spannungsabfall IR in der Lösung und die Spannung zwischen Gegenelektrode und Lösung tragen nichts zu den Vorgängen an der Arbeitselektrode bei, beeinflussen aber trotzdem das Potential. Um dies zu korrigieren und für das Potential einen konstanten Bezugspunkt zu besitzen, wurde in dieser Arbeit die Drei-Elektroden-Anordnung mit stromloser Bezugslektrode (BE) benutzt (Abbildung 18). Sie wurde bevorzugt, da mit ihrer Hilfe neben dem Strom I , der durch den Stromkreis der Arbeits- und Gegenelektrode fließt, auch die Spannung zwischen der Arbeitselektrode und der Bezugslektrode gemessen wird, die nicht vom Strom durchflossen wird. Vom Potentiostat wird gewährleistet, daß die Referenzelektrode stromlos bleibt. Er regelt die Spannung so, daß das Potential einen durch die Spannungsquelle bestimmten Wert annimmt, läßt aber den Strom nur im Gegenelektrodenstromkreis fließen. Gleichzeitig bleibt das Potential unabhängig vom fließenden Strom konstant.

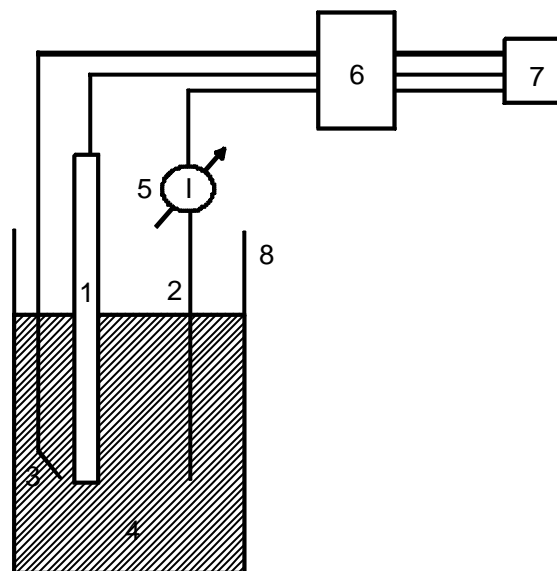


Abbildung 18: Drei-Elektroden Anordnung. 1 Arbeitselektrode, 2 Gegenelektrode, 3 Referenzelektrode, 4 Elektrolyt, 5 Amperemeter, 6 Potentiostat, 7 Sollspannungsquelle, 8 Behälter [141].

In Gl. 45 ist das Potential angegeben, das sich durch die elektrochemischen Reaktionen an der Elektrodenoberfläche ($x=0$) bei geringer Konzentration der elektroaktiven Spezies einstellt.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}(x=0)}{c_{\text{red}}(x=0)} \quad (45)$$

Dabei ist E^0 das Standardpotential für den Elektrodenvorgang, R die Gaskonstante, T die Temperatur, n die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Molekül und F die Faraday-Konstante. $c_{\text{ox}}(x=0)$ ist die Konzentration der oxidierten Teilchen an der

Elektrodenoberfläche ($x=0$) und $c_{\text{red}}(x=0)$ die Konzentration der reduzierten Teilchen an der Elektrodenoberfläche ($x=0$). Wird ein höheres Potential E gewählt, wächst das Verhältnis $c_{\text{ox}}/c_{\text{red}}$ an. Dazu müssen Elektronen aus der Lösung durch die Phasengrenze auf die Elektrode übertragen werden. Es fließt also ein Strom. Umgekehrt kann durch das Erzeugen eines Stromflusses das Potential verändert werden.

In dieser Arbeit wurden die elektrochemischen Messungen mit einem Potentiostat / Galvanostat EG&G 270 A der Fa. Parc Instruments durchgeführt. Bei den Messungen nach der Drei-Elektroden-Anordnung diente die Probe als Arbeitselektrode, ein Platinblech als Gegenelektrode und eine Ag/AgClO₄-Elektrode als Bezugslektrode. Die Ag/AgClO₄-Elektrode besteht aus einer 0,01 M Lösung von AgClO₄ in einer 1 M Lösung von Lithiumperchlorat in Propylencarbonat in Kontakt mit einem Silberdraht. Referenz- und Gegenelektrode sind schematisch in Abbildung 19 dargestellt. Als Elektrolyt diente 1 M Lithiumperchlorat in Propylencarbonat. Diese Messungen wurden in einer Meßzelle aus Polyamid durchgeführt (Abbildung 20). Sie hatte in der vorderen und der hinteren Wand jeweils eine kreisrunde Öffnung für die optischen Messungen. Die erste Öffnung wurde immer mit einer Quarzglasscheibe abgedichtet, während die andere durch die zu messende Probe oder die optische Referenz (Substrat) verschlossen wurde. Die Fläche der Arbeitselektrode, die sich mit dem Elektrolyt in Kontakt befand betrug 6,6 cm². Des Weiteren besaß die Meßzelle in der oberen Wand zwei Öffnungen für die Referenz- und die Gegenelektrode. Alle Öffnungen waren so abgedichtet, daß weder Luftfeuchtigkeit noch -sauerstoff durch sie eindringen konnte. Die zu messende Schicht war immer auf ein elektrisch leitfähiges Substrat aufgetragen, von dem der obere Teil soweit unbeschichtet war, daß ein metallischer Klemmkontakt befestigt werden konnte.

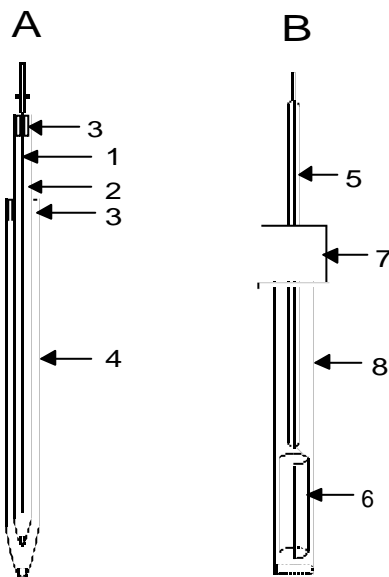


Abbildung 19: A: Aufbau der Referenzelektrode, B: Aufbau der Gegenelektrode. 1 Silberdraht, 2 Glasrohr mit Fritte, gefüllt mit 0,01 M Silberperchlorat in 1 M Lithiumperchlorat in Propylencarbonat, 3 Dichtung, 4 Glasrohr mit Fritte, gefüllt mit 1 M Lithiumperchlorat in Propylencarbonat, 5 Glasrohr mit Draht, 6 Platinblech, 7 Verschluss, 8 Glasrohr mit Fritte, gefüllt mit 1 M Lithiumperchlorat.

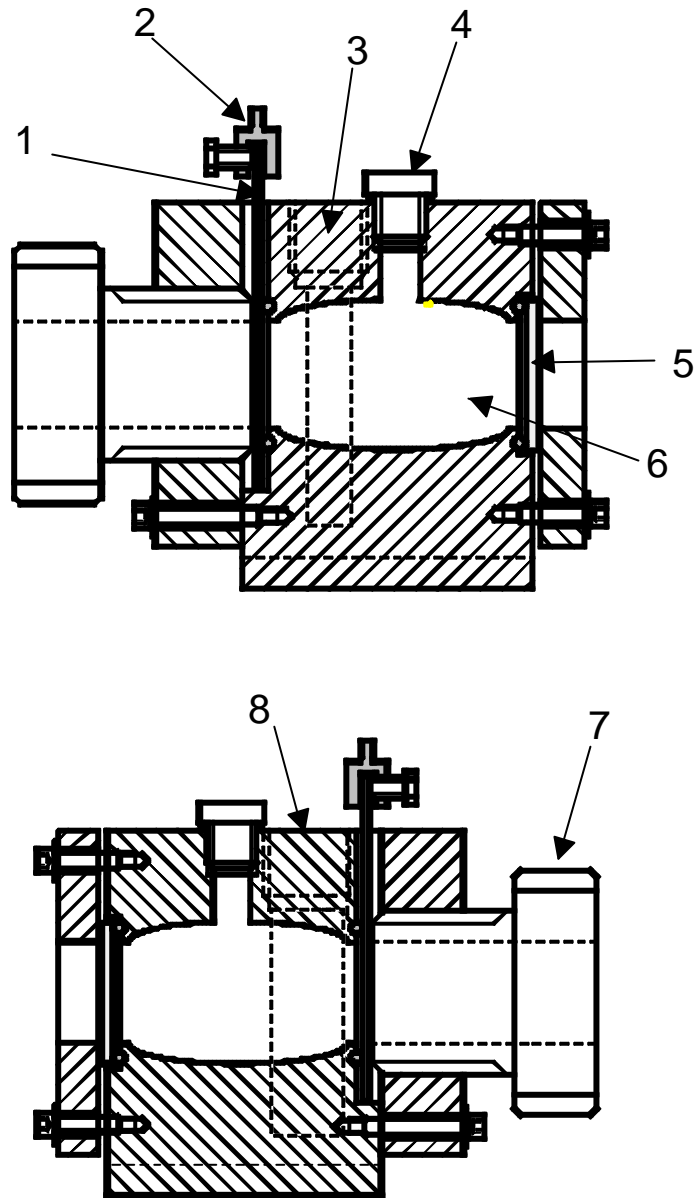


Abbildung 20: Elektrochemische Meßzelle; oben: Ansicht von rechts; unten: Ansicht von links. 1 Arbeitselektrode, 2 elektrisch leitfähiger Kontakt, 3 Öffnung für Referenzelektrode, 4 Verschuß, 5 Quarzglasscheibe, 6 Hohlraum für Elektrolyt, 7 Verschuß (hohl), 8 Öffnung für Gegenelektrode.

Das elektrochemische Potential gegen Ag/AgClO₄, das an ITO angelegt werden kann ohne daß Lithium in es eingelagert wird, wurde mit Zyklischer Voltammetrie und Chronoamperometrie ermittelt. Die Messungen zeigten einen irreversiblen Li⁺-Einbau bei Potentialen über -2,2 V gegen Ag/AgClO₄. Daher wurde für alle elektrochemischen Messungen an Schichten auf ITO -2,2 V gegen Ag/AgClO₄ als negatives Grenzpotential gewählt. Bei positiven Potentialen über +1,0 V zersetzte sich der Elektrolyt. Daher wurde +1,0 V als positives Grenzpotential gewählt.

Die gleichen Untersuchungen wurden mit FTO durchgeführt. Die zyklischen Voltammogramme wiesen ab -2,4 V Reduktions- und Oxidationspeaks auf. Die Ladungsverläufe zeigen schon bei -1,9 V einen irreversiblen Einbau. Allerdings ist die Ladungsmenge sehr klein, wächst aber mit steigendem negativen Potential an. Als negatives Grenzpotential wurde analog zur Behandlung bei ITO -2,2 V gewählt.

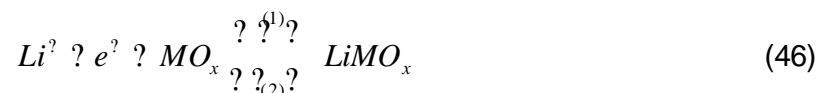
In Dünnschichtzellen diente i.a. eine 245 nm dicke, äquimolare CeO₂/TiO₂-Schicht auf FTO (TEC 8, 8 μm) als Gegenelektrode. Als Elektrolyt wurde weiterhin der Flüssigelektrolyt mit 1 M Lithiumperchlorat in Propylencarbonat verwendet. Der Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode betrug 1 mm. Die Messungen mit Dünnschichtzellen wurden bei dem Einbaupotential von -2,5 V und dem Ausbaupotential +1,0 V durchgeführt.

Um zyklenzahlabhängige Messungen durchführen zu können, wurde die elektrochemische Zelle zwischen den eigentlichen Messungen an einen im INM gebauten Potentiostaten angeschlossen, der jeweils für eine vorgegebene Zeit alternierend ein konstantes minimales und ein maximales Potential zwischen Referenz- und Arbeitselektrode anlegte.

Als Meßmethoden wurden in dieser Arbeit die Chronoamperometrie, die Zyklische Voltammetrie und die Chronopotentiometrie (auch Coulometrische Titration genannt) angewandt.

Chronoamperometrie (CA)

Hier wird der Strom durch die Arbeitselektrode in einer ruhenden Lösung in Abhängigkeit von der Zeit t aufgezeichnet, während das Potential zeitlich konstant gehalten wird. Eine typische Aufzeichnung einer Chronoamperometriemessung ist in Abbildung 21 dargestellt. Es wurde zuerst zwei Minuten ein negatives Potential gegenüber der Referenzelektrode angelegt (Reaktion (1) in Gl. 46) und dann für zwei Minuten ein positives Potential (Reaktion (2) in Gl. 46). Es laufen nacheinander die Reaktionen (1) und (2) ab, wobei M ein Metallatom ist:



Bei reversibler Elektrodenkinetik verläuft die Strom/Zeit-Kurve gemäß der Cottrell-Gleichung [144]:

$$I(t) = \frac{nFAC_o^* \sqrt{D}}{\sqrt{t}} \quad (47)$$

Dabei ist I die Stromstärke, t die Zeit, n die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Molekül, F die Faraday-Konstante, A die Elektrodenfläche, C^*_O die Elektrolytkonzentration und D die Diffusionskonstante.

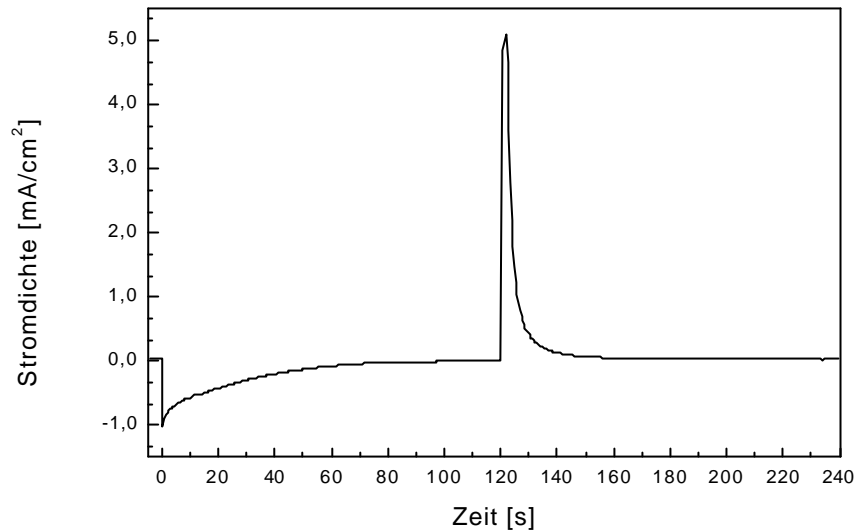


Abbildung 21: Darstellung des Ergebnisses einer Chronoamperometriemessung.

Aus den Chronoamperometriemessungen konnte durch Integration der Stromstärke I über der Zeit t die Ladung Q zum Zeitpunkt t berechnet werden. So konnte die eingebaute Ladung in Abhängigkeit von der Zeit und somit die Kinetik der Lithiumeinlagerung dargestellt werden (Abbildung 22).

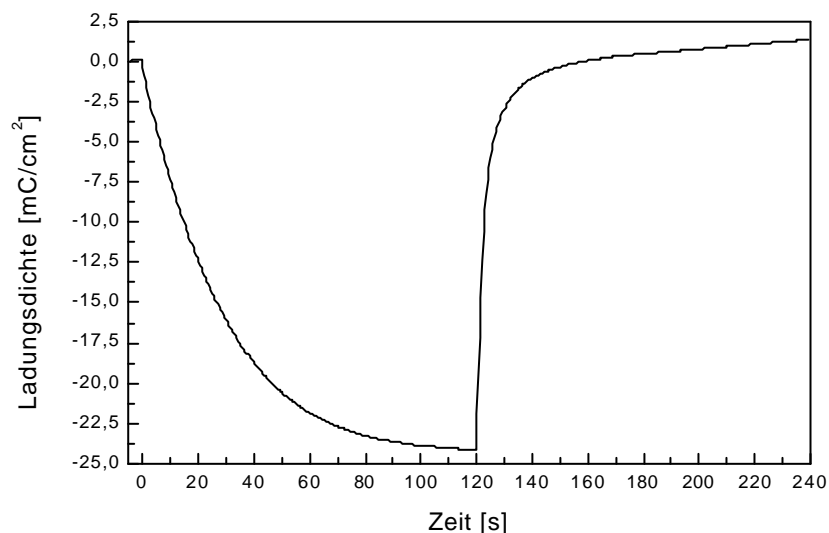


Abbildung 22: Aus einer Chronoamperometriemessung berechnete Ladungskurve.

Die Chronoamperometrie wurde auch zur Bestimmung der Diffusionskonstanten von Lithium in den Beschichtungen herangezogen. Die Diffusionskonstante D ist mit der Stromstärke I und der Zeit t über die Cottrell-Gleichung (Gl.47) verknüpft. Mit Hilfe der Auftragung von I gegen $t^{0,5}$ kann unter Beachtung der die Schichtdicke d beinhaltenden Randbedingung $t \ll d^2/D$ [116] die Diffusionskonstante berechnet werden (Abbildung 23).

Im betrachteten Zeitraum ist der Kurvenverlauf konstant, wodurch eine Steigung berechnet werden kann, die wiederum die Diffusionskonstante enthält.

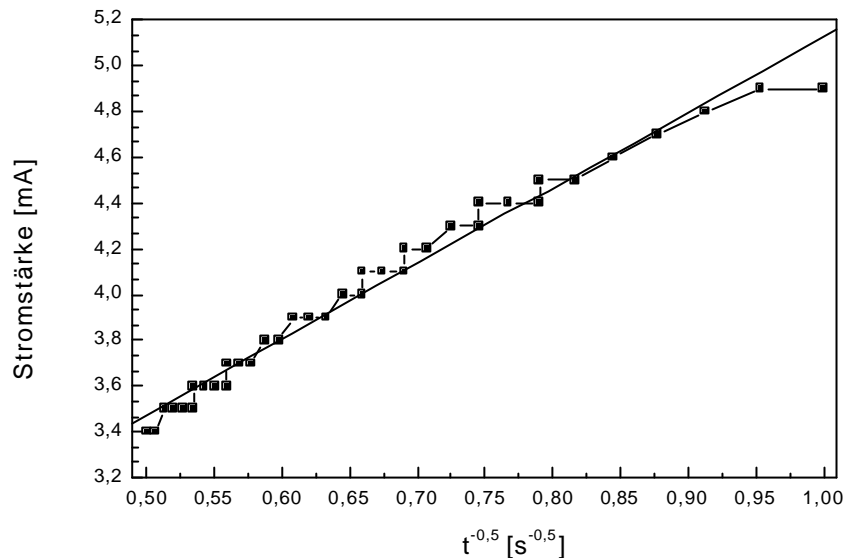


Abbildung 23: Darstellung der Ermittlung der Diffusionskonstanten aus einer Chronoamperometriemessung.

Zyklische Voltammetrie (CV)

Bei der Zyklischen Voltammetrie wird anfangs ein Potential E_{start} eingestellt, bei dem noch kein Elektrodenvorgang vonstatten geht. Dann wird das Potential mit konstanter Spannungsvorschubgeschwindigkeit (Scanrate, v_{scan}) bis zu einem Grenzpotential variiert und dann die Richtung der Spannungsänderung geändert. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit ist die Änderung des angelegten Potentials mit der Zeit. Es gilt immer:

$$v_{\text{scan}} \approx \frac{dE}{dt} \approx \frac{E - E_{\text{Start}}}{t - t_{\text{Start}}} \approx \text{const.} \quad (48)$$

Gemessen wird der Strom I , der durch die Arbeitselektrode fließt. Er wird in Abhängigkeit von der Zeit t aufgezeichnet und in Abhängigkeit vom Potential E dargestellt. Das Zyklische Voltammogramm für einen reversiblen Vorgang ist in Abbildung 24 dargestellt. Es existieren zwei Stromspitzen (Peaks) bei E_{p}^{ox} und $E_{\text{p}}^{\text{red}}$. Das Standardpotential E^0 liegt genau zwischen E_{p}^{ox} und $E_{\text{p}}^{\text{red}}$. E_{p}^{ox} gibt das Potential an, bei dem die elektroaktive Spezies (in dieser Arbeit Li^+) oxidiert wird, $E_{\text{p}}^{\text{red}}$ dasjenige, bei dem sie reduziert wird. Die benutzte Scanrate war bei allen Versuchen 50 mV/s , das Startpotential 0 V und die Grenzpotentiale i.a. $-2,2 \text{ V}$ und $+1,0 \text{ V}$.

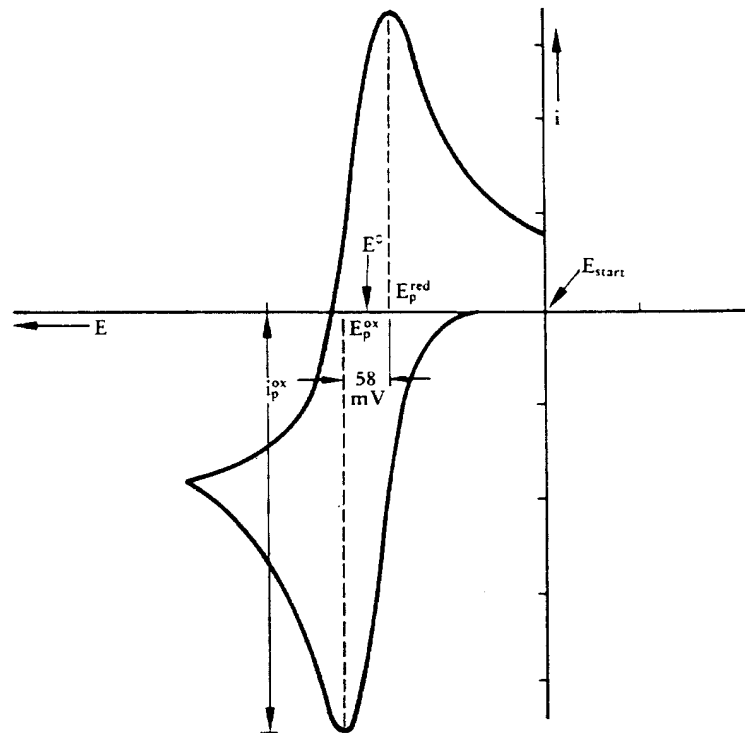


Abbildung 24: Zyklisches Voltammogramm für einen reversiblen Vorgang [142].

Chronopotentiometrie (Coulometrische Titration)

Zur Messung der Änderung der Elektromotorischen Kraft (EMK) der elektrochemischen Zellen mit der Lithiumkonzentration in der Arbeitselektrode wurde die Chronopotentiometrie angewendet. Als EMK bezeichnet man die Potentialdifferenz ΔE zwischen zwei Elektroden [146]. Sie kann also sowohl in einer Dünnschichtzelle zwischen der Arbeits- und Gegenelektrode wie auch mit einer Drei-Elektroden Anordnung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gemessen werden. Bei der Chronopotentiometrie fließt ein konstanter Strom durch die Arbeitselektrode. Der Potentialunterschied zwischen den Elektroden wird in Abhängigkeit von der Versuchszeit aufgenommen (Abbildung 25) und kann gegen die eingebaute Ladung bzw. den Lithiumanteil aufgetragen werden (Abbildung 26). Bei den Messungen floß zuerst ein konstanter Strom von $-5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bis ein Grenzpotential von $-2,2 \text{ V}$ erreicht war. Dann floß ein Strom von $+5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bis ein Grenzpotential von $+1,0 \text{ V}$ erreicht war. Die maximale Meßzeit war 90 Minuten.

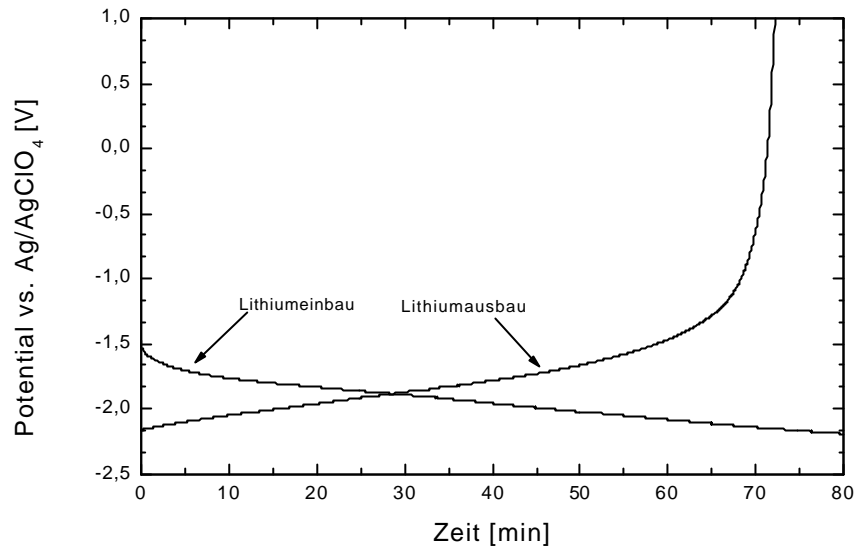


Abbildung 25: Beispiel einer Chronopotentiometriemessung.

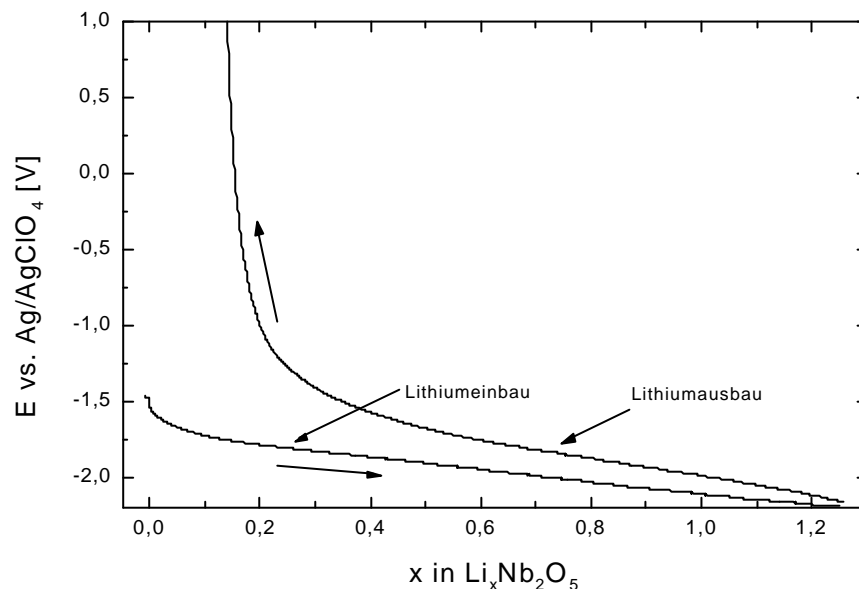


Abbildung 26: Beispiel einer Potentiometriemessung. Die Potentialdifferenz ist aufgetragen gegen den molaren Anteil an Lithium in der Schicht.

3.2.3.6 Optische Charakterisierung

Zur optischen Charakterisierung der Proben wurden Transmissionsmessungen im UV-Vis-NIR Bereich durchgeführt. Dafür wurde das Spektrophotometer CARY 5E der Fa. Varian verwendet. Es ermöglicht wellenlängenabhängige Messungen der Transmission zwischen 175 nm und 3300 nm sowie zeitabhängige Messungen bei einer Wellenlänge [147]. Gemessen wird im sogenannten Zweistrahl- (Double-Beam-) Mode, bei dem sich die Probe im ersten Strahlengang befindet und die Referenz im zweiten. Bei jeder Wellenlänge wird der Intensitätsunterschied zwischen dem durch die Probe und dem durch die Referenz transmittierten Licht gemessen und auf eine vorher aufgenommene Hintergrundmessung bezogen.

Die Intensität I des Lichts, die durch eine Probe der Dicke d gelangt, ist gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz [2]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (49)$$

wobei I_0 die Intensität des Lichts vor der Probe und α der Absorptionskoeffizient der Probe ist. Das Verhältnis I/I_0 bezeichnet man als Transmission T .

In dieser Arbeit wurden sowohl wellenlängenabhängige Messungen wie auch zeitabhängige Messungen durchgeführt. Die zeitabhängigen Messungen wurden bei der Wellenlänge 550 nm durchgeführt. Bei allen Messungen, die mit elektrochemischen Meßzellen durchgeführt wurden, befand sich die Meßzelle mit der Probe im ersten Strahlengang. Im zweiten Strahlengang befand sich eine elektrolytgefüllte Meßzelle gleichen Aufbaus, bei der sich am Ort der Probe ein Substrat der gleichen Serie befand, das für die Probenherstellung verwendet wurde und der gleichen Temperaturbehandlung ausgesetzt war wie die zu messende Probe (z.B. ITO auf Borosilikatglas, 600 °C). Der Grund war die Temperaturbehandlung. Sie hat auf die Transmissionseigenschaften der verwendeten ITO-Substrate einen schwachen Einfluß im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichts und einen starken im nahen Infrarot (Abbildung 175 im Anhang). Insbesondere verschiebt sich die Transmissionslinie des ITOs mit dem Flächenwiderstand von 10 Ω/\square ab 1000 nm zu höheren Wellenlängen. Das ITO mit 20 Ω/\square Flächenwiderstand zeigt die gleiche Verschiebung in einem wesentlich schwächeren Ausmaß. Bei den Messungen mit der Drei-Elektroden-Meßzelle konnte aufgrund der Absorption des Elektrolyten nur zwischen 300 nm und 1200 nm durchgeführt werden. Alle Messungen ohne die Drei-Elektroden-Meßzelle wurden gegen Luft als Referenz durchgeführt.

Bei den wellenlängenabhängigen Messungen wurde die Lichttransmission der Proben im Zustand nach der Beschichtung (unbehandelt), im gefärbten und im entfärbten Zustand gemessen (Abbildung 27). Aus den gemessenen Transmissionswerten kann der Lichttransmissionsgrad nach DIN EN 410 [148] bestimmt werden. Er ist definiert als:

$$T = \frac{\int_{380\text{nm}}^{780\text{nm}} D_{\lambda}(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{\int_{380\text{nm}}^{780\text{nm}} D_{\lambda}(\lambda) V(\lambda) d\lambda} \quad (50)$$

wobei D_{λ} die relative Strahlungsfunktion der Normlichtart D_{65} , $V(\lambda)$ der gemessene spektrale Transmissionsgrad, $V(\lambda)$ der spektrale Hellempfindlichkeitsgrad des menschlichen Auges für das Tagessehen und $\Delta\lambda$ die spektrale Bandbreite ist.

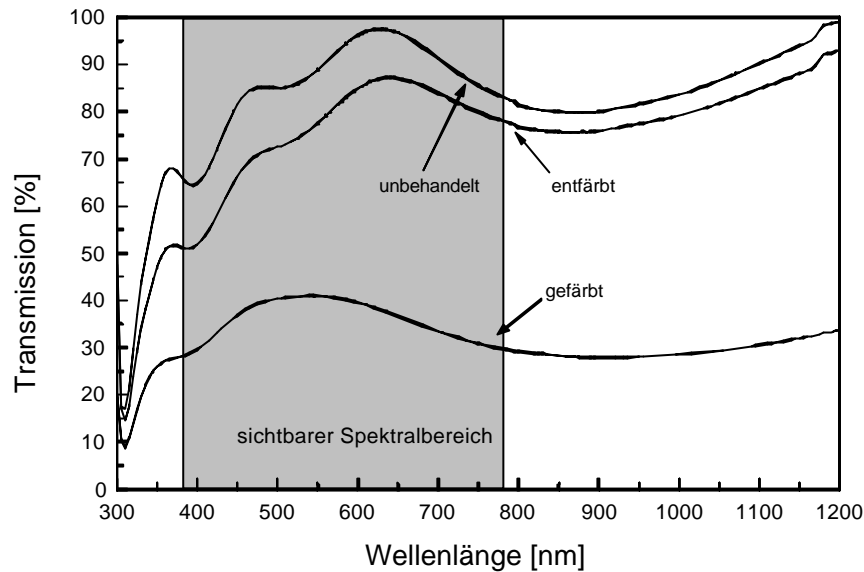


Abbildung 27: Beispiel einer wellenlängenabhängigen Transmissionsmessung. Der grau unterlegte Bereich ist der sichtbare Spektralbereich, der zur Bestimmung des Lichttransmissionsgrades herangezogen wurde.

Bei den zeitabhängigen Messungen wurde die Probe zwei Minuten lang einem konstanten Potential zur Einfärbung und danach zwei Minuten lang einem konstanten Potential zur Entfärbung ausgesetzt. Hiervon wurde die Transmission in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen (Abbildung 28).

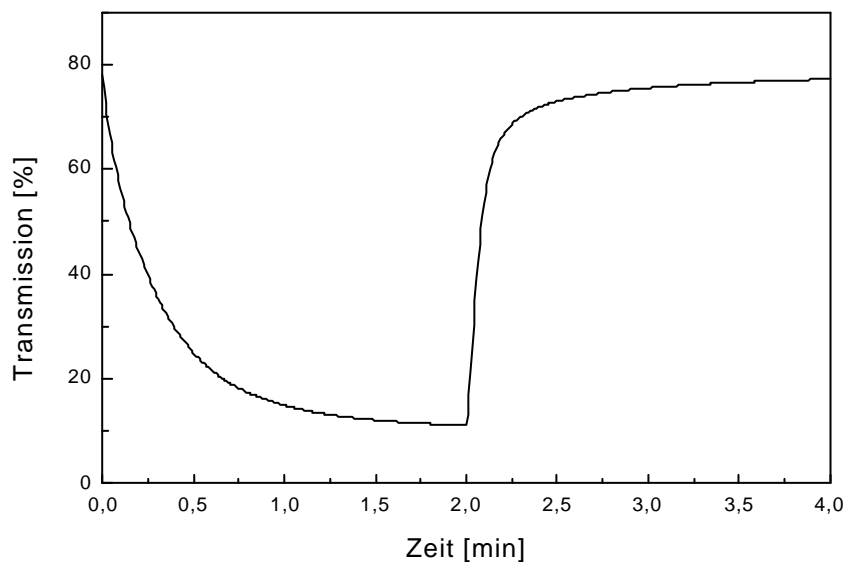


Abbildung 28: Beispiel einer zeitabhängigen Transmissionsmessung bei 550 nm.

In beiden Fällen kann die Änderung der optischen Dichte ΔOD der Proben berechnet werden. Die spektrale optische Dichte bei Transmission ist nach DIN [149]:

$$OD(\lambda) = \lg \frac{1}{T(\lambda)} \quad (51)$$

Die Änderung der optischen Dichte ergibt sich dann aus der Differenz der optischen Dichten des gefärbten und entfärbten Zustands [150] zu:

$$\Delta OD(\lambda) = \lg \frac{T(\lambda)_{\text{entfärbt}}}{T(\lambda)_{\text{gefärbt}}} \quad (52)$$

Eine Auftragung der Änderung der optischen Dichte gegen die Wellenlänge ist in Abbildung 29 zu sehen.

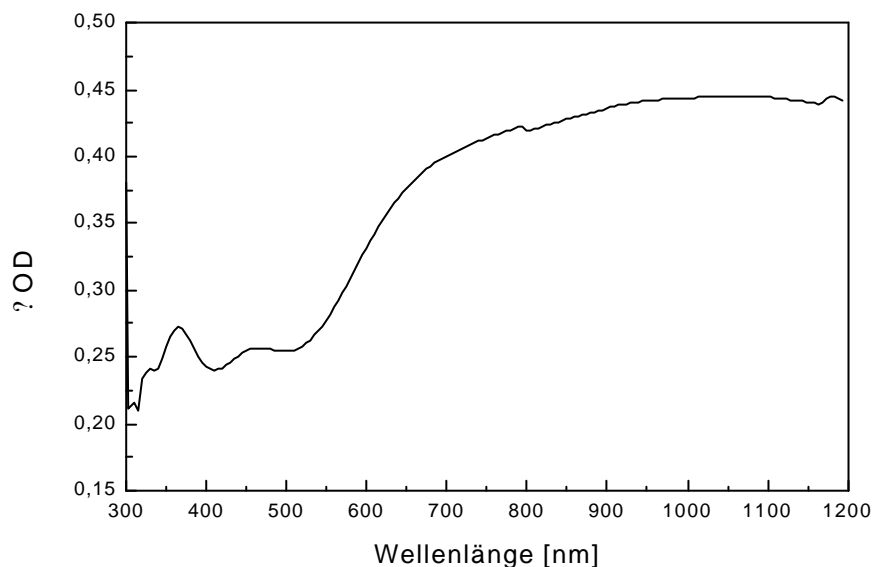


Abbildung 29: Beispiel eines aus der Transmissionsmessung berechneten Spektrums der Änderung der optischen Dichte.

Die Färbefizienz (engl.: Colouration Efficiency, CE) kann mit Hilfe der zeitabhängigen Messungen bestimmt werden. Sie ist definiert als [2]:

$$CE = \frac{d(\Delta OD)}{dQ} \quad (53)$$

Hierzu führt man gleichzeitig eine Chronoamperometriemessung und eine zeitabhängige Transmissionsmessung aus. Trägt man nun die Änderung der optischen Dichte gegen die eingebaute Ladungsdichte Q auf, dann ist die Abhängigkeit anfangs linear. Über die Steigung dieser Geraden lässt sich die Färbefizienz gemäß Gl.(53) bestimmen (Abbildung 30). Diese Methode wurde von Granqvist beschrieben [2].

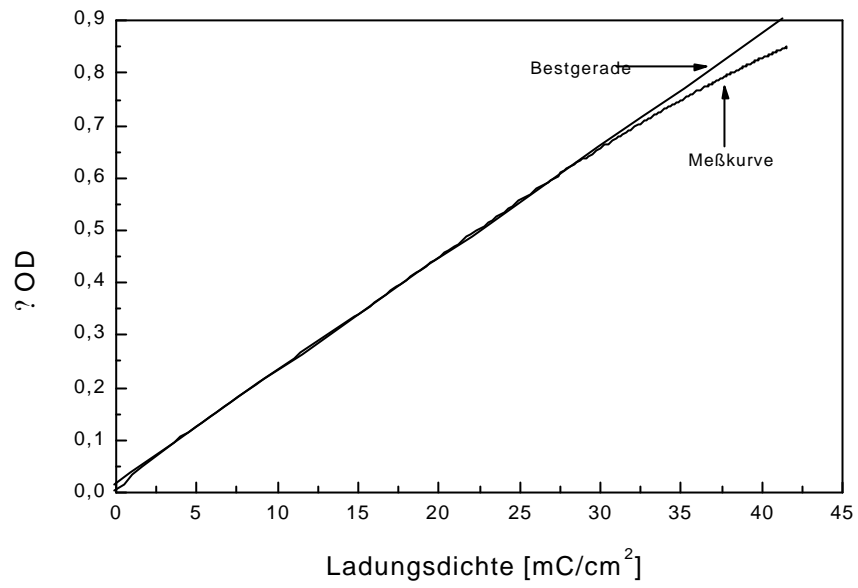


Abbildung 30: Beispiel für die Bestimmung der Färbefizienz.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Niob(V)oxid

Die Versuche wurden mit Precursorlösungen aus Niobalkoxiden und Niobchloridalkoxiden durchgeführt. Bei Vorversuchen wurden zwei Beschichtungslösungen aus Niobalkoxiden in Ethanol hergestellt. Dies waren eine 0,4 M Lösung von Nb(OEt)₅ in Ethanol (EE1) und eine 0,4 M Lösung von Nb(OBu)₅ in Ethanol (EB1). Die Sole waren transparent, gelb und bei Laborbedingungen 4 Wochen stabil.

Zur Schichtcharakterisierung wurden von EE1 ein Zweischichter mit der Ziehgeschwindigkeit 3 mm/s ($d \approx 72$ nm) und von EB1 ein Zweischichter mit der Ziehgeschwindigkeit 2 mm/s ($d \approx 75$ nm) hergestellt. Die Sintertemperatur war 500°C, die Sinterzeit 30 Minuten. Die Meßergebnisse sind im Anhang abgebildet. Die hergestellten Proben waren röntgenamorph (Abbildung 176). Die eingebaute Ladung der mit dem Niobethoxid hergestellten Probe ist wesentlich höher als die der mit Niobbutoxid hergestellten Probe (Abbildung 177). Beide Proben färben sich durch die Beladung braun (Abbildung 178). Die mit EE1 hergestellte Probe weist im sichtbaren Bereich eine tiefere Einfärbung bei Li⁺-Beladung auf, als die mit EB1 hergestellte Probe. Die Änderung der optischen Dichte der mit EE1 hergestellten Probe ist im ganzen gemessenen Spektrum höher als diejenige der mit EB1 hergestellten Probe (Abbildung 179). Die Unterschiede können nur in der Alkylkette begründet sein. Der Einfluß der Alkylkette kann also wie folgt beschrieben werden: Je größer der an das Niob im Sol gebundene Alkylrest ist, desto schlechter sind die elektrochromen Eigenschaften. Insbesondere die Änderung der optischen Dichte nimmt ab. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden keine Niobalkoxide verwendet, da, wie später dargestellt wird, die Kristallisationstemperatur der mit Niobchloridalkoxiden hergestellten Beschichtungen niedriger ist. Da eine Erniedrigung der Sintertemperatur ökonomisch sinnvoll ist, werden im Folgenden nur noch Ergebnisse verwendet, die mit Niobchloridalkoxiden erhaltenen wurden.

4.1.1 DTA-, TG- und MS-Messungen

Um die Vorgänge während der Wärmebehandlung in einer Beschichtung, die mit einem Niobchloridalkoxid hergestellt wurde, abschätzen zu können, wurde mit einem Xerogel eine Differential-Thermo-Analyse (DTA) in Verbindung mit einer Thermogravimetrie (TG) durchgeführt. Das Xerogel wurde durch Trocknen des Sols B1 bei 100 °C hergestellt. DTA und TG sind in Abbildung 31 dargestellt. Gleichzeitig wurde mit einem angeschlossenen Massenspektrometer bestimmt, welche Substanz sich bei der jeweiligen Temperatur verflüchtigte. Diese Meßergebnisse sind in Abbildung 32 und Abbildung 33 dargestellt.

In der TG-Kurve ist zwischen 90 °C und 200 °C ein Massenverlust von 30 % erkennbar. Dieser resultiert vor allem durch den Verlust des im Gel inkorporierten Lösungsmittels. Der starke Massenverlust spricht für eine große Verdichtung in diesem Temperaturbereich.

Danach erfolgt zwischen 380 °C und 550 °C ein weiterer Massenverlust von 8 %, der sich stufenweise vollzieht.

Durch die Massenspektroskopie wird erkennbar, woraus die in der TG beobachteten Massenverluste resultieren. Es sind vor allem die organischen Anteile der Gele, die den größten Massenverlust verursachen. Sie erscheinen als Fragmente des zersetzten Butanols (Abbildung 32) zwischen 160 °C und 280 °C, sowie zwischen 400 °C und 450 °C (Abbildung 32). Einen großen Einfluß scheint auch das gebundene Chlor zu besitzen, das sich in Form von Salzsäure hauptsächlich zwischen 200 °C und 300 °C (223 °C, 260 °C), sowie zwischen 400 °C und 500 °C (430 °C, 450 °C) verflüchtigt (Abbildung 33). Ein schwaches Signal tritt bei 560 °C auf (Abbildung 33).

In der DTA (Abbildung 31) ist ein endothermes Peakmaximum bei 212 °C erkennbar. Der Peak verläuft parallel zum Verdampfen des Butanols. Ansonsten existieren nur exotherme Peaks mit Maxima bei 228 °C, 350 °C, 403 °C, 443 °C und 535 °C. Der Peak bei 228 °C ist der Verflüchtigung von Organik und Chlor zuzuschreiben, die schon bei der TG und der MS beobachtet werden konnte. Bei 350 °C ist die Bildung des amorphen Netzwerks zu beobachten. Der Peak bei 403 °C könnte von der Keimbildung verursacht werden, die mit dem Freisetzen von Chlor verbunden ist. Der breite Peak bei 443 °C ist der Kristallisation zuzuschreiben. Er ist mit einem starken Massenverlust verknüpft. Der Peak bei 535 °C beschreibt den Übergang zu einer zweiten Nb_2O_5 -Modifikation. Bei beiden Phasenumwandlungen entweicht gleichzeitig Chlor in Form von HCl.

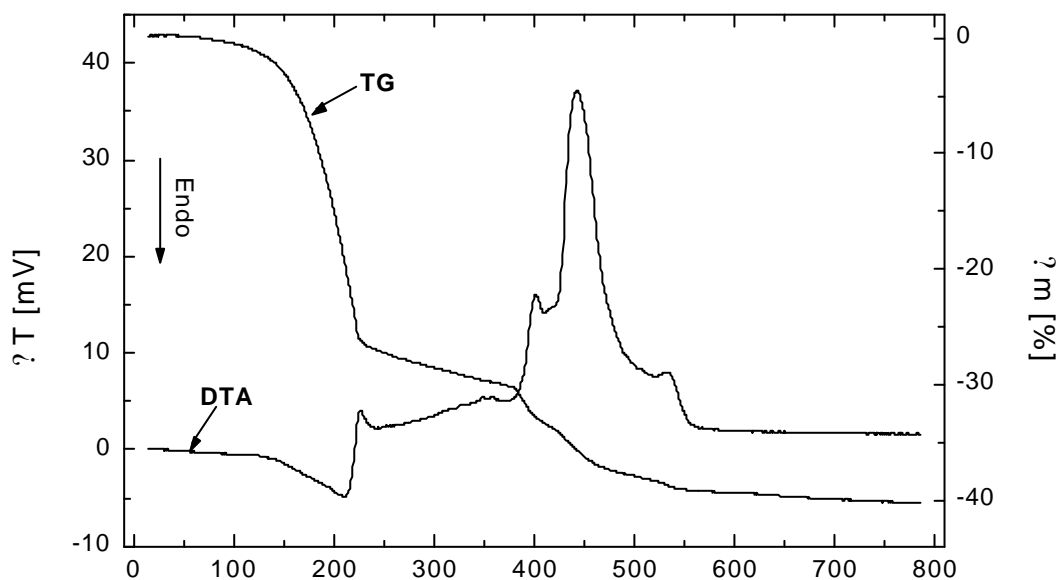


Abbildung 31: DTA und TG eines Nb_2O_5 -Xerogels, das durch Trocknen des Sols B1 bei 100 °C hergestellt wurde. Die Heizrate war 10 °C/min.

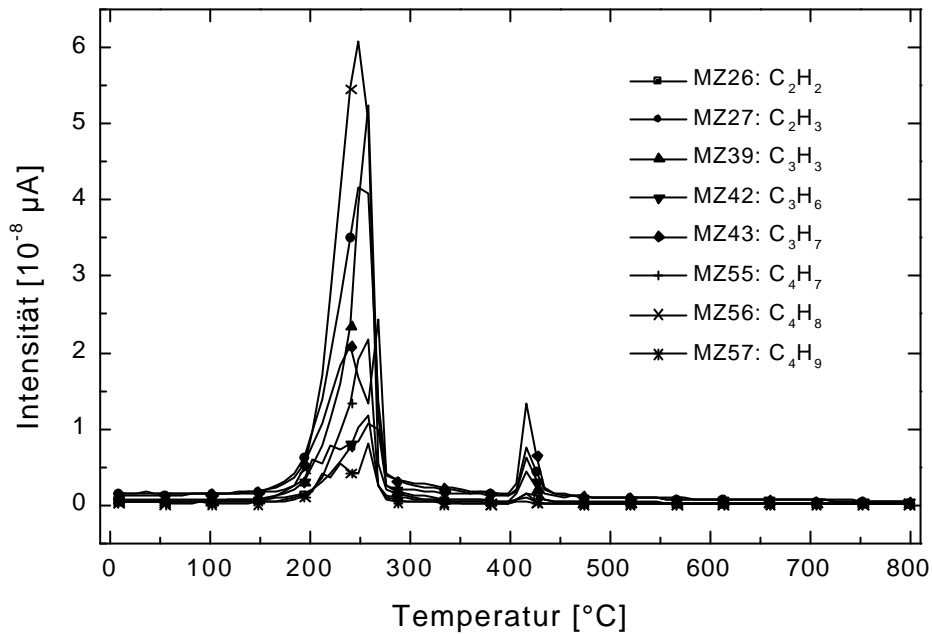


Abbildung 32: Massenspektrogramm eines Nb_2O_5 -Xerogels, das durch Trocknen des Sols B1 bei 100°C hergestellt wurde. Massenzahlen: 26 (C_2H_2), 27 (C_2H_3), 39 (C_3H_3), 42 (C_3H_6), 43 (C_3H_7), 55 (C_4H_7), 56 (C_4H_8) und 57 (C_4H_9). Heizrate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

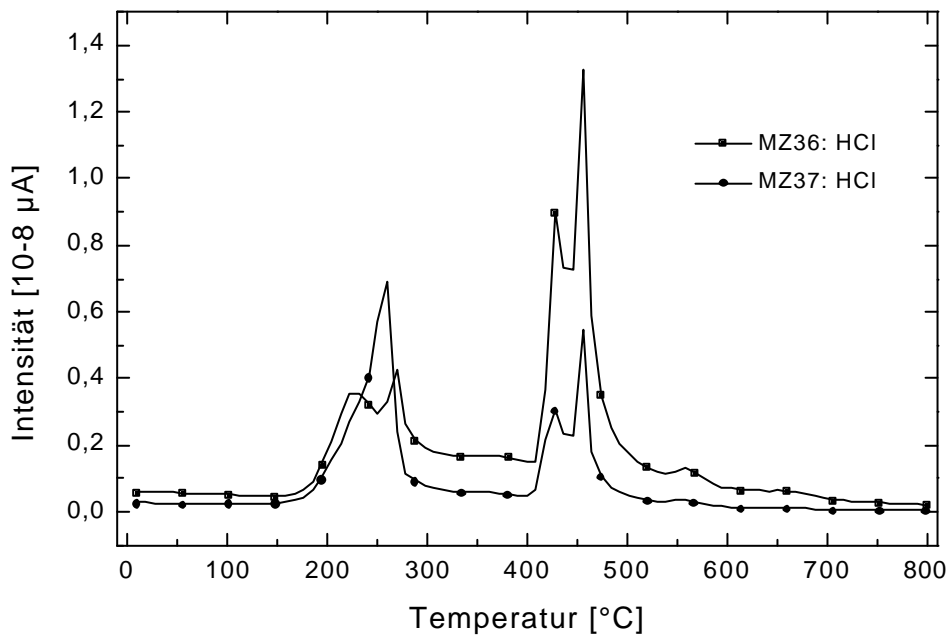


Abbildung 33: Massenspektrogramm eines Nb_2O_5 -Xerogels, das durch Trocknen des Sols B1 bei 100°C hergestellt wurde. Massenzahlen: 36 (HCl) und 37 (HCl). Heizrate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Diese Messungen können einige Probleme erklären, die bei der Schichtausbildung auftreten. Wichtig ist der große Massenverlust zwischen 90°C und 200°C . Aufgrund der damit verbundenen Schrumpfung muß ein Zwischenschritt zwischen 100°C und 150°C eingefügt werden. Ohne diesen Zwischenschritt bilden sich aufgrund der großen Spannungen Risse in der Beschichtung und die Schicht platzt ab. Da die Bildung des

amorphen Netzwerks erst bei 350 °C geschieht, war es nicht möglich, Mehrschichtsysteme herzustellen, ohne jede Schicht bei mindestens 350 °C zu verdichten. Ohne diesen Verdichtungsschritt wurde die erste Schicht beim zweiten Beschichtungsvorgang durch das Lösungsmittel teilweise wieder abgelöst, so daß ein äußerst inhomogener Film entstand. Beide Zwischenschritte wurden bei allen hergestellten Beschichtungen angewendet.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die DTA- und TG-Messungen, die mit Xerogelen aus anderen Solen (E2, L4, T4 und M6), durchgeführt wurden, prinzipiell den gleichen Verlauf aufwiesen. Nur die Temperaturen waren verschoben. Daher werden sie nur im Anhang aufgeführt. Desweiteren sei erwähnt, daß die für einen Vorgang gemessenen Temperaturen nicht mit denen in einer Beschichtung beim gleichen Vorgang übereinstimmen, da sie abgesehen von der Kristallisation heizratenabhängig und vom Verhältnis Oberfläche zu Volumen beeinflußt werden.

4.1.2 Einfluß des Lösungsmittels

Danach wurde das Augenmerk auf die Beschichtungen selbst gerichtet. Zuerst wurde der Einfluß des Lösungsmittels im Sol auf die Eigenschaften von bei 500 °C gesinterten Beschichtungen untersucht. Zu diesem Zweck wurden Niobchloridalkoxidlösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln (EtOH, i-PrOH und 1-BuOH) hergestellt. Alle hergestellten Niobchloridalkoxidlösungen waren transparent, farblos und drei Monate stabil.

Beruhend auf den Viskositätsunterschieden der reinen Lösungsmittel, sinkt die Viskosität in den Beschichtungslösungen mit sinkender Molekülgröße des Lösungsmittels. Beträgt die Viskosität bei gleichem Molverhältnis Essigsäure zu Niob in Butanol bei einer 0,2 M Niobkonzentration noch 4,5 mm²/s, so beträgt sie für eine 0,3 M Lösung in i-PrOH schon unter 4 mm²/s. Die 0,4 M Lösung in Ethanol hat nur noch eine Viskosität von 2,38 mm²/s. Daraus ergeben sich bei gleichen Parametern dünnere und vor allem über das gesamte Substrat gleichmäßigere Beschichtungen. Unterschiedliche Teilchengrößen in den Solen können nicht festgestellt werden. Alle Teilchengrößen liegen zwischen 2 und 6 nm.

Zum Vergleich der Beschichtungen wurden Schichten mit den Solen E2 (EtOH), P1 (i-PrOH) und B1 (1-BuOH) hergestellt. Sie wurden 30 Minuten bei 500°C gesintert. Die untersuchten Schichten waren 120 nm dick.

Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 34 zeigen, daß alle Nb₂O₅-Schichten bei 500 °C in der gleichen kristallinen Modifikation vorliegen. Die Reflexe entsprechen Reflexen, die in der Datei JCPDS-ICCD 28-317 [151] einer hexagonalen Struktur zugeordnet werden können. Diese Datei beruht auf einem Pulverdiffraktogramm, das von Frevel und Rinn [101] aufgenommen wurde. Sie bezeichneten die erhaltene Elementarzelle als pseudo-hexagonal und ordneten sie der TT-Modifikation (Kap. 2.3.1) zu. Die mit Ethanol und 1-Butanol hergestellten Proben sind bezüglich der (001)-Ebene texturiert, die mit Isopropanol hergestellte Probe dagegen nicht. Die gemessenen Korngrößen sind unterschiedlich. Die Kristallite in den mit E2 oder B1 hergestellten Schichten sind etwa 70 nm groß, die in den mit P1 hergestellten Schichten etwa 30 nm.

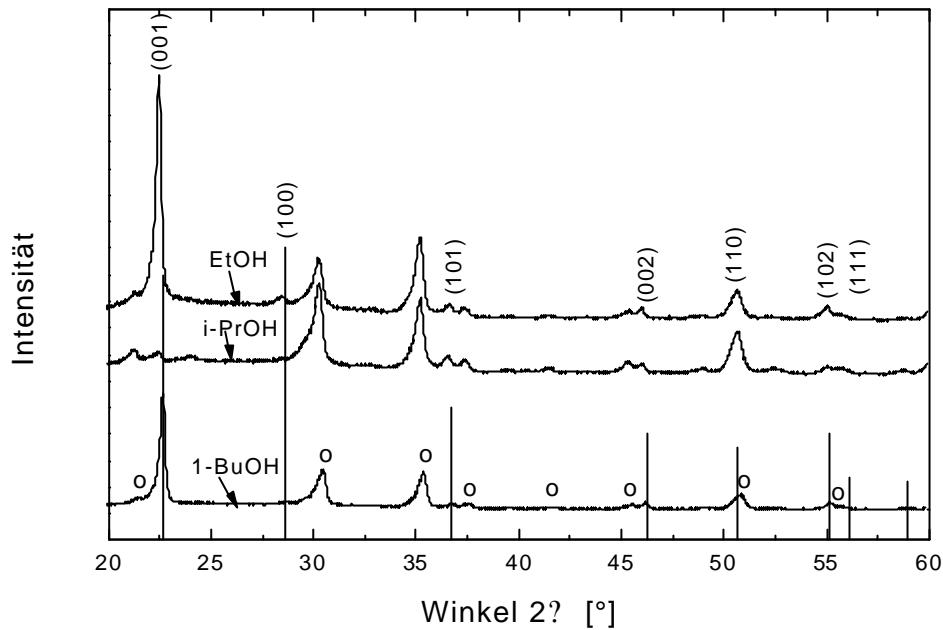


Abbildung 34: Röntgendiffraktogramme von Nb_2O_5 -Schichten die mit E2 (EtOH), P1 (i-PrOH) und B1 (1-BuOH) hergestellt wurden. Sinter Temperatur: 500 °C. \circ : ITO-Reflexe. Die senkrechten Linien sind Reflexe von Nb_2O_5 gemäß der Datei JCPDS 28-317.

Um die Auswirkung des verwendeten Lösungsmittels auf die elektrochemischen und optischen Eigenschaften der Nb_2O_5 -Schichten untersuchen zu können, wurden 10 Schaltzyklen durchgeführt.

Die Zyklischen Voltammeterien zeigen bei allen eingesetzten Lösungsmitteln den gleichen Verlauf (Abbildung 35). Bei Potentialen, die kleiner sind als -1,0 V vs. Ag/AgClO_4 fließt ein negativer Strom. Dies entspricht der Reduktion des Niob von Niob^{V} zu Niob^{IV} . Das Peakmaximum ist bei dem Umkehrpotential -2,2 V noch nicht erreicht. Das Maximum des Oxidationspeaks liegt mit Isopropanol als Lösungsmittel bei -1,5 V vs. Ag/AgClO_4 , mit den anderen Lösungsmitteln bei -1,6 V.

Die eingebaute Ladung (Abbildung 36) nimmt bei den Chronoamperometrien mit zunehmender Molekülgröße des Lösungsmittels ab. Dabei ist die Einbaukinetik mit Isopropanol als Lösungsmittel schneller als mit Ethanol. Noch deutlicher wird dies beim Ionenausbau. Die Ionen werden mit Isopropanol als Lösungsmittel wesentlich schneller ausgebaut als mit Ethanol. Der Grund ist die kleinere Korngröße der mit Isopropanol hergestellten Probe. Dadurch ist das Verhältnis von Kornoberfläche zu Kornvolumen größer. Da die Lithiumeinlagerung hauptsächlich über die Korngrenzen geschieht, ermöglicht die größere Oberfläche eine bessere Diffusionskinetik.

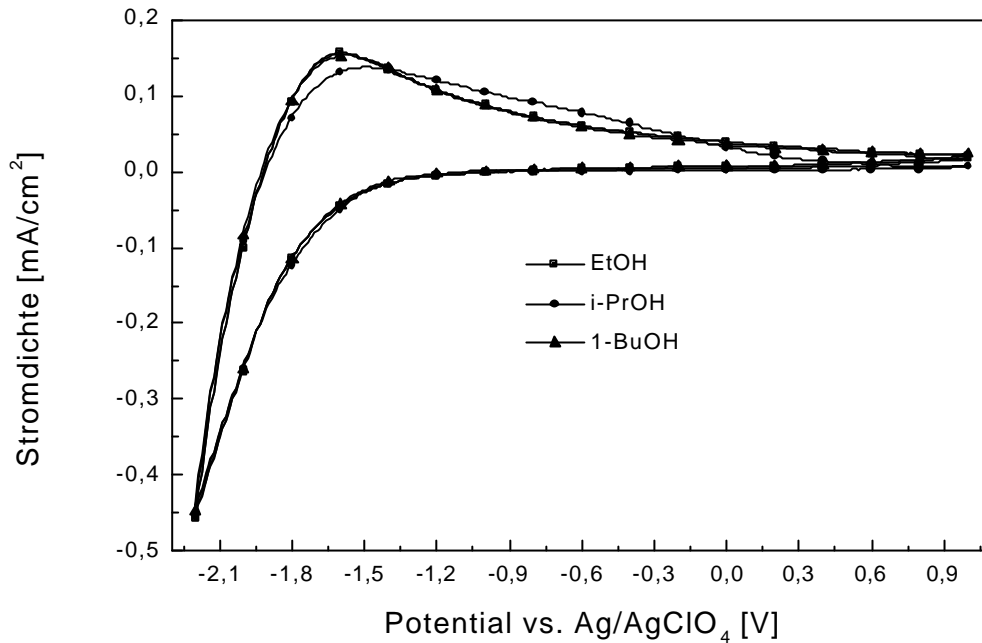


Abbildung 35: Zyklische Voltammetrien von Nb_2O_5 -Filmen, die mit den Solen E2 (EtOH), P1 (i-PrOH) und B1 (1-BuOH) hergestellt wurden. Schichtdicke: ca. 120 nm. Scanrate: 50 mV/s.

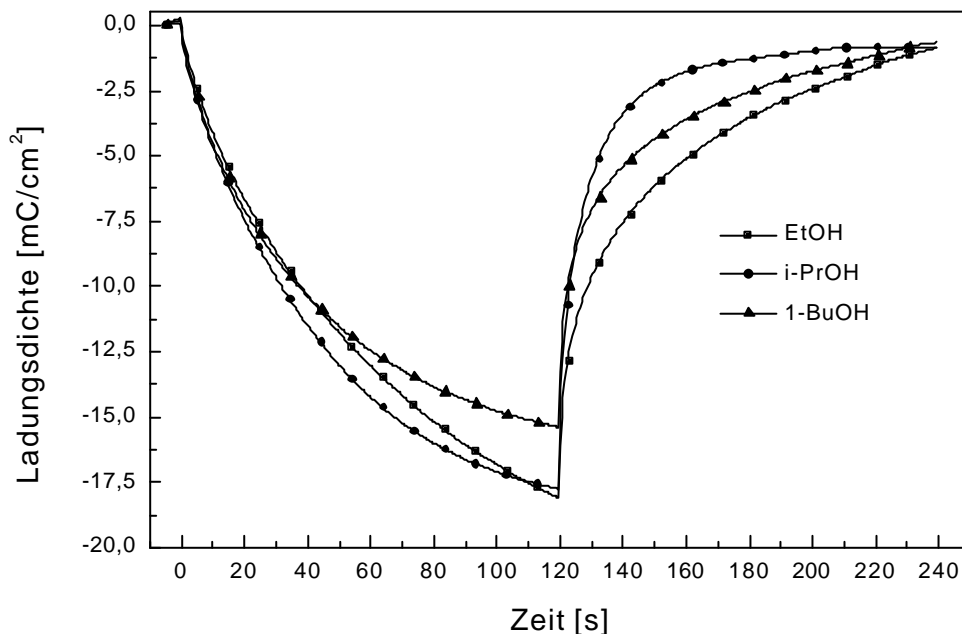


Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichten von Nb_2O_5 -Schichten, die mit den Solen E2 (EtOH), P1 (i-PrOH) und B1 (1-BuOH) hergestellt wurden. Schichtdicke: ca. 120 nm. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. Ag/AgClO_4 , Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. Ag/AgClO_4 .

Die Einfärbung (Abbildung 37) nimmt mit zunehmender Kettenlänge des Lösungsmittels ebenfalls ab. Die Transmission im entfärbten Zustand ist mit Isopropanol als Lösungsmittel aber höher als mit Ethanol. Die Probe mit Butanol als Lösungsmittel besitzt im entfärbten Zustand bis 550 nm in etwa den gleichen Verlauf wie die Probe mit Isopropanol, ihre Transmission fällt aber bei höherer Wellenlänge bis unter die Transmission der Probe mit Ethanol.

Dies wirkt sich auf die Änderung der optischen Dichte (Abbildung 38) so aus, daß sie mit wachsender Kettenlänge des Lösungsmittels abnimmt.

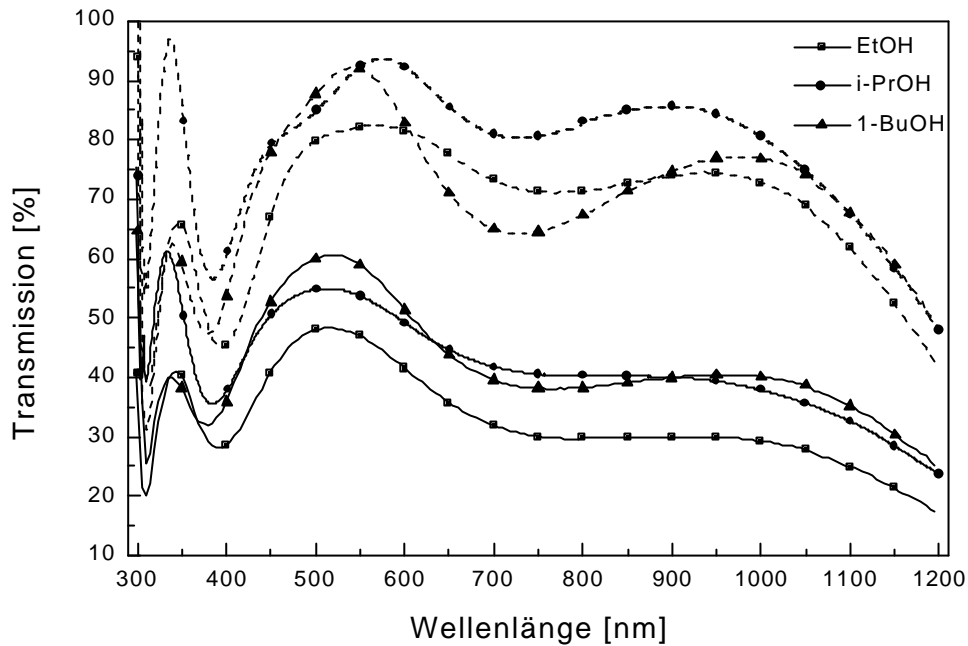


Abbildung 37: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linien) und entfärbten (unterbrochene Linien) Zustand von Nb_2O_5 -Schichten, die mit den Solen E2 (EtOH), P1 (i-PrOH) oder B1 (1-BuOH) hergestellt wurden. Schichtdicke: ca. 120 nm. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. Ag/AgClO₄, Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. Ag/AgClO₄.

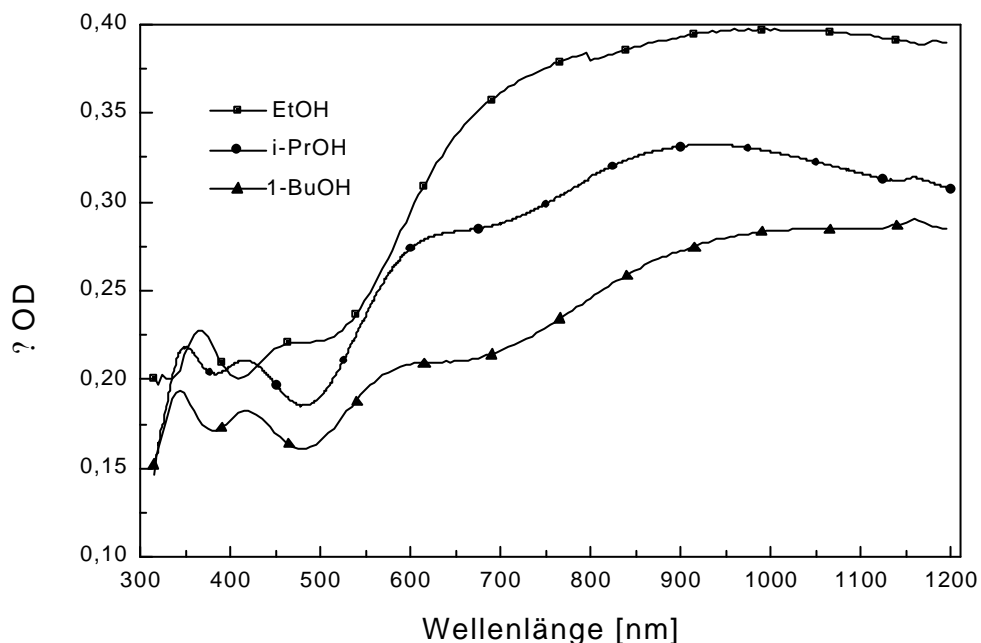


Abbildung 38: Spektren der Änderung der optischen Dichte von Nb_2O_5 -Schichten, die mit den Solen E2 (EtOH), P1 (i-PrOH) oder B1 (1-BuOH) hergestellt wurden. Schichtdicke: ca. 120 nm. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. Ag/AgClO₄, Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. Ag/AgClO₄.

Die mit P1 hergestellte Probe besitzt also die beste Ein- und Ausbaurkinetik. Da aber die Änderung der optischen Dichte das Hauptkriterium zur Auswahl des Lösungsmittels war, wurde mit Ethanol als Lösungsmittel weitergearbeitet.

4.1.3 Beschichtungen aus Niobchloridalkoxidlösungen mit Ethanol

Da die Beschichtungen mit den günstigsten Eigenschaften aus Niobchloridalkoxidlösungen mit Ethanol hergestellt wurden, wurde dieses System näher untersucht. Dabei wurde insbesondere der Einfluß der Sintertemperatur und die damit verbundene Änderung von Kristallstruktur und Gefüge untersucht.

4.1.3.1 Lösungsherstellung und Charakterisierung

Um den Einfluß der Niobkonzentration auf die Viskosität zu untersuchen wurden Sole mit den Niobkonzentrationen 0,2 mol/l (Sol E1), 0,4 mol/l (Sol E2), 0,6 mol/l (Sol E3) und 0,8 mol/l Niob (Sol E4) hergestellt. Die Viskosität steigt linear von 1,99 mm²/s bei einer 0,2 molaren Lösung auf 3,13 mm²/s bei einer 0,8 molaren Lösung an (Tabelle 11).

Die Teilchengröße im Sol wurde in Abhängigkeit von der Essigsäurekonzentration gemessen. Die Niobkonzentration im Sol war hierbei 0,4 mol/l (Sol E2 und Sol E6 - E8). Es stellte sich heraus, daß die Teilchengröße ab dem theoretisch zur vollständigen Komplexierung des Sols notwendigen Molverhältnis von Essigsäure zu Niob von 5:1 konstant zwischen 3,5 und 5,7 nm liegt. Dagegen ist sie ohne Essigsäure kleiner als 1. Dies bedeutet, daß ohne Eisessig keine Komplexierung erfolgt. Unter Einfluß der Essigsäure bilden sich dagegen Cluster, die schon im Sol zur Teilchenbildung führen. Daher wurden die Lösungen im weiteren mit einem Molverhältnis von 5:1 (Sol E2) hergestellt.

Tabelle 11: Viskositäten von Beschichtungslösungen in Ethanol mit unterschiedlichen Niobkonzentrationen.

Niob-Konzentration [mol/l]	Viskosität [mm ² /s]
0,2	1,99
0,4	2,38
0,6	2,93
0,8	3,13

Tabelle 12: Teilchengröße in ethanolischen 0,4 M Niobchloridalkoxidlösungen mit unterschiedlichen Essigsäurekonzentrationen.

Molverhältnis Essigsäure : Niob	Teilchengröße [nm]
0	0,7 ? 0,1
5	5,6 ? 0,3
10	3,6 ? 1,8
15	5,0 ? 0,4

4.1.3.2 Schichtherstellung

Versuche mit den Sintertemperaturen 450 °C, 500 °C und 600 °C wurden bei Sinterzeiten zwischen 10 und 480 Minuten durchgeführt. Es zeigte sich, daß die optimale Sinterzeit bei 450 °C 20 Minuten und bei 500 °C und 600 °C 30 Minuten beträgt. Mit diesen Parametern konnten die höchsten Einfärbungen erreicht werden. Bei Sintertemperaturen unterhalb 20 Minuten, ist die Struktur nicht vollständig ausgeprägt. Die Unterschiede waren nicht sehr groß. Die Änderung der optischen Dichte schwankte maximal um ca. $\Delta OD=0,05$. Daher wird auf eine genaue Darstellung verzichtet. Im Folgenden wird bei allen Temperaturen die Sinterzeit 30 Minuten verwendet.

4.1.3.3 Einfluß der Schichtausbildungsparameter

Um optisch homogene Schichten mit möglichst großer Schichtdicke herstellen zu können, wurden mit den Solen E1, E2, E9 und E10 bei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten Schichten hergestellt und die Schichtdicken gemessen. Hierzu wurden die Beschichtungen 30 min bei 450°C gesintert. Bis zu einer Schichtdicke von ca. 65 nm, wie sie z.B. mit 2 mm/s mit Sol E2 erreicht wurden (Abbildung 39), waren die Schichten über die gesamte Substratfläche optisch homogen. Dickere Schichten wiesen starke Randeffekte und einen Schichtdickengradienten in Ziehrichtung auf. Als Standardlösung wurde die 0,4 M $NbCl_5$ Lösung (Sol E2) gewählt. Alle Schichten, die mit der 0,6 M $NbCl_5$ -Lösung (Sol E3) hergestellt wurden, waren trüb.

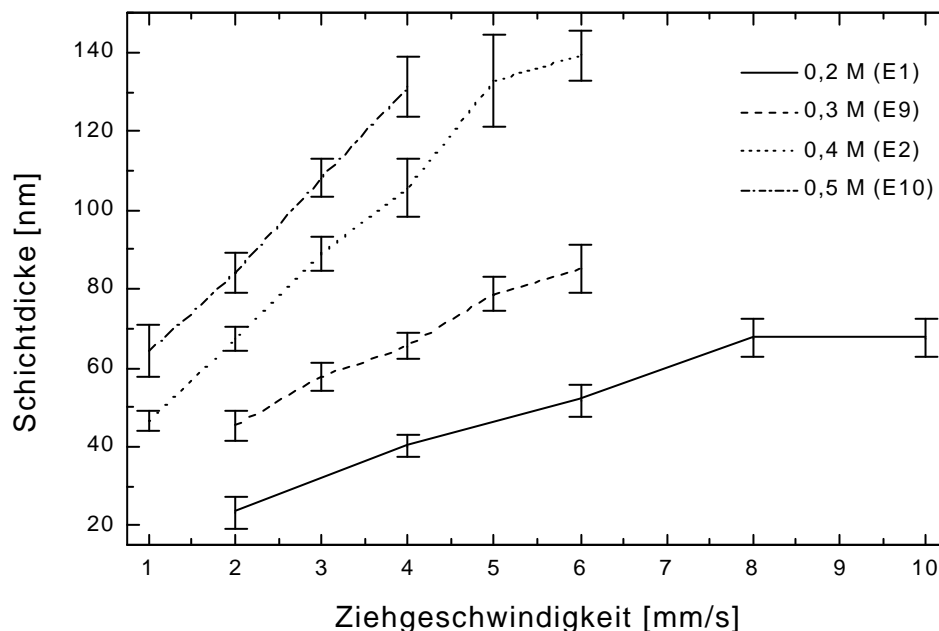


Abbildung 39: Änderung der Schichtdicken mit der Ziehgeschwindigkeit von Schichten, die mit den Solen E1 (0,2 M), E2 (0,4 M), E9 (0,3 M) und E10 (0,5 M) hergestellt wurden. Sintertemperatur: 450 °C, Sinterzeit: 30 min.

Schließlich wurde mit Hilfe dieser Standardlösung die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Endtemperatur untersucht (Tabelle 13). Es zeigte sich kein Unterschied, so daß auch weiterhin alle Schichtdickenmessungen nur bei einer Temperatur durchgeführt wurden.

Tabelle 13: Schichtdicke in Abhängigkeit von der Endtemperatur. Sol: E2 (0,4 M NbCl_5), $v=2$ mm/s.

Endtemperatur [°C]	Schichtdicke [nm]
400	63 ± 4
500	64 ± 6
600	64 ± 3

4.1.3.4 Einfluß der Sintertemperatur

Mit Hilfe des Sols E2 (0,4 M) wurde der Einfluß der Sintertemperatur untersucht. Es wurden jeweils zwei ca. 65 nm dicke Schichten aufgebracht.

Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 40 dargestellt. Bis einschließlich 450 °C sind nur ITO-Peaks zu erkennen. Die Proben sind also röntgenamorph. Die bei 500 °C gesinterte Probe ist kristallin und zeigt eine starke Texturierung bezüglich der (001)-Ebene. Die Kristallitgröße liegt bei 71 nm. Die bei 550 °C und 600 °C gesinterten Proben weisen diese starke Texturierung nicht mehr auf. Die Kristallite sind kleiner. Die Kristallitgröße liegt bei ca. 40 nm. Alle kristallinen Proben liegen in der gleichen Nb_2O_5 -Modifikation vor. Die Reflexe können wie vorher gezeigt der TT-Phase mit hexagonaler Struktur zugeordnet werden (JCPDS 28-317) [151].

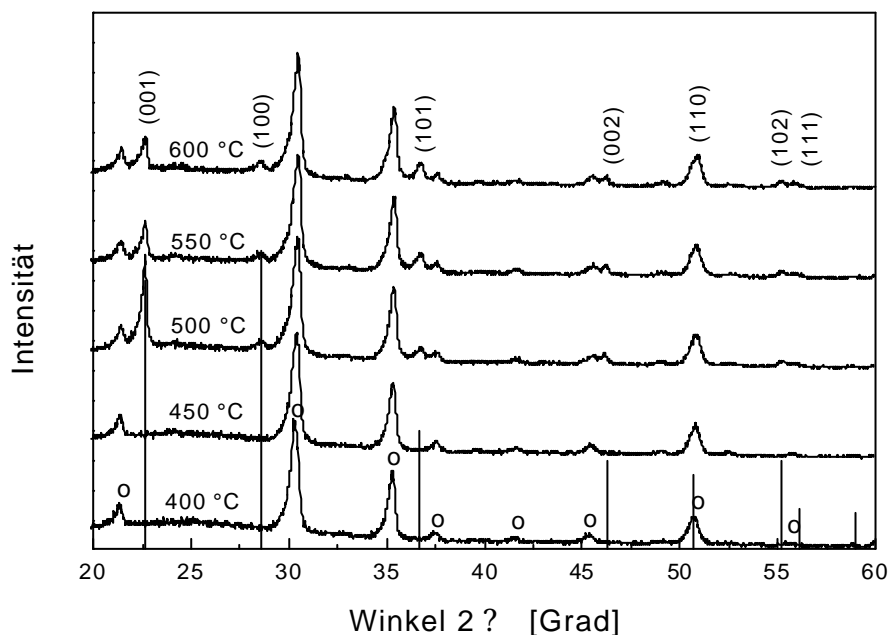


Abbildung 40: Röntgendiffraktogramme von Nb_2O_5 -Schichten, die mit dem Sol E2 bei den Sintertemperaturen 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C und 600 °C hergestellt wurden. \circ : ITO-Reflexe. Die senkrechten Linien sind Reflexe gemäß der Nb_2O_5 -Datei JCPDS 28-317.

TEM-Aufnahmen der bei 450 °C, 500 °C, 550 °C und 600 °C gesinterten Proben verdeutlichen die Phasenumwandlung und Gefügeänderung. Die bei 450 °C gesinterte Nb₂O₅-Probe weist eine amorphe Struktur auf (Abbildung 41). Nur das säulenartig gewachsene ITO zeigt eine kristalline Struktur. Alle anderen Nb₂O₅-Proben sind kristallin. Die Folge von zwei Beschichtungszyklen lässt sich morphologisch weder im amorphen noch im kristallinen Material nachweisen. Die bei 500 °C gesinterte Probe weist eine grobkristalline, monolithische, stark orientiert gewachsene Struktur auf (Abbildung 42). Die Kristalle besitzen eine rechteckige Wachstumsform. Die Größe der Kristallite liegt bei über 50 nm. Nur selten können Kristallite beobachtet werden, die kleiner als 10 nm sind. Die Morphologie der bei 550 °C (Abbildung 43) und 600 °C (Abbildung 44) gesinterten Proben zeigt ein uneinheitliches Bild. Man findet Bereiche polygonal verwachsener Kristalle im Größenbereich von 20 nm bis über 100 nm. Gleichzeitig sieht man andersartig gewachsene Körner, wobei einfache, reguläre Wachstumsformen, welche partiell orientiert gewachsen sind, auftreten. Teilweise besitzen die Kristalle eine 30°-Orientierung, teilweise eine 90°-Orientierung gegenüber dem Substrat. Die Größe der Kristalle liegt zwischen 30 nm und 100 nm.

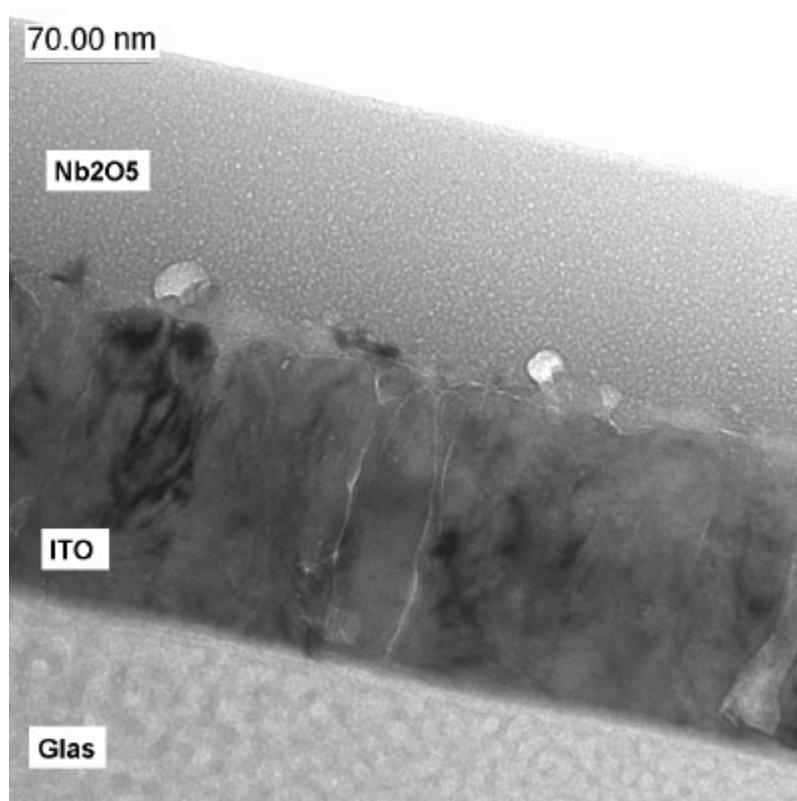


Abbildung 41: HR-TEM Querschnittspräparat einer Nb₂O₅-Schicht, die mit dem Sol E2 hergestellt und bei 450 °C gesintert wurde.

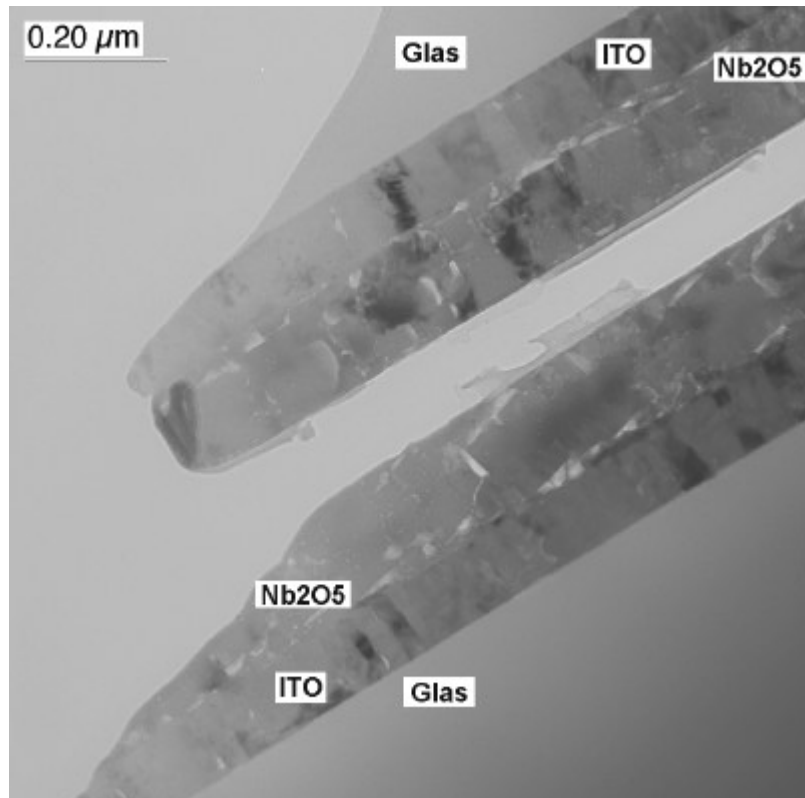


Abbildung 42: HR-TEM Querschnittspräparat einer Nb₂O₅-Schicht, die mit dem Sol E2 hergestellt und bei 500 °C gesintert wurde.

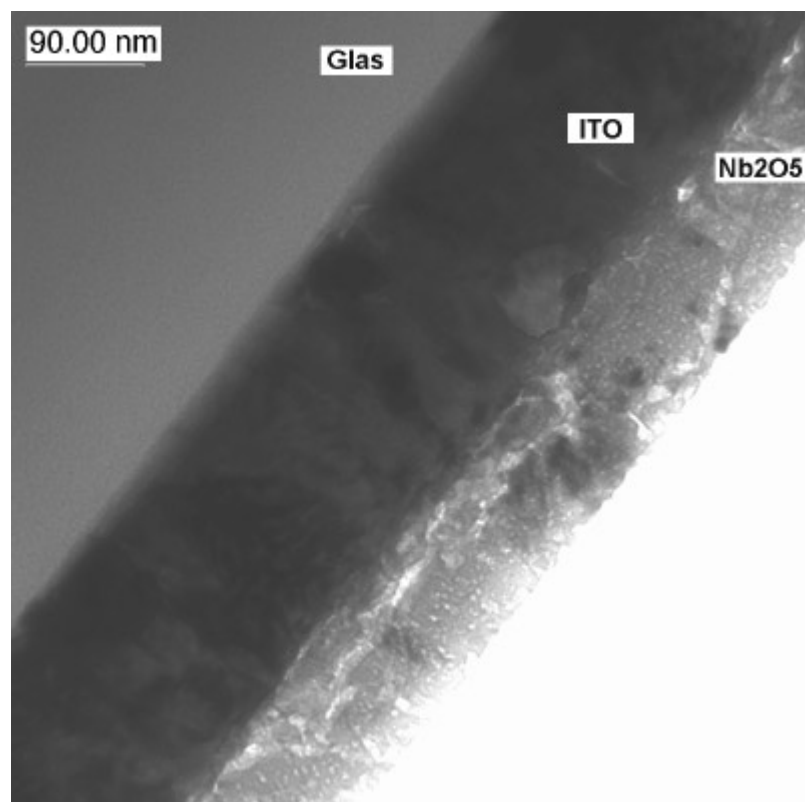


Abbildung 43: HR-TEM Querschnittspräparat einer Nb₂O₅-Schicht, die mit dem Sol E2 hergestellt und bei 550 °C gesintert wurde.

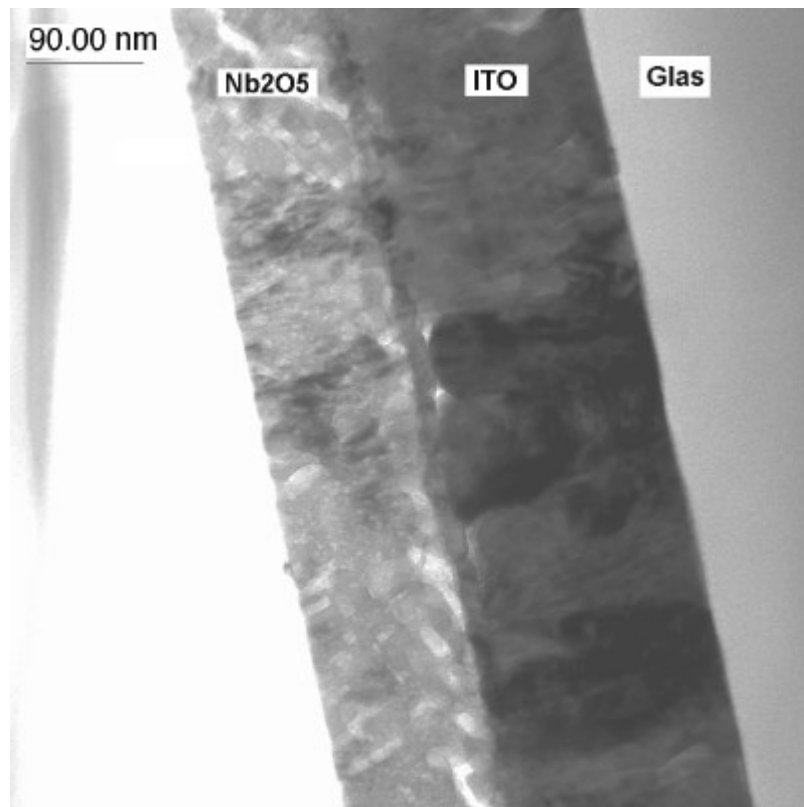


Abbildung 44: HR-TEM Querschnittspräparat einer Nb₂O₅-Schicht, die mit dem Sol E2 hergestellt und bei 600 °C gesintert wurde.

Die Struktur- und Gefügeänderung beeinflusst die elektrochromen Eigenschaften. Die amorphe Phase ist von der kristallinen Phase schon an den Zyklischen Voltammetrien (Abbildung 45) zu unterscheiden. Der Oxidationspeak der amorphen Proben ist breiter. Dies deutet auf einen langsameren Entladungsprozeß hin. Zusätzlich ist das Peakmaximum zu positiveren Potentialen verschoben als das der kristallinen Proben. Innerhalb des amorphen Temperaturbereichs sinkt die Stromstärke mit steigender Temperatur. Im kristallinen Bereich steigt die Stromstärke mit der Temperatur.

Innerhalb beider Phasen steigt die potentiostatisch erreichte Ladungsdichte (Abbildung 46) mit der Sintertemperatur. Innerhalb der amorphen Phase steigt sie von 23,4 mC/cm² (400 °C) auf 24,0 mC/cm² (450 °C). Sie nimmt aber beim Phasenübergang ab. Innerhalb der kristallinen Phase steigt sie von 20,2 mC/cm² (500 °C) auf 24,4 mC/cm² (600 °C). Die Ausbaukinetik sinkt mit steigender Sintertemperatur innerhalb der amorphen Phase und steigt innerhalb der kristallinen Phase mit steigender Sintertemperatur. Die chronopotentiometrisch bestimmten spezifischen Ladungskapazitäten (Tabelle 14) der Beschichtungen sind von der Sintertemperatur abhängig. Sie beträgt bei 450 °C 105 mAh/g, ist bei 500 °C mit 115 mAh/g maximal und ist bei 600 °C mit 86,8 mAh/g minimal.

Die Kinetik verbessert sich zuerst durch den Phasenübergang und danach durch die Erniedrigung der Kristallitgröße. Dies ist durch die gemessenen Diffusionskoeffizienten nicht zu bestätigen (Tabelle 14). Er liegt für alle Sintertemperaturen in der Größenordnung von 10⁻¹¹ cm²/s.

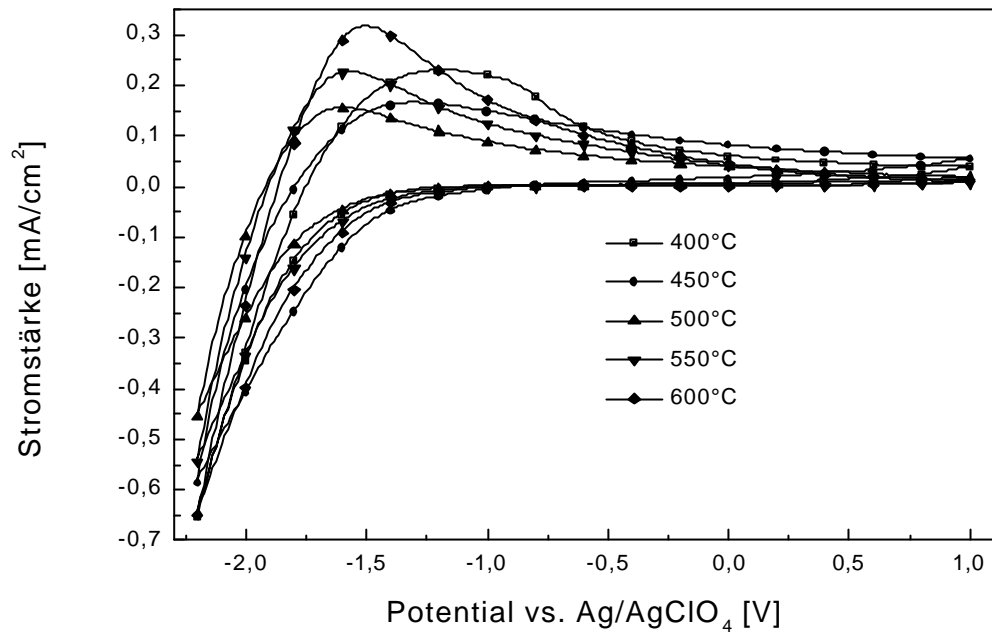


Abbildung 45: Zyklische Voltammetrien von Nb₂O₅-Filmen, die mit dem Sol E2 hergestellt und bei 400°C, 450°C, 500°C, 550°C und 600°C gesintert wurden. 50. Zyklus. Scanrate: 50 mV/s.

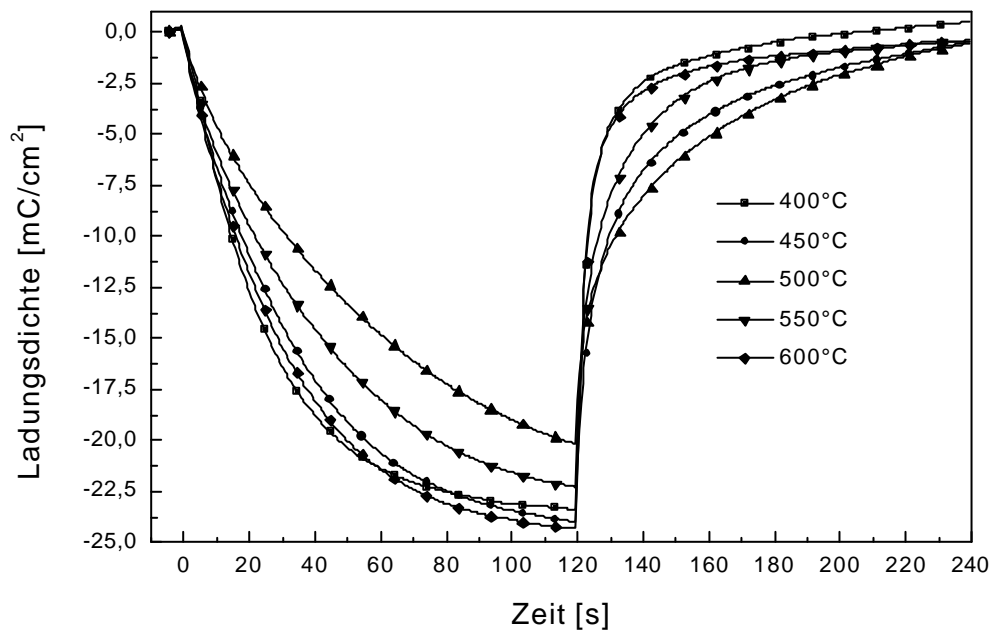


Abbildung 46: Zeitlicher Ladungsverlauf von Nb₂O₅-Filmen, die mit dem Sol E2 hergestellt und bei 400°C, 450°C, 500°C, 550°C und 600°C gesintert wurden. 50. Zyklus. Potentiale: -2,2 V und +1,0 V vs Ag/AgClO₄.

Tabelle 14: Spezifische Speicherkapazität und Diffusionskoeffizient von Nb_2O_5 , das mit dem Sol E2 hergestellt und 30 Minuten bei 450°C, 500°C und 600°C gesintert wurde.

Sintertemperatur [°C]	spezifische Kapazität [mAh/g]	Diffusionskoeffizient D [cm ² /s]
450	105,2 ± 4,7	9 · 10 ⁻¹¹
500	114,6 ± 5,1	8 · 10 ⁻¹¹
600	86,8 ± 3,6	2 · 10 ⁻¹¹

Die Transmission im gefärbten Zustand wächst im amorphen Temperaturbereich mit steigender Wellenlänge (Abbildung 47). Dies korrespondiert mit der beobachteten braunen Färbung. Ist die Struktur kristallin, dann steigt die Transmission im gefärbten Zustand bis 520 nm und sinkt dann wieder. Dies führt zu einer blauen Färbung. In allen Temperaturbereichen sinkt die Transmission mit steigender Sintertemperatur im gefärbten Zustand und steigt im entfärbten Zustand. Im amorphen und im ersten kristallinen Temperaturbereich bei 500 °C bleibt nach dem 50. Schaltzyklus eine sichtbare Restfärbung zurück (Tabelle 15).

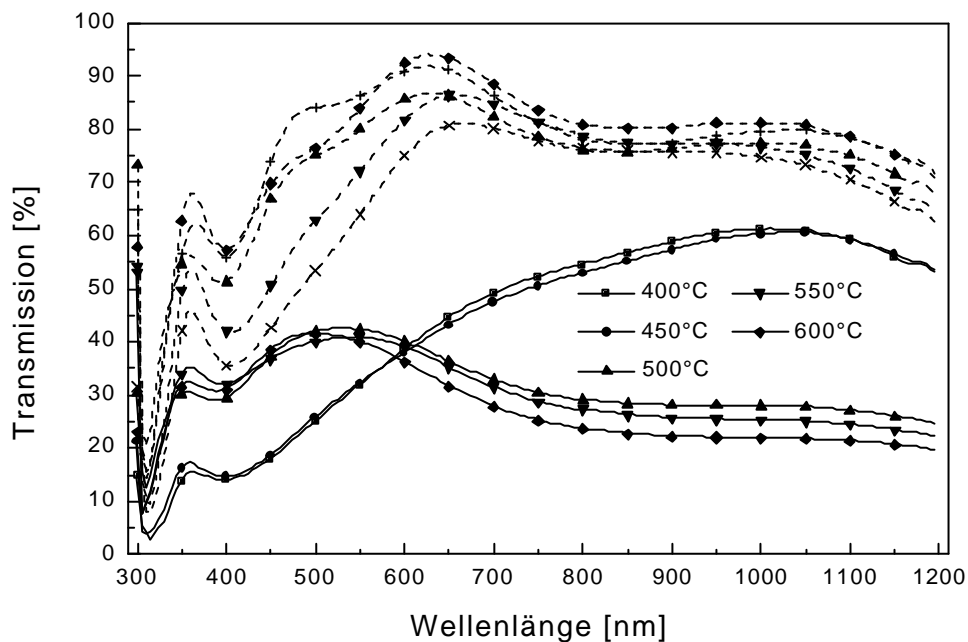


Abbildung 47: Transmissionsspektren von Nb_2O_5 -Filmen im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten (unterbrochene Linie) Zustand, die mit dem Sol E2 hergestellt und bei 400°C, 450°C, 500°C, 550°C und 600°C gesintert wurden. 50. Zyklus. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V.

Tabelle 15: Lichttransmissionsgrad τ (im unbehandelten Zustand und nach 50 Zyklen) von Nb_2O_5 -Schichten, die mit dem Sol E2 hergestellt und bei den Temperaturen 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C und 600 °C gesintert wurden. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V.

	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
$\tau_{\text{unbehandelt}}$	0,81	0,86	0,90	0,88	0,90
$\tau_{50. \text{ Zyklus}}$	0,65	0,72	0,81	0,85	0,87
Restfärbung $\tau_{\text{??}}$	0,17	0,14	0,09	0,03	0,03

Entsprechend den Transmissionsverläufen fällt die Änderung der optischen Dichte (Abbildung 48) mit steigender Wellenlänge im amorphen Temperaturbereich und steigt im ersten kristallinen Bereich. Sowohl im amorphen wie auch im kristallinen Bereich wächst ΔOD mit der Sintertemperatur. Im amorphen und im ersten kristallinen Bereich bei 500 °C ist ein deutliches Einschwingverhalten zu beobachten (Abbildung 49). Im zweiten kristallinen Temperaturbereich ab 550 °C ist es praktisch nicht vorhanden.

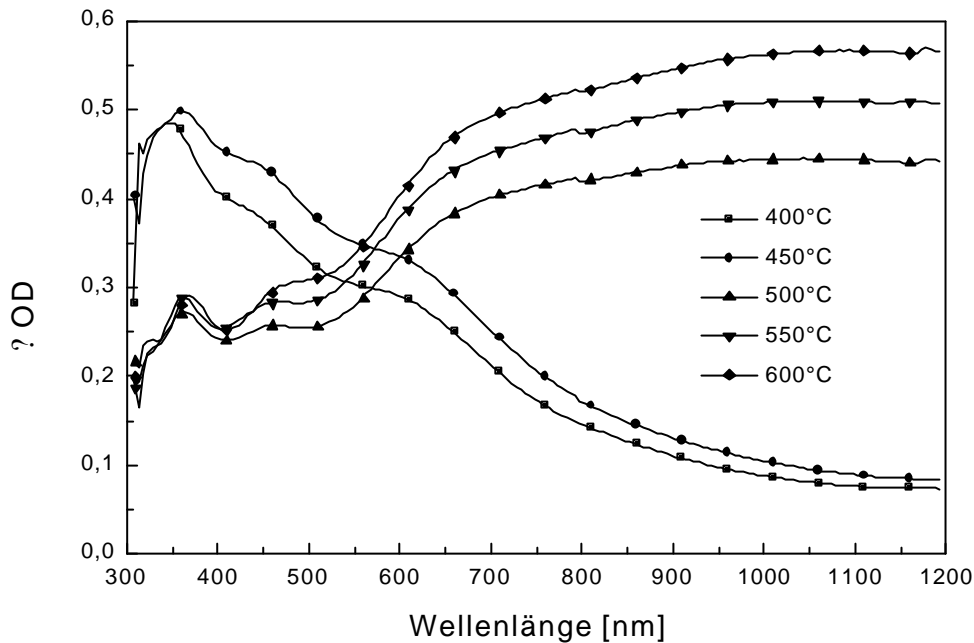


Abbildung 48: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte von Nb₂O₅-Schichten, die mit dem Sol E2 hergestellt und bei 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C und 600 °C gesintert wurden. 50. Zyklus. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V.

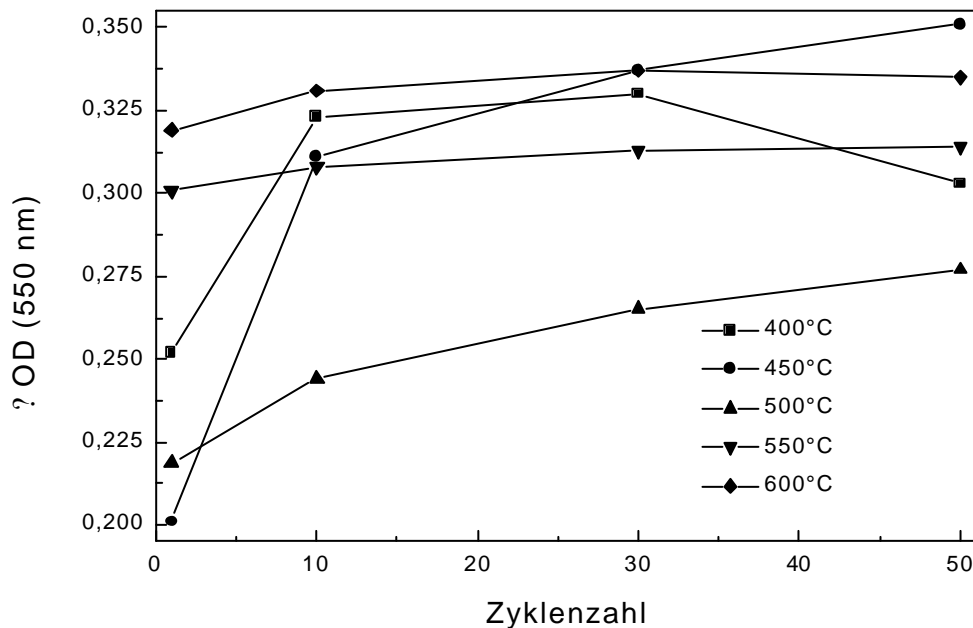


Abbildung 49: Änderung der optischen Dichte bei 550 nm in Abhängigkeit von der Zyklenzahl von Nb₂O₅, das mit dem Sol E2 hergestellt und bei 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C oder 600 °C gesintert wurde. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. Ag/AgClO₄, Entfärbung: 120 s bei 1,0 V vs. Ag/AgClO₄.

Die Färbereffizienzen der beiden kristallinen Bereiche sind bei 550 nm mit $15,3 \pm 0,1 \text{ cm}^2/\text{C}$ für 500°C und $16,4 \pm 0,3 \text{ cm}^2/\text{C}$ bei 600 °C ähnlich. Dagegen ist sie im amorphen Bereich mit $18,8 \pm 0,2 \text{ cm}^2/\text{C}$ höher.

Zusammenfassend können also drei Sintertemperaturbereiche unterschieden werden, in denen die Nb_2O_5 -Proben unterschiedliche Strukturen und dadurch unterschiedliche elektrochemische und optische Eigenschaften aufweisen. Im ersten Temperaturbereich bis 450°C sind die Proben amorph. Er zeichnet sich durch braune Einfärbung, langsames Ein- und Ausbauverhalten, starke Restfärbung und ein ausgeprägtes zyklenabhängiges Verhalten aus. Beide kristallinen Bereiche weisen eine blaue Einfärbung auf. Der erste kristalline Bereich um 500°C besitzt die schlechtere Kinetik, die höhere Restfärbung und ein Einschwingverhalten. Der Unterschied ist auf die größeren Kristallite und dadurch niedrigere Oberfläche bei 500 °C zurückzuführen. Da die Li^+ -Ionen entlang der Korngrenzen diffundieren, verursachen größere Kristallite eine Verschlechterung der Ionendiffusion. Unterstellt man also einen direkten Zusammenhang zwischen elektrochromen Eigenschaften und Struktur und Gefüge einer Probe, dann zeigt eine feinkristalline Probe günstigere Eigenschaften als eine amorphe oder eine grobkristalline Probe gleicher Struktur. Ohne Einfluß scheint die spezifische Speicherkapazität der Schichten zu sein. Die besten elektrochromen Eigenschaften besitzt die Beschichtung mit der kleinsten Kapazität, die schlechtesten diejenige mit der höchsten Speicherkapazität.

Im weiteren wurde von jedem Bereich nur eine Sintertemperatur untersucht. Da die bei 400°C gesinterte Probe instabil war, wurde für den ersten Sintertemperaturbereich die bei 450°C gesinterte Probe gewählt. Da die bei 600°C gesinterte Probe die höchste Änderung der optischen Dichte aufwies, wurde sie stellvertretend für den dritten Temperaturbereich gewählt.

4.1.3.5 Einfluß der Zyklenzahl

Im Hinblick auf den Einsatz in einer elektrochromen Zelle ist es von Interesse, das Verhalten der Beschichtungen in Abhängigkeit von der Zyklenzahl zu untersuchen. Es konnten nur die ersten 5000 Zyklen untersucht werden, da sich bei höherer Zyklenzahl der Elektrolyt soweit zersetzte, daß die optischen Untersuchungen verfälscht wurden.

450 °C

Die bei 450 °C gesinterten Proben weisen ein eindeutiges zyklenabhängiges Verhalten auf.

Bei den zyklischen Voltammetrien (Abbildung 50) verschiebt sich der Oxidationspeak bis zum 350. Zyklus in Richtung positiver Elektrodenpotentiale. Danach bleibt der Ausbaupik konstant bei etwa -0,75 V gegen Ag/AgClO_4 .

Die innerhalb von 120 Sekunden eingebaute Ladung (Abbildung 51) steigt bis zu einem Maximum beim 350. Zyklus an und sinkt danach kontinuierlich. Der Ladungseinbau ist auch nach 5000 Zyklen nicht komplett, die Einbaukinetik verbessert sich nicht. Der Ladungsausbau ist ab dem 50. Zyklus komplett. Die Ausbaukinetik verbessert sich mit zunehmender Zyklenzahl. Die positiven Werte beim Ladungsausbau sind durch

zusätzliche Nebenreaktionen des Elektrolyten zu erklären, die bei den Zyklischen Voltammetrien ab 3000 Zyklen bei Potentialen positiver als 0,9 V zu beobachten sind.

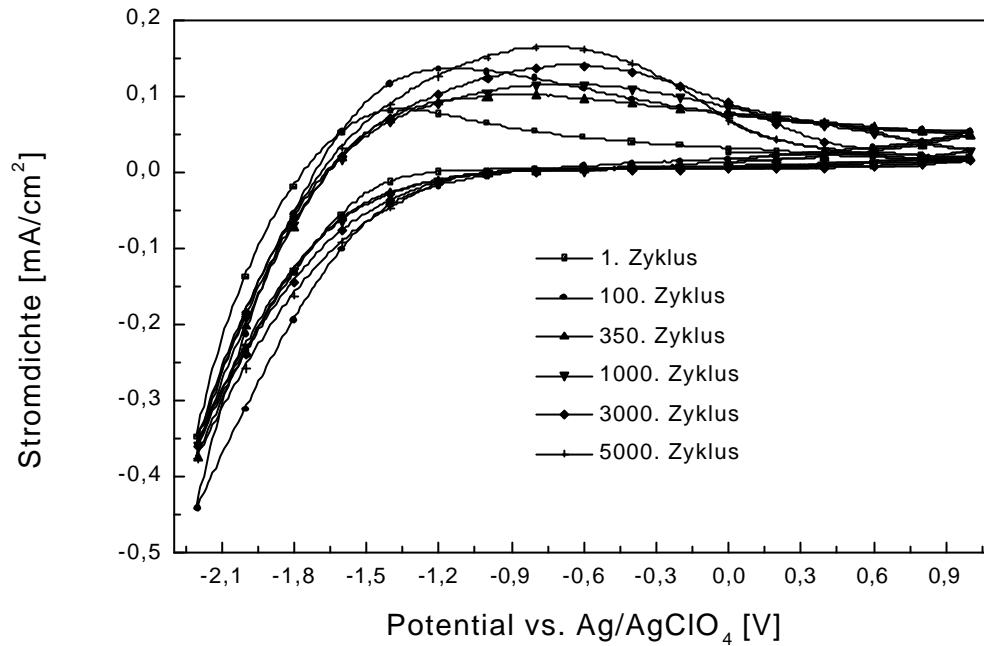


Abbildung 50: Zyklische Voltammetrien des 1., 100., 350., 1000., 3000. und 5000. Zyklus eines bei 450 °C gesinterten Nb₂O₅-Films, der mit dem Sol E2 hergestellt wurde. Scanrate: 50 mV/s.

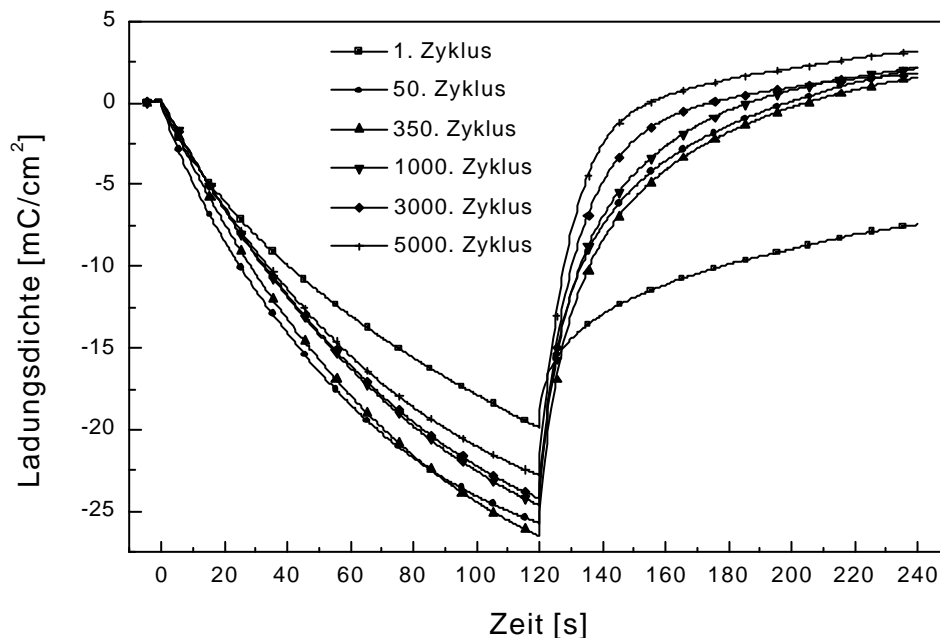


Abbildung 51: Zeitlicher Ladungsverlauf des 1., 50., 350., 1000., 3000. und 5000. Zyklus eines bei 450 °C gesinterten Nb₂O₅-Films, der mit dem Sol E2 hergestellt wurde. Beladung: -2,2 V vs Ag/AgClO₄; Entladung: +1,0 V vs Ag/AgClO₄.

Die Einfärbung (Abbildung 52) verschlechtert sich ab dem 50. Zyklus. Dagegen steigt die Transmission im entfärbten Zustand mit steigender Zyklenzahl deutlich. Dadurch sinkt die

Restfärbung mit wachsender Zyklenzahl, ist aber auch nach 5000 Zyklen noch vorhanden. Dadurch steigt die Änderung der optischen Dichte (Abbildung 53) bis zu einem Maximum beim 750. Zyklus und sinkt danach bis auf 0,37 beim 5000. Zyklus.

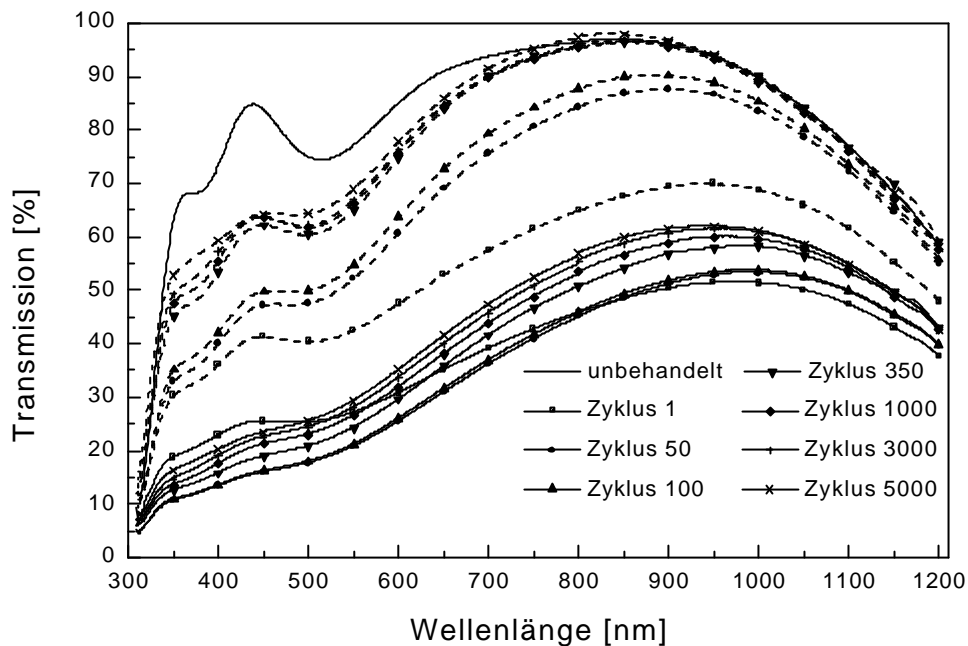


Abbildung 52: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten (gestrichelte Linie) Zustand des 1., 50., 100., 350., 1000., 3000. und 5000. Zyklus eines bei 450 °C gesinterten Nb_2O_5 -Films, der mit dem Sol E2 hergestellt wurde. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V.

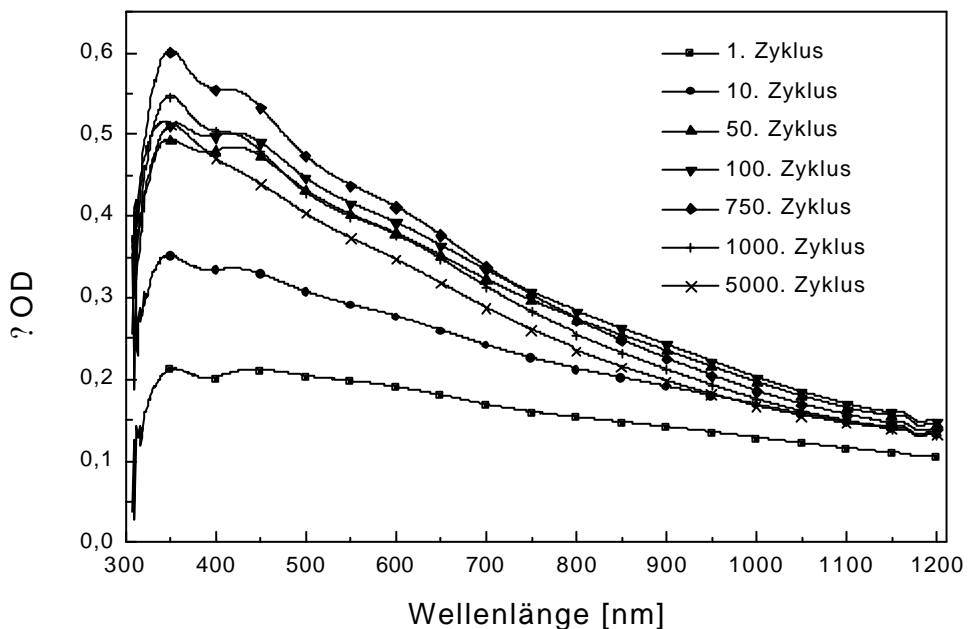


Abbildung 53: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte des 1., 10., 50., 100., 750., 1000. und 5000. Zyklus eines bei 450 °C gesinterten Nb_2O_5 -Films, der mit dem Sol E2 hergestellt wurde. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V.

Bei 450 °C gesinterte Proben weisen also ein stark zyklenabhängiges Verhalten auf. Sie erscheinen durch die Verschlechterung der Eigenschaften ab dem 750. Zyklus nicht für den Einsatz in elektrochromen Dünnschichtzellen geeignet.

500 °C

Die bei 500 °C gesinterte Probe besitzt ein weniger stark zyklenabhängiges Verhalten.

Die Voltammetrien (Abbildung 54) ändern sich kaum mit der Zyklenzahl. Der Oxidationspeak bleibt unverändert bei -1,55 V vs. Ag/AgClO₄.

Die eingebaute Ladungsdichte (Abbildung 55) ändert sich zwischen dem 10. und 2500. Zyklus kaum. Der Einbau ist beim 700. Zyklus maximal (13,2 mC/cm²) und beim 2500. Zyklus minimal (12,5 mC/cm²). Beim ersten Zyklus wird mit 15,3 mC/cm² mehr Ladung eingebaut, beim 5000. Zyklus weniger (11,7 mC/cm²). Ein- und Ausbaukinetik bleiben über die gesamte Meßzeit unverändert.

Die Transmissionsspektren (Abbildung 56) ändern ihren Verlauf nicht. Sie werden in ihrer Gesamtheit zu höheren oder niedrigeren Transmissionen verschoben. Entsprechend der eingebauten Ladung ist die Transmission im gefärbten Zustand beim 700. Zyklus minimal und beim 5000. Zyklus maximal. Die Transmission im entfärbten Zustand steigt ab dem 10. Zyklus stetig. Beim 5000. Zyklus ist keine nennenswerte Restfärbung mehr vorhanden.

Die Änderung der optischen Dichte (Abbildung 57) steigt im nahen Infrarot bis zu einem Maximum beim 1000. Zyklus und sinkt danach wieder. Im sichtbaren Spektralbereich schwankt die Änderung der optischen Dichte um 0,04.

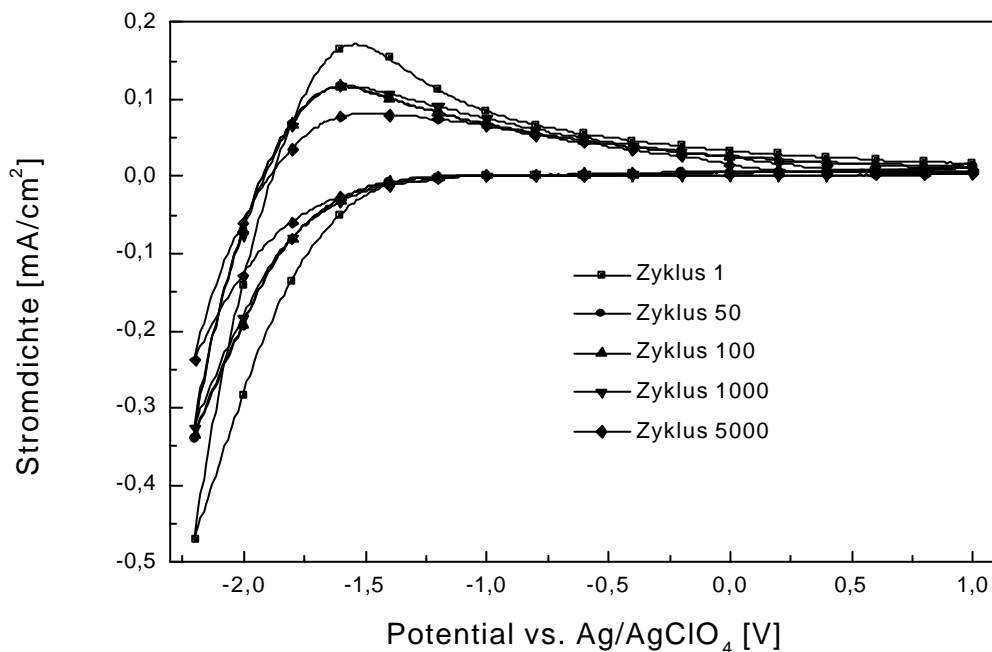


Abbildung 54: Zyklische Voltammetrien des 1., 50., 100., 1000., und 5000. Zyklus eines bei 500 °C gesinterten Nb₂O₅-Films, der mit dem Sol E2 hergestellt wurde. Scanrate: 50 mV/s.

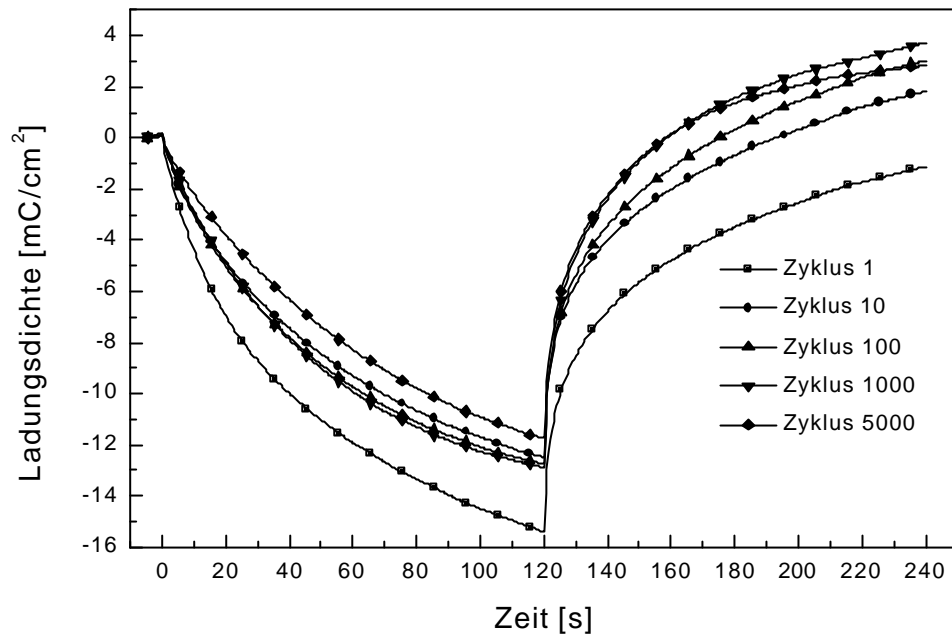


Abbildung 55: Zeitlicher Ladungsverlauf des 1., 10., 100., 1000., und 5000. Zyklus eines bei 500 °C gesinterten Nb_2O_5 -Films, der mit dem Sol E2 hergestellt wurde. Beladung: $-2,2\text{ V}$ vs Ag/AgClO_4 ; Entladung: $+1,0\text{ V}$ vs Ag/AgClO_4 .

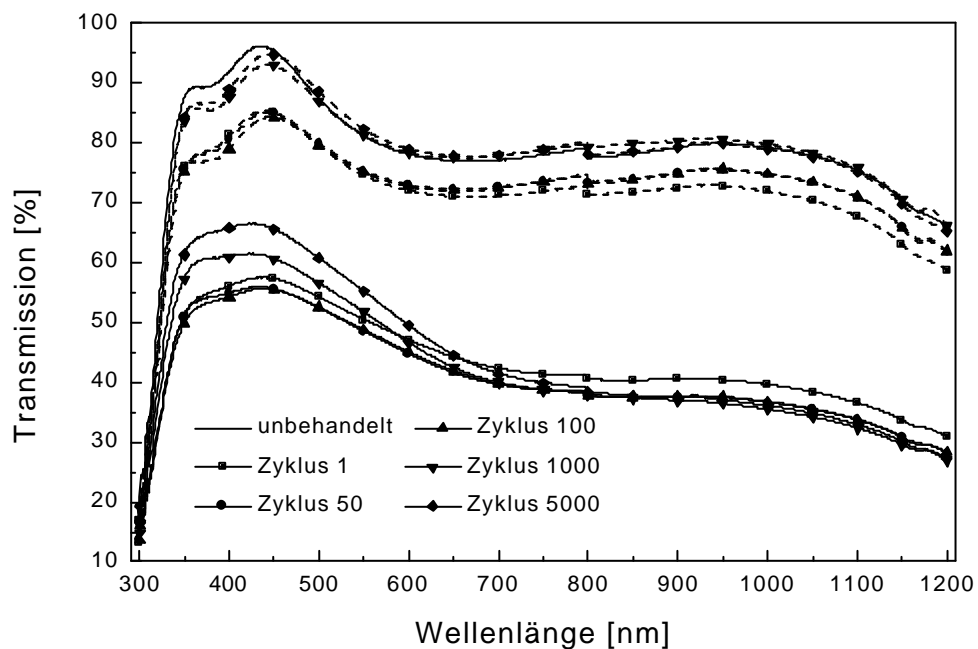


Abbildung 56: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten (gestrichelte Linie) Zustand des 1., 50., 100., 1000., und 5000. Zyklus eines bei 500 °C gesinterten Nb_2O_5 -Films, der mit dem Sol E2 hergestellt wurde. Einfärbung: 120 s bei $-2,2\text{ V}$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0\text{ V}$.

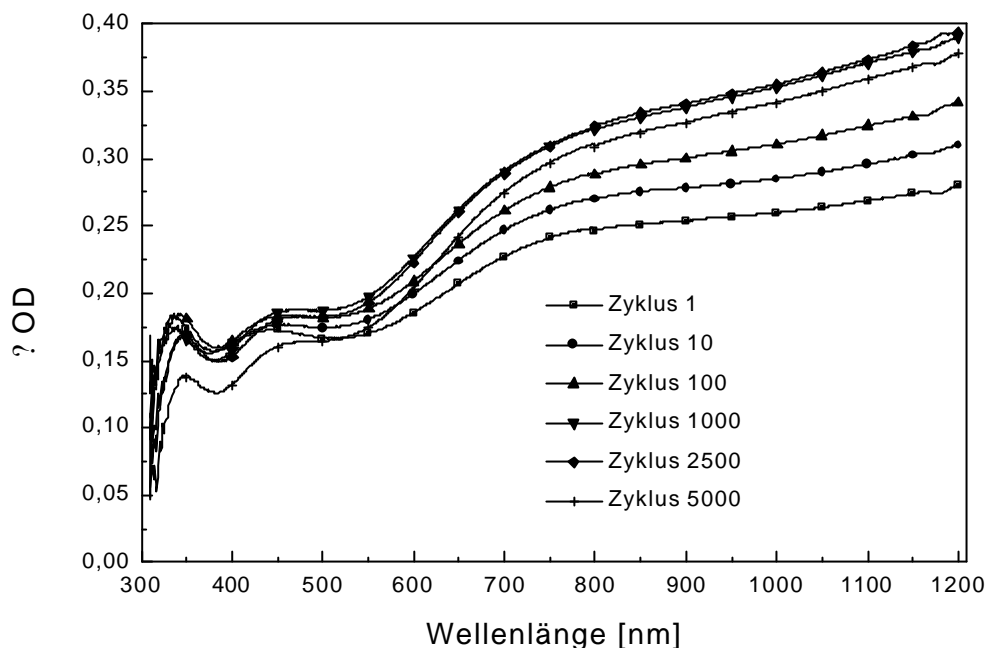


Abbildung 57: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte des 1., 10., 100., 1000., 2500. und 5000. Zyklus eines bei 500 °C gesinterten Nb_2O_5 -Films, der mit dem Sol E2 hergestellt wurde. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V.

Durch die Stabilisierung des Verhaltens bei höherer Zykluszahl und die Verringerung der Restfärbung erscheint diese Beschichtung für den Einsatz in elektrochromen Dünnschichtzellen geeignet.

600 °C

In Bezug auf die Zyklusabhängigkeit verhält sich die bei 600 °C gesinterte Probe ähnlich wie die bei 500 °C gesinterte Probe.

Bei den zyklischen Voltammetrien (Abbildung 58) ist keine Peakverschiebung zu beobachten. Der Oxidationspeak bleibt unverändert bei -1,45 V vs. Ag/AgClO_4 . Die verschobene Ladung variiert allerdings mit der Zykluszahl.

Die bei den Chronoamperometrien eingebaute Ladung (Abbildung 59) variiert zwischen dem 10. und 2500. Zyklus in einem Bereich von $2 \text{ mC}/\text{cm}^2$ mit dem Maximum beim 100. Zyklus ($19,2 \text{ mC}/\text{cm}^2$). Der erste Zyklus lagert mit $27,3 \text{ mC}/\text{cm}^2$ weitaus mehr und der 5000. Zyklus mit $13,4 \text{ mC}/\text{cm}^2$ wesentlich weniger Ladung ein. Ein- und Ausbaupkinetik bleiben unverändert.

Sowohl im gefärbten als auch im entfärbten Zustand steigt die Transmission mit der Zykluszahl an (Abbildung 60). Nach 5000. Zyklen ist keine Restfärbung mehr vorhanden.

Die Änderung der optischen Dichte (Abbildung 61) sinkt im sichtbaren Spektralbereich mit steigender Zykluszahl. Im nahen Infrarotbereich ist sie beim 700. Zyklus maximal und sinkt danach stetig.

Obwohl das elektrochemische Verhalten dieser Beschichtung stabil ist, verschlechtern sich die optischen Eigenschaften mit steigender Zyklenzahl. Dadurch ist es fraglich, ob ein Einsatz dieser Schichten in elektrochromen Dünnschichtzellen sinnvoll ist.

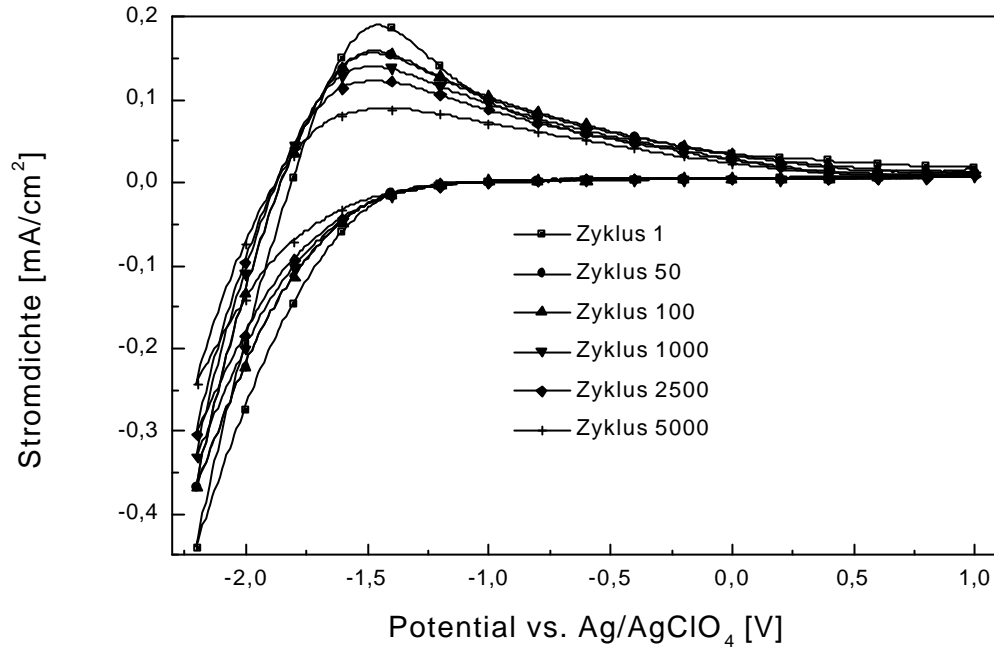


Abbildung 58: Zyklische Voltammetrien des 1., 50., 100., 1000., 2500. und 5000. Zyklus eines bei 600 °C gesinterten Nb₂O₅-Films, der mit dem Sol E2 hergestellt wurde. Scanrate: 50 mV/s.

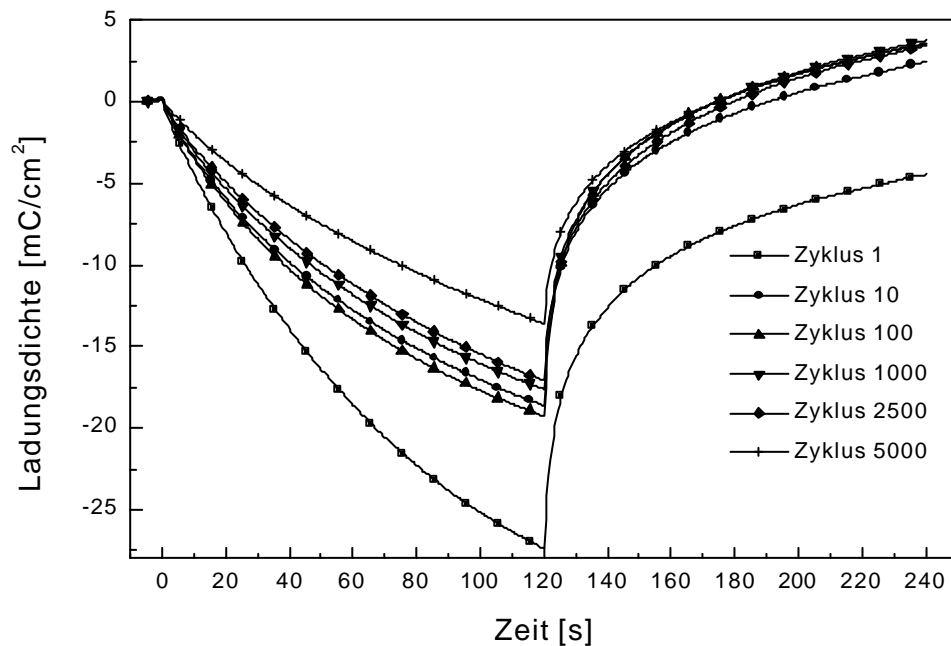


Abbildung 59: Zeitlicher Ladungsverlauf des 1., 10., 100., 1000., 2500. und 5000. Zyklus eines bei 600 °C gesinterten Nb₂O₅-Films, der mit dem Sol E2 hergestellt wurde. Beladung: -2,2 V vs Ag/AgClO₄; Entladung: +1,0 V vs Ag/AgClO₄.

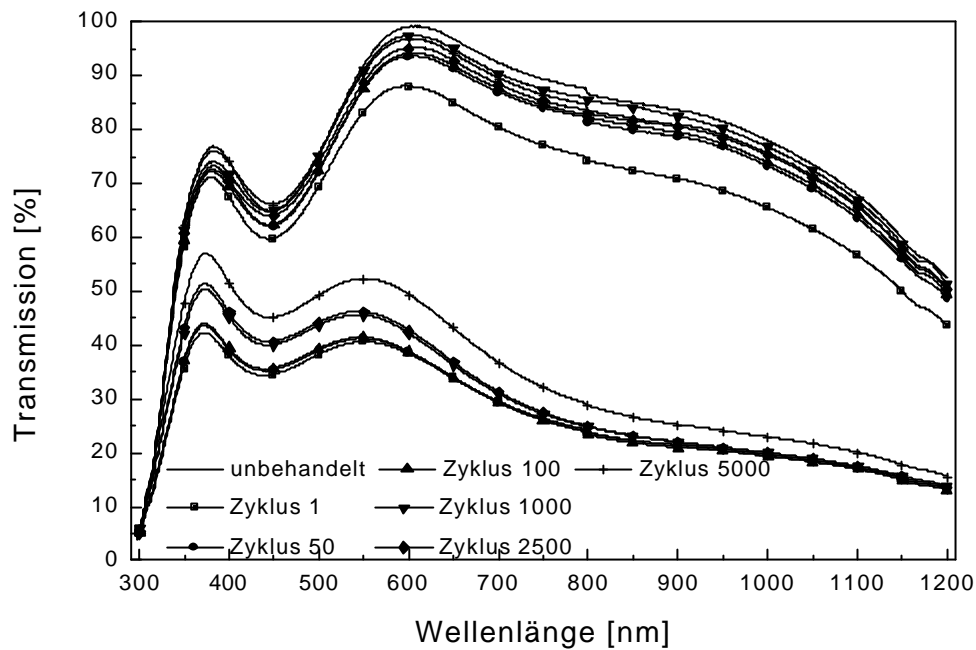


Abbildung 60: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten (gestrichelte Linie) Zustand des 1., 50., 100., 1000., 2500. und 5000. Zyklus eines bei 600 °C gesinterten Nb_2O_5 -Films, der mit dem Sol E2 hergestellt wurde. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. Ag/AgClO_4 .

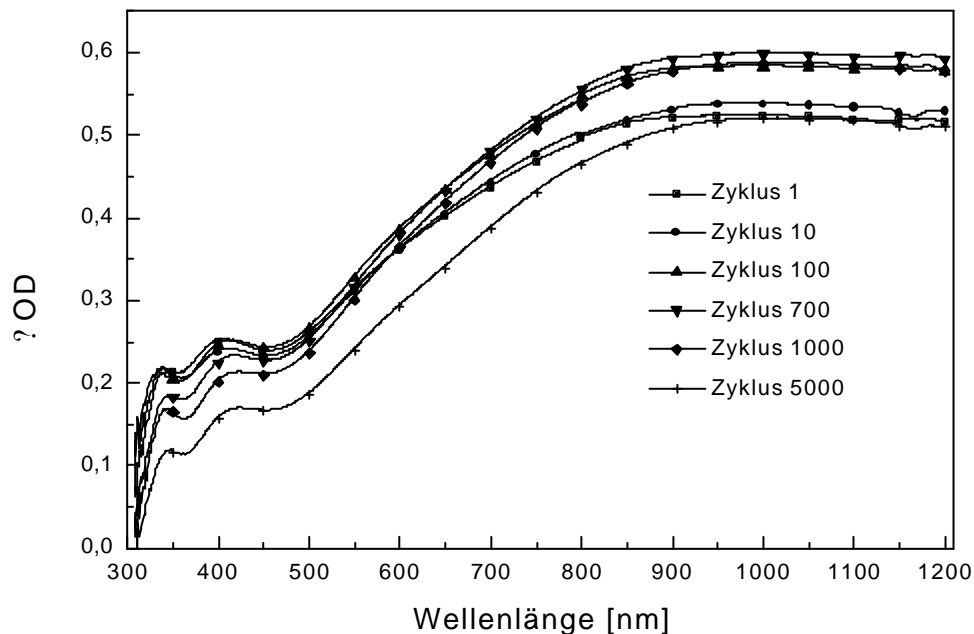


Abbildung 61: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte des 1., 10., 100., 700., 1000., und 5000. Zyklus eines bei 600 °C gesinterten Nb_2O_5 -Films, der mit dem Sol E2 hergestellt wurde. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. Ag/AgClO_4 .

4.1.3.6 Vergleich der Nioboxidschichten mit Literaturdaten

Als wichtigster Parameter bei der Herstellung der Nb₂O₅-Schichten dieser Arbeit hat sich die Sinter Temperatur herausgestellt. Daher werden in diesem Kapitel bei 450 °C, 500 °C und 600 °C hergestellte Beschichtungen mit Schichten aus der Literatur verglichen. Der Vergleich mit den Literaturdaten ist in Tabelle 16 dargestellt. Bei keiner der Literaturstellen war die Zyklenzahl angegeben, bei der die Daten aufgenommen wurden.

Vorausschickend kann festgestellt werden, daß die von Maruyama et al. [111] bei der Sinter Temperatur 350 °C mit CVD hergestellten Beschichtungen mit H⁺ als eingelagertes Ion etwas niedrigere Transmissionshübe erlaubten, als die Schichten, die in dieser Arbeit erreicht wurden.

Bei 500 °C weisen die Beschichtungen von Macek et al. [119] ($\Delta T=0,67$) und Yoshimura et al. [112] ($\Delta T=0,63$) wesentlich bessere Transmissionsänderungen auf. Macek et al. [119] verwendeten als Substrat FTO mit 10 Ω Flächenwiderstand. Da FTO, im Gegensatz zu ITO, seine Leitfähigkeit beim Sintern nicht ändert, sind mit ihm bessere Werte zu erwarten. Yoshimura et al. stellten ihre Schichten durch Sputtern her. Dadurch ist ein direkter Vergleich nicht möglich. Die von Özer et al. [104] dargestellten Meßergebnisse ($\Delta T=0,33$) sind etwas schlechter als die in dieser Arbeit erhaltenen ($\Delta T=0,4$).

Bei der Sinter Temperatur von ca. 550 °C färben die Beschichtungen von Avellaneda et al. [105, 120] tiefer ein, als die in dieser Arbeit hergestellte Beschichtung. Die Entfärbung ist allerdings nicht so hoch, so daß die resultierende Transmissionsänderung ($\Delta T=0,5$) in der gleichen Größenordnung liegt (hier $\Delta T=0,45$). Die dafür benötigte Schichtdicke ist aber doppelt so groß, wie die in dieser Arbeit verwendete.

Das gleiche muß bei 600 °C für die Beschichtungen von Pawlicka et al. [8] festgestellt werden. Die Transmissionsänderung ist mit $\Delta T=0,55$ höher als in dieser Arbeit erreicht wurde ($\Delta T=0,47$).

Bemerkenswert ist, daß Yoshimura et al. und Macek et al. bei der Sinter Temperatur 500 °C höhere Transmissionshübe verzeichnen als in dieser Arbeit mit 600 °C erreicht wurde. Dies stellt einen Vorteil dar, da abgesehen von der Energieeinsparung auf leitfähige Elektroden auf Kalknatronglas zurückgegriffen werden kann, während bei 600 °C das teurere Borosilikatglas benötigt wird.

Insgesamt wird deutlich, daß die in dieser Arbeit mit Nb₂O₅ erreichten Ergebnisse durchaus mit denen anderer Nb₂O₅-Sol-Gel-Schichten vergleichbar sind. Es besteht aber noch Optimierungsbedarf. Insbesondere sollte die benötigte Sinter Temperatur maximal 550 °C betragen, so daß Kalknatronglas statt Borosilikatglas verwendet werden kann. Dies würde die Kosten reduzieren und den Einsatz von FTO erlauben, das kommerziell nur auf Kalknatronglas erhältlich ist. Ein Ansatz hierzu wäre, ein Mischoxid herzustellen, das bei niedrigerer Sinter Temperatur ein günstigeres Kristallgitter oder Gefüge besitzt.

Tabelle 16: Vergleich der Meßdaten, der mit Sol E2 gewonnenen, bei 450 °C, 500 °C oder 600 °C gesinterten Nb₂O₅-Beschichtungen mit Beschichtungen aus der Literatur. Verglichen werden die eingebaute Ladungsdichte pro Nanometer, sowie die Transmission T bei 550 nm im ge- und entfärbten Zustand.

T _{Sinter} [°C]	T _{gefärbt} [%]	T _{entfärbt} [%]	d [nm]	Ion	Substrat	Herstellung	Lit.
350	?25	?65	195	H ⁺	FTO (10 ?)	CVD	Maruyama et al. [111]
500	?25	?92	130	Li ⁺	FTO (10 ?)	Sol-Gel	Macek et al. [119]
500	46	79	210	Li ⁺	ITO (10 ?)	Sol-Gel	Özer et al. [104]
500	26	89	100	Li ⁺	ITO (10 ?)	RDC Magnetron Sputtern	Yoshimura et al. [112]
500	41	81	125	Li ⁺	ITO (10 ?)	Sol-Gel	diese Arbeit
560	?25	?75	250	Li ⁺	ITO (14 ?)	Sol-Gel	Avellaneda et al. [105], [120]
550	40	85	125	Li ⁺	ITO (10 ?)	Sol-Gel	diese Arbeit
600	?20	?75	300	Li ⁺	ITO (14 ?)	Sol-Gel	Pawlicka et al. [8]
600	39	87	125	Li ⁺	ITO (10 ?)	Sol-Gel	diese Arbeit

4.2 Dotiertes Niob(V)oxid

Die Eigenschaften der bisher behandelten Nb_2O_5 -Schichten wurden als unzureichend erachtet. Eine in der Literatur über Elektrochromie angegebene Möglichkeit zur Verbesserung der Eigenschaften ist die Verwendung von Mischoxiden [2, 3]. In dieser Arbeit sollten zwei Möglichkeiten untersucht werden. Zum einen durch Erhöhung der Leitfähigkeit eine Herabsetzung der Spannung, die an eine elektrochrome Zelle angelegt werden muß. Zum anderen eine Veränderung des Gefüges oder der Kristallstruktur. Dadurch sollten bessere elektrochemische und optische Eigenschaften erreicht und die Wirkungsweisen untersucht werden. Als Dotierionen wurden Sn^{4+} , Zr^{4+} , Li^+ , Ti^{4+} und Mo^{6+} verwendet.

4.2.1 Nb_2O_5 - SnO_2

Mit dem Einbau von Zinn der Wertigkeit vier in das Nb_2O_5 -Gitter sollte durch Substitution eines fünfwertigen Niobatoms ein p-Halbleiter hergestellt werden. Dadurch sollte eine bessere Leitfähigkeit bei gleichbleibenden elektrochromen Eigenschaften erreicht werden. Literaturdaten über Nb_2O_5 - SnO_2 -Mischoxide in der Elektrochromie konnten auch durch eine Literaturrecherche nicht erhalten werden.

Um den Einfluß von Zinn im Nioboxidol beurteilen zu können wurden dem Sol E2 verschiedene Mengen an Zinn zugegeben (Sol S1 - S4). Die molaren Verhältnisse Zinn zu Niob der hergestellten Sole waren 0,01 (Sol S1), 0,05 (Sol S2), 0,1 (Sol S3) und 0,3 (Sol S4). Dazu wurde Zinntetrachloridpentahydrat ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) verwendet. Die Sole waren transparent und farblos und ca. 3 Monate bei Raumbedingungen stabil. Die Viskosität wurde in Abhängigkeit von der Zinnkonzentration im Sol untersucht. Sie steigt von 2,38 mm^2/s ohne Zinnanteil auf 2,81 mm^2/s bei einem Molverhältnis von Zinn zu Niob von 0,3 an. Die Teilchengröße im Sol wurde in dem Sol S3 bestimmt. Sie beträgt 3,32 μm . In diesem Größenbereich liegen auch die Teilchen in den undotierten Nioboxidolen (Tabelle 13).

Die Schichtdickenmessungen wurden an Proben durchgeführt, die einer Endtemperatur von 450°C ausgesetzt waren. Die Schichtdicke in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis Zinn zu Niob ist in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 17: Viskositäten von Sol E2 und Nb_2O_5 - SnO_2 -Mischoxidlösungen mit unterschiedlichen Zinnkonzentrationen.

Molverhältnis Zinn : Niob	Viskosität [mm^2/s]
0	2,38
0,01	2,43
0,05	2,55
0,1	2,61
0,3	2,81

Tabelle 18: Schichtdicken von Nb_2O_5 -Schichten, die mit dem Sol E2 hergestellt wurden und Nb_2O_5 - SnO_2 -Schichten, die mit den Solen S1, S2, S3 und S4 hergestellt wurden. Ziehgeschwindigkeit: 2 mm/s, Endtemperatur: 450°C.

Molverhältnis Sn : Nb	Schichtdicke [nm]
0	67 ± 3
0,01	65 ± 6
0,05	72 ± 3
0,10	81 ± 3
0,30	104 ± 6

Die Zyklischen Voltammogramme (Abbildung 62) besaßen bis zu dem molaren Verhältnis Zinn : Niob von 0,1 die gleiche Form. Der Oxidationspeak liegt bei -1,5 V vs. Ag/AgClO₄ bei der undotierten Probe. Er verschiebt sich auf -1,6 V durch die Dotierung mit Zinn bis 10 mol-% Zinnzugabe (bezogen auf Niob). Bei 30 mol-% Zinndotierung liegt der Oxidationspeak bei -1,7 V vs. Ag/AgClO₄. Es wird deutlich, daß die eingebaute Ladung bei dem Verhältnis 0,3 deutlich abnimmt. Bei diesem Verhältnis ist der Ausbaupik auch weniger scharf, was auf eine schlechte Diffusionskinetik schließen läßt. Die potentiostatisch eingebaute Ladung (Abbildung 63) nimmt mit zunehmendem Gehalt an Sn⁴⁺ trotz steigender Schichtdicke ab. Die Ladung wird bei allen dotierten Beschichtungen vollständig wiederausgebaut.

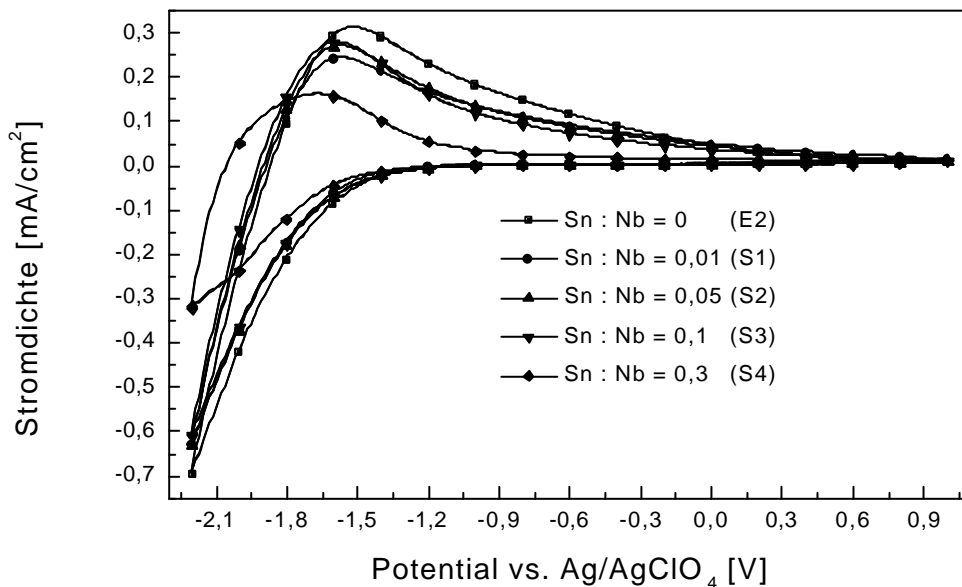


Abbildung 62: Zyklische Voltammogramme von Nb_2O_5 (Sol E2) und dem Mischoxid Nb_2O_5 - SnO_2 , das mit den Solen S1, S2, S3 und S4 hergestellt wurde. Sintertemperatur: 600°C, Scanrate: 50 mV/s. 10. Zyklus.

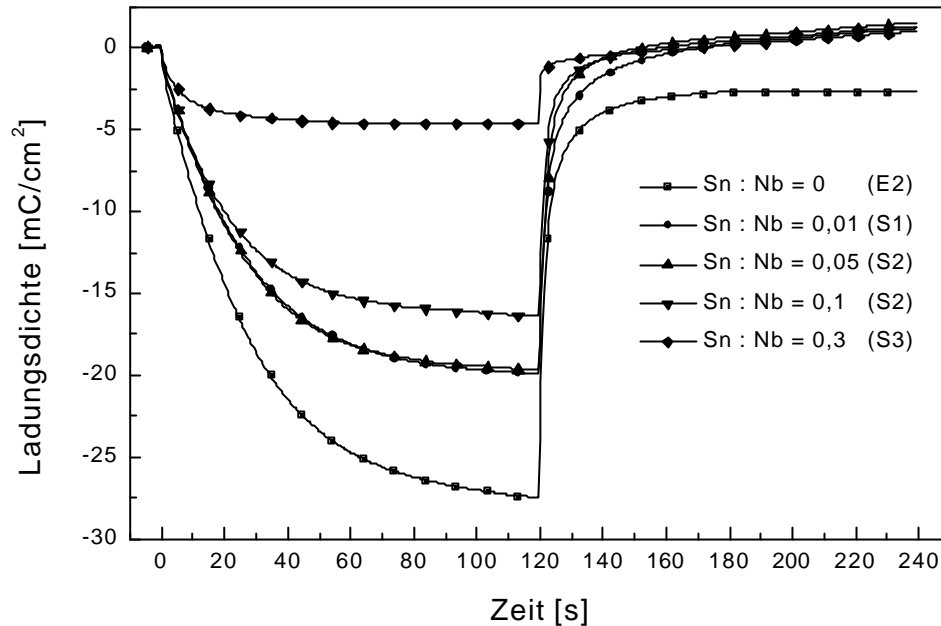


Abbildung 63: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte von Nb_2O_5 (Sol E2) und $Nb_2O_5-SnO_2$, das mit den Solen S1, S2, S3 und S4 hergestellt wurde. Sintertemperatur: $600^\circ C$. Einbau: 120 s bei $-2,2$ V; Ausbau: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. 10. Zyklus.

Die Einfärbung wird entsprechend dem Ladungseinbau mit steigendem Zinngehalt schwächer (Abbildung 64). Die Transmission im entfärbten Zustand fällt ab dem molaren Verhältnis $Sn:Nb=0,1$. Ab diesem Verhältnis tritt auch eine sichtbare Restfärbung auf (Tabelle 19). Dementsprechend sinkt die Änderung der optischen Dichte mit wachsendem Gehalt an Dotierionen (Abbildung 65). Die Färbefizienz (Abbildung 66) steigt vom undotierten zum schwach dotierten Sol an und fällt dann wieder. Nur die mit dem Sol S4 hergestellte Probe (Dotierung: 30 mol-% Zinn) besitzt wieder eine bessere Färbefizienz. Die Werte bewegen sich zwischen $17,3$ cm^2/C (Sol S1) und $15,0$ cm^2/C (Sol S3).

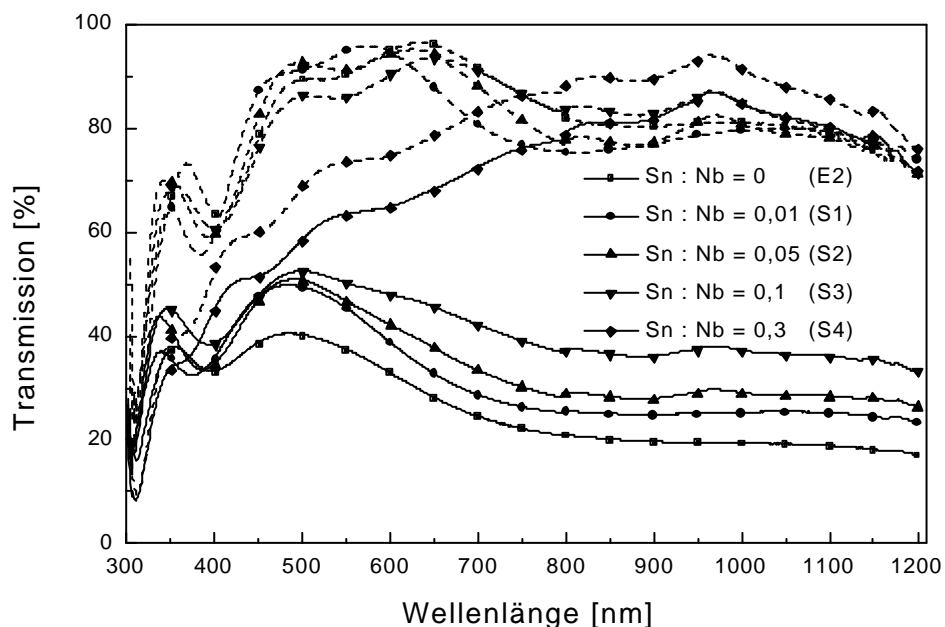


Abbildung 64: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten Zustand (gestrichelte Linie) von Nb_2O_5 (Sol E2) und dem Mischoxid $Nb_2O_5-SnO_2$, das mit den Solen S1, S2, S3 und S4 hergestellt wurde. Sintertemperatur: $600^\circ C$. Einbau: 120 s bei $-2,2$ V vs. $Ag/AgClO_4$, Ausbau: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. 10. Zyklus.

Tabelle 19: Lichttransmissionsgrad τ im unbehandelten Zustand und nach 10 Zyklen von Nb_2O_5 (Sol E2) und $Nb_2O_5-SnO_2$ (Sole S1, S2, S3 und S4). Sintertemperatur: 600°C. Einbau: 120 s bei -2,2 V vs. Ag/AgClO₄, Ausbau: 120 s bei +1,0 V vs. Ag/AgClO₄.

Molares Verhältnis Sn:Nb	0	0,01	0,05	0,1	0,3
$\tau_{\text{unbehandelt}}$	0,92	0,95	0,95	0,93	0,81
$\tau_{\text{nach 10 Zyklen}}$	0,91	0,94	0,92	0,87	0,73
Restfärbung τ ?	0,01	0,01	0,03	0,06	0,08

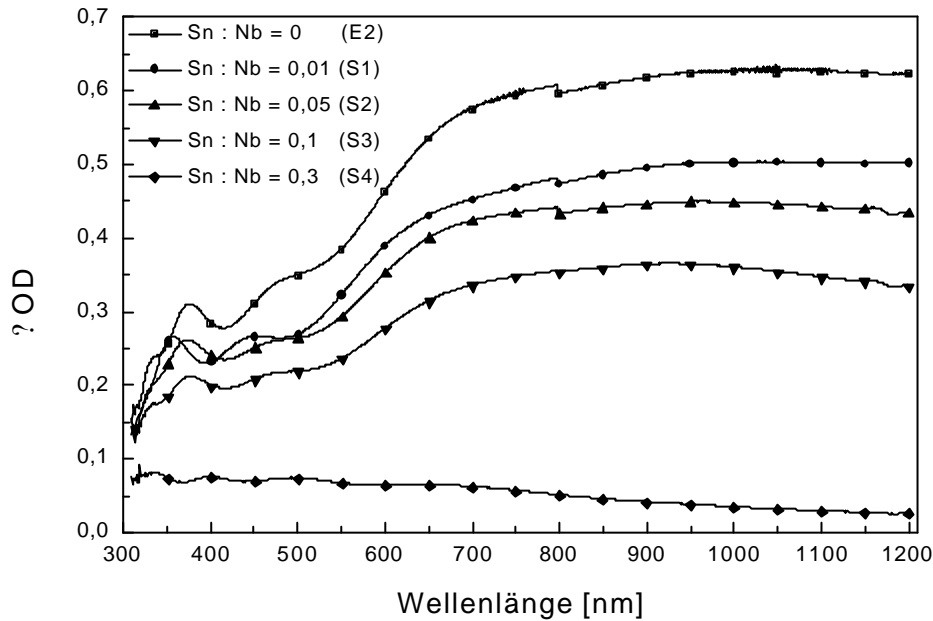


Abbildung 65: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte von Nb_2O_5 (Sol E2) und dem Mischoxid $Nb_2O_5-SnO_2$, das mit den Solen S1, S2, S3 und S4 hergestellt wurde. Sintertemperatur: 600°C. Einbau: 120 s bei -2,2 V vs. Ag/AgClO₄, Ausbau: 120 s bei +1,0 V vs. Ag/AgClO₄. 10. Zyklus.

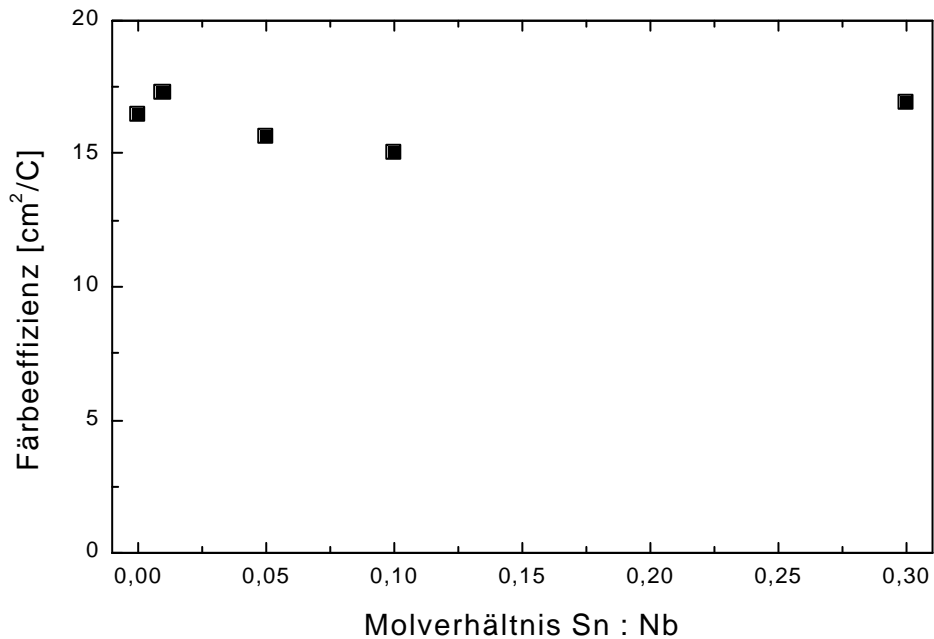


Abbildung 66: Abhängigkeit der Färbefizienz bei 550 nm des Mischoxids $Nb_2O_5-SnO_2$ vom molaren Verhältnis Zinn : Niob. Sintertemperatur: 600°C. Einbau: 120 s bei -2,2 V vs. Ag/AgClO₄. 10. Zyklus. Der Fehler ist maximal 1,8 %.

Eine elektrische Leitfähigkeit konnte bei keiner Probe festgestellt werden. Die Flächenwiderstände lagen oberhalb des Meßbereichs von 2 M Ω .

Insgesamt wird deutlich, daß die Zugabe von Zinn zum Sol sich negativ auf die Eigenschaften der Beschichtungen auswirkt. Die elektrochemischen und elektrochromen Eigenschaften verschlechterten sich trotz steigender Schichtdicke. Daher wurde dieses System nicht weiter untersucht.

4.2.2 Nb₂O₅-ZrO₂

Zirkon befindet sich im Periodensystem der Elemente eine Ordnungszahl vor Niob. Dadurch unterscheiden sich die Ionenradien kaum, so daß bei Einlagerung von Zirkon in das Nioboxidgitter keine großen Gitterstörungen zu erwarten sind. Die Wertigkeit von Zirkon ist IV. Dadurch könnte durch Dotierung mit Zirkon ein p-Halbleiter erzeugt und dadurch die Leitfähigkeit der Beschichtung erhöht werden. Dies könnte dazu führen, daß die an eine elektrochrome Dünnschichtzelle angelegte Spannung erniedrigt werden kann. Abgesehen davon wurde die Möglichkeit untersucht, daß ein günstiges Mischoxidgitter entsteht. Literaturdaten über Nb₂O₅-ZrO₂-Mischoxide in der Elektrochromie konnten durch eine Literaturrecherche nicht erhalten werden.

Um den Einfluß von Zirkon in einem Nioboxidol beurteilen zu können, wurden dem Sol E2 unterschiedliche Gehalte an Zirkon zugegeben. Die Verhältnisse von Zirkon zu Niob waren 0,01 (Sol Z1), 0,05 (Sol Z2), 0,1 (Sol Z3) und 0,3 (Sol Z4). Dazu wurde Zirkondichloridoxidhydrat (ZrOCl₂·8H₂O) verwendet. Die Sole waren transparent, farblos und bei Normalbedingungen ca. 3 Monate stabil. Es wurde die Abhängigkeit der Viskosität vom Zirkonanteil in dem Beschichtungssol untersucht. Bei einer Zugabe von nur 1 mol-% Zirkon (bezogen auf Niob) erniedrigt sich die Viskosität etwas. Sie erhöht sich allerdings schon nach Zugabe von 5mol-% Zirkon auf 2,45 mm²/s und steigt mit wachsendem Zirkongehalt weiter an (Tabelle 20). Die Teilchengröße wurde in dem Sol Z3 bestimmt. Sie beträgt 3,62 ± 0,2 nm. Dies entspricht in etwa der Teilchengröße in den undotierten Niobchloridalkoxidsolen.

Tabelle 20: Viskositäten von Nb₂O₅-ZrO₂-Mischoxidlösungen mit unterschiedlichen Zirkonkonzentrationen.

Molverhältnis Zirkon : Niob	Viskosität [mm ² /s]
0	2,38
0,01	2,37
0,05	2,45
0,1	2,55
0,3	2,93

Mit den gleichen Solen wurden Beschichtungen auf ITO hergestellt. Die Herstellung von transparenten Schichten aus dem Sol Z4 war nicht möglich. Die Schichten mit Z4 wurden sofort nach dem Beschichten trüb und wurden auch nach der Temperaturbehandlung

nicht mehr transparent. In Tabelle 21 ist die Schichtdicke in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis Zirkon / Niob dargestellt.

Tabelle 21: Schichtdicken der Schichten aus Nb_2O_5 - ZrO_2 -Precursorlösungen mit verschiedenen Zirkonzustellungen, Ziehgeschwindigkeit: 2 mm/s, Endtemperatur: 450°C.

Molverhältnis Zirkon : Niob	Schichtdicke [nm]
0	67 ± 3
0,01	63 ± 3
0,05	66 ± 3
0,1	73 ± 7

Wie in Abbildung 67 zu sehen ist, verändert sich die Kristallstruktur durch Zufügen von 5 mol-% Zirkon (bezogen auf Niob) nicht. Es liegt weiterhin die hexagonale TT-Phase vor.

Dadurch besitzen auch die Zyklischen Voltammogramme die gleiche Form (Abbildung 68). Das Oxidationspeakmaximum verschiebt sich aber von -1,5 V vs. Ag/AgClO₄ bei den undotierten Lösungen auf -1,6 V bei der Dotierung mit 10 mol-% Zirkon. Der Grund hierfür ist, daß die bewegte Ladung mit steigendem Zirkongehalt sinkt und so das Maximum früher erreicht wird.

Die Ladung, die in 120 s bei -2,2 V vs. Ag/AgClO₄ eingebaut wird, sinkt von 24 mC/cm² (Sol E2) auf 14 mC/cm² (Sol Z3) (Abbildung 69). Alle Schichten werden wieder vollständig entladen. Während die Beladungskinetik unverändert bleibt, sinkt die Entladekinetik bis zu der Dotierung mit 5 mol-% Zirkon.

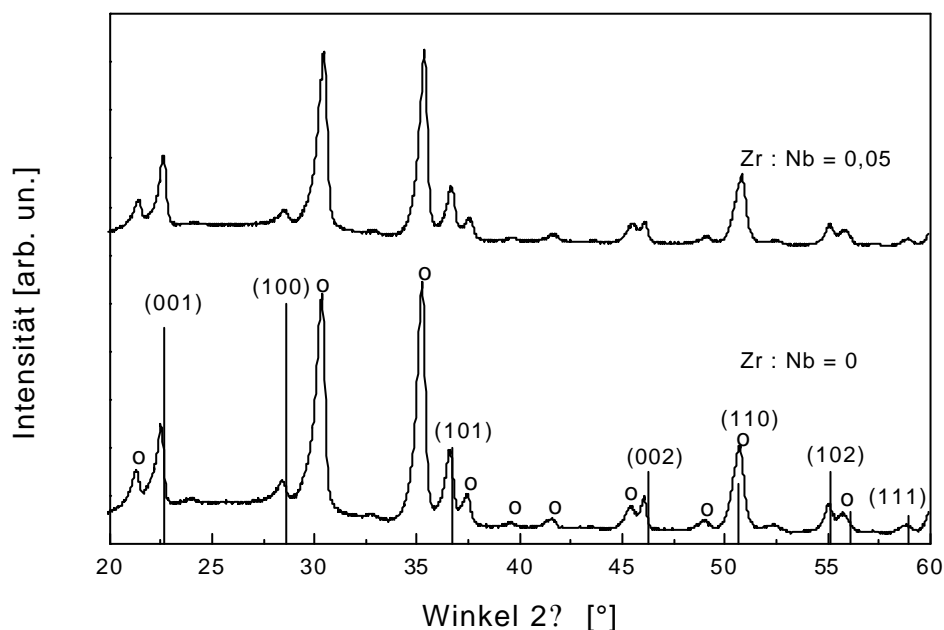


Abbildung 67: Röntgendiffraktogramme der Nb_2O_5 -Schicht, die mit dem Sol E2 und Nb_2O_5 - ZrO_2 , das mit dem Sol Z2 hergestellt wurde. Sintertemperatur: 600 °C. \circ : ITO-Reflexe. Die senkrechten Linien sind Reflexe gemäß der Nb_2O_5 -Datei JCPDS 28-317.

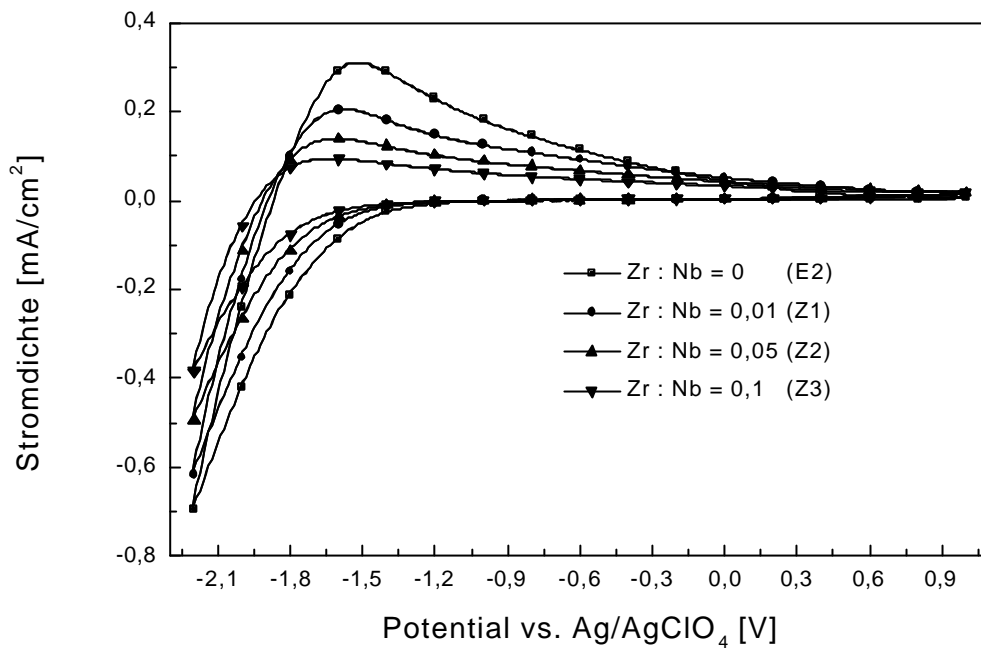


Abbildung 68: Zyklische Voltammogramme von Nb_2O_5 (Sol E2) und $Nb_2O_5-ZrO_2$, das mit den Solen Z1, Z2 und Z3 hergestellt wurde. Sintertemperatur: $600^\circ C$, Scanrate: 50 mV/s , 10. Zyklus.

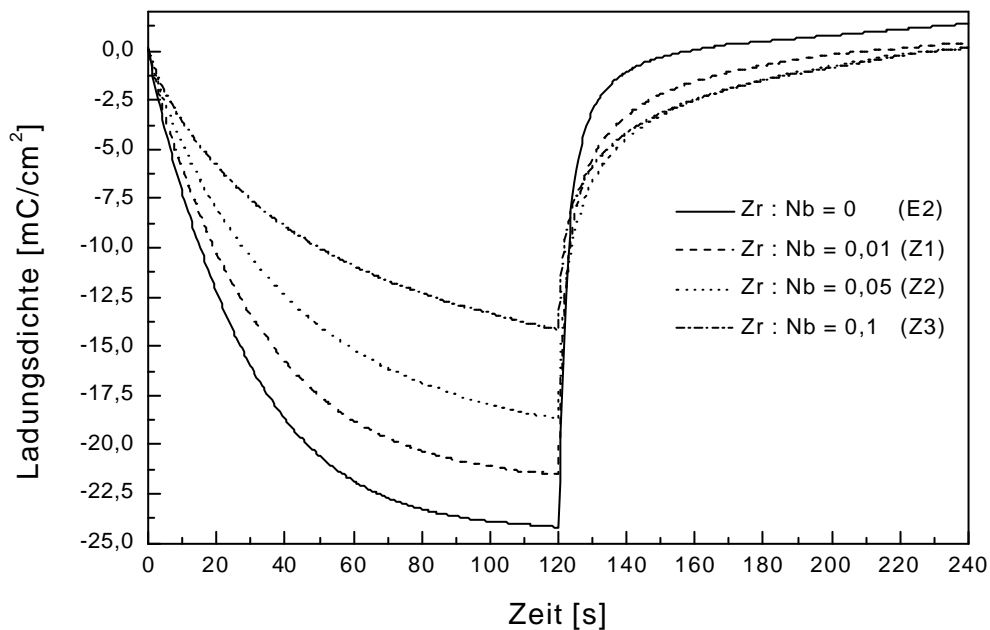


Abbildung 69: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte von Nb_2O_5 (Sol E2) und $Nb_2O_5-ZrO_2$, das mit den Solen Z1, Z2 und Z3 hergestellt wurde. Sintertemperatur: $600^\circ C$. Einbau: 120 s bei $-2,2\text{ V}$ vs. $Ag/AgClO_4$; Ausbau: 120 s bei $+1,0\text{ V}$ vs. $Ag/AgClO_4$. 10. Zyklus.

Die Einfärbung wird mit steigendem Zirkongehalt schwächer, während die Transmission im entfärbten Zustand sinkt (Abbildung 70). Gleichzeitig steigt die Restfärbung mit wachsendem Zirkongehalt (Tabelle 22). Daraus resultiert, daß die Änderung der optischen Dichte mit zunehmendem Zirkongehalt sinkt (Abbildung 71). Die Färbefizienz bei 550 nm (Abbildung 72) hat ein Maximum bei dem Molverhältnis Zr / Nb = 0,01.

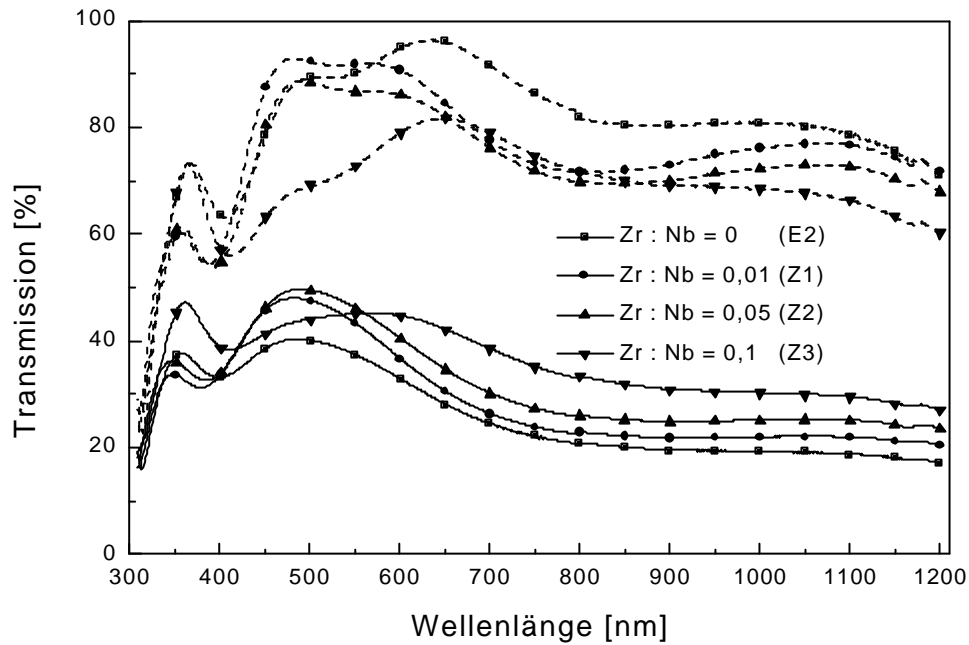


Abbildung 70: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten Zustand (gestrichelte Linie) von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - ZrO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen Z1, Z2 und Z3 hergestellt wurden. Sinter Temperatur: $600^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. 10. Zyklus.

Tabelle 22: Lichttransmissionsgrad τ im unbehandelten Zustand und nach 10 Zyklen von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - ZrO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen Z1, Z2 und Z3 hergestellt wurden. Sinter Temperatur: $600^\circ C$. Einbau: 120 s bei $-2,2$ V vs. $Ag/AgClO_4$, Ausbau: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$.

Molverhältnis Zr:Nb	0	0,01	0,05	0,1
$\tau_{\text{unbehandelt}}$	0,92	0,95	0,95	0,87
$\tau_{\text{nach 50 Zyklen}}$	0,91	0,91	0,89	0,74
Restfärbung τ	0,01	0,04	0,06	0,13

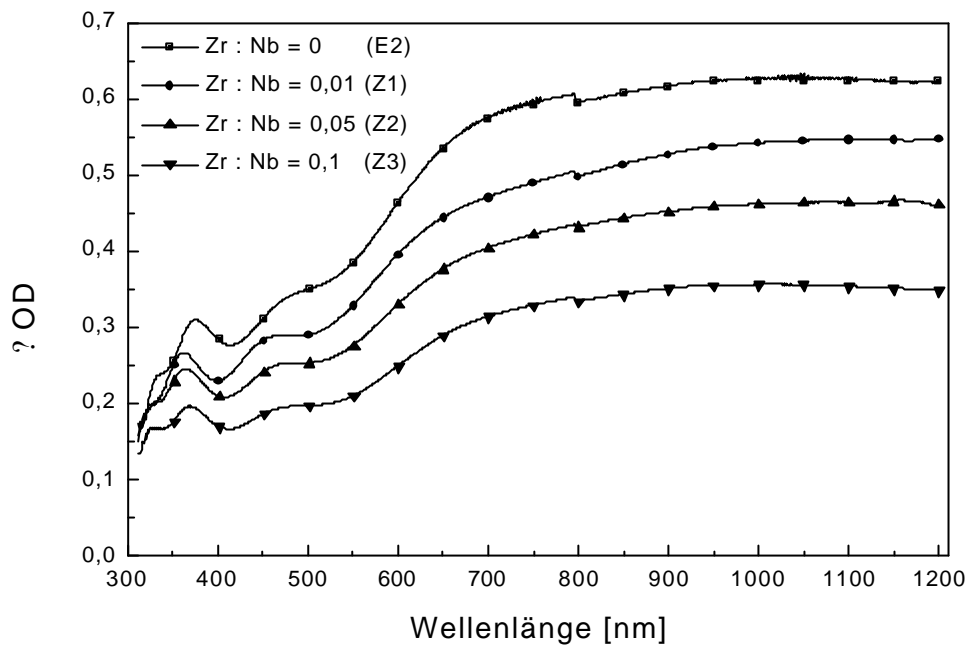


Abbildung 71: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - ZrO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen Z1, Z2 und Z3 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $600^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. 10. Zyklus.

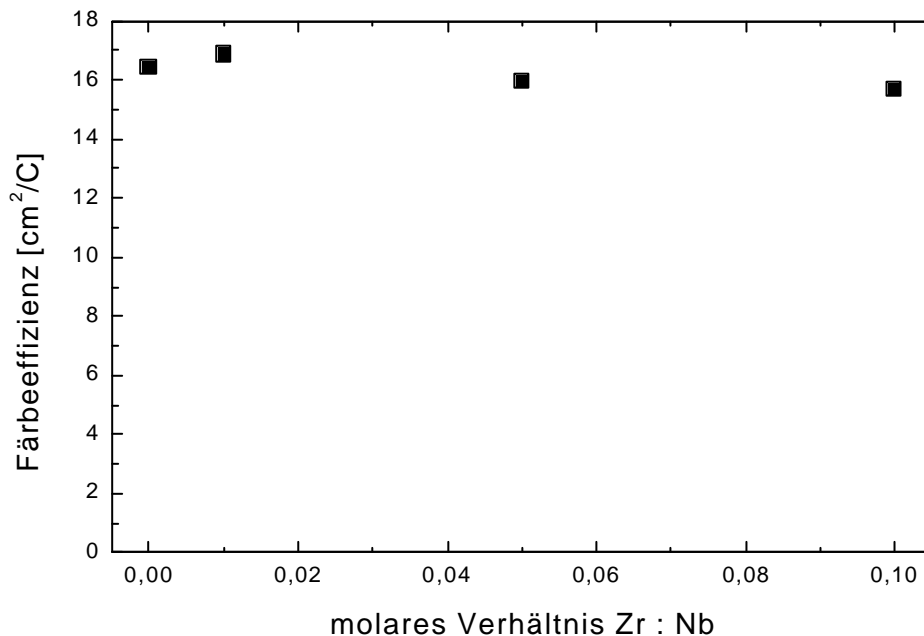


Abbildung 72: Färbeeﬃzienz vs. molares Verhältnis Zr/Nb von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - ZrO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen Z1, Z2 und Z3 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $600^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $Ag/AgClO_4$. 10. Zyklus. Der Fehler ist maximal 1,8 %.

Versuche die Widerstände der Beschichtungen zu bestimmen schlugen fehl. Alle Widerstände waren größer als der maximale Meßbereich von 2 M?

Wie bei Sn^{4+} bewirkt die Zugabe des Dotierions Zr^{4+} zum Nioboxidsol E2 insgesamt eine Verschlechterung der elektrochemischen und elektrochromen Eigenschaften. Daher wurde dieses System nicht weiter untersucht.

4.2.3 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$

Durch eine Dotierung mit Lithium könnte die Ionenleitfähigkeit erhöht und dadurch die Lithiumdiffusion verbessert werden. Dies könnte zur Verbesserung der Kinetik der Be- und Entladung führen. Die Dotierung mit Lithium wurde schon von Macek et al. [119, 124] angewandt. Sie beobachteten eine Verbesserung der Li^+ -Diffusion und zusätzlich eine bessere Einfärbung und Änderung der optischen Dichte.

Um den Einfluß der Zugabe von Lithium zum Nioboxidsol untersuchen zu können, wurden Sole mit verschiedenen Lithiumkonzentrationen hergestellt. Die verwendeten Verhältnisse Lithium zu Niob waren 0,025 (Sol L1), 0,05 (Sol L2), 0,075 (Sol L3), 0,1 (Sol L4) und 0,15 (Sol L5). Dazu wurde, wie von Macek et al. vorgeschlagen, Lithiumtrifluormethansulfonat (LiCF_3SO_3) verwendet. Die Sole waren transparent und farblos. Sie waren bei Raumbedingungen ca. 3 Monate stabil. Sole mit Lithiumacetat (Sole L6 - L9) wurden ebenfalls untersucht, allerdings ohne eine Verbesserung zu erreichen. Zuerst wurde der Einfluß des Lithiumanteils im Beschichtungssol auf die Viskosität untersucht. Es stellte sich heraus, daß sie relativ rasch ansteigt. So steigt sie von 2,38 mm^2/s ohne Lithium auf 2,73 mm^2/s bei Sol L5 (Tabelle 23). Die Teilchen, die sich im Sol L4 befanden, hatten eine Größe von 1,99 \pm 0,1 nm. Dies ist zwar etwas kleiner, als im undotierten Sol gemessen wurde (Tabelle 13), liegt aber noch im gleichen Größenbereich.

Es war nicht möglich, fehlerfreie Schichten aus Lösungen herzustellen, deren Molverhältnis Li/Nb größer als 0,15 war. Die Beschichtungen mit 15 mol-% Lithiumdotierung waren bei jeder Sintertemperatur leicht trüb. Wahrscheinlich treten Mikrorisse auf. Die Schichtdicken wurden in Abhängigkeit von der Lithiumkonzentration in den Lösungen bestimmt. Sie sind in Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 23: Viskositäten von $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ -Mischoxidlösungen mit unterschiedlichen Lithiumkonzentrationen.

Molverhältnis Lithium : Niob	Viskosität [mm^2/s]
0	2,38
0,025	2,51
0,05	2,63
0,075	2,66
0,1	2,66
0,15	2,73

Tabelle 24: Schichtdicken von Nb_2O_5 - Li_2O -Schichten aus Solen mit verschiedenen Molverhältnissen Li/Nb. Ziehgeschwindigkeit: 2 mm/s, Endtemperatur: 450°C.

Molverhältnis Li : Nb	Schichtdicke [nm]
0	67 ± 3
0,025	67 ± 5
0,05	72 ± 4
0,075	76 ± 4
0,1	81 ± 3
0,15	91 ± 6

4.2.3.1 Variation von Lithiumanteil und Sintertemperatur

Der Einfluß des Lithiumanteils wurde an Proben untersucht, die den Sintertemperaturen 450°C, 500°C bzw. 600°C ausgesetzt waren.

450 °C

Alle bei 450 °C gesinterten Nb_2O_5 - Li_2O -Mischoxide waren amorph.

Die Zyklischen Voltammogramme der bei 450°C gesinterten Proben besitzen alle die gleiche Form. Das Oxidationspeakmaximum verschiebt sich von -1,4 V vs. $Ag/AgClO_4$ auf -1,25 V ab der Dotierung mit 5 mol-% Lithium. (Abbildung 73). Dies liegt in der erhöhten bewegten Ladung begründet.

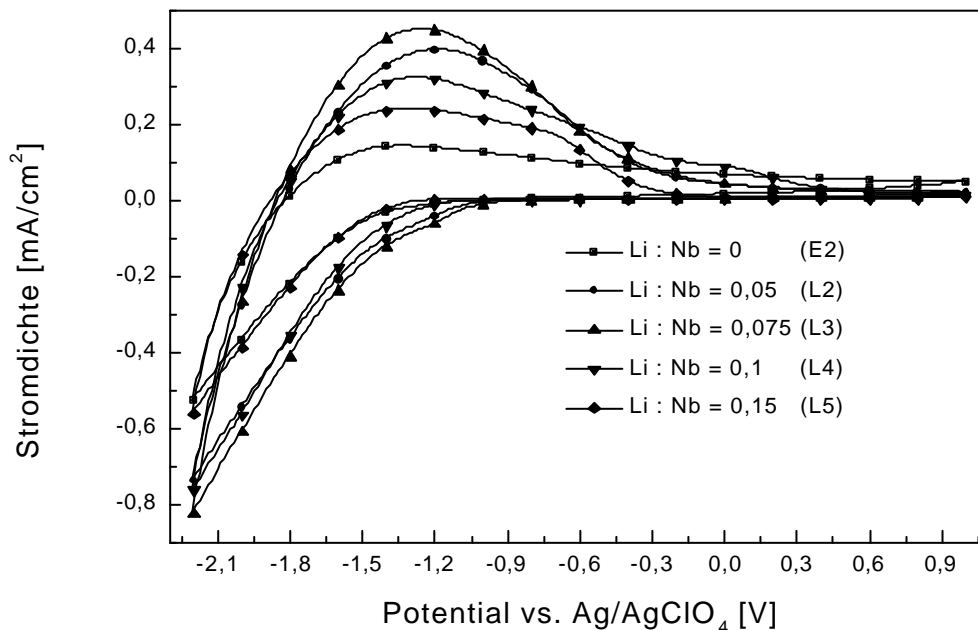


Abbildung 73: Zyklische Voltammogramme von Nb_2O_5 (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Schichten, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 450°C, Scanrate: 50 mV/s. 50. Zyklus.

Die durch die Chronoamperometrie (Abbildung 74) eingebaute Ladung ist bis 5 mol-% Lithiumzugabe (bezogen auf Niob) unverändert, steigt dann aber stetig an. Das Maximum liegt bei 10 mol-% Lithium. Es beträgt 24 mC/cm^2 . Die mit 15 mol-% Lithium dotierten Schichten bauen die geringste Ladung ein. Es fällt auf, daß sich die Ein- und Ausbaurkinetik durch das Dotieren mit Lithium verbessert.

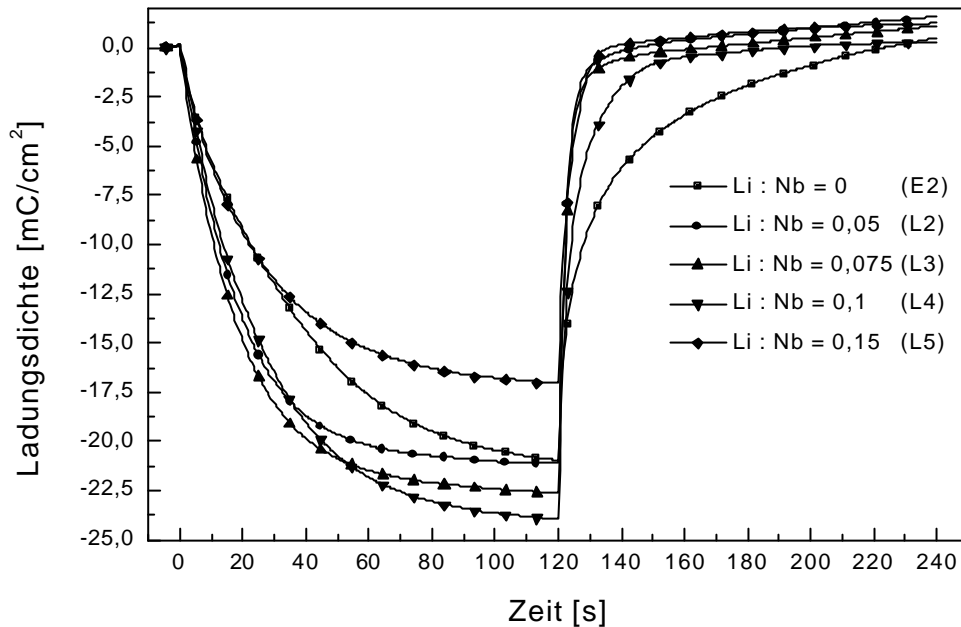


Abbildung 74: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Schichten, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 450°C . Einbau: 120 s bei $-2,2 \text{ V}$ vs. AgAgClO_4 ; Ausbau: 120 s bei $+1,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgClO_4 . 50. Zyklus.

Trotz der niedrigeren eingebauten Ladung ist die Einfärbung bei den undotierten Proben am besten (Abbildung 75) und die der Probe mit dem molaren Verhältnis $\text{Li} : \text{Nb} = 0,15$ am geringsten. Die Transmission der anderen Proben ist etwa gleich. Der Verlauf der Spektren ändert sich durch die Lithiumdotierungen nicht. Die Proben färben sich alle braun ein. Die Transmission im entfärbten Zustand der dotierten Proben ist vor allem im sichtbaren Bereich wesentlich besser als die der undotierten Probe. Hier ist die Transmission der Probe mit dem molaren Verhältnis $\text{Li} : \text{Nb} = 0,1$ am höchsten. Die Dotierung mit Lithium scheint also die Entfärbung zu verbessern. Dies zeigt sich auch an der Restfärbung (Tabelle 25), die von etwa 0,2 für das undotierte Sol auf etwa 0,1 für die dotierten Sole sinkt.

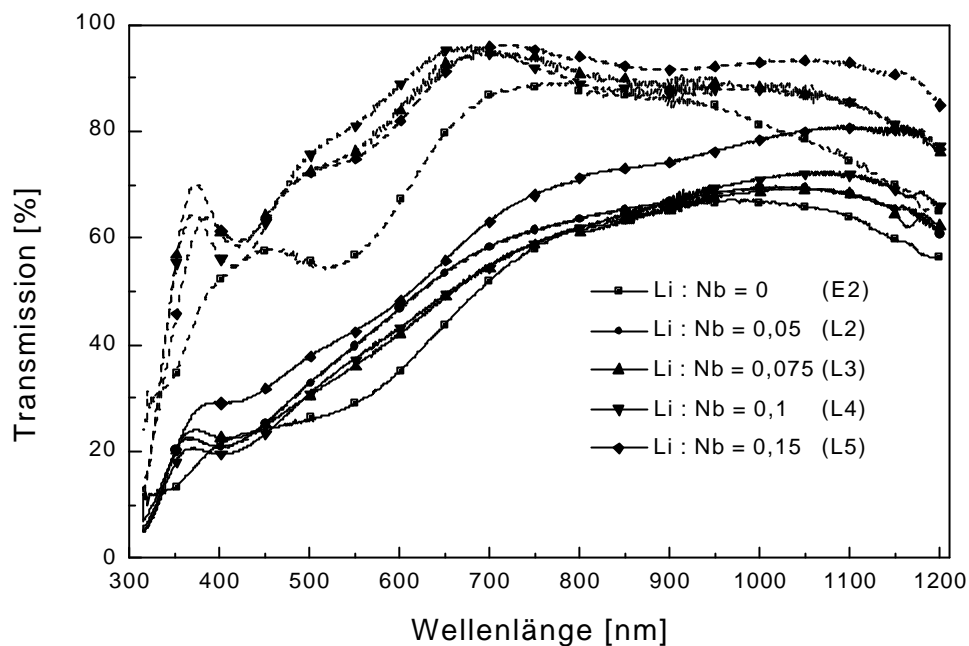


Abbildung 75: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten Zustand (gestrichelte Linie) von Nb_2O_5 - (Sol E2) und $Nb_2O_5-Li_2O$ -Schichten, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $450^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. 50. Zyklus.

Tabelle 25: Lichttransmissionsgrad ? im unbehandelten Zustand und nach 50 Zyklen von Nb_2O_5 - (Sol E2) und $Nb_2O_5-Li_2O$ -Schichten, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $450^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$.

Molverhältnis Li : Nb	0	0,05	0,075	0,1	0,15
?unbehandelt	0,79	0,89	0,86	0,92	0,89
?nach 50 Zyklen	0,56	0,82	0,78	0,83	0,77
Restfärbung ??	0,23	0,07	0,08	0,09	0,12

Die Änderung der optischen Dichte (Abbildung 76) steigt mit zunehmender Lithiummenge im Sol, bis sie bei der Dotierung mit 10 mol-% Lithium (bezogen auf Niob) das Maximum erreicht und fällt dann wieder. Die Lithiumzugabe verbessert bei $450^\circ C$ vor allem den Li^+ -Ausbau. Dadurch verkürzt sich das Einschwingverhalten (Abbildung 77).

Die Färbefizienz bei 550 nm (Abbildung 78) ist bei der undotierten Probe höher als bei den dotierten Proben. Die Färbefizienz der dotierten Proben besitzt ein Maximum bei 10 mol-% Lithium (bezogen auf Niob).

Insgesamt besitzt bei $450^\circ C$ die mit 10 mol-% Lithium dotierte Probe die günstigsten Eigenschaften. Die wichtigste Änderung ist die Verbesserung der Ausbaukinetik. Dadurch verschwindet die Restfärbung und das Einschwingverhalten.

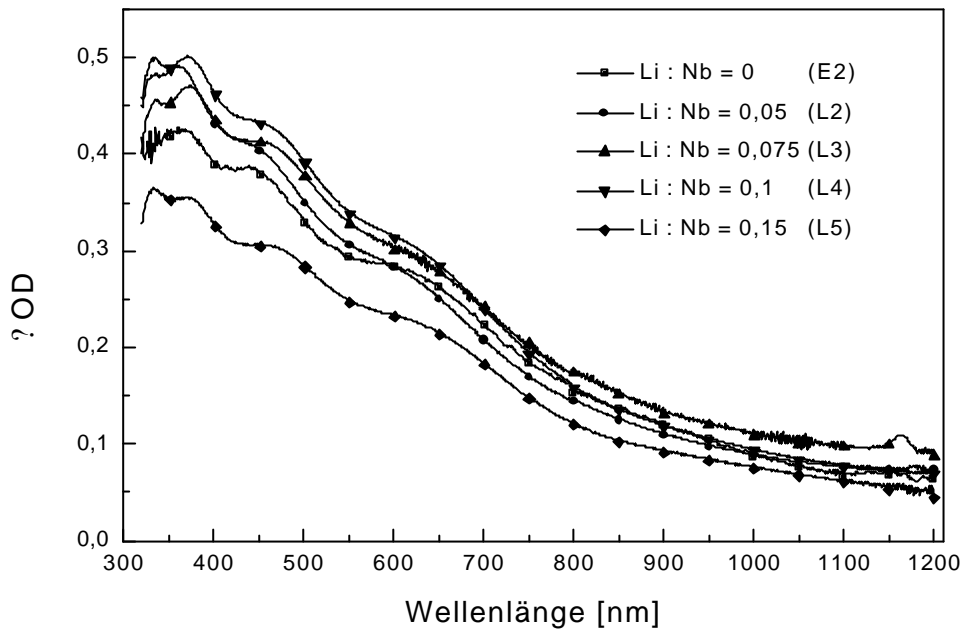


Abbildung 76: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Schichten, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $450^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. 50. Zyklus.

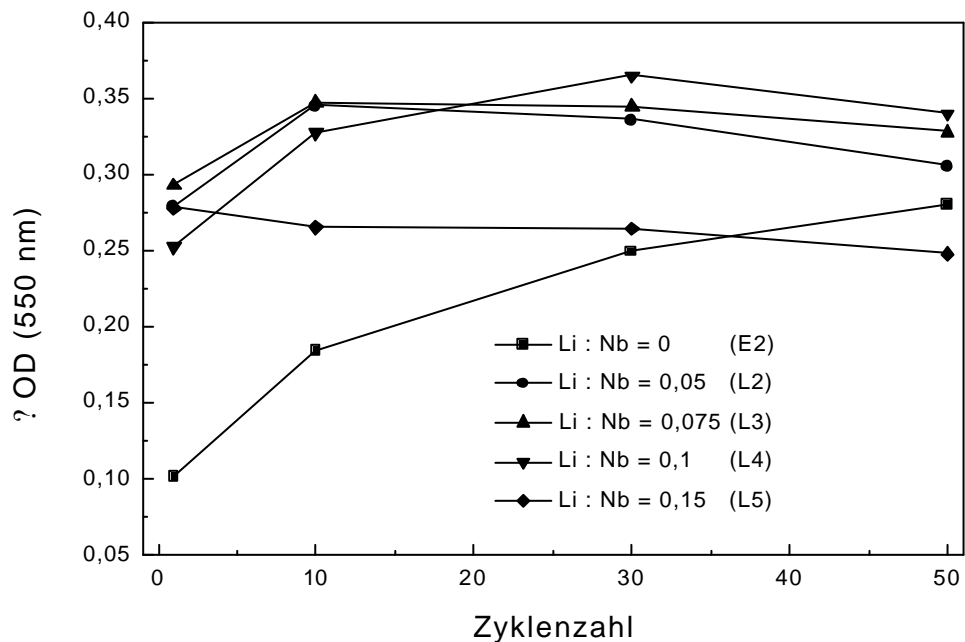


Abbildung 77: Änderung der optischen Dichte bei 550 nm vs. Zyklenzahl von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Schichten, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $450^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$.

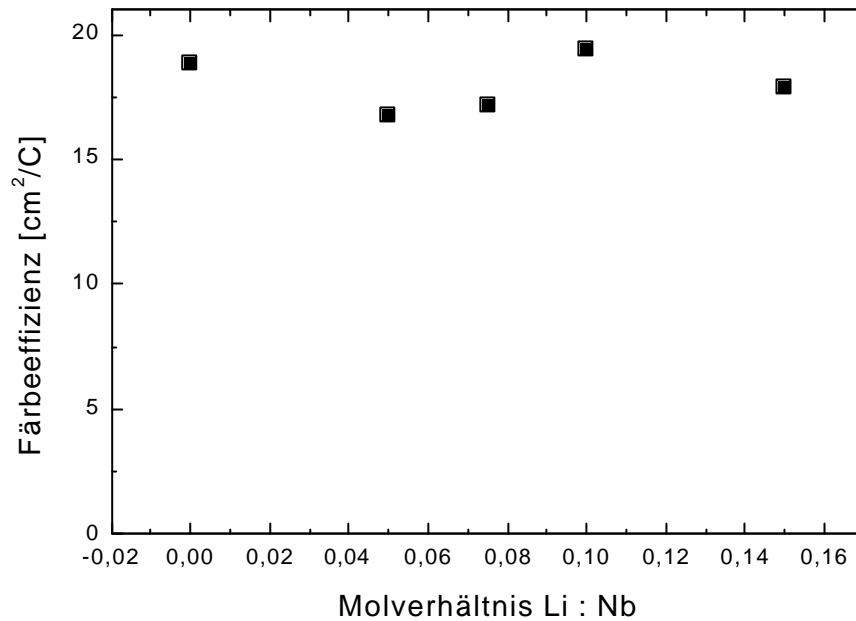


Abbildung 78: Änderung der Färbeefferizienz bei 550 nm von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Schichten, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 450°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $AgAgClO_4$. 50. Zyklus. Max. Fehler: 1,6 %.

500 °C

Die Röntgendiffraktogramme der bei 500 °C gesinterten Proben (Abbildung 79) sind von der Menge des Dotierions abhängig. Bei der mit 5 mol-% Lithium dotierten Probe sind die der hexagonalen TT-Modifikation zuzuordnenden Nb_2O_5 -Peaks (JCPDS 28-317) nur noch schwach ausgeprägt. Die Kristallitgröße in dieser Phase liegt bei 11 nm. Zusätzlich ist noch ein schwacher, breiter Peak bei 24,4° zu sehen. Bei der Dotierung mit 10 mol-% Lithium ist nur noch der zusätzliche Peak zu sehen. Es ist auch möglich, daß es sich um eine Überlagerung von zwei Peaks handelt. Die daraus berechnete Kristallitgröße liegt bei 7 nm. Der oder die Peaks können keiner Nb_2O_5 -Modifikation zugeordnet werden. Daher ist es sehr wahrscheinlich, daß es sich bei der Phase um eine Verbindung von Li_2O und Nb_2O_5 handelt. Der oder die Peaks können möglicherweise der Datei JCPDS 26-1176 [152] zugeordnet werden. Diese Datei beschreibt eine monokline Struktur von $LiNb_3O_8$.

In Abbildung 80 ist die TEM-Aufnahme der Probe zu sehen, die mit dem Sol L4 hergestellt wurde. Während, wie vorher gezeigt, die undotierte Probe orientiert gewachsene Kristalle besitzt, weist die dotierte Probe eine unorientierte Morphologie auf. Die Kristallitgrößenverteilung ist bimodal. Neben ca. 50 nm großen Kristallen treten kleine Kristalle von etwa 10 nm auf. Alle Körner besitzen eine rechteckige Form. Die Abfolge von zwei Beschichtungszyklen kann nicht erkannt werden.

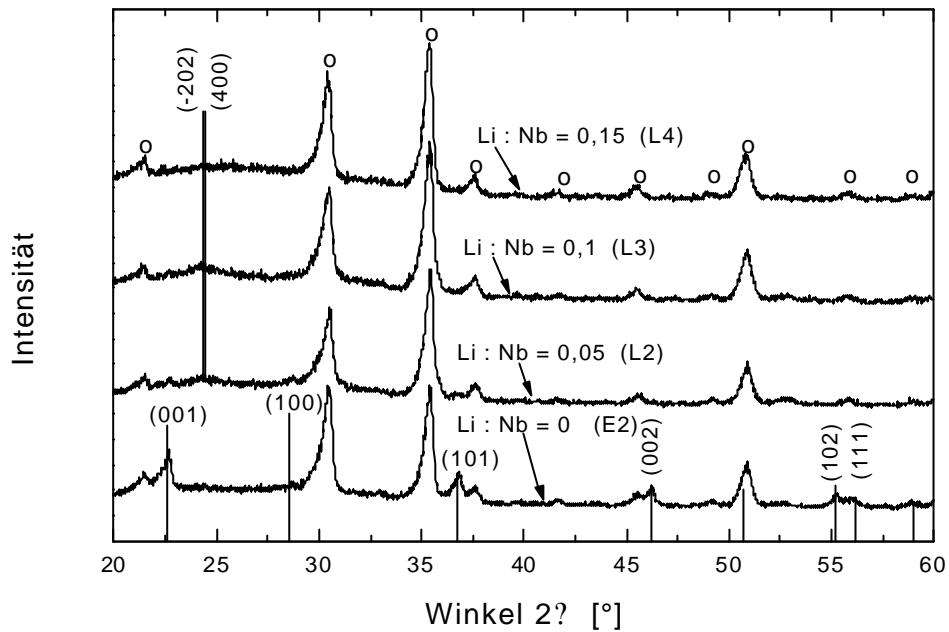


Abbildung 79: Röntgendiffraktogramme von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Schichten, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C . \circ : ITO-Reflexe. Die unteren senkrechten Linien entsprechen der Datei JCPDS 28-317 (Nb_2O_5), die oberen senkrechten Linien entstammen der Datei JCPDS 26-1176 (LiNb_3O_8).

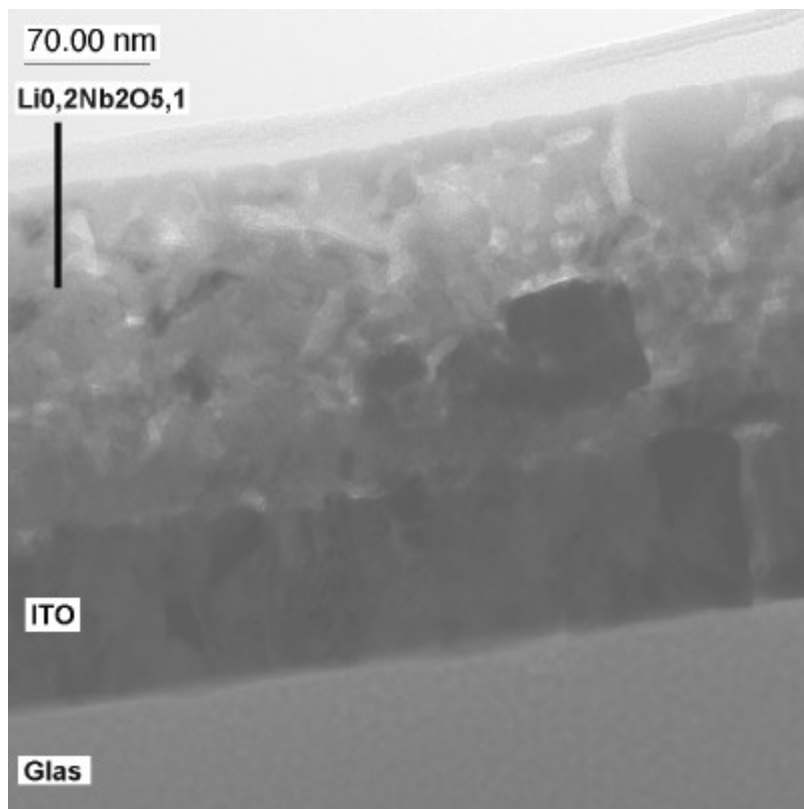


Abbildung 80: Aufnahme eines HR-TEM Querschnittspräparats von $\text{Nb}_2\text{O}_5?0,1\text{Li}_2\text{O}$, das mit dem Sol L4 hergestellt und bei 500°C gesintert wurde.

An den zyklischen Voltammogrammen (Abbildung 81) kann der Einfluss der Dotierung beobachtet werden. Durch die Dotierung bildet sich ein ausgeprägter

Oxidationspeak. Das Peakmaximum verschiebt sich von $-1,6$ V vs. Ag/AgClO_4 (undotierte Probe) zu $-1,5$ V (dotierte Proben), d.h. das Ausbaupotential ändert sich durch die Dotierung.

Die Proben mit Lithiumkonzentrationen bis 10 mol-% Lithium (bezogen auf Niob) bauen bei der potentiostatischen Beladung in etwa die gleiche Menge an Ladung ein (Abbildung 82). Die Proben mit 7,5 und 10 mol-% Lithium bauen mit $21 \text{ mC}/\text{cm}^2$ etwas mehr Ladung ein als die weniger stark dotierten Proben. Es fällt auf, daß sich die Kinetik, insbesondere die Ausbaukinetik, durch die Dotierung mit Lithium verbessert. Die Probe mit 15 mol-% Lithium lagert viel weniger Lithiumionen ein als die anderen Proben. Die Verbesserung der Kinetik korrespondiert mit dem sich verbessernden Diffusionskoeffizienten. Der Diffusionskoeffizient der mit 10 mol-% Lithium dotierten Probe liegt mit $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ etwas höher als derjenige der undotierten Probe ($8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$). Die Phasenumwandlung des Gitters verbessert also die Ionendiffusion, die der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die chronopotentiometrisch bestimmte spezifische Kapazität der mit 10 mol-% Lithium dotierten Beschichtung beträgt $79,6 \pm 3,2 \text{ mAh/g}$. Dies sind $35,1 \text{ mAh/g}$ weniger als diejenige der undotierten Probe bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

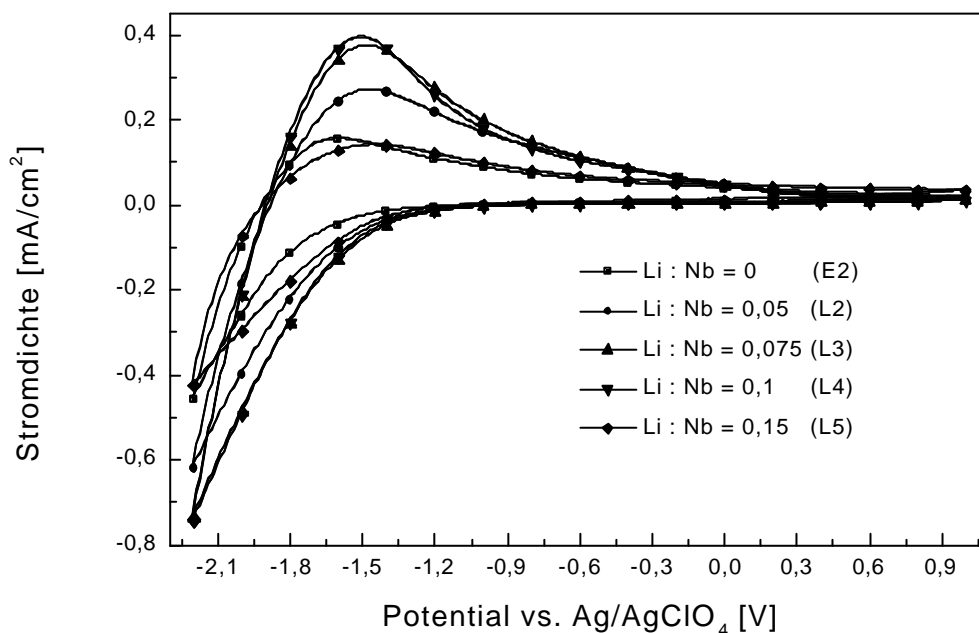


Abbildung 81: Zyklische Voltammogramme von Nb_2O_5 - (Sol E2) und $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ -Beschichtungen, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C ; Scanrate: 50 mV/s . Zyklus 50.

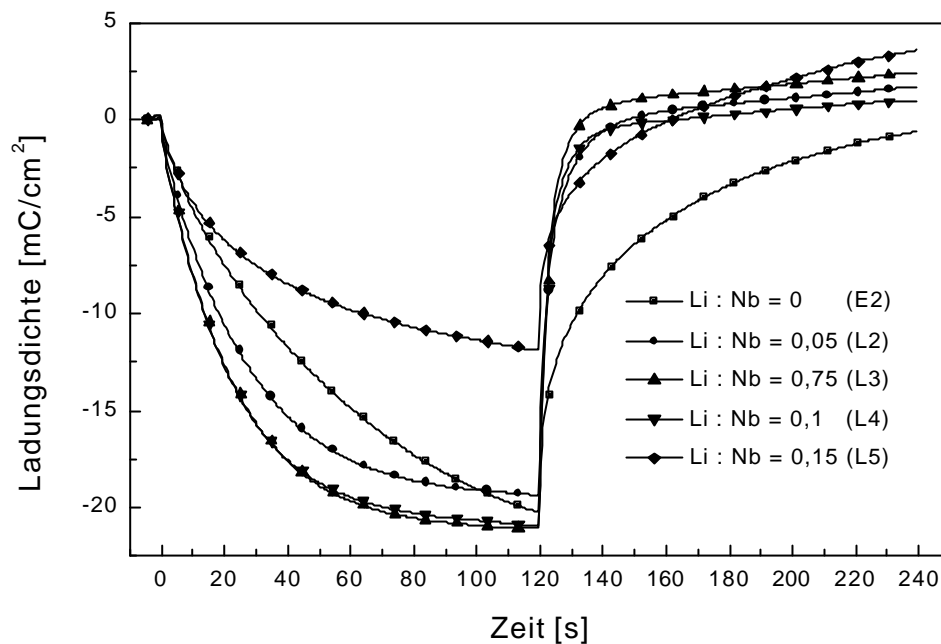


Abbildung 82: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichten von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Beschichtungen, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $500^\circ C$. Einbau: 120 s bei $-2,2$ V vs. $AgAgClO_4$; Ausbau: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

Das Transmissionsspektrum im gefärbten Zustand ändert sich mit der Lithiumkonzentration im Sol (Abbildung 83). Mit steigender Lithiumkonzentration sinkt die Transmission im Bereich bis ca. 600 nm und steigt bei höherer Wellenlänge. Daher färbt sich die undotierte Probe blau. Die zwischen 5 und 10 mol-% (bezogen auf Niob) dotierten Proben färben sich grau und die höher dotierte Probe braun. Dies korrespondiert mit den röntgenographisch beobachteten drei Phasen. Die Transmission im entfärbten Zustand ist bei den grau färbenden Proben höher als bei der blau färbenden. Die kristalline Mischoxidstruktur scheint eine bessere Li^+ -Diffusion zu gewährleisten und so das elektrochrome Verhalten zu verbessern. Die braun färbende Probe entfärbt, wie die zuvor beobachteten amorphen Proben, schlecht. Das Zudotieren von Lithium verbessert also bis zu der Konzentration von 10 mol-% (bezogen auf Niob) den Ladungsausbau. Die Restfärbung (Tabelle 26) nimmt bis 10 mol-% Lithiumzugabe mit steigender Lithiumkonzentration ab.

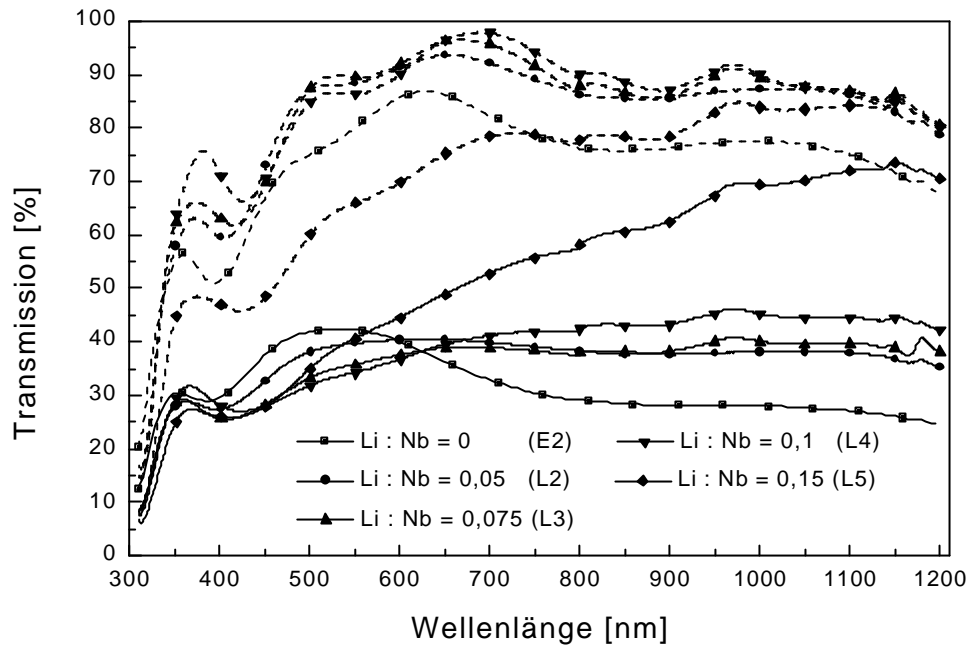


Abbildung 83: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten Zustand (gestrichelte Linie) von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Beschichtungen, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C . Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. Ag/AgClO_4 ; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. Ag/AgClO_4 . Zyklus 50.

Tabelle 26: Lichttransmissionsgrad τ im unbehandelten Zustand und nach 50 Zyklen von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Beschichtungen, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C . Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. Ag/AgClO_4 ; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. Ag/AgClO_4 .

Molares Verhältnis Li : Nb	0	0,05	0,075	0,1	0,15
$\tau_{\text{unbehandelt}}$	0,92	0,93	0,93	0,90	0,94
$\tau_{50. \text{ Zyklus}}$	0,77	0,89	0,90	0,87	0,66
Restfärbung $\tau_{\text{??}}$	0,15	0,04	0,03	0,03	0,28

Durch die Zugabe von Lithium erhöht sich die Änderung der optischen Dichte im sichtbaren Spektralbereich (Abbildung 84). Bezogen auf das gesamte Spektrum bleibt sie relativ unverändert. Sie fällt aber mit dem Übergang zur amorphen Struktur deutlich ab. Die maximale Absorption im sichtbaren Spektrum weist die mit 10 at.-% dotierte Probe auf. Es existiert bei den dotierten Proben bis 10 mol-% Lithiumzugabe (bezogen auf Niob) kein Einschwingverhalten (Abbildung 85).

Das beschriebene Verhalten schlägt sich auch in der Färbefizienz bei 550 nm nieder (Abbildung 86). Sie steigt bis zu einem Maximum bei 10 mol-% Lithium an.

Es lassen sich also 3 Bereiche unterscheiden. Zuerst das undotierte Nb_2O_5 , dann der feinkristalline Mischoxidbereich zwischen 5 und 10 mol-% Lithium, der ein verbessertes elektrochromes Verhalten aufweist. Schließlich der amorphe Bereich mit höheren Lithiumkonzentrationen, der ein schlechteres elektrochromes Verhalten verursacht. Dabei weist die mit 10 mol-% Li^+ -dotierte Probe die günstigsten elektrochromen Eigenschaften auf.

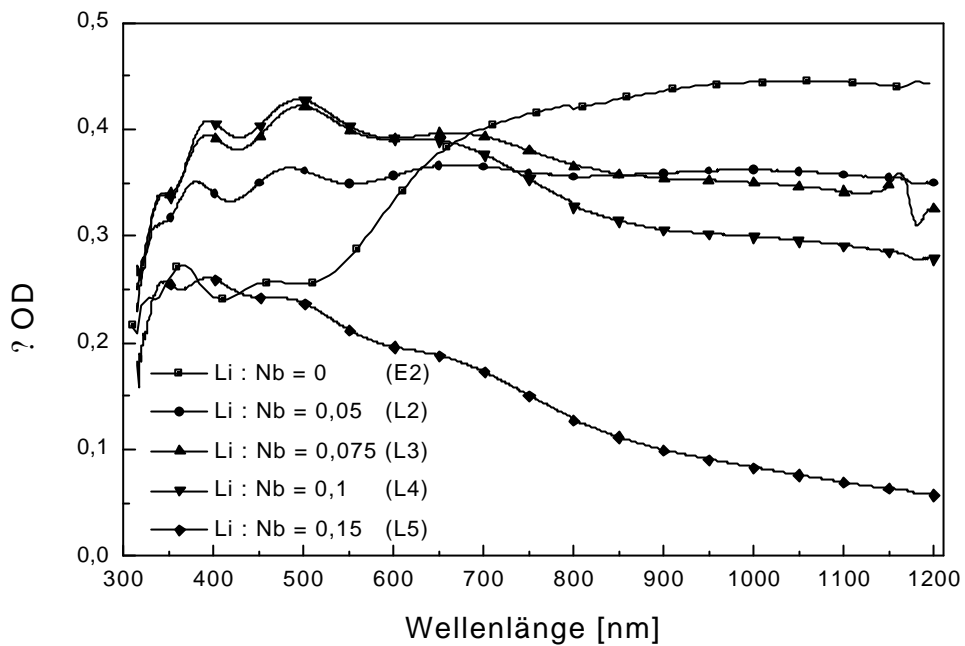


Abbildung 84: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Beschichtungen, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C . Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. AgAgClO_4 ; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. Ag/AgClO_4 . Zyklus 50.

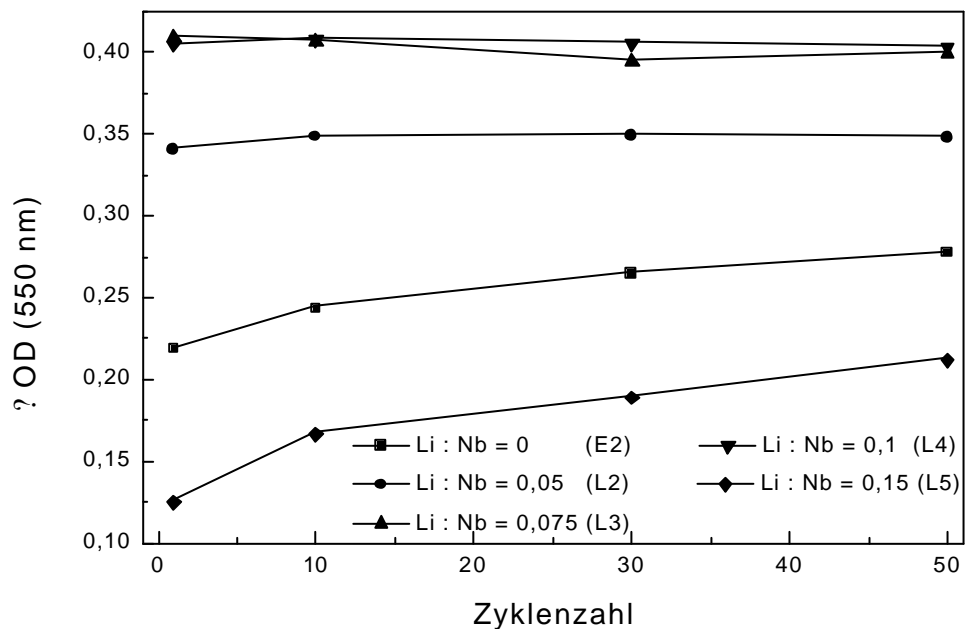


Abbildung 85: Abhängigkeit der Änderung der optischen Dichte bei 550 nm von der Zyklenzahl von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Beschichtungen, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C . Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. AgAgClO_4 ; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. Ag/AgClO_4 .

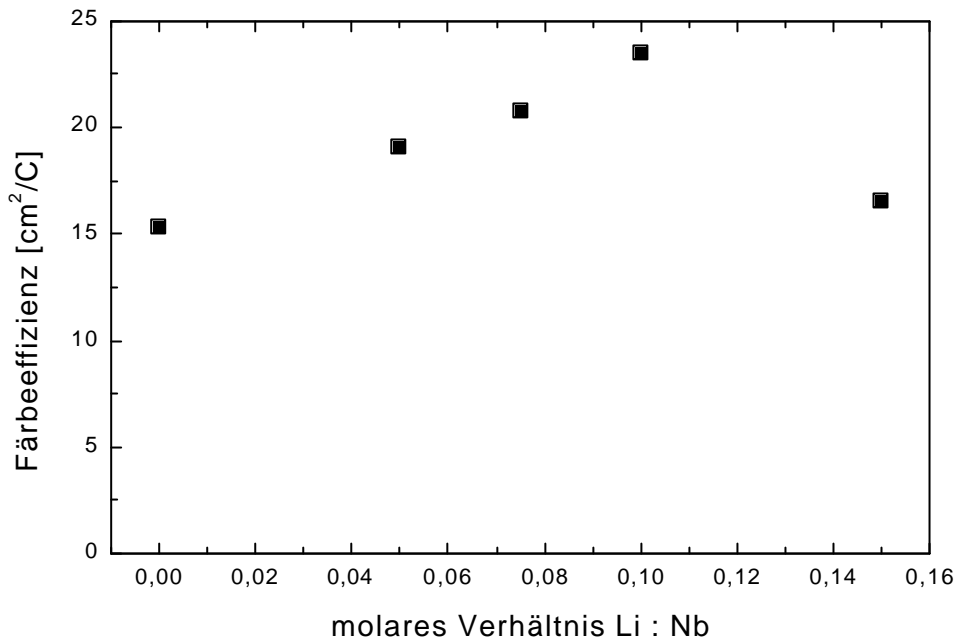


Abbildung 86: Abhängigkeit der Färbefizienz bei 550 nm von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Schichten vom molaren Verhältnis von Lithium zu Niob. Sinter Temperatur: 500°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50. Der maximale Fehler ist 1,3 %.

600 °C

Die Röntgendiffraktogramme (Abbildung 87) der dotierten, bei 600°C gesinterten Proben, weisen abgesehen von den Nb_2O_5 -Peaks (hexagonal, JCPDS 28-317) zwei zusätzliche Peaks auf. Sie können wie bei 500 °C einer monoklinen $LiNb_3O_8$ -Phase (JCPDS 26-1176) [152] zugeordnet werden. Es bildet sich also ein Gefüge aus zwei Phasen. Die Größe der hexagonalen Kristallite liegt unabhängig von der Dopandenmenge bei etwa 40 nm, die Größe der monoklinen Kristallite bei ca. 10 nm.

An den zyklischen Voltammogrammen ist die Phasen- und Gefügeänderung nicht zu beobachten. Alle dotierten Proben weisen einen ausgeprägten Oxidationspeak auf (Abbildung 88). Das Peakmaximum verschiebt sich von -1,5 V vs. $Ag/AgClO_4$ zu -1,4 V bei der Dotierung mit 7,5 mol-% Lithium. Der Grund ist die dabei erreichte höhere Stromdichte.

Die eingebaute Ladung kann in 3 Bereiche unterteilt werden (Abbildung 89). Die höchste Ladung wird von der undotierten Probe eingebaut (27 mC/cm^2). Der zweite Bereich umfaßt die Proben, die mit den Solen L2, L3 und L4 hergestellt wurden ($20\text{-}22 \text{ mC/cm}^2$). Die geringste Ladung wird im dritten Bereich bei 15 mol-% Lithiumzugabe eingelagert (17 mC/cm^2). In den Röntgendiffraktogrammen sind aber nur zwei Bereiche zu unterscheiden. Bei 15 mol-% Lithiumdotierung ist die niedrige Ladungsmenge wahrscheinlich nicht durch eine andere Struktur, sondern durch Mikrorisse in der Beschichtung zu erklären.

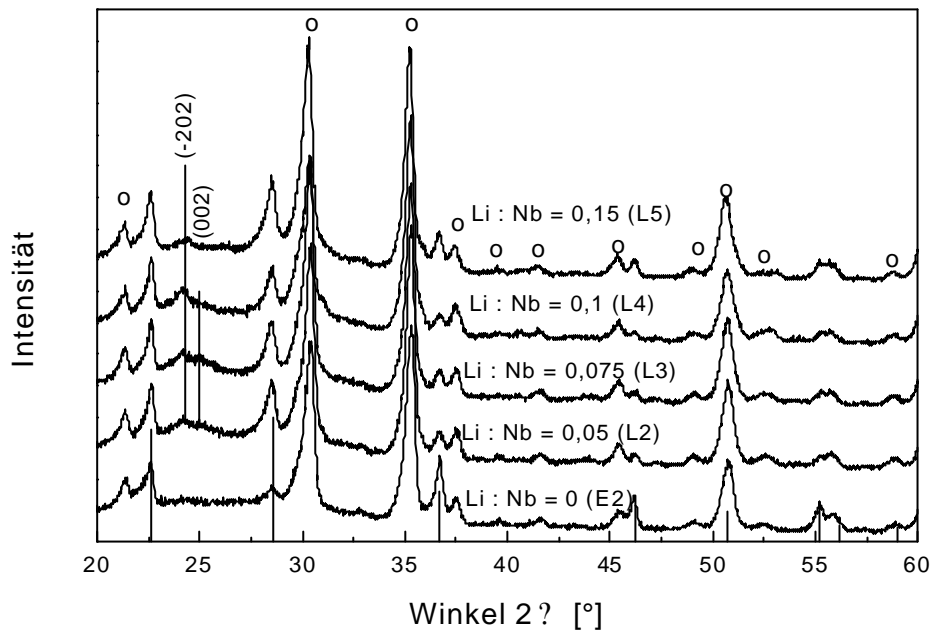


Abbildung 87: Röntgendiffraktogramme von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Schichten, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurde. Sintertemperatur: 600°C . \circ : ITO-Peaks. Die unteren senkrechten Linien entsprechen Reflexe der Datei JCPDS 28-317 (Nb_2O_5), die oberen senkrechten Linien entstammen Linien der Datei JCPDS 26-1176 (LiNb_3O_8).

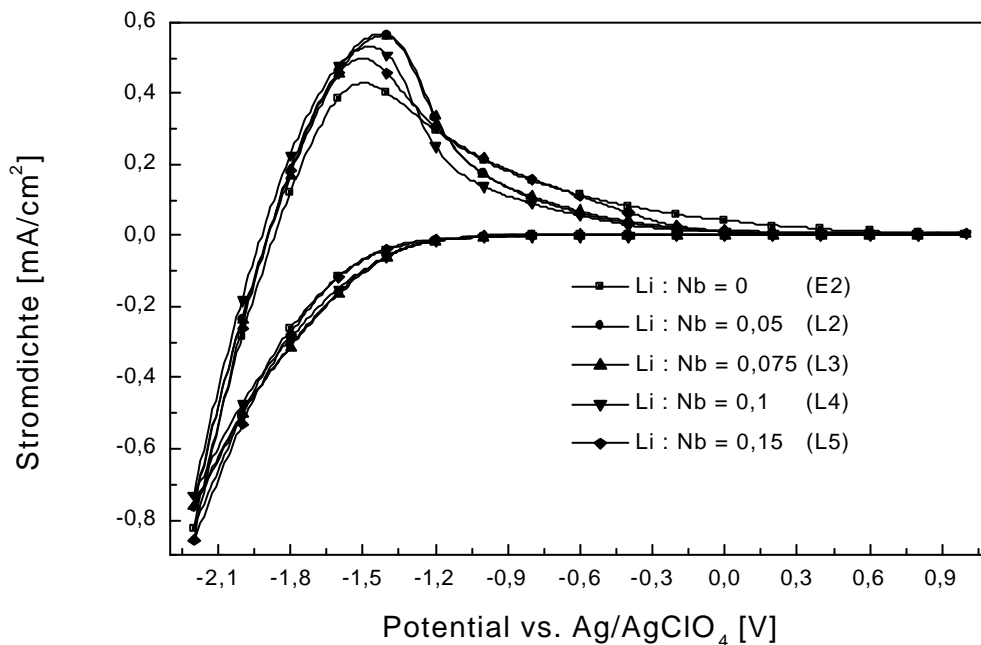


Abbildung 88: Zyklische Voltammogramme von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Beschichtungen, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C , Spannungsvorschubgeschwindigkeit: 50 mV/s . Zyklus 50.

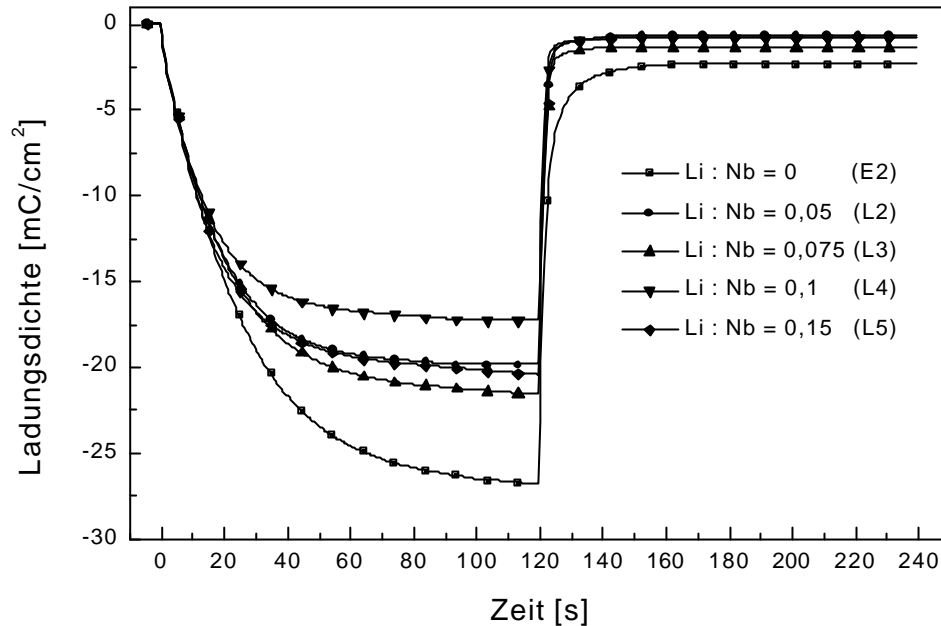


Abbildung 89: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Beschichtungen, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $600^\circ C$. Einbau: 120 s bei $-2,2$ V vs. $AgAgClO_4$; Ausbau: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

Die Transmission im gefärbten Zustand (Abbildung 90) zeigt im sichtbaren Spektralbereich keine triviale Abhängigkeit von der Wellenlänge. Im nahen Infrarotbereich steigt die Transmission bis zu einem Maximum bei 10 mol-% Lithiumzugabe und fällt dann ab. Alle Schichten färben blau ein. Die Transmission im entfärbten Zustand ist im gesamten gemessenen Spektrum bei 5 mol-% Lithiumzugabe maximal und sinkt dann ab. Bei keiner der untersuchten Schichten tritt eine Restfärbung auf (Tabelle 27).

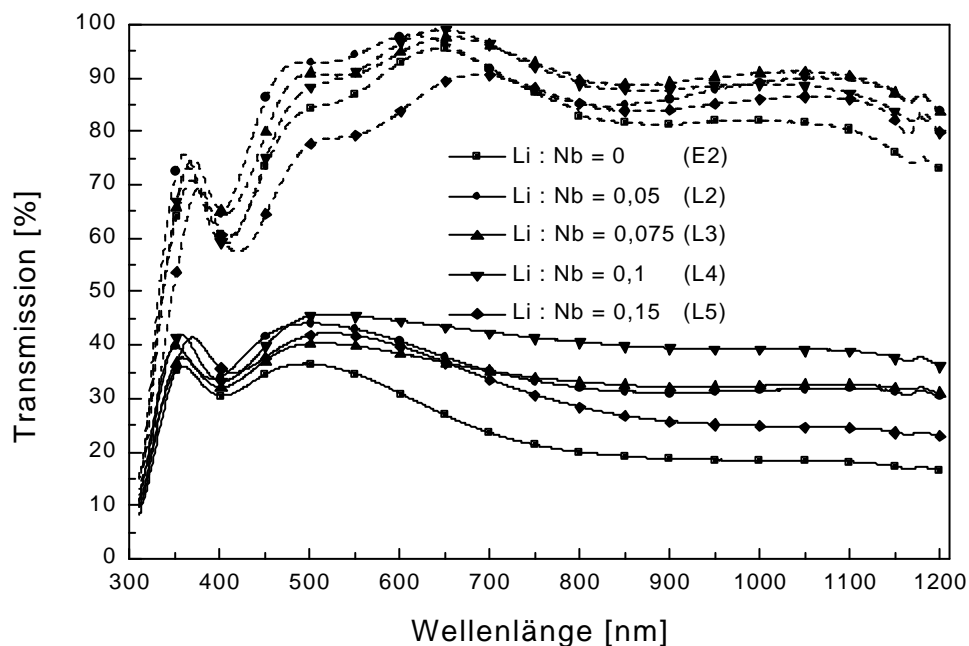


Abbildung 90: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten Zustand (gestrichelte Linie) von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Beschichtungen, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $600^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

Tabelle 27: Lichttransmissionsgrad τ im unbehandelten Zustand und nach 50 Zyklen von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Beschichtungen, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $600^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$.

Molares Verhältnis Li : Nb	0	0,05	0,75	0,1	0,3
$\tau_{\text{unbehandelt}}$	0,89	0,96	0,93	0,93	0,83
$\tau_{50. \text{ Zyklus}}$	0,88	0,95	0,92	0,92	0,80
Restfärbung τ	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02

Die Änderung der optischen Dichte ist in Abbildung 91 dargestellt. Das Gesamtverhalten ist bei allen Proben ähnlich. Aber bei Wellenlängen über 750 nm sinkt die Änderung der optischen Dichte mit steigendem Lithiumgehalt. Ein Einschwingverhalten ist bei keiner Probe zu beobachten (Abbildung 92).

Die Färbefizienz der dotierten Proben (Abbildung 93) ist unabhängig von der Konzentration etwa $22 \text{ cm}^2/C$, also höher als die der undotierten Probe ($16,4 \text{ cm}^2/C$).

Insgesamt wirkt sich die Lithiumdotierung bei $600^\circ C$ zwar positiv auf die Ausbaukinetik aus, aber negativ auf die optischen Änderungen. Daher besitzt bei dieser Temperatur die undotierte Probe trotz der niedrigen Färbefizienz die günstigsten elektrochromen Eigenschaften.

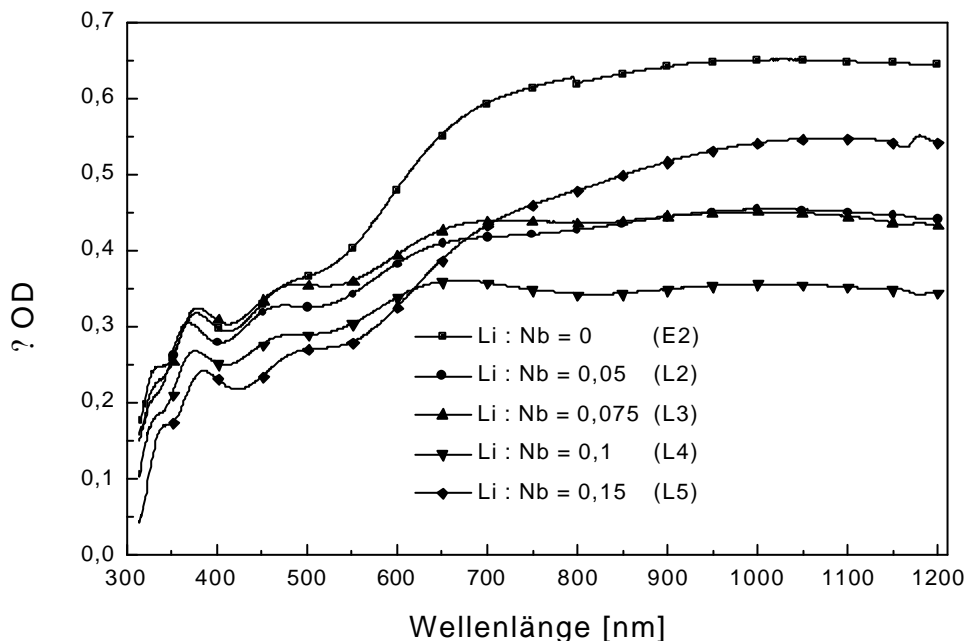


Abbildung 91: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Beschichtungen, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $600^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

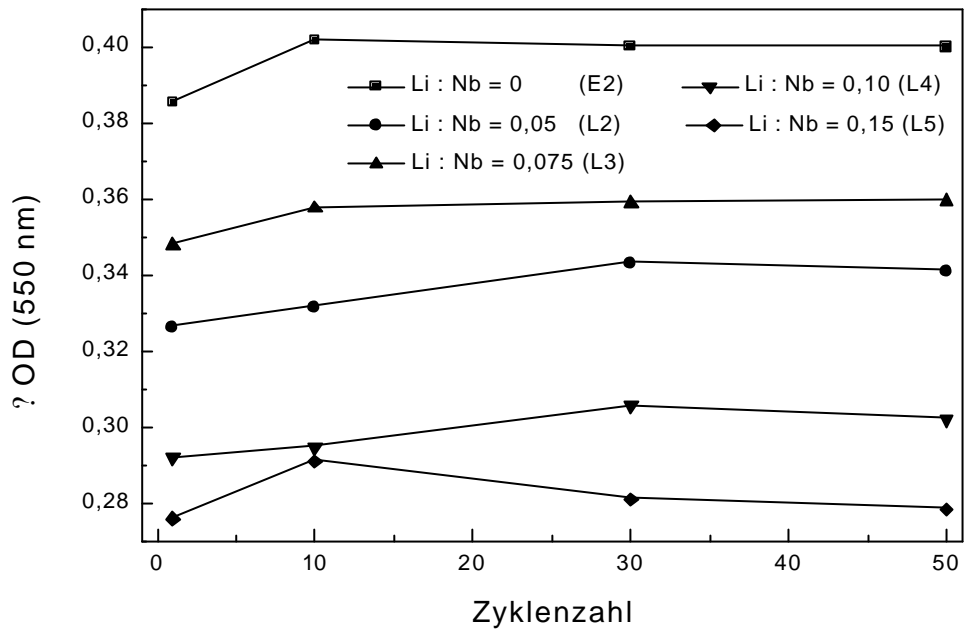


Abbildung 92: Abhängigkeit der Änderung der optischen Dichte bei 550 nm von der Zyklenzahl von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Beschichtungen, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$.

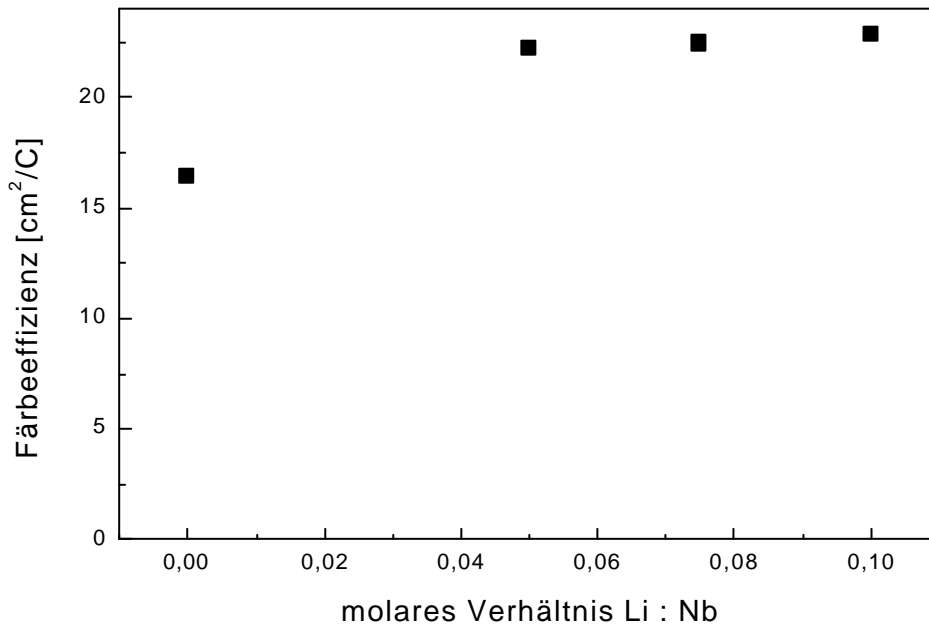


Abbildung 93: Abhängigkeit der Färbefizienz bei 550 nm von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - Li_2O -Schichten, die mit den Solen L2 bis L5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $AgAgClO_4$. Zyklus 50. Maximaler Fehler: 1,8 %.

4.2.3.2 Einfluß der Sinter Temperatur auf die $Nb_2O_5-Li_2O$ -Beschichtungen

Die Mischoxide verhalten sich bei den Sinter Temperaturen 450 °C, 500 °C und 600 °C unterschiedlich. Die interessantesten Eigenschaften in Bezug auf die Abhängigkeit von der Sinter Temperatur weist das Sol L4 (Li:Nb=0,1) auf. Daher wurden mit L4 hergestellte Beschichtungen für den Strukturvergleich herangezogen. Die Röntgendiffraktogramme (Abbildung 94) zeigen, daß die Probe bei 450 °C noch amorph ist, bei 500 °C eine kristalline Übergangsstruktur existiert und ab 550 °C die Struktur ausgeprägt kristallin ist.

Die Änderung der optischen Dichte bei 550 nm (Abbildung 95) besitzt bei 450 °C und 500 °C ein Maximum bei der Zugabe von 10 mol-% Lithium zu dem Sol E2. Dabei ist die Änderung bei 500 °C mit 0,43 am höchsten. Dagegen fällt die Änderung der optischen Dichte bei 600 °C stetig.

Die Färbefizienz der dotierten Proben (Abbildung 96) ist bei allen Temperaturen bei 10 mol-% Zugabe an Lithium zu E2 maximal. Die undotierten Proben besitzen bei 450 °C eine höhere Färbefizienz als die dotierten. Bei 500 °C und 600 °C sind die Färbefizienzen der undotierten Proben niedriger als die der dotierten Proben.

Bei dem System $Nb_2O_5-Li_2O$ drängt sich die Vermutung auf, daß ein feinkristallines Gefüge, das eine gute Lithiumdiffusion ermöglicht, für elektrochrome Anwendungen günstig ist. Die Beschichtung, die die günstigsten Eigenschaften besitzt ist $Nb_2O_5 \cdot 0,1Li_2O$, das bei 500 °C gesintert wurde.

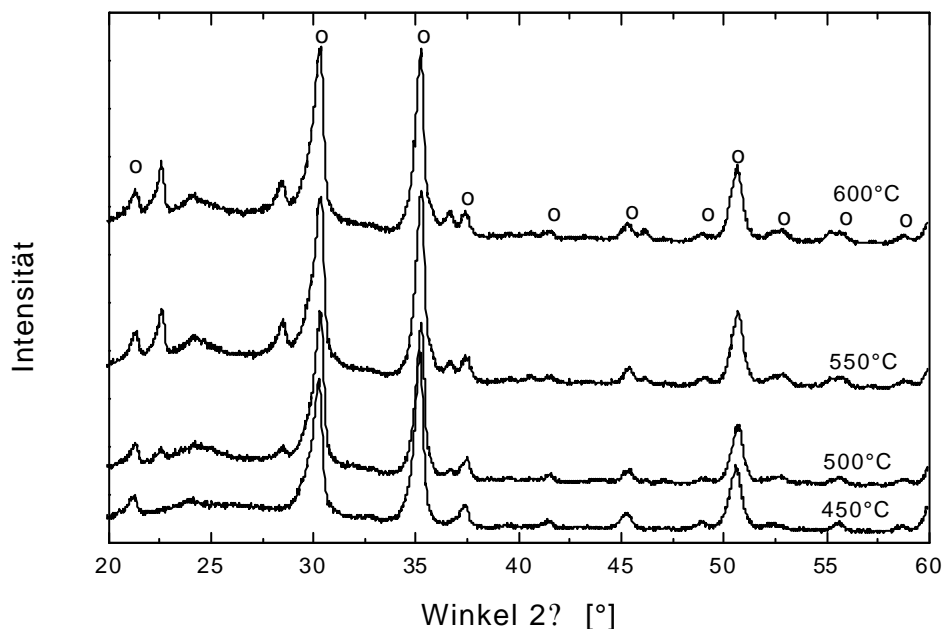


Abbildung 94: Röntgendiffraktogramme von $Nb_2O_5 \cdot 0,1Li_2O$ -Schichten, die mit dem Sol L4 hergestellt und bei 450 °C, 500 °C, 550 °C und 600 °C gesintert wurden. \circ : ITO-Reflexe.

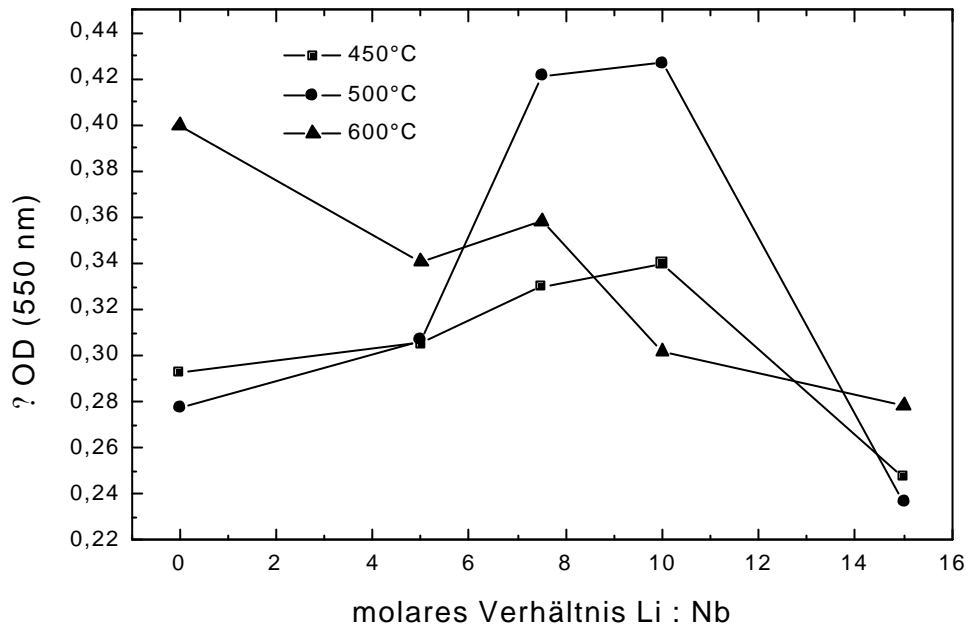


Abbildung 95: Änderung der optischen Dichte bei 550 nm von $Nb_2O_5-Li_2O$ -Beschichtungen in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis von Lithium : Niob bei den Sintertemperaturen 450°C, 500°C und 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $AgAgClO_4$. Zyklus 50.

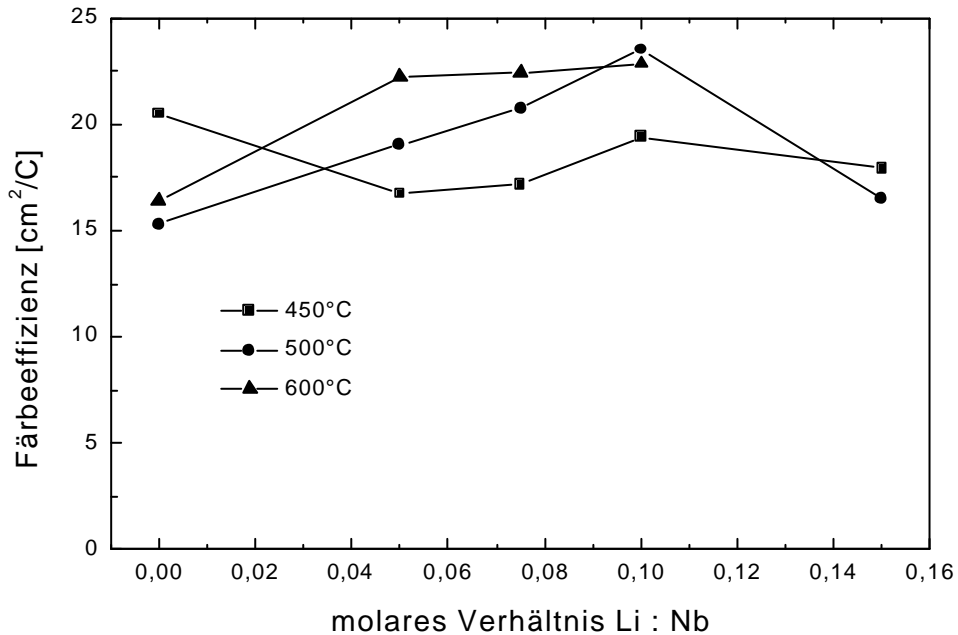


Abbildung 96: Abhängigkeit der Färbeefferizienz bei 550 nm von $Nb_2O_5-Li_2O$ -Beschichtungen vom molaren Verhältnis von Lithium : Niob bei den Sintertemperaturen 450°C, 500°C und 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $AgAgClO_4$. Zyklus 50.

4.2.3.3 Zyklusabhängiges Verhalten der $Nb_2O_5 \cdot 0,1Li_2O$ -Beschichtung

Das Nb_2O_5 - Li_2O -Mischoxid, das die günstigsten elektrochromen Eigenschaften aufweist, ist $Nb_2O_5 \cdot 0,1Li_2O$, das mit dem Sol L4 hergestellt und bei 500 °C gesintert wurde. Damit man die Beschichtung in einer elektrochromen Dünnschichtzelle einsetzen kann, sollten ihre Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zyklenzahl relativ konstant sein oder sich verbessern. Daher wurde die Abhängigkeit der elektrochromen Eigenschaften von der Zyklenzahl untersucht. Als Substrat wurde ITO auf Borosilikatglas mit dem Flächenwiderstand 20Ω verwendet.

Der ausgeprägte Oxidationspeak der Zyklischen Voltammetrie (Abbildung 97) des ersten Zyklus verschwindet bis zum 100. Zyklus. Auch die Stromstärke bei der Reduktion sinkt merklich. Ab dem 100. Zyklus bleiben die Voltammetrien unverändert.

Die eingebaute Ladungsdichte (Abbildung 98) des 1. Zyklus ist mit $16,8 \text{ mC/cm}^2$ wesentlich größer als die des 10. Zyklus ($10,2 \text{ mC/cm}^2$). Danach bleibt sie bis zum 100. Zyklus konstant und sinkt dann stetig bis auf 9 mC/cm^2 beim 5000. Zyklus. Der Ladungseinbau ist mit dem verwendeten Substrat nach 120 Sekunden bei keinem Zyklus komplett. Die Einbaukinetik bleibt unverändert. Die Ausbaukinetik scheint bis zum 500. Zyklus anzusteigen und dann wieder zu sinken. Aber aufgrund der Nebenreaktionen des Elektrolyten, die dafür verantwortlich sind, daß die beim positiven Potential transportierte Ladung höher ist, als die beim negativen Potential transportierte, ist dies nicht mit absoluter Sicherheit festzustellen.

Die Transmission im gefärbten Zustand (Abbildung 99) sinkt bis zum 500. Zyklus und steigt dann stetig. Insgesamt liegt die Variation in einem Bereich von 5 %. Die Variation der Transmission im entfärbten Zustand liegt ebenfalls in einem Bereich von 5 %. Eine Abhängigkeit von der Zyklenzahl ist bei der Entfärbung nicht zu erkennen.

Dies bewirkt, daß die Änderung der optischen Dichte (Abbildung 100) mit der Zyklenzahl bis zum 500. Zyklus ansteigt und dann fällt. Das Maximum liegt bei 0,31.

Die Eigenschaften, die das elektrochrome Verhalten der Beschichtung beschreiben sind also relativ konstant. Trotzdem läßt sich eine Verschlechterung der Eigenschaften ab 500 Zyklen feststellen, wodurch die Eignung dieser Beschichtung für den Einsatz in elektrochromen Dünnschichtzellen reduziert wird.

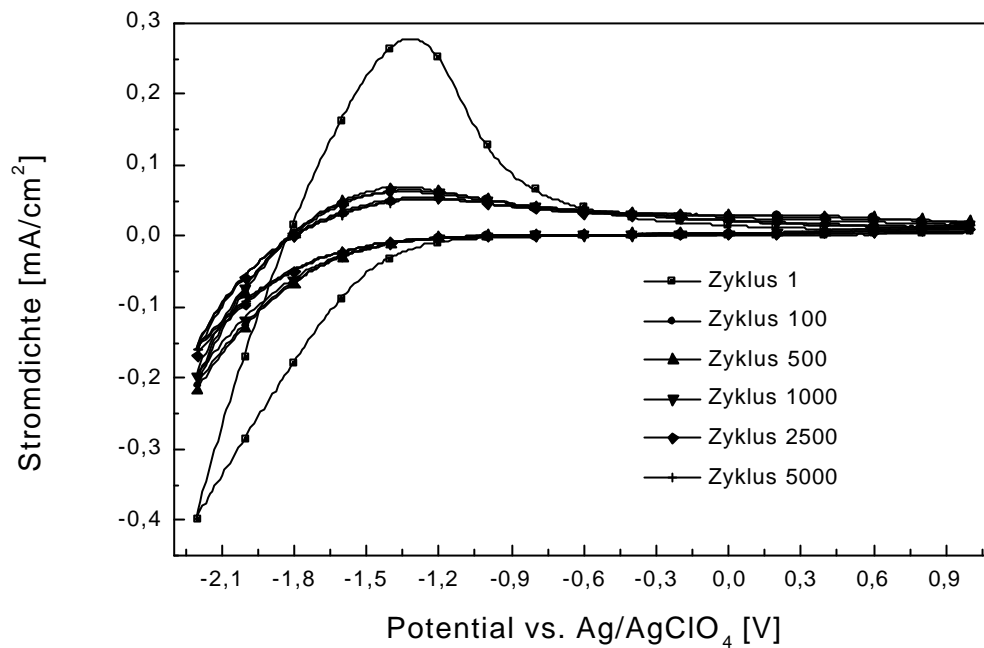


Abbildung 97: Zyklische Voltammetrien einer $Nb_2O_5 \cdot 0,1Li_2O$ -Beschichtung, die mit dem Sol L4 hergestellt und bei 500 °C gesintert wurde. Gemessen wurde der 1., 100., 500., 1000., 2500. und 5000. Zyklus. Scanrate: 50 mV/s.

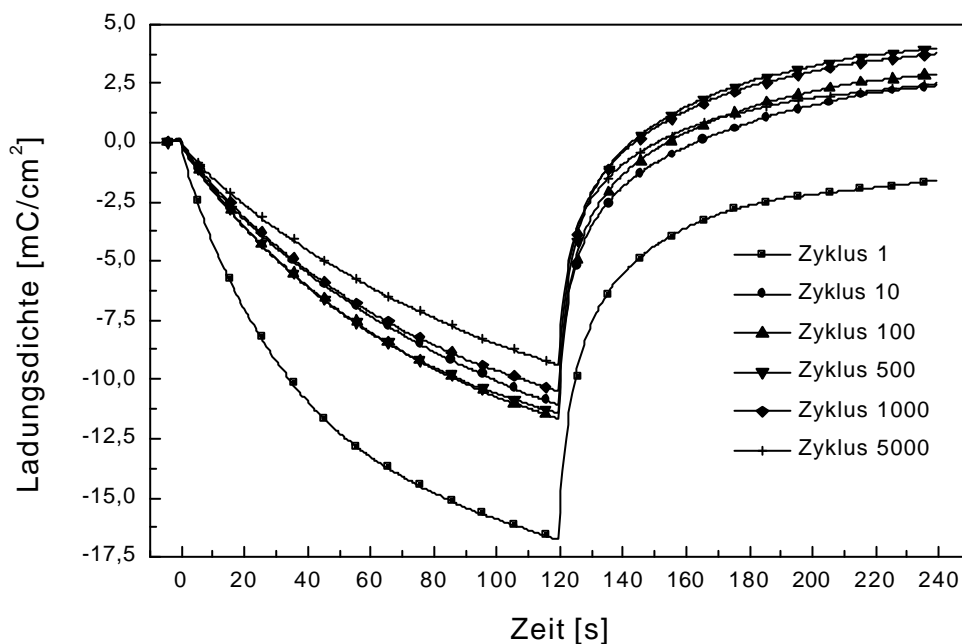


Abbildung 98: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte einer $Nb_2O_5 \cdot 0,1Li_2O$ -Beschichtung, die mit dem Sol L4 hergestellt und bei 500 °C gesintert wurde. Gemessen wurde der 1., 10., 100., 500., 1000. und 5000. Zyklus. Beladung: -2,2 V vs. Ag/AgClO₄; Entladung: 1,0 V vs. Ag/AgClO₄.

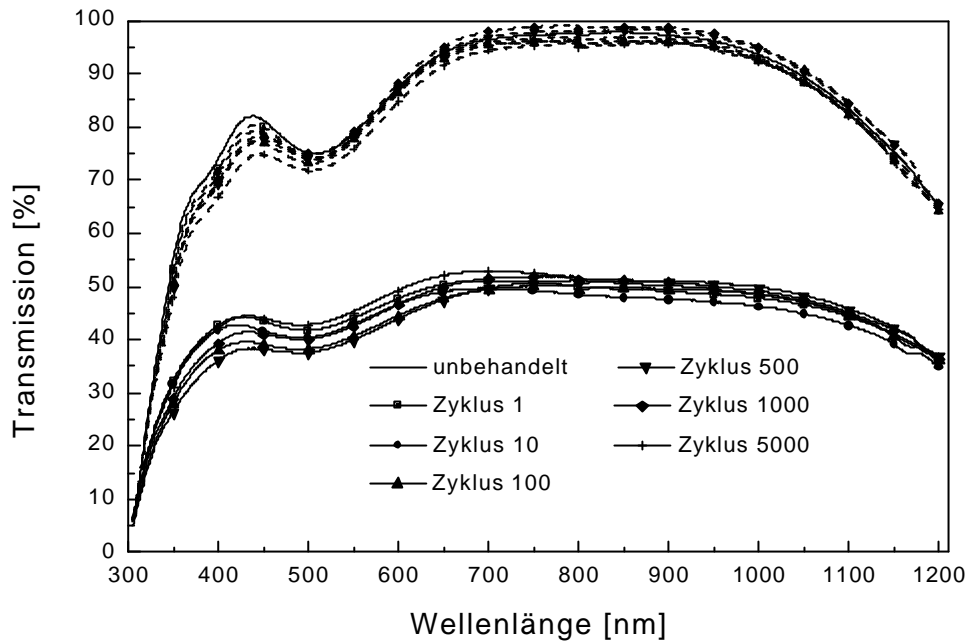


Abbildung 99: Transmissionsspektrum im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten (gestrichelte Linie) Zustand einer $Nb_2O_5?0,1Li_2O$ -Beschichtung, die mit dem Sol L4 hergestellt und bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert wurde. Gemessen wurde der 1., 10., 100., 500., 1000. und 5000. Zyklus. Beladung: 120 s bei $-2,2\text{ V}$ vs. $Ag/AgClO_4$; Entladung: 120 s bei $1,0\text{ V}$ vs. $Ag/AgClO_4$.

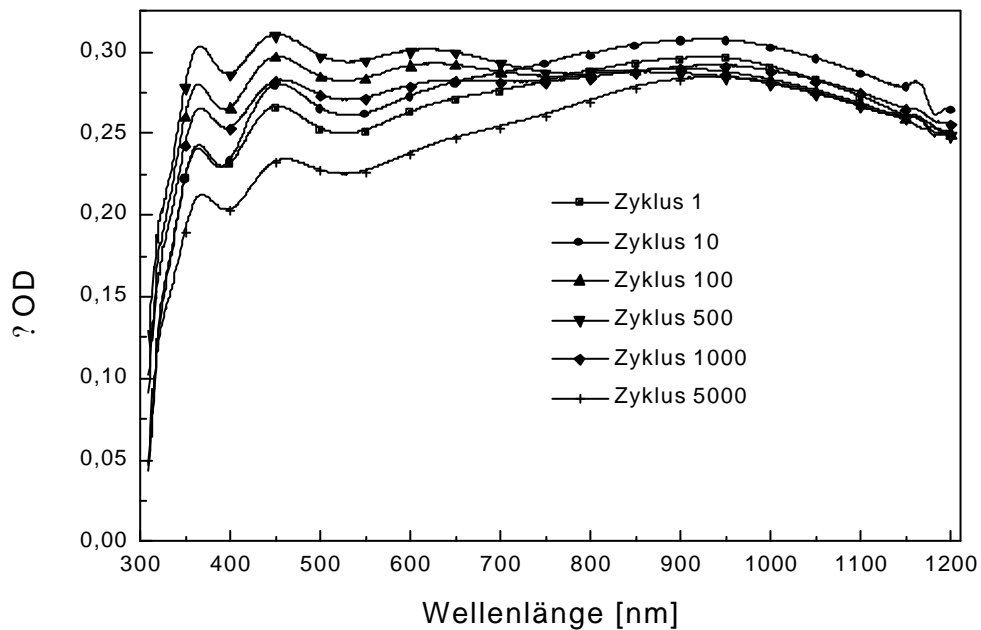


Abbildung 100: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte einer $Nb_2O_5?0,1Li_2O$ -Beschichtung, die mit dem Sol L4 hergestellt und bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert wurde. Gemessen wurde der 1., 10., 100., 500., 1000. und 5000. Zyklus. Beladung: 120 s bei $-2,2\text{ V}$ vs. $Ag/AgClO_4$; Entladung: 120 s bei $1,0\text{ V}$ vs. $Ag/AgClO_4$.

4.2.3.4 Vergleich der $Nb_2O_5:0,1Li_2O$ -Beschichtung mit Literaturdaten

Zum Vergleich der Eigenschaften des Mischoxids mit Beschichtungen aus der Literatur, wurde das bei 500 °C gesinterte Oxid $Nb_2O_5:0,1Li_2O$ herangezogen, da es die günstigsten Eigenschaften aufweist. Durch die Dotierung mit $LiCF_3SO_3$ konnte zwar eine Erniedrigung der Sinter Temperatur von 600 °C auf 500 °C erreicht werden, die elektrochromen Eigenschaften blieben aber fast unverändert. Verbessert hat sich, wie bei Macek et al. [119] beschrieben, vor allem die Kinetik. Die beschriebene Erhöhung der Transmissionsänderung kann nicht nachvollzogen werden. Sie beobachten bei dem Verhältnis $Li : Nb = 0,1$ eine Transmission im gefärbten Zustand von ca. 0,08 und im entfärbten Zustand von etwa 0,85. Dies entspricht einer Änderung von 0,77. In dieser Arbeit konnte durch Lithiumdotierung maximal eine Änderung von 0,52, bei höherer Schichtdicke, erreicht werden.

Tabelle 28: Vergleich der Meßdaten, der mit Sol L4 gewonnenen, bei $T_{Sinter}=500$ °C gesinterten $Nb_2O_5:0,1Li_2O$ -Beschichtung mit Beschichtungen aus der Literatur. Verglichen werden die Transmission T bei 550 nm im ge- und entfärbten Zustand.

$T_{gefärbt}$ [%]	$T_{entfärbt}$ [%]	d [nm]	T_{Sinter} [°C]	Ion	Substrat	Herstellung	Lit.
8	85	130	500	Li^+	FTO (10 ?)	Sol-Gel	Macek et al. [119]
70	75	250	550	Li^+	ITO	Sol-Gel	Özer et al. [123]
35	87	160	500	Li^+	ITO (10 ?)	Sol-Gel	diese Arbeit

4.2.4 $Nb_2O_5-TiO_2$

Titan wurde in der Elektrochromie schon erfolgreich zu Wolframoxid hinzugefügt [2, 3]. Es besitzt die Wertigkeit vier und könnte daher im Niobpentoxidgitter eine p-Halbleitung hervorrufen. Titandioxid ist selbst ein elektrochromes Material. Von Avellaneda et al. [126] wurde es schon erfolgreich zu Nb_2O_5 zugemischt. Sie führten Zyklische Voltammetrien durch und erreichten dabei eine Verbesserung der optischen Eigenschaften. In Verbindung mit CeO_2 bildet es eine Kristallstruktur, die eine hohe Ioneneinlagerung ermöglicht, ohne daß das TiO_2 eine Färbung aufweist [6]. Daher wurde TiO_2 als vielversprechendes Material zur Dotierung angesehen und sein Einfluß untersucht.

Um den Einfluß der Zugabe von Titan zum Nioboxidsol untersuchen zu können, wurden Sole mit verschiedenen Titankonzentrationen hergestellt. Die verwendeten Verhältnisse Titan zu Niob waren 0,01 (Sol T1), 0,05 (Sol T2), 0,1 (Sol T3), 0,2 (Sol T4), 0,3 (Sol T5), 0,5 (Sol T6) und 1 (Sol T7). Dazu wurde das Alkoxid Tetraisopropylorthotitanat ($[CH_3)_2CHO)_4Ti$) verwendet. Die genauen Zusammensetzungen der Sole sind im Experimentellen Teil angegeben. Die Sole waren transparent und farblos. Unter Raumbedingungen waren sie ca. 3 Monate stabil.

Zu Anfang wurde der Einfluß des Titangehalts in der Beschichtungslösung auf die Viskosität untersucht. Sie steigt bei geringen Konzentrationen schnell, bei hohen

Konzentrationen relativ langsam an. So wird bei einem Titan : Niob-Verhältnis von 1:1 nur eine Viskosität von 2,64 mm²/s erreicht (Tabelle 29). Die Teilchengröße im Sol T5 (Ti : Nb = 0,3) wurde zu 3,20 ± 0,3 nm bestimmt. Sie entspricht in etwa denjenigen, die in den undotierten Niobchloridalkoxidlösungen bestimmt wurden (Tabelle 13).

Zur Schichtdickenbestimmung wurden die Proben bei 450°C gesintert. Gemessen wurde die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Titankonzentration in der Beschichtungslösung (Tabelle 30). Die Ziehgeschwindigkeit war hierbei 2 mm/s. Auffällig ist, daß die Schichtdicke selbst bei einem Molverhältnis Ti : Nb = 1 nur 120 nm beträgt.

Tabelle 29: Viskositäten von Sol E2 und der Nb₂O₅-TiO₂-Mischoxidsole T1, T2, T3, T5 und T7.

Molverhältnis Titan : Niob	Viskosität [mm ² /s]
0	2,38
0,01	2,44
0,05	2,52
0,1	2,54
0,3	2,57
1	2,64

Tabelle 30: Schichtdicke von Nb₂O₅-Schichten (Sol E3) und Nb₂O₅-TiO₂-Schichten die aus den Solen E2 und T1-T7 hergestellt wurden. Ziehgeschwindigkeit: 2 mm/s, Endtemperatur: 450°C.

Molverhältnis Titan : Niob	Schichtdicke [nm]
0	67 ± 3
0,01	60 ± 2
0,05	67 ± 2
0,1	70 ± 3
0,2	70 ± 3
0,3	77 ± 4
0,5	90 ± 5
1	120 ± 8

4.2.4.1 Variation von Titananteil und Sintertemperatur

Der Einfluß des Titananteils wurde bei den Sintertemperaturen 450 °C, 500 °C und 600 °C untersucht.

450 °C:

Alle bei 450 °C hergestellten Proben waren amorph.

Die Zyklischen Voltammetriemessungen der bei 450 °C gesinterten Proben zeigen keine Abhängigkeit von der Titankonzentration (Abbildung 101). Es ist keine Peakverschiebung zu beobachten.

Die bei der potentiostatischen Beladung eingebaute Ladungsdichte ist bei 5 mol-% Titanzugabe (bezogen auf Niob) mit $20,7 \text{ mC/cm}^2$ maximal. Die Ein- und Ausbaupotentialkinetik wird durch die Titankonzentration nicht verändert (Abbildung 102). Durch zusätzliche Nebenreaktionen des Elektrolyten ist die gemessene Ladung beim Entladen größer als beim Beladen. Die Kinetik verlangsamt sich ab 10 mol-% Titandotierung.

Die Transmissionsspektren sind in Abbildung 103 dargestellt. Mit steigender Titandotierung verbessert sich die Einfärbung der Beschichtungen. Alle Schichten zeigen im gefärbten Zustand den typischen Verlauf einer amorphen Probe (braune Färbung). Die Transmission der Schichten im entfärbten Zustand sinkt mit zunehmender Titanzugabe. Dies wird durch eine Absorptionsbande zwischen 400 und 750 nm verursacht, die mit steigendem Titangehalt anwächst. Die Restfärbung steigt mit zunehmender Titankonzentration, bis sie bei 30 mol-% Dotierung 0,33 beträgt (Tabelle 31).

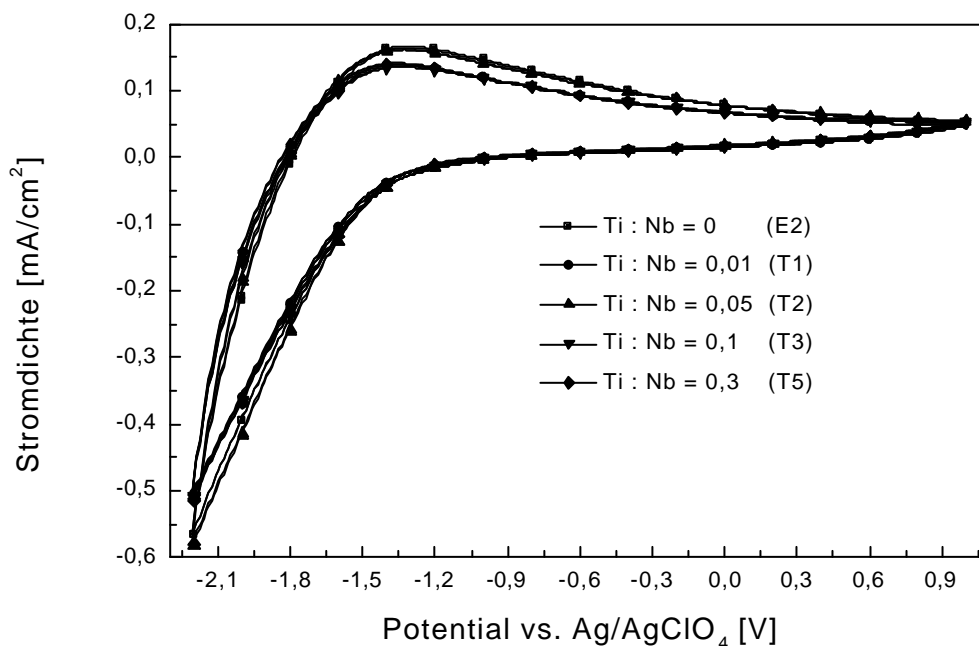


Abbildung 101: Zyklische Voltammogramme von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 450°C, Scanrate: 50 mV/s. Zyklus 50.

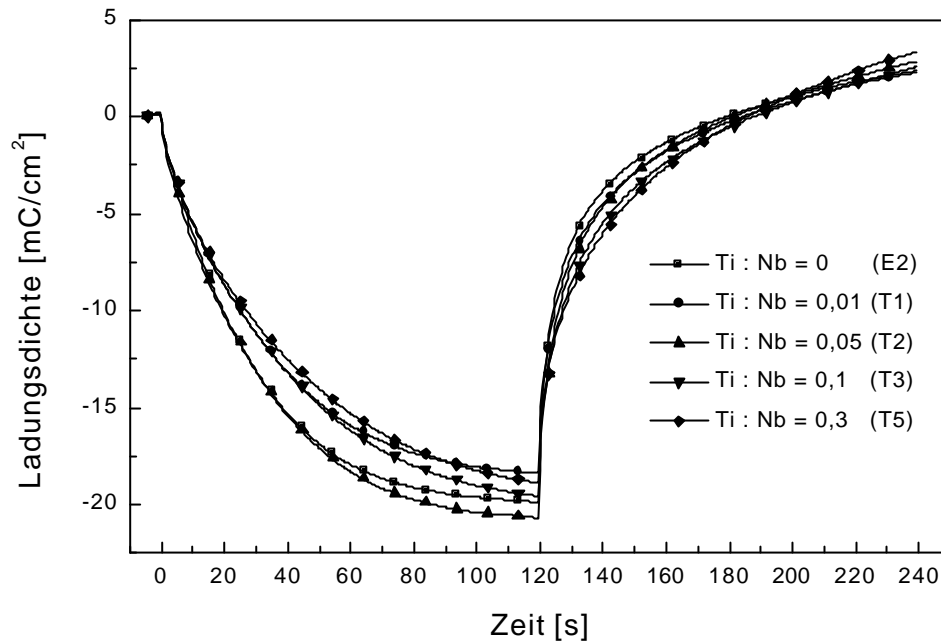


Abbildung 102: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $450^\circ C$. Einbau: 120 s bei $-2,2$ V vs. $AgAgClO_4$; Ausbau: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

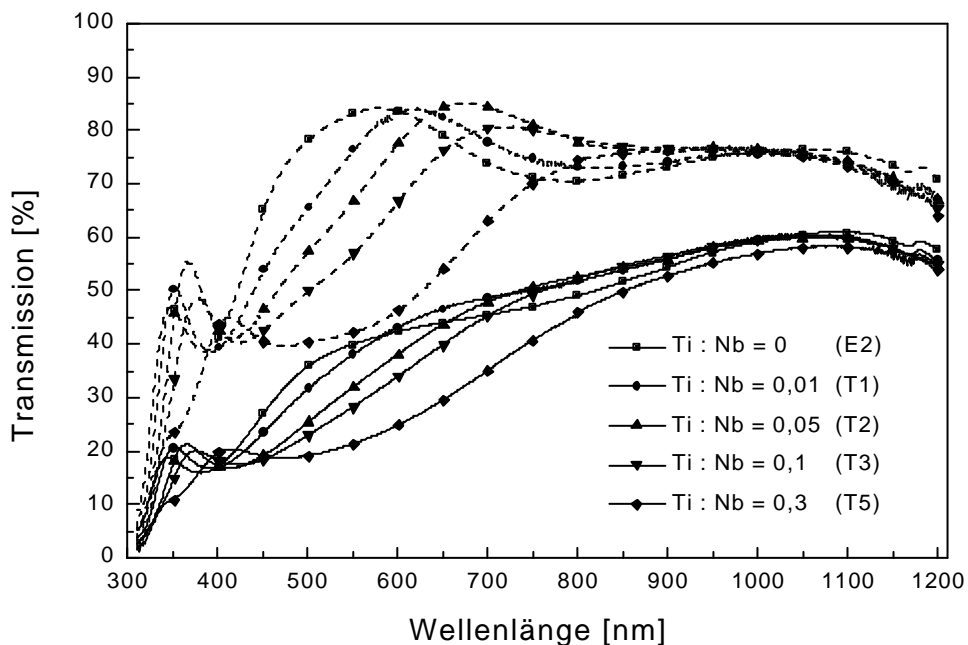


Abbildung 103: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten Zustand (gestrichelte Linie) von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen (Sole T1, T2, T3 und T5). Sintertemperatur: $450^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

Tabelle 31: Lichttransmissionsgrad τ im unbehandelten Zustand und nach 50 Zyklen von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 450°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

Molares Verhältnis Ti : Nb	0	0,01	0,05	0,1	0,3
$\tau_{\text{unbehandelt}}$	0,99	0,95	0,90	0,85	0,77
$\tau_{50. \text{ Zyklus}}$	0,82	0,76	0,68	0,59	0,44
Restfärbung $\tau_{\text{??}}$	0,17	0,19	0,22	0,26	0,33

Die Änderung der optischen Dichte (Abbildung 104) zeigt bei dieser Sintertemperatur keine deutliche Abhängigkeit von der Titandotierung. Bis 5 mol-% Dotierung folgt die Änderung der Schichtdickenänderung. Ab 10 mol-% verschlechtert sich die Änderung der optischen Dichte mit zunehmender Titankonzentration. Alle Proben weisen ein Einschwingverhalten (Abbildung 105) auf, das mehr als 50 Zyklen dauert. Dies ist typisch für amorphe Proben.

Die Färbefizienz bei 550 nm (Abbildung 106) besitzt mit $16,7 \text{ cm}^2/\text{C}$ ein Minimum bei 5 mol-% Titan (bezogen auf Niob). Bei höheren Konzentrationen nähert sie sich $17,5 \text{ C}/\text{cm}^2$ an. Man sieht, daß die Färbefizienzen der dotierten Proben geringer sind als die der undotierten Probe.

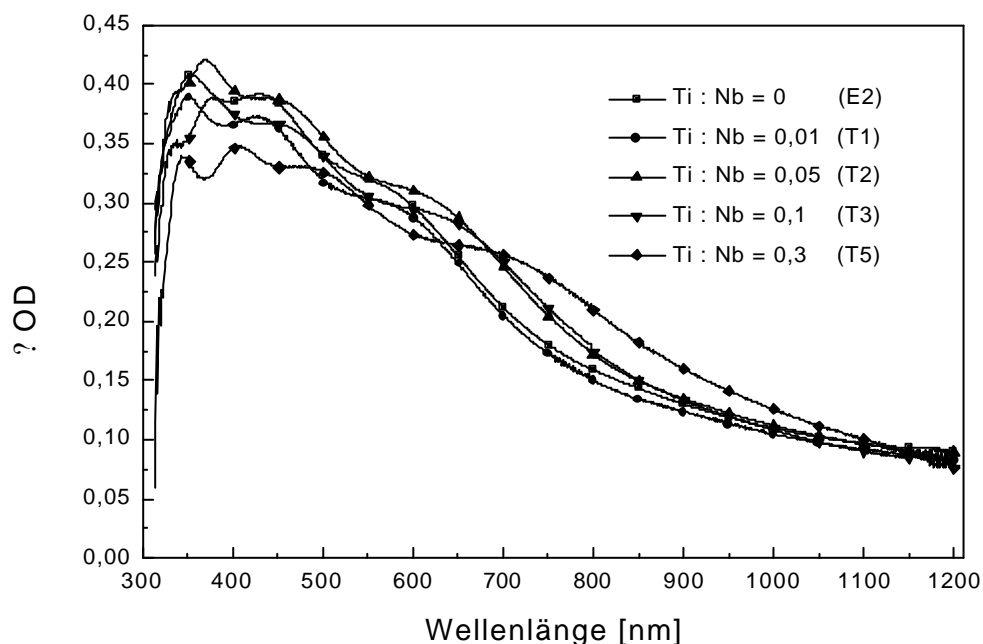


Abbildung 104: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 450°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

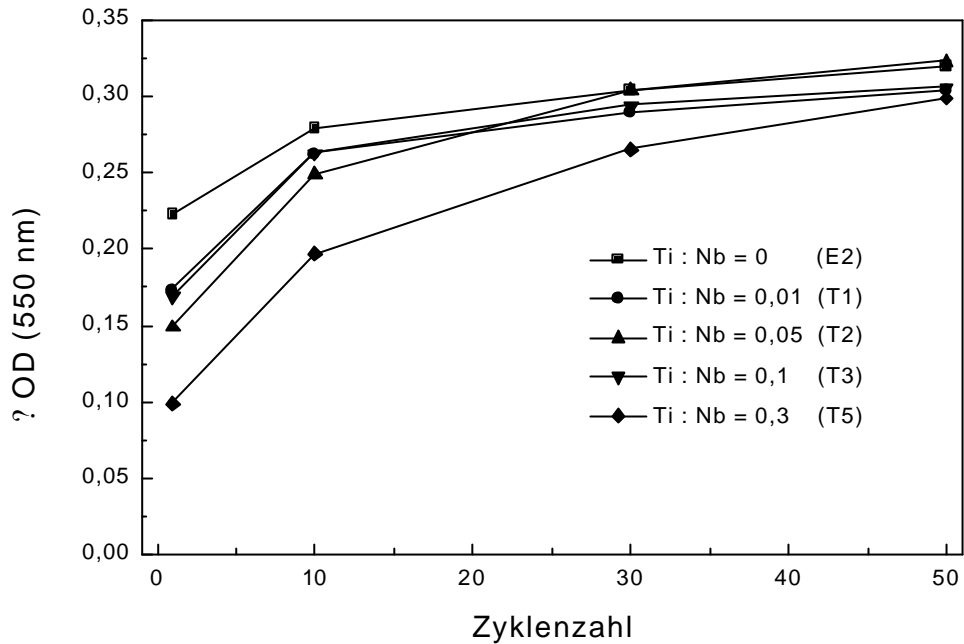


Abbildung 105: Abhängigkeit der Änderung der optischen Dichte bei 550 nm von der Zykluszahl von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 450°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. AgAgClO_4 ; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. Ag/AgClO_4 .

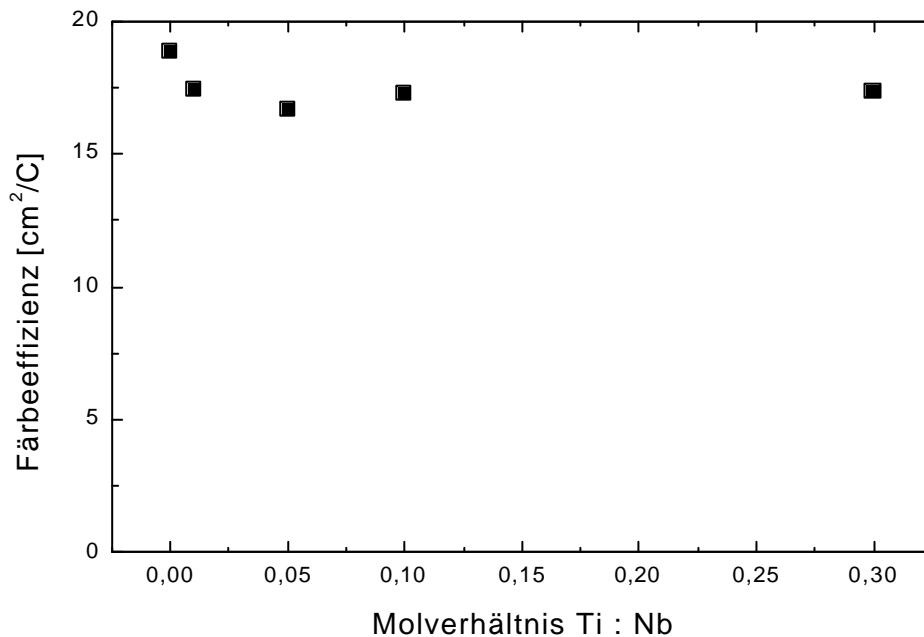


Abbildung 106: Abhängigkeit der Färbeeffizienz bei 550 nm vom molaren Verhältnis Ti:Nb von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 , das mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurde. Sintertemperatur: 450°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. AgAgClO_4 . Zyklus 50.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich die Dotierung mit Titan bei 450 °C negativ auf die elektrochromen Eigenschaften der Beschichtungen auswirkt. Es kann trotz steigender Schichtdicke weder ein Anstieg der Beladung noch der Absorption bei Li^+ -Einlagerung festgestellt werden.

500 °C:

Die Röntgendiffraktogramme der bei 500 °C gesinterten Proben (Abbildung 107) können in Abhängigkeit von der Dotierungsmenge in 3 Bereiche unterteilt werden. Der erste Bereich umfaßt nur die undotierte Probe. Der zweite Bereich umfaßt die Proben mit bis zu 10 mol-% Dotierungsmenge. Es treten die gleichen Peaks auf wie bei der undotierten Probe. Sie können einer hexagonalen Struktur zugeordnet werden (JCPDS 28-317 [151]). Alle Proben bis 10 mol-% Titandotierung sind bezüglich der (001)-Ebene texturiert. Die Korngröße der undotierten Probe ist 71 nm. Die Korngröße der mit 1 mol-% Titan dotierten Probe ist nur noch 48 nm. Danach steigt die Kristallitgröße mit zunehmender Dotierung an, bis sie mit 107 nm bei 10 mol-% Dotierung das Maximum erreicht. Bei 30 mol-% Titanzugabe tritt eine andere Phase auf. Die Struktur ist röntgenamorph.

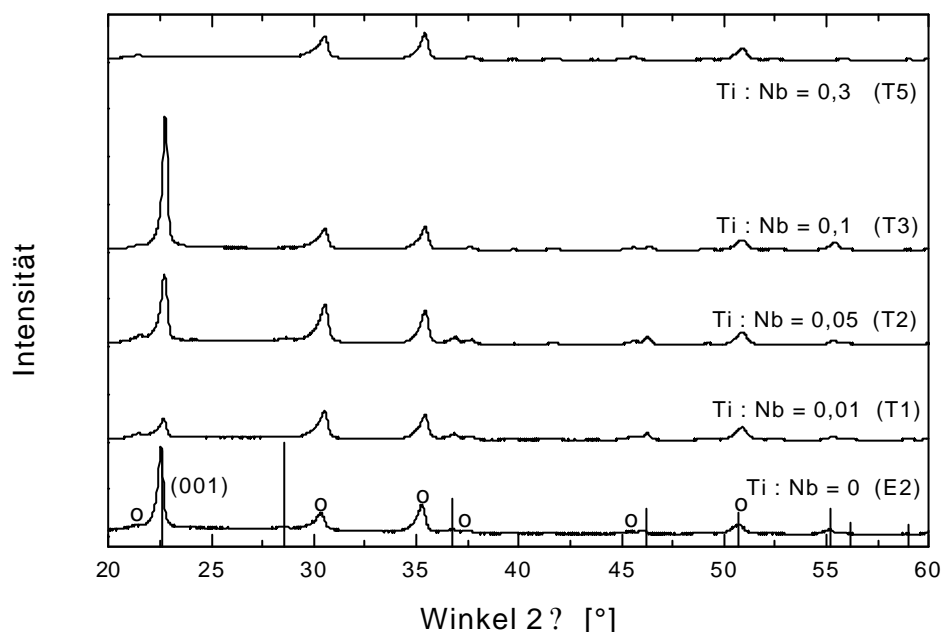


Abbildung 107: Röntgendiffraktogramme von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C. \circ : ITO-Reflexe.

Der Phasenübergang macht sich bei den Zyklischen Voltammogrammen (Abbildung 108) bemerkbar. Die Kurven der kristallinen Proben (bis 10 mol-% Titanzugabe bezogen auf Niob) besitzen die gleiche Form. Mit dem Übergang zur amorphen Phase bei 30 mol-% Zugabe wird der Oxidationspeak flacher und das Maximum des Ausbaupicks verschiebt sich von -1,6 V zu -1,35 V vs. $Ag/AgClO_4$.

Die eingebaute Ladung sinkt mit wachsendem Titangehalt von 20,2 mC/cm^2 (undotiert) auf 14,7 mC/cm^2 (Ti : Nb = 0,1) und steigt dann mit dem Übergang zur amorphen Phase auf 19,5 mC/cm^2 (Abbildung 109). Sowohl die Einbau- wie auch die Ausbaukinetik ist langsam.

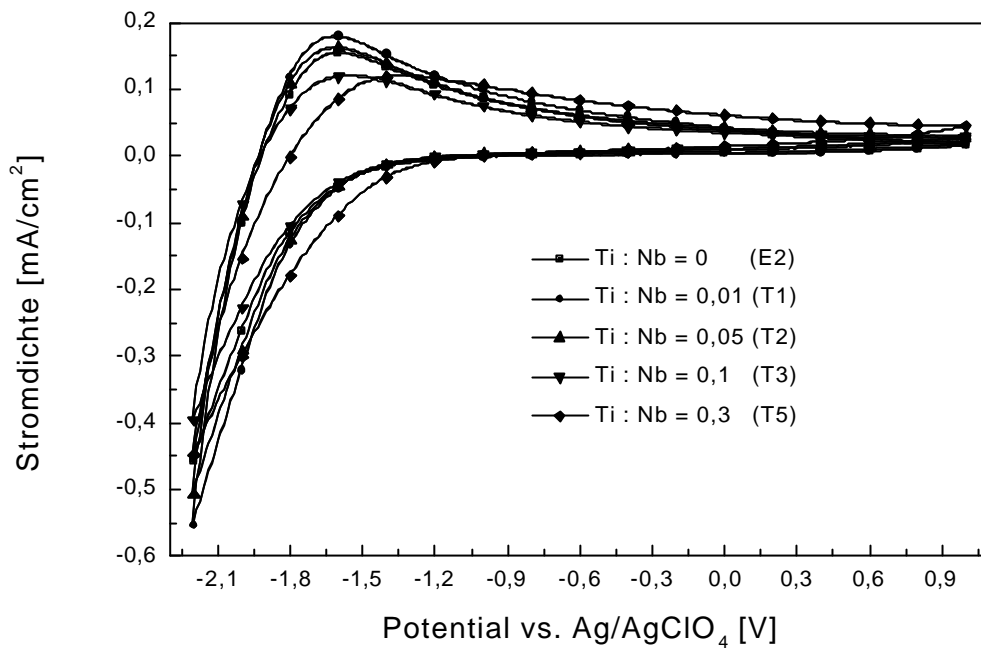


Abbildung 108: Zyklische Voltammogramme von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C, Scanrate: 50 mV/s. Zyklus 50.

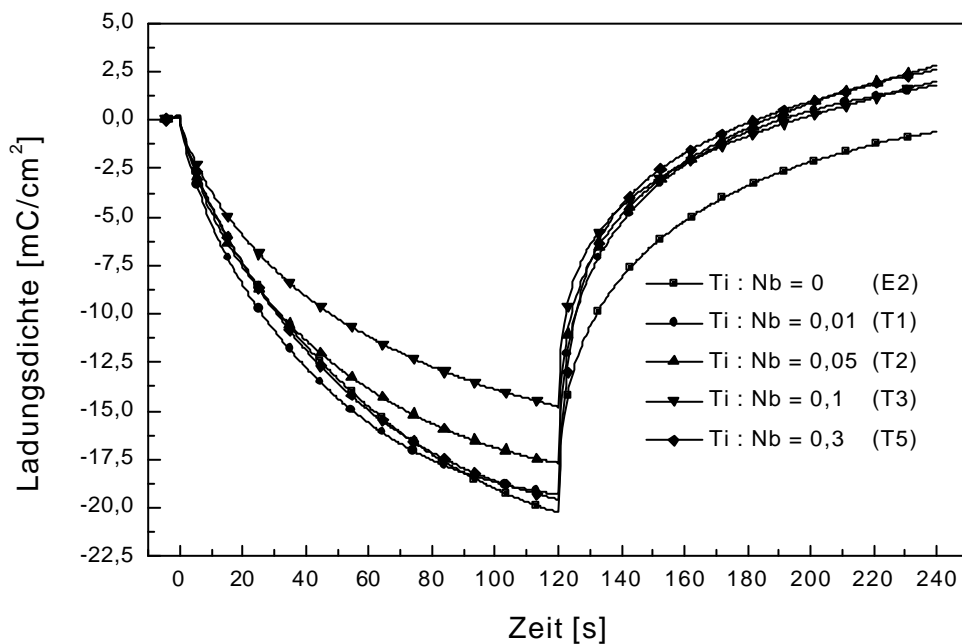


Abbildung 109: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C. Einbau: 120 s bei -2,2 V vs. AgAgClO₄; Ausbau: 120 s bei +1,0 V vs. Ag/AgClO₄. Zyklus 50.

Die Transmission im gefärbten Zustand kann in drei Konzentrationsbereiche unterteilt werden (Abbildung 110). Der erste Bereich bis 5 mol-% besitzt einen Transmissionspeak zwischen 400 nm und 800 nm mit dem Maximum bei 500 nm. Das Maximum verschiebt sich bei 10 mol-% Titanzugabe auf 630 nm. Alle kristallinen Proben färben sich blau. Ein ganz anders Spektrum besitzt die röntgenamorphe Probe mit 30 mol-% Zugabe. Die Transmission erhöht sich mit steigender Wellenlänge. Die Probe färbt sich braun. Die Transmission im entfärbten Zustand verläuft im kristallinen Bereich mit der Schichtdicke. Das Maximum liegt bei 1 mol-% Zugabe. Mit dem Anwachsen von Titangehalt und Schichtdicke wächst die Absorptionsbande zwischen 400 und 750 nm an. Die deutlich niedrigste Transmission besitzt die röntgenamorphe Probe. Die Restfärbung wächst mit steigendem Titangehalt an, bis sie bei 30 mol-% Titanzugabe 0,32 beträgt (Tabelle 32).

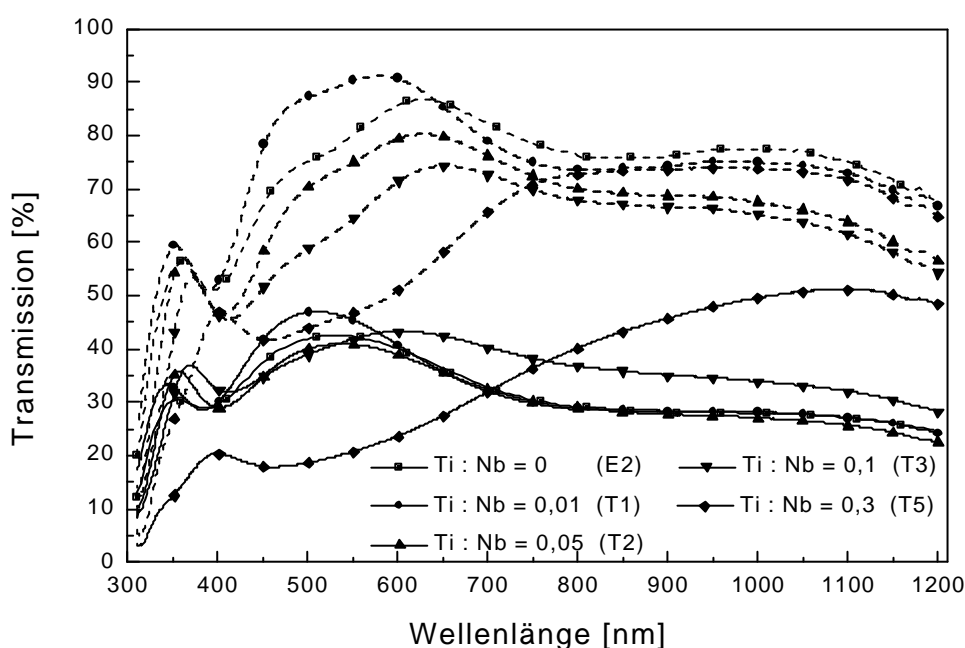


Abbildung 110: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten Zustand (gestrichelte Linie) von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurden. Sinter Temperatur: 500°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $AgAgClO_4$. Zyklus 50.

Tabelle 32: Lichttransmissionsgrad τ im unbehandelten Zustand und nach 50 Zyklen von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurden. Sinter Temperatur: 500°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $AgAgClO_4$. Zyklus 50.

Molares Verhältnis Ti : Nb	0	0,01	0,05	0,1	0,3
$\tau_{\text{unbehandelt}}$	0,92	0,96	0,88	0,87	0,80
$\tau_{50. \text{ Zyklus}}$	0,77	0,89	0,75	0,65	0,48
Restfärbung τ_{50}	0,15	0,07	0,13	0,22	0,32

Die drei Bereiche lassen sich auch im Spektrum der Änderung der optischen Dichte unterscheiden (Abbildung 111). Der erste Bereich bis 5 mol-% Titandotierung weist eine

wachsende Absorption mit steigender Wellenlänge auf. Die Kurven liegen dicht beieinander. Die Kurve der Probe mit 10 mol-% Zugabe hat den gleichen Verlauf. Sie liegt aber zwischen 0,05 und 0,1 tiefer. Die Änderung der optischen Dichte der Probe mit 30 mol-% Zugabe ist zwischen 400 nm und 500 nm maximal und fällt dann mit steigender Wellenlänge von 0,35 auf 0,1 bei 1200 nm. Ein Einschwingverhalten (Abbildung 112) zeigt sich insbesondere an der röntgenamorphen Probe mit 30 mol-% Titanzugabe.

Die Färbefizienz bei 550 nm (Abbildung 113) besitzt ein erstes Maximum bei 5 mol-% Titanzugabe. Sie ist bei 30 mol-% Zugabe mit $20 \text{ cm}^2/\text{C}$ maximal.

Trotz der hohen Restfärbung besitzt die mit 30 mol-% dotierte Probe aufgrund der hohen Färbefizienz und Änderung der optischen Dichte die günstigsten elektrochromen Eigenschaften. Sie sind wahrscheinlich auf die Phasenumwandlung zurückzuführen. Die Gefügeänderung durch 1 mol-% Titandotierung und die damit verbundene Verkleinerung der Kristallite verursacht ebenfalls ein verbessertes elektrochromes Verhalten. Die Verbesserung ist allerdings nicht sehr hoch.

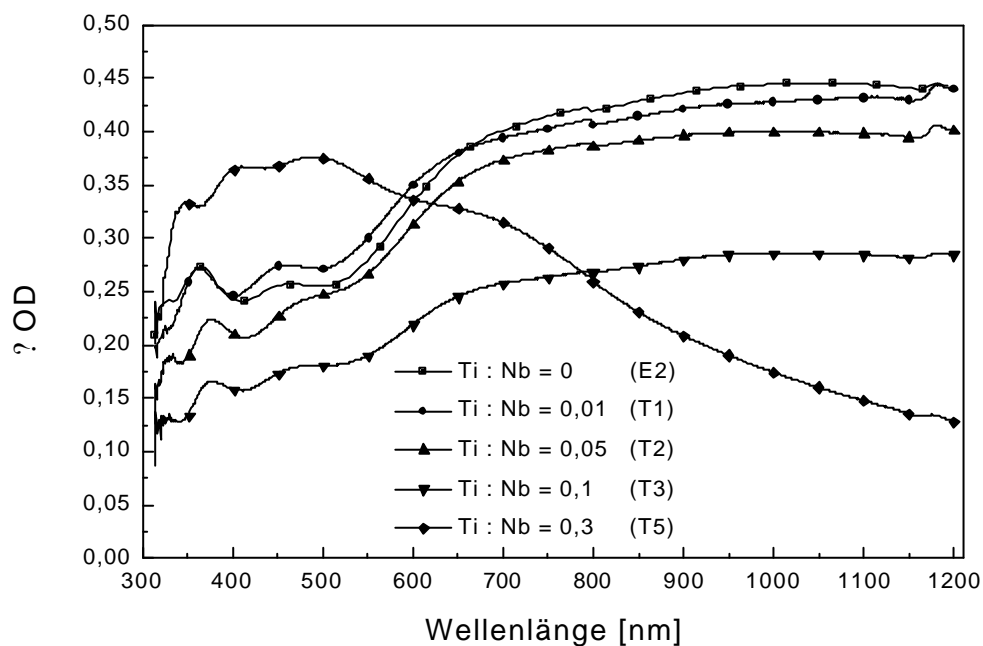


Abbildung 111: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C . Einfärbung: 120 s bei $-2,2 \text{ V}$ vs. AgAgClO_4 ; Entfärbung: 120 s bei $+1,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgClO_4 . Zyklus 50.

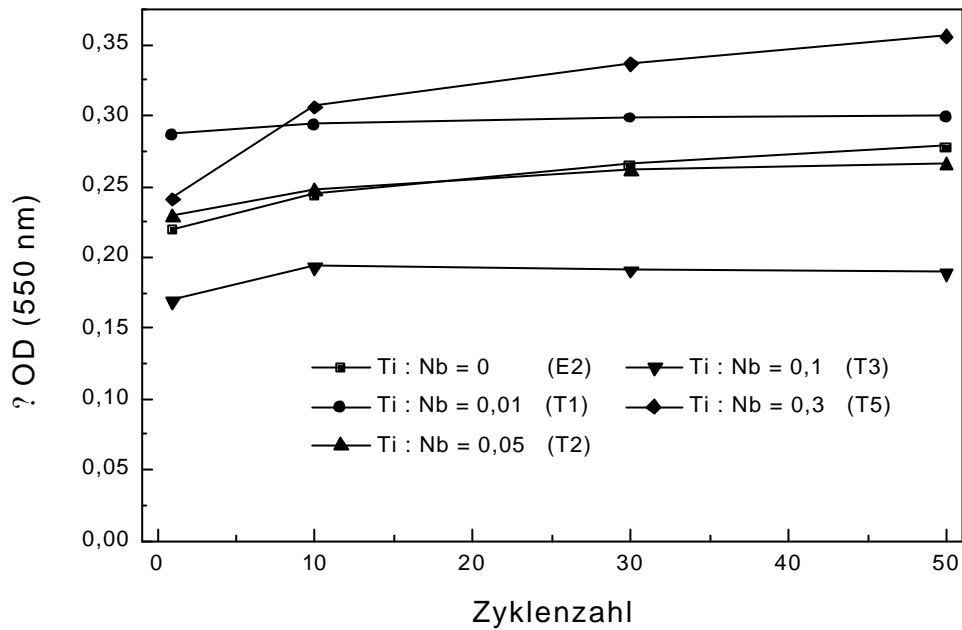


Abbildung 112: Abhängigkeit der Änderung der optischen Dichte bei 550 nm von der Zykluszahl von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$.

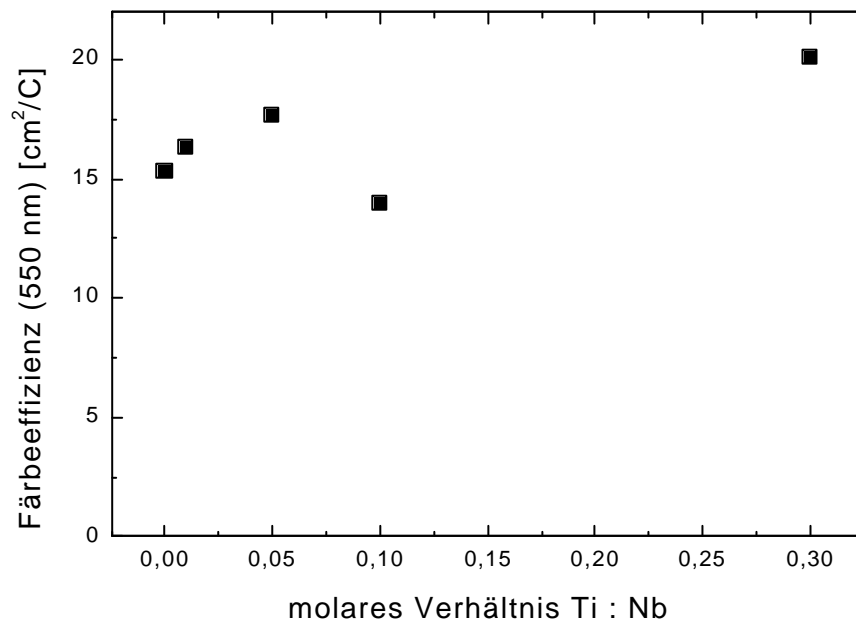


Abbildung 113: Abhängigkeit der Färbefizienz bei 550 nm vom molaren Verhältnis Ti:Nb von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 , das mit den Solen T1, T2, T3 und T5 hergestellt wurde. Sintertemperatur: 500°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50. Der maximale Fehler ist 1,3 %.

600 °C:

Wie an den Röntgendiffraktogrammen (Abbildung 114) zu sehen ist, ist die Struktur von der Dotierungsmenge abhängig. Bis 10 mol-% Titanzugabe bleibt die Struktur unverändert. Sie entspricht der hexagonalen Struktur der undotierten Probe (JCPDS 28-317 [151]). Bei 10 mol-% Titanzugabe ist die Probe stark bezüglich der (001)-Ebene texturiert. Die Kristallitgröße der texturierten Probe liegt mit 96 nm über derjenigen der weniger stark dotierten Proben. Deren Kristallitgröße liegt bei etwa 40 nm. Bei Dotierung mit 20 mol-% Titan können neben den Nb_2O_5 -Peaks zusätzliche Peaks bei $23,9^\circ$ und $25,6^\circ$ beobachtet werden. Es entsteht eine zweite Phase. Sie besteht wahrscheinlich aus $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ -Kristalliten. Die Kristallitgröße in dieser Phase beträgt ca. 10 nm. Die zusätzlichen Peaks können der Datei JCPDS 13-316 [153] mit einer orthorhombischen Struktur zugeordnet werden. Diese Aufnahme wurde mit einer Probe der Zusammensetzung $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ aufgenommen. Ab der Dotierung mit 30 mol-% Titan sind nur noch diese beiden Peaks zu sehen. Die Kristallitgröße beträgt 9 nm.

Die TEM-Aufnahme der mit 30 mol-% Titan dotierten Probe zeigt eine sehr feinkristalline Morphologie (Abbildung 115). Die Korngröße beträgt zwischen 10 nm und 20 nm. Die Körner besitzen eine runde Form. Die Abfolge von zwei Beschichtungszyklen ist nicht zu erkennen.

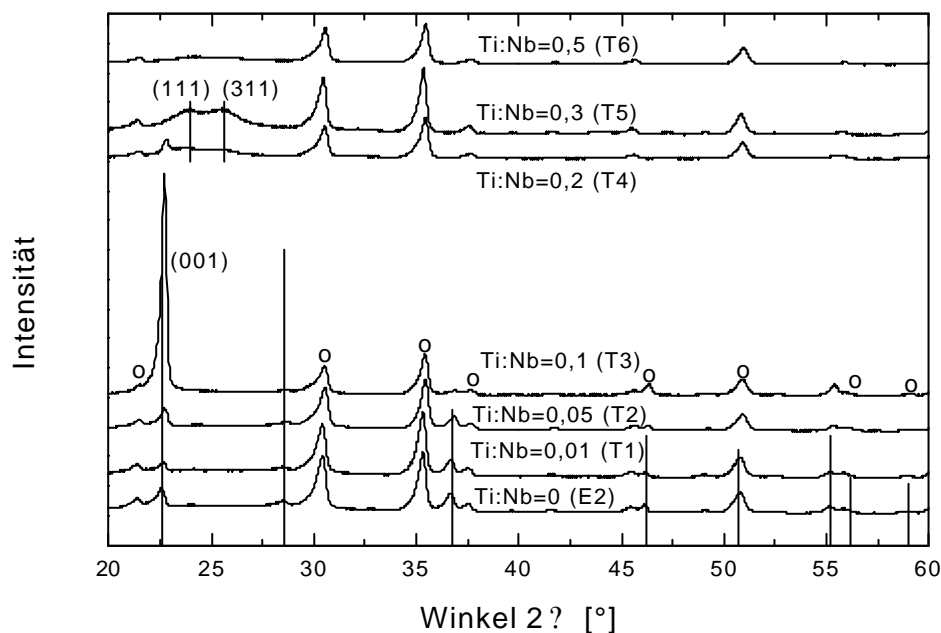


Abbildung 114: Röntgendiffraktogramme von Nb_2O_5 - (Sol E2) und $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ -Schichten, die mit den Solen T1, T2, T3, T4, T5 und T6 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C . \circ : ITO-Reflexe. Die unteren senkrechten Linien entsprechen Reflexen der Datei JCPDS 28-317 (Nb_2O_5), die oberen entstammen der Datei JCPDS 13-316 ($\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$).

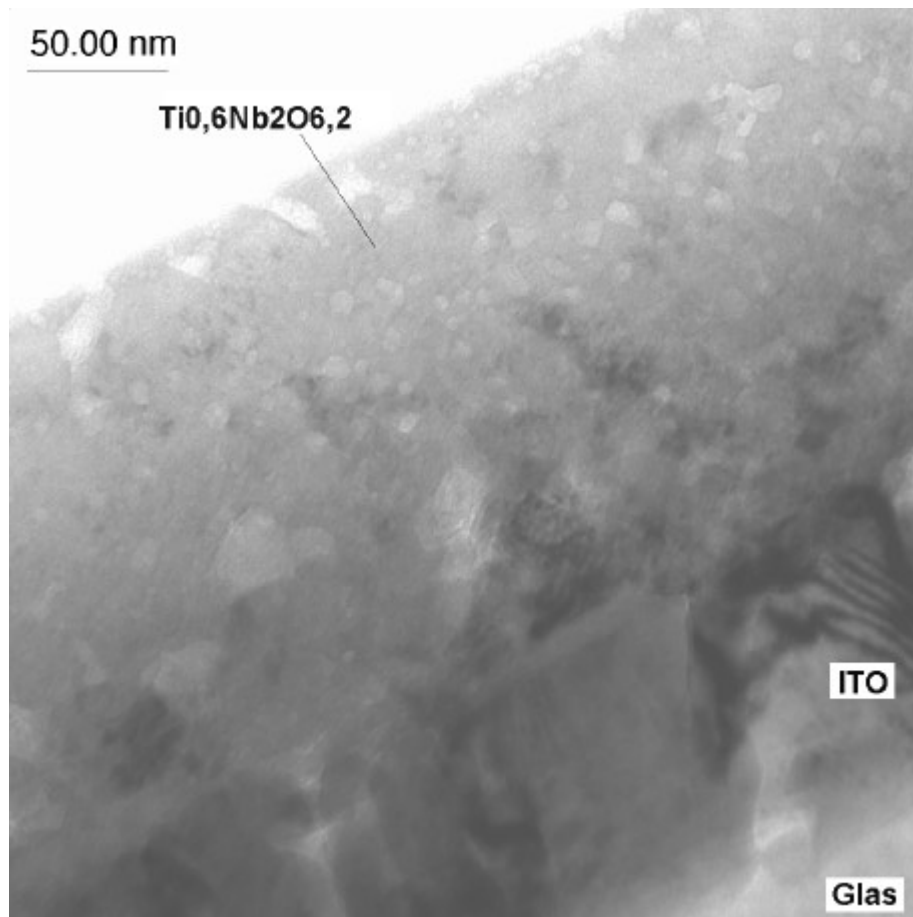


Abbildung 115: HR-TEM Querschnittspräparat von $Nb_2O_5?0,6TiO_2$, das mit dem Sol T5 hergestellt und bei 600 °C gesintert wurde.

Die Zyklischen Voltammogramme (Abbildung 116) verlaufen mit dem Auftreten der orthorhombischen Phase flacher, d.h. die bewegte Ladung nimmt ab. Das Maximum des Ausbaupeaks verschiebt sich trotzdem von -1,55 V auf -1,45 V vs. Ag/AgClO₄. Das Ausbaupotential ändert sich also. Mit dem Übergang zur röntgenamorphen Phase wird der Peak noch flacher, der Oxidationspeak verschiebt sich wieder auf -1,55 V vs. Ag/AgClO₄.

Das Einbauverhalten bei konstantem Potential kann in 3 Bereiche unterteilt werden (Abbildung 117). Der erste Bereich umfaßt lediglich die undotierte Probe. Es werden 24 mC/cm² eingebaut. Die Zugabe von 1 mol-% Titan (bezogen auf Niob) erniedrigt die eingebaute Ladung um 2 mC/cm². Der Grund hierfür ist wahrscheinlich nur die niedrigere Schichtdicke. Mit steigender Titanzugabe erhöht sich die eingebaute Ladung bis auf 27 mC/cm² bei der Zugabe von 30 mol-% Titan. Mit dem Auftreten der orthorhombischen Phase wird die Einbaukinetik langsamer. Die Kurve wird flacher. Der dritte Bereich umfaßt die röntgenamorphe Probe mit 50 mol-% Titanzugabe. Hier werden nur 24 mC/cm² eingebaut. Die Einbaukinetik bleibt langsam. Die Ausbaukinetik verlangsamt sich zuerst durch die Dotierung (1-30 mol-%), dann durch den Übergang zur röntgenamorphen Struktur. Die Verlangsamung der Ausbaukinetik mit dem Übergang zur orthorhombischen Mischoxidphase korreliert mit dem Absinken des Diffusionskoeffizienten von $2 \cdot 10^{-11}$ cm²/s (undotiert) auf $6 \cdot 10^{-12}$ cm²/s (Ti:Nb=0,3). Die chronopotentiometrisch bestimmte Ladekapazität der mit 30 mol-% dotierten Beschichtung beträgt $113,6 \pm 5,8$ mAh/g. Dies sind 26,8 mAh/g mehr als diejenige der undotierten Probe bei gleicher Sintertemperatur.

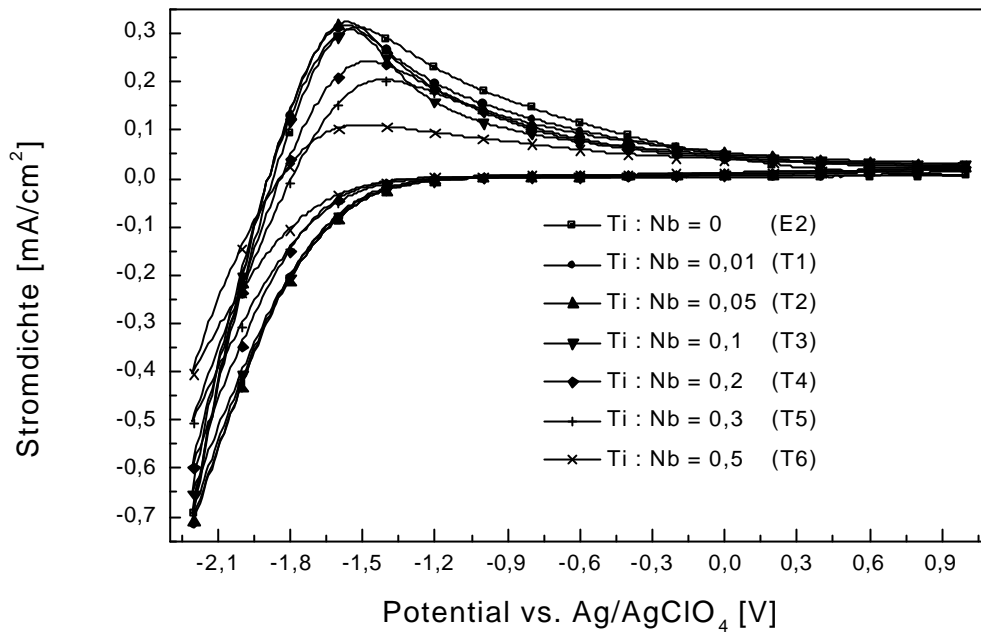


Abbildung 116: Zyklische Voltammogramme von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3, T4, T5 und T6 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C , Scanrate: 50 mV/s . Zyklus 50.

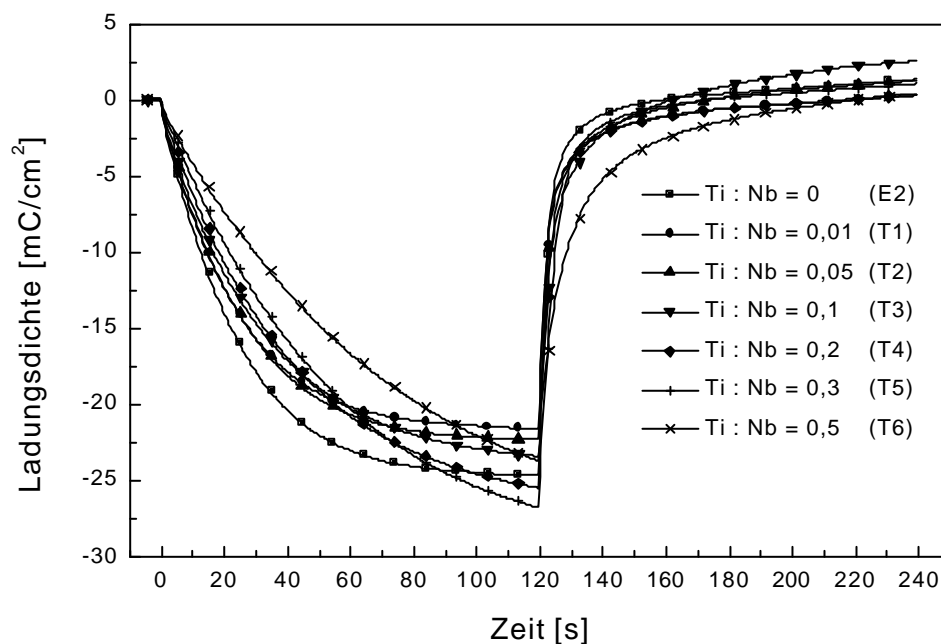


Abbildung 117: Zeitliche Änderung der Ladungsdichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3, T4, T5 und T6 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C . Einbau: 120 s bei $-2,2\text{ V}$ vs. Ag/AgClO_4 ; Ausbau: 120 s bei $+1,0\text{ V}$ vs. Ag/AgClO_4 . Zyklus 50.

Die Transmission im gefärbten Zustand (Abbildung 118) kann ebenfalls in 3 Bereiche unterteilt werden. Der erste Bereich besteht wieder aus der undotierten Probe. Er weist einen Transmissionspeak mit dem Maximum bei etwa 500 nm auf. Der zweite Bereich beginnt bei 1 mol-% Titanzugabe und endet bei 10 mol-% Dotierung. Die Transmission der

Probe mit 1 mol-% Titanzugabe ist höher als die der undotierten Probe. Alle Proben mit hexagonaler Struktur färben sich blau. Im zweiten Bereich verbessert sich die Einfärbung mit steigender Titanzugabe. Im dritten Bereich ab 20 mol-% Titanzugabe (Auftreten der orthorhombischen Phase), ist die Einfärbung bei 30 mol-% Titanzugabe maximal. Die Transmission im sichtbaren Spektralbereich ist geringer als im nahen Infrarotbereich. Dies führt zu einer Graufärbung. Die Transmission im entfärbten Zustand sinkt in allen drei Bereichen mit zunehmendem Titangehalt. Wie bei 450 °C und 500 °C wächst insbesondere die Absorptionsbande zwischen 400 und 750 nm mit steigendem Titangehalt stark an. Während bis 5 mol-% Titanzugabe keine Restfärbung zu beobachten ist, steigt sie ab 10 mol-% Titanzugabe von 0,09 auf 0,19 bei 50 mol-% Titanzugabe (Tabelle 33).

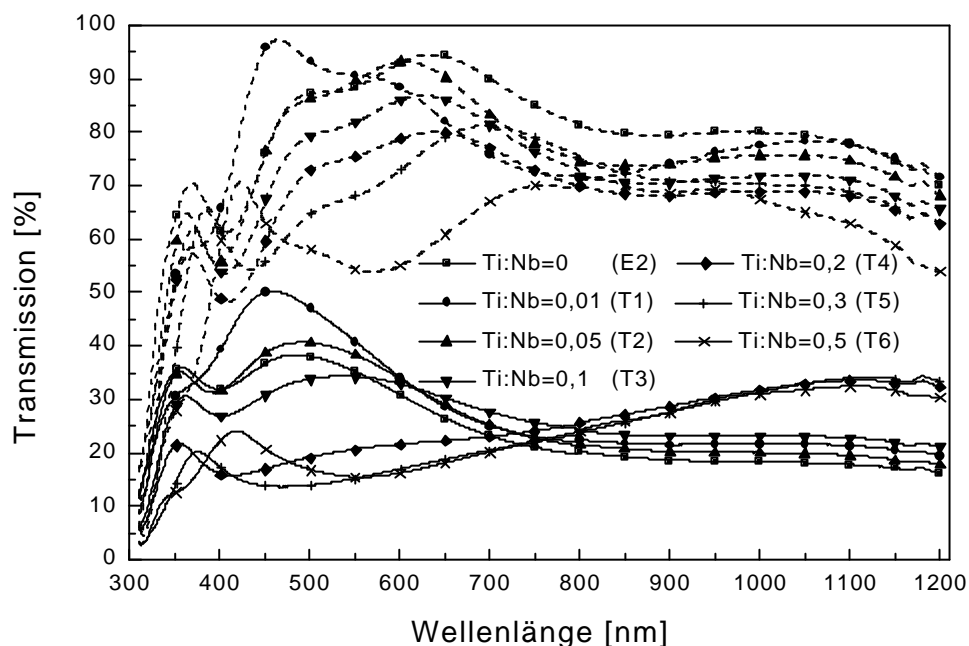


Abbildung 118: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten Zustand (gestrichelte Linie) von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3, T4, T5 und T6 hergestellt wurden. Sinter Temperatur: 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

Tabelle 33: Lichttransmissionsgrad η im unbehandelten Zustand und nach 50 Zyklen von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3, T4, T5 und T6 hergestellt wurden. Sinter Temperatur: 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$.

Molares Verhältnis Ti : Nb	0	0,01	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
$\eta_{\text{unbehandelt}}$	0,91	0,93	0,93	0,92	0,91	0,83	0,75
$\eta_{50. \text{ Zyklus}}$	0,89	0,90	0,90	0,82	0,76	0,69	0,56
Restfärbung η	0,02	0,03	0,03	0,09	0,15	0,14	0,19

Die Änderung der optischen Dichte (Abbildung 119) kann in die gleichen Bereiche unterteilt werden. Die der undotierten Probe ist höher als die der Proben bis 10 mol-% Titanzugabe. Die Änderung ist im zweiten Bereich bei 1 mol-% Titanzugabe am kleinsten und bei 10 mol-% Dotierung am höchsten. Alle hexagonale Proben besitzen eine Absorptionsbande im Wellenlängenbereich oberhalb 550 nm. Die Änderungen der

optischen Dichte im dritten Bereich sind im sichtbaren Spektralbereich größer als im zweiten Bereich. Die Absorptionsbande erstreckt sich über den gesamten sichtbaren Spektralbereich. Im nahen Infrarotbereich sind sie kleiner als im zweiten Bereich. Dabei ist die Änderung der optischen Dichte bei 30 mol-% Titanzugabe maximal. Es ist in allen Fällen innerhalb von 50 Zyklen nur ein schwaches Einschwingverhalten zu beobachten (Abbildung 120). Bei 50 mol-% Titanzugabe sinkt die Änderung der optischen Dichte mit steigender Zyklenzahl.

Ab 1 mol-% Titanzugabe steigt die Färbefizienz bei 550 nm (Abbildung 121) und besitzt ein Maximum bei 30 mol-% Titandotierung in der orthorhombischen Phase. Die Änderung der Eigenschaften bis 10 mol-% Titanzugabe scheint nur auf Schichtdickenänderungen zu beruhen.

Aufgrund der hohen Änderung der optischen Dichte und Färbefizienz kann festgestellt werden, daß der Phasenübergang von der hexagonalen zur orthorhombischen Phase bei gleichzeitiger Verkleinerung der Kristallite trotz hoher Restfärbung und schlechter Kinetik eine Verbesserung der elektrochromen Eigenschaften verursacht. Die günstigsten Eigenschaften besitzt dabei die mit 30 mol-% Titan (bezogen auf Niob) dotierte Beschichtung.

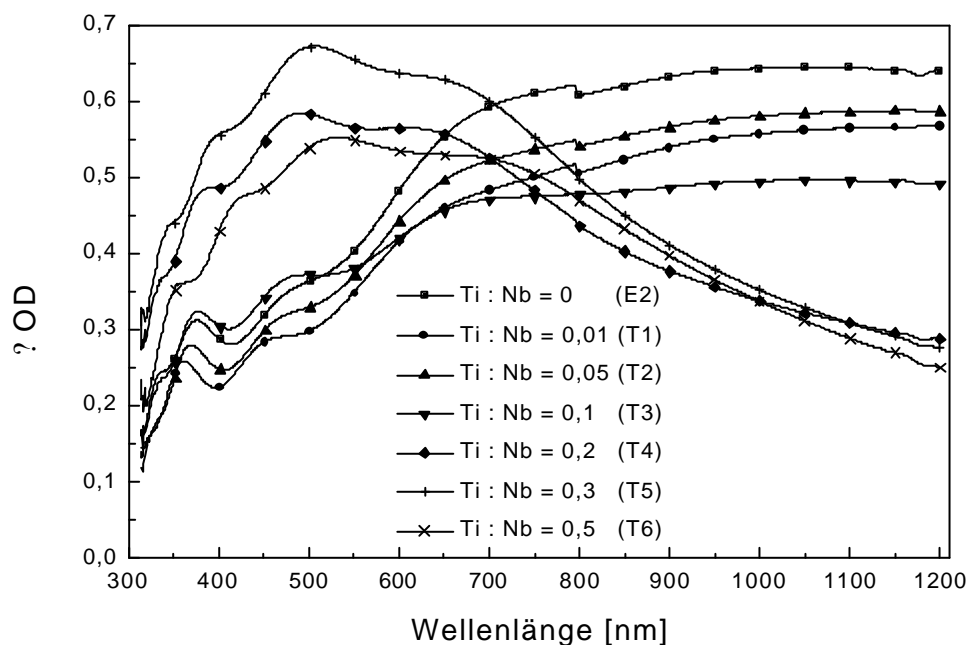


Abbildung 119: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3, T4, T5 und T6 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $600^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

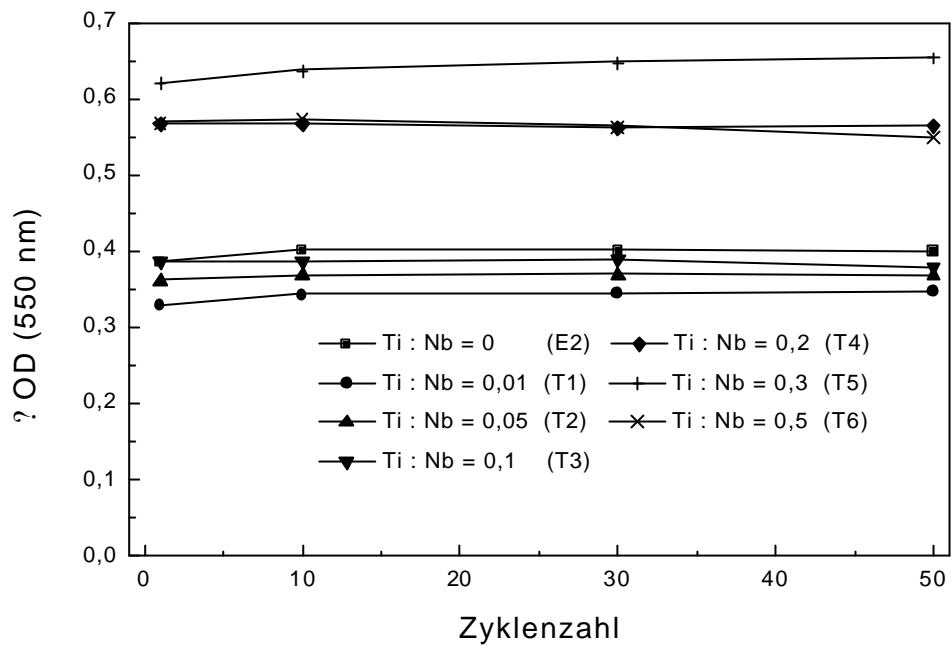


Abbildung 120: Abhängigkeit der Änderung der optischen Dichte bei 550 nm von der Zykluszahl von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3, T4, T5 und T6 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$.

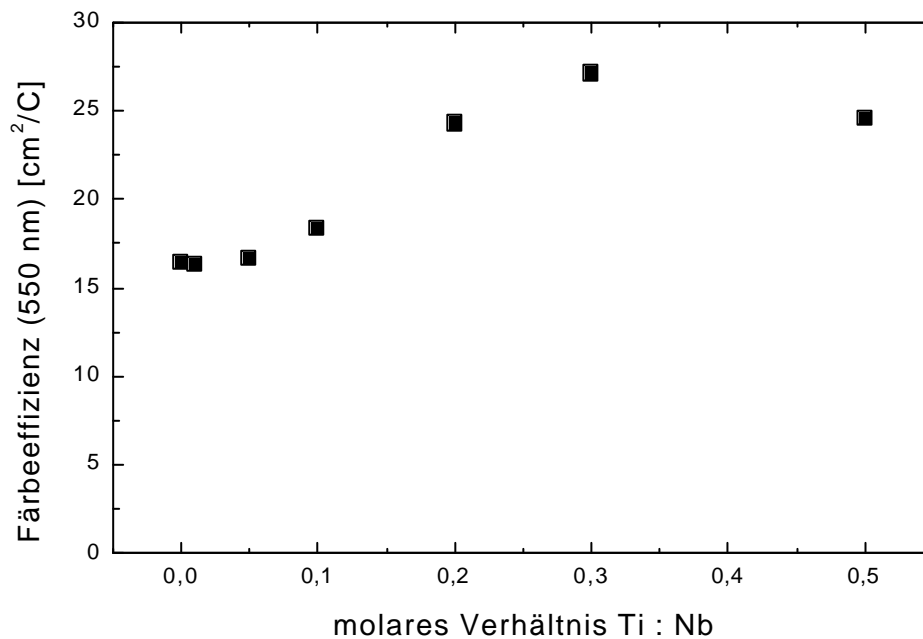


Abbildung 121: Färbefizienz bei 550 nm in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis Titan:Niob von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtungen, die mit den Solen T1, T2, T3, T4, T5 und T6 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50. Der maximale Fehler ist 1,8 %.

4.2.4.2 Einfluß der Sinter Temperatur auf die $Nb_2O_5-TiO_2$ -Beschichtungen

Das Sol T5 (Ti:Nb=0,3) wies die interessantesten Möglichkeiten auf. Daher wurde der Einfluß der Sinter Temperatur auf die Struktur mit dem Sol T5 untersucht (Abbildung 122). Es zeigt sich, daß die bis 500 °C gesinterten Proben röntgenamorph sind. Bei Temperaturen ab 550 °C treten 2 Peaks auf, die wahrscheinlich einer orthorhombischen Struktur zuzuordnen sind.

Die Änderung der optischen Dichte bei 550 nm (Abbildung 123) ist bei 600 °C am höchsten und bei 450 °C am niedrigsten. Insbesondere bei 30 mol-% Titanzugabe sind die Unterschiede sehr groß. Ähnlich verhält es sich mit der Färbefizienz bei 550 nm (Abbildung 124). Ab 10 mol-% Titanzugabe ist die Färbefizienz bei 600 °C am größten und bei 450 °C am kleinsten.

Die mit 30 mol-% Titan dotierte, bei 600 °C gesinterte Probe weist sowohl die höchste Änderung der optischen Dichte bei 550 nm (0,65) als auch die höchste Färbefizienz (27,2 cm^2/C) auf.

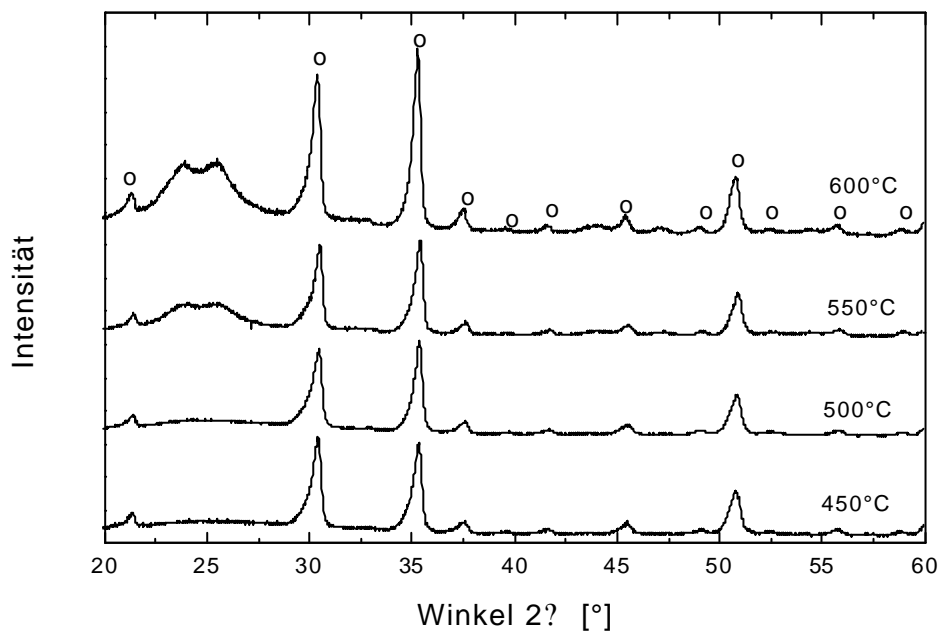


Abbildung 122: Röntgendiffraktogramme von $Nb_2O_5-TiO_2$ -Schichten, die mit dem Sol T5 bei den Sinter Temperaturen 450 °C, 500 °C, 550 °C und 600 °C hergestellt wurden. ○: ITO-Peaks.

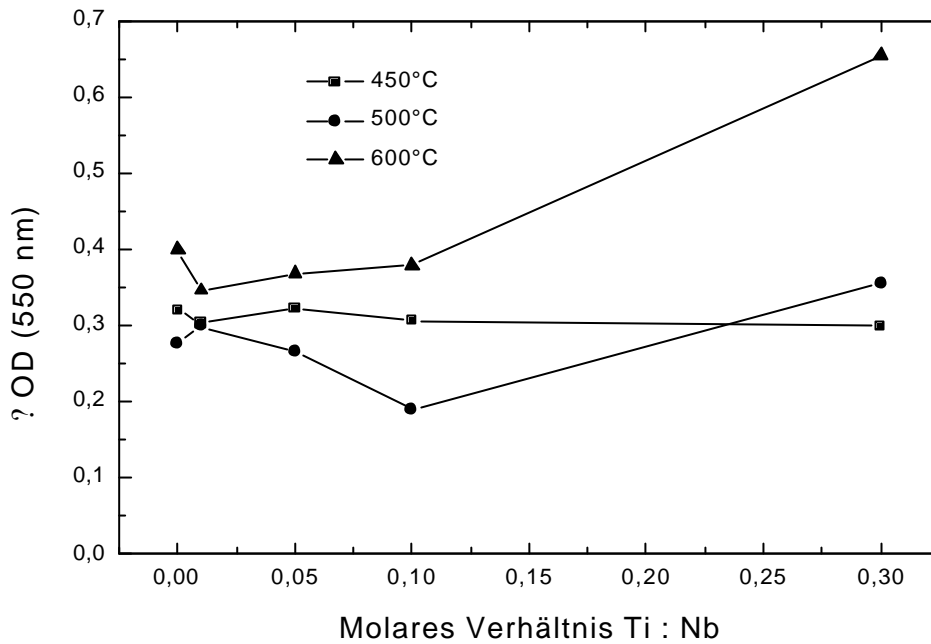


Abbildung 123: Abhängigkeit der Änderung der optischen Dichte bei 550 nm des Mischoxids $Nb_2O_5-TiO_2$ vom molaren Verhältnis von Titan:Niob bei den Sintertemperaturen 450°C, 500°C und 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei 1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

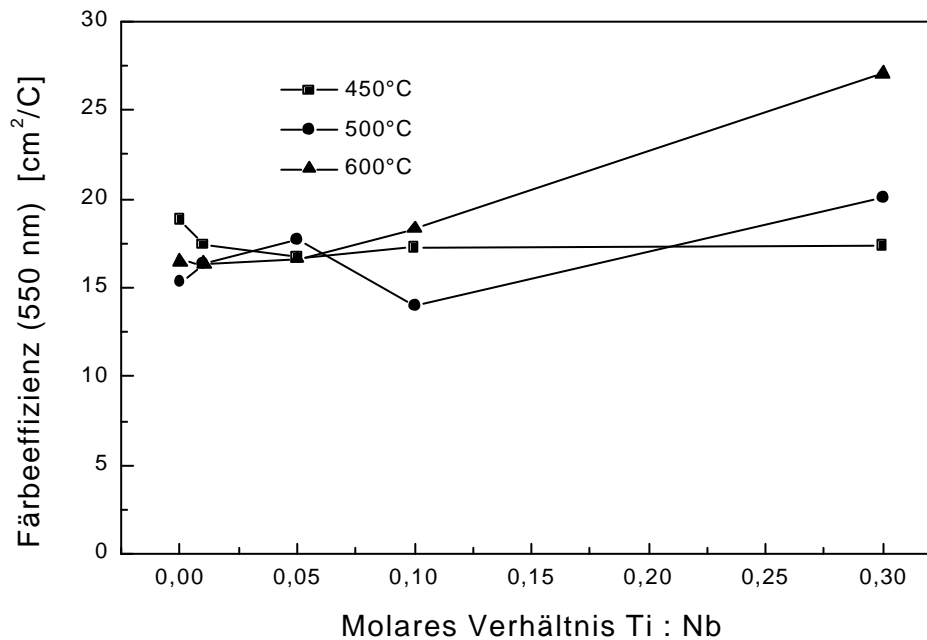


Abbildung 124: Abhängigkeit der Färbefizienz bei 550 nm des Mischoxids $Nb_2O_5-TiO_2$ vom molaren Verhältnis von Titan : Niob bei den Sintertemperaturen 450°C, 500°C und 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

4.2.4.3 Zyklusabhängiges Verhalten der $Nb_2O_5/0,6TiO_2$ -Beschichtung

Die Nb_2O_5 - TiO_2 -Beschichtung mit den günstigsten elektrochromen Eigenschaften ist das Mischoxid $Nb_2O_5/0,6TiO_2$, das mit dem Sol T5 hergestellt und bei 600 °C gesintert wird. Um ihre Eignung für den Einsatz in einer elektrochromen Dünnschichtzelle abschätzen zu können, wurde die Konstanz ihrer Eigenschaften mit der Zyklenzahl untersucht. Als Substrat diente ITO auf Borosilikatglas mit dem Flächenwiderstand 20 Ω .

Die Zyklischen Voltammogramme (Abbildung 125) weisen eine Verschiebung des Maximums des Oxidationspeaks von -1,48 V vs. $Ag/AgClO_4$ beim ersten Zyklus auf -1,26 V vs. $Ag/AgClO_4$ beim 1000. Zyklus auf. Dies deutet auf einen Verbleib von Li^+ -Ionen in der Beschichtung hin. Ab dem 1000. Zyklus bleibt der Oxidationspeak unverändert. Die eingebaute Ladung sinkt mit wachsender Zyklenzahl von 29,2 mC/cm^2 auf 24,2 mC/cm^2 beim 5000. Zyklus (Abbildung 126). Die Einbaukinetik bleibt unverändert langsam. Die ausgebaute Ladung nimmt mit steigender Zyklenzahl zu. Ab dem 50. Zyklus wird die eingebaute Ladung vollständig ausgebaut. Aber auch die Ausbaukinetik bleibt langsam.

Die Transmission im gefärbten Zustand bleibt unverändert (Abbildung 127). Sie schwankt in einem Bereich von 2 %. Auch die ausgebaute Ladung bleibt unabhängig von der Zyklenzahl unverändert. Sie schwankt in einem Korridor von 5 %. Es bleibt eine sichtbare Restfärbung von 0,12 zurück. Ab dem 100. Zyklus sinkt die Änderung der optischen Dichte stetig (Abbildung 128). Sie nimmt bis zum 5000. Zyklus um 0,05 ab.

Aufgrund der relativ geringen Schwankungen kann diese Beschichtung als stabil bezeichnet werden. Allerdings nimmt die Restfärbung auch mit steigender Zyklenzahl nicht ab, so daß es zweifelhaft ist, ob diese Beschichtung für elektrochrome Anwendungen sinnvoll ist.

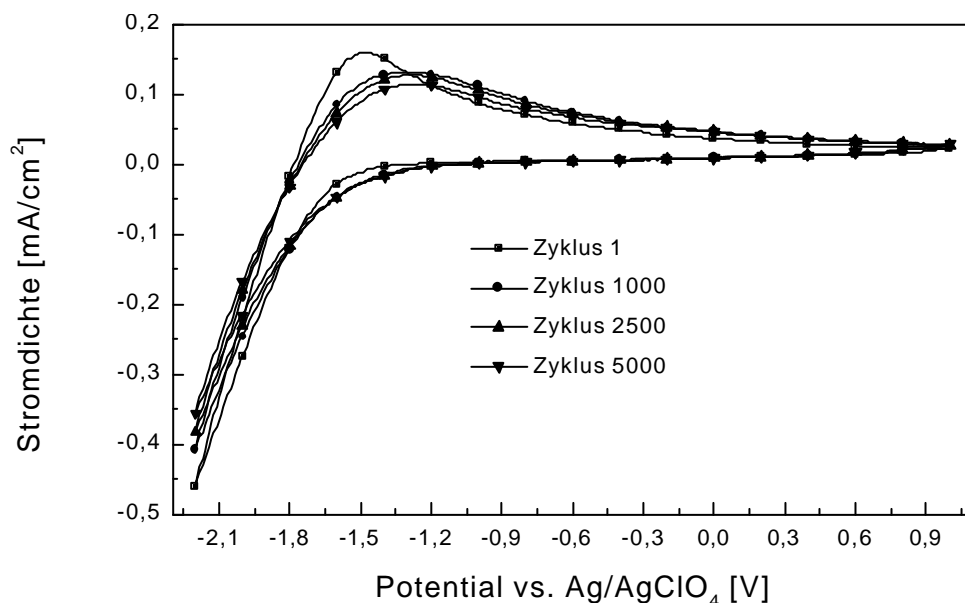


Abbildung 125: Zyklische Voltammogramme einer $Nb_2O_5/0,6TiO_2$ -Beschichtung, die bei 600 °C gesintert wurde. Gemessen wurde der 1., 1000., 2500. und 5000. Zyklus. Scanrate: 50 mV/s.

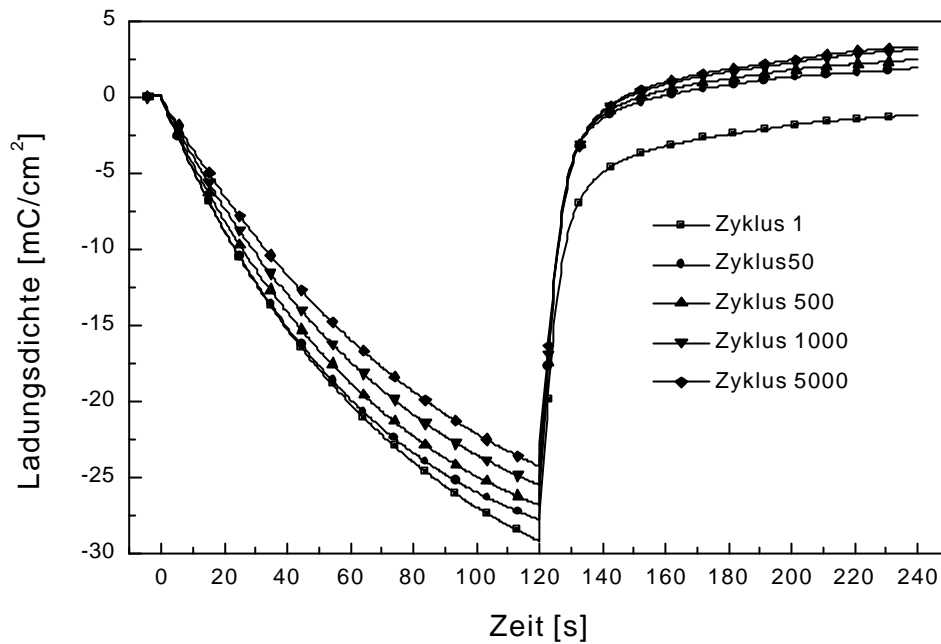


Abbildung 126: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte einer $\text{Nb}_2\text{O}_5/0,6\text{TiO}_2$ -Beschichtung, die bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert wurde. Gemessen wurde der 1., 50., 500., 1000. und 5000. Zyklus. Beladung: $-2,2\text{ V vs. Ag/AgClO}_4$; Entladung: $1,0\text{ V vs. Ag/AgClO}_4$.

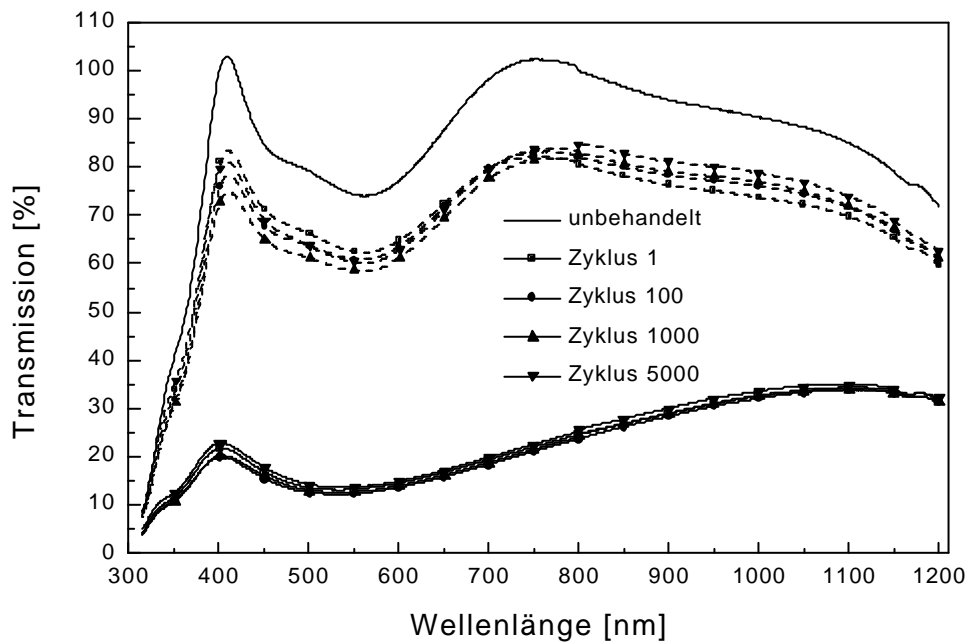


Abbildung 127: Transmissionsspektren im beladenen (durchgehende Linie) und entladenen (unterbrochene Linie) Zustand einer $\text{Nb}_2\text{O}_5/0,6\text{TiO}_2$ -Beschichtung, die bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert wurde. Gemessen wurde der 1., 100., 1000. und 5000. Zyklus. Beladung: $120\text{ s bei }-2,2\text{ V vs. Ag/AgClO}_4$; Entladung: $120\text{ s bei }1,0\text{ V vs. Ag/AgClO}_4$.

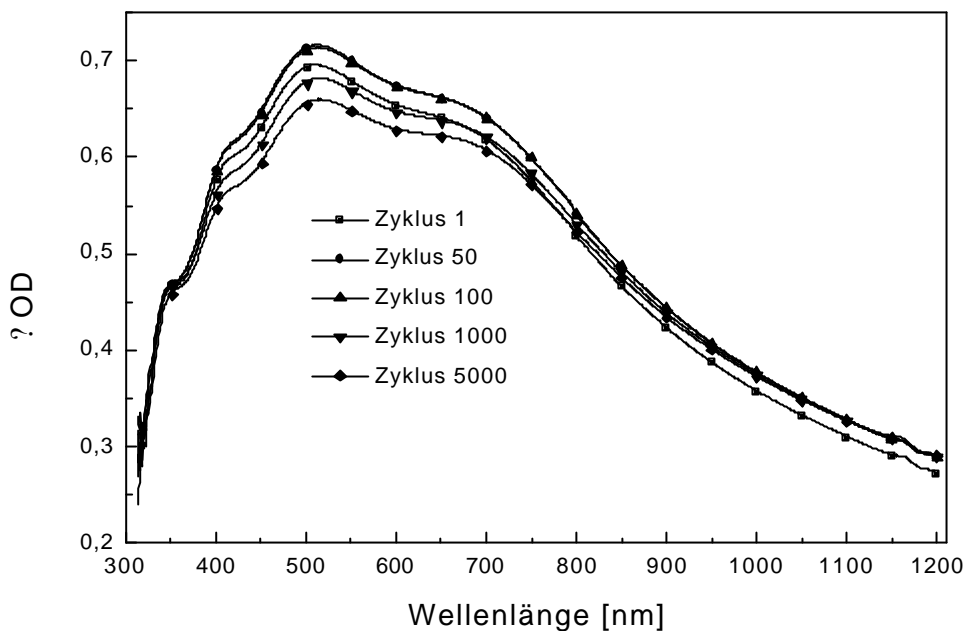


Abbildung 128: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte einer $\text{Nb}_2\text{O}_5,0,6\text{TiO}_2$ -Beschichtung, die bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert wurde. Gemessen wurde der 1., 50., 100., 1000. und 5000. Zyklus. Beladung: 120 s bei $-2,2\text{ V}$ vs. Ag/AgClO_4 ; Entladung: 120 s bei $1,0\text{ V}$ vs. Ag/AgClO_4 .

4.2.4.4 Vergleich der $\text{Nb}_2\text{O}_5,0,6\text{TiO}_2$ -Beschichtung mit Literaturdaten

Die einzige dem Autor bekannte Literaturstelle, in der die Dotierung von Nb_2O_5 mit Titan behandelt wird, ist eine Veröffentlichung von Avellaneda et al. [126]. Als zweiter Precursor wurde Titanisopropoxid verwendet. In ihr wird berichtet, daß die für kristallines Nb_2O_5 typische Blaufärbung schon bei einer um $100\text{ }^\circ\text{C}$ niedrigeren Temperatur auftritt als beim undotierten Nb_2O_5 . Dies kann durch die vorliegende Arbeit nicht bestätigt werden. Desweiteren wird von einer stetigen Erhöhung der bewegten Ladung berichtet. Dies kann ebenfalls nicht bestätigt werden.

Tabelle 34: Vergleich der Meßdaten, der mit Sol T5 gewonnenen, bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ gesinterten $\text{Nb}_2\text{O}_5,0,6\text{TiO}_2$ -Beschichtung mit Beschichtungen aus der Literatur. Verglichen wird die auf die Schichtdicke normierte Ladung, die bei einer zyklischen Voltammetrie eingelagert wird.

Q_{ein}/d [mC/cm ² ·nm]	d [nm]	T_{Sinter} [°C]	Ion	Substrat	Herstellung	Lit.
0,09	100	450	Li^+	ITO (14 ?)	Sol-Gel	Avellaneda et al. [126]
0,01	150	600	Li^+	ITO (10 ?)	Sol-Gel	diese Arbeit

4.2.5 Nb₂O₅-MoO₃

Als Nachbar im Periodensystem der Elemente und ebenfalls elektrochromes Material bietet sich Molybdän zum Dotieren von Nb₂O₅ an. Bei dem Ersetzen von Niobatomen durch Molybdänatome sind keine großen Gitterverzerrungen zu erwarten. Durch das Dotieren mit Mo⁶⁺-Ionen könnte zusätzlich ein n-Halbleiter entstehen. Aber bei keiner der Beschichtungen konnte ein Flächenwiderstand festgestellt werden, der kleiner als 2 M Ω war. Da dem Autor auch durch eine Literaturrecherche keine Literaturstelle zur Kenntnis gelangt ist, in dem Molybdän zur Dotierung von Nb₂O₅ für elektrochrome Zwecke verwendet wurde, kann kein Vergleich mit Literaturdaten gezogen werden.

Zur Solherstellung wurde versucht Molybdänpentachlorid (Sol M1) und Ammoniummolybdattetrahydrat (Sol M2) in Ethanol zu lösen. Es gelang bei keinem der beiden Stoffe, ihn vollkommen in Lösung zu überführen. Dagegen erwies sich Phosphormolybdänsäurehydrat als gut löslich in Ethanol. Daher wurde dies zur Herstellung des Mischoxids benutzt.

Um den Einfluß der Zugabe von Molybdän in einem Nioboxidsol beurteilen zu können, wurden dem Sol E2 unterschiedliche Gehalte an Molybdän zugegeben. Die Verhältnisse von Molybdän zu Niob waren 0,01 (Sol M3), 0,05 (Sol M4), 0,1 (Sol M5), 0,2 (Sol M6), 0,3 (Sol M7), 0,5 (Sol M8) und 1 (Sol M9). Die Sole waren transparent, gelb-grün und etwa drei Monate stabil.

Die Viskosität der Sole wurde in Abhängigkeit vom Molybdängehalt gemessen. Sie steigt mit wachsendem Molybdängehalt von 2,38 mm²/s (ohne Molybdän) über 2,53 mm²/s (Mo : Nb = 0,3) auf 2,79 mm²/s bei Mo : Nb = 1 an (Tabelle 35).

Die Schichtdicke wurde in Abhängigkeit von der Molybdänkonzentration in den Beschichtungssolen gemessen. Die Ziehgeschwindigkeit war 2mm/s. Die Ergebnisse sind in Tabelle 36 dargestellt. Das Sol M9 mit dem Verhältnis Mo:Nb=1 war nicht beschichtungsfähig.

Tabelle 35: Viskositäten des Nb₂O₅-Sols E2 und der Nb₂O₅-MoO₃-Sole M3, M4, M5, M7, M8 und M9.

Molares Verhältnis Molybdän : Niob	Viskosität [mm ² /s]
0	2,38
0,01	2,37
0,05	2,41
0,1	2,40
0,3	2,53
0,4	2,60
0,5	2,58
1	2,79

Tabelle 36: Schichtdicken von Nb_2O_5 (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Schichten die mit den Solen M1 bis M8 hergestellt wurden. Ziehgeschwindigkeit: 2 mm/s, Endtemperatur: 450 °C.

Molverhältnis Mo/Nb	Schichtdicke [nm]
0	67 ? 3
0,01	69 ? 4
0,05	78 ? 3
0,1	87 ? 3
0,2	90 ? 4
0,3	101 ? 2
0,5	123 ? 6

4.2.5.1 Variation von Molybdänanteil und Sintertemperatur

Der Einfluß der Molybdänkonzentration wurde bei den Sintertemperaturen 450 °C, 500 °C und 600 °C untersucht.

450 °C

Bei der Sintertemperatur 450 °C können abhängig von der Molybdändotierung mehrere Phasen beobachtet werden (Abbildung 129). Ohne Dotierung ist das Nb_2O_5 röntgenamorph. Durch Zugabe von 5 mol-% Molybdän entsteht eine stark texturierte, kristalline, hexagonale Phase (JCPDS 28-317). Die Kristallitgröße in dieser Phase liegt bei ca. 64 nm. Es ist die gleiche Phase, die bei undotiertem Nb_2O_5 erst bei 480 °C auftritt. Bei 10 mol-% Molybdändotierung tritt untexturiertes Nb_2O_5 der gleichen Modifikation auf. Die Kristallitgröße ist auf ca. 42 nm gesunken. Ab 20 mol-% Molybdänzugabe sind zusätzliche Peaks zu erkennen, die nicht mehr dieser Modifikation zugeordnet werden können. Die Peaks können zwar der orthorhombischen $Nb_{12}O_{29}$ -Datei JCPDS 34-1169 [154] zugeordnet werden, aber keiner MoO_3 - oder Nb_2O_5 - MoO_3 -Phase. Wahrscheinlich substituieren die Molybdänatome Niobatome im Gitter. Durch ihre Nachbarschaft im Periodensystem, sind ihre Streuquerschnitte ähnlich, so daß röntgenographisch ein Nioboxid-Gitter vorgetäuscht wird. Die Kristallitgröße in dieser Phase liegt bei ca. 15 nm. Das Gefüge besteht zum größten Teil aus Kristallen der zweiten Phase.

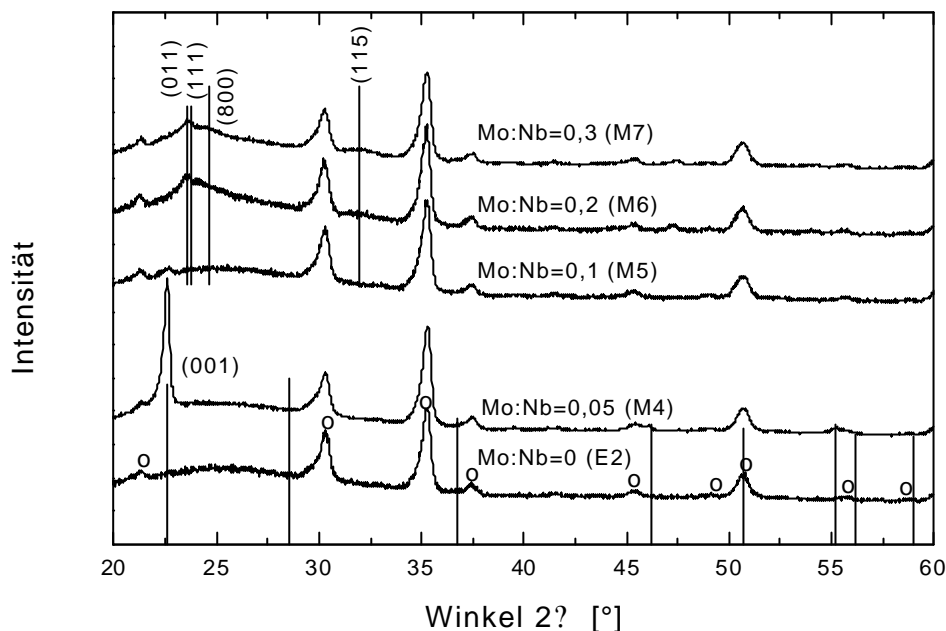


Abbildung 129: Röntgendiffraktogramme von Nb_2O_5 - (Sol E2) und $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 450 °C. \circ : ITO-Reflexe. Die unteren senkrechten Linien entsprechen der Datei JCPDS 28-317 (Nb_2O_5), die oberen der Datei JCPDS 34-1169 (Nb_2O_5).

Die Zyklischen Voltammetrien (Abbildung 130) weisen bis 10 mol-% Molybdänzugabe (bezogen auf Niob) einen flachen Oxidationspeak auf. Der Oxidationspeak verschiebt sich von -1,2 V (undotiert und 5 mol-% Molybdändotierung) auf -1,0 V (10 mol-% Mo). Mit Auftreten der zweiten, orthorhombischen Phase bei höheren Molybdänkonzentrationen ist ein ausgeprägter Oxidationspeak zu beobachten. Er verschiebt sich von -0,95 V (20 mol-% Molybdän) auf -0,84 V (30 mol-% Molybdändotierung).

Die potentiostatisch eingebaute Ladungsdichte (Abbildung 131) steigt mit anwachsender Molybdändotierung von 16 mC/cm^2 bei der undotierten Probe bis zu einem Maximum von 35 mC/cm^2 bei 20 mol-% Zugabe an. Die Einbaukinetik ist langsam, der Ladungseinbau ist nach 120 Sekunden noch nicht komplett. Dies gilt insbesondere für die nur wenig dotierten Proben. Der Ladungsausbau geschieht sehr langsam. Auch er ist nach 120 Sekunden noch nicht beendet. Es fällt auf, daß weitaus mehr Ladung aus- als eingebaut wird. Dies läßt sich abgesehen von Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten, die einen zusätzlichen Stromfluß verursachen auf den langsamen Ladungsausbau und das benutzte potentiostatische Schaltgerät zurückführen. Dieses Gerät benötigt einige Zeit, um das Ausbaupotential einzustellen. Diese Zeit ist abhängig von der jeweiligen Arbeitselektrode. Bei den mit Molybdän dotierten Proben war dies mehr als eine Minute. Dadurch wurde wahrscheinlich am Schaltgerät bei keinem Zyklus die gesamte Ladung ausgebaut. Diese „überschüssige“ Ladung wurde bei den elektrochemischen Messungen mitausgebaut. Da aber am Schaltgerät während der gesamten zwei Minuten Ladung ausgebaut wurde und um die Ergebnisse mit denen der anderen entwickelten Beschichtungen vergleichen zu können, wurde die Zeit nicht geändert.

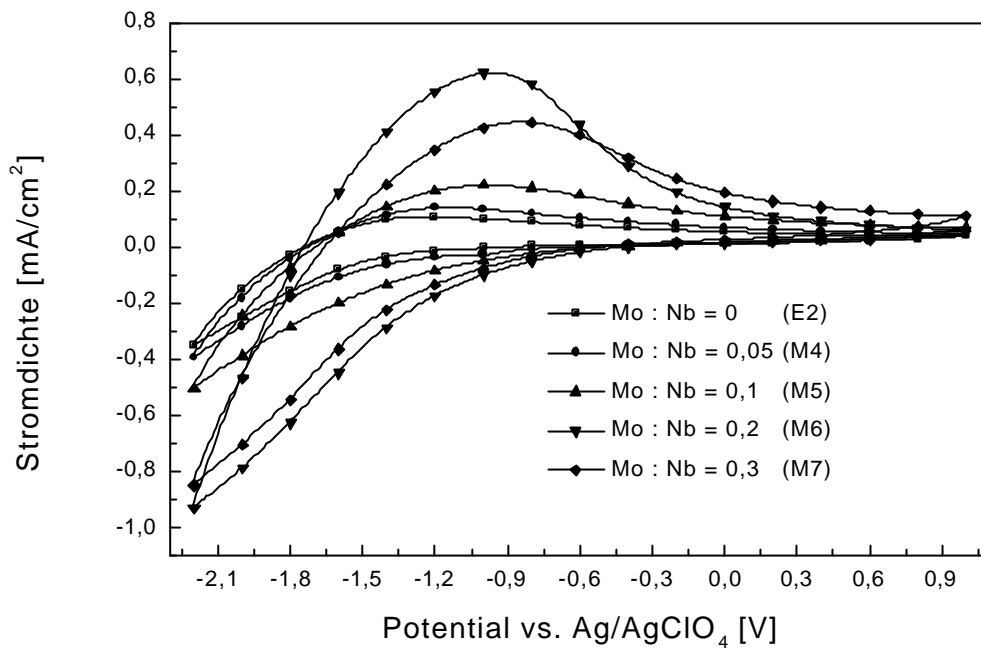


Abbildung 130: Zyklische Voltammogramme von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 450 °C. Scanrate: 50 mV/s. Zyklus 50.

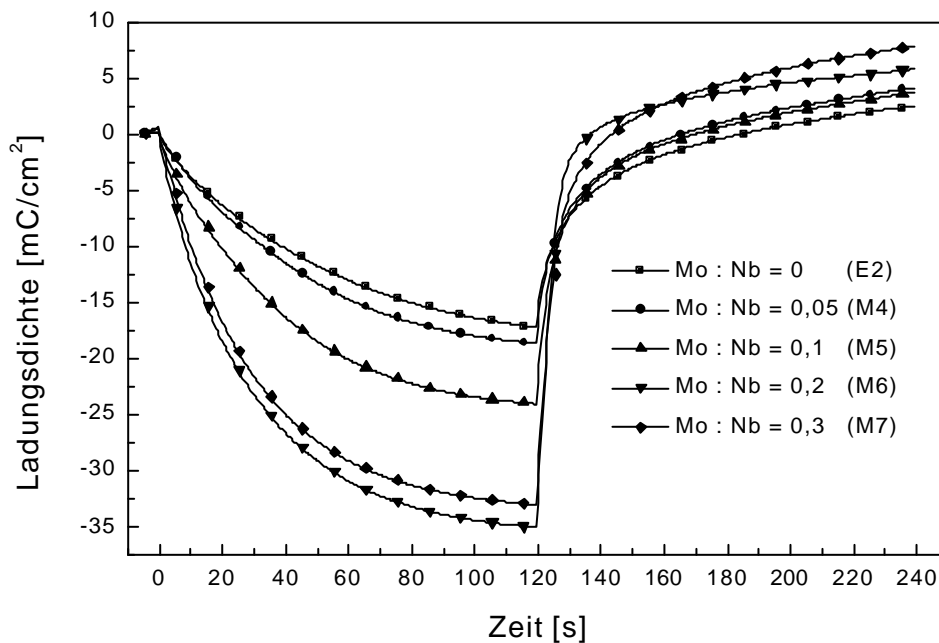


Abbildung 131: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 450 °C. Beladung: 120 s bei -2,2 V vs. $AgAgClO_4$; Entladung: 120 s bei +1,0 V vs. $AgAgClO_4$. Zyklus 50.

Die Transmission im gefärbten Zustand kann im Spektrum zwischen 300 und 450 nm in 3 Konzentrationsbereiche unterteilt werden (Abbildung 132). Der erste Bereich umfaßt die undotierte, röntgenamorphe Probe, die eine braune Färbung aufweist, der zweite Bereich die Proben bis 10 mol-% Molybdänzugabe, deren Transmission oberhalb derjenigen der undotierten Probe verläuft. Die Spektren mit 5 und 10 mol-% Dotierung sind trotz der so unterschiedlichen Röntgendiffraktogramme fast identisch. Womöglich sind beide nur teilkristallin und die braune Färbung ist auf die vorhandenen amorphen Bereiche zurückzuführen. Der dritte Bereich umfaßt die Proben mit den orthorhombischen Kristalliten. Die resultierende Färbung innerhalb der orthorhombischen Phase ist braungrau. Die maximale Einfärbung wird bei 20 mol-% Molybdänzugabe erreicht. Die Transmission im entfärbten Zustand wächst mit steigendem Molybdängehalt bis zu einem Maximum bei 10 mol-% Molybdänzugabe und fällt mit dem Phasenübergang wieder. Die Restfärbung (Tabelle 37) verringert sich beim Übergang von der amorphen zur kristallinen Phase und steigt dann wieder.

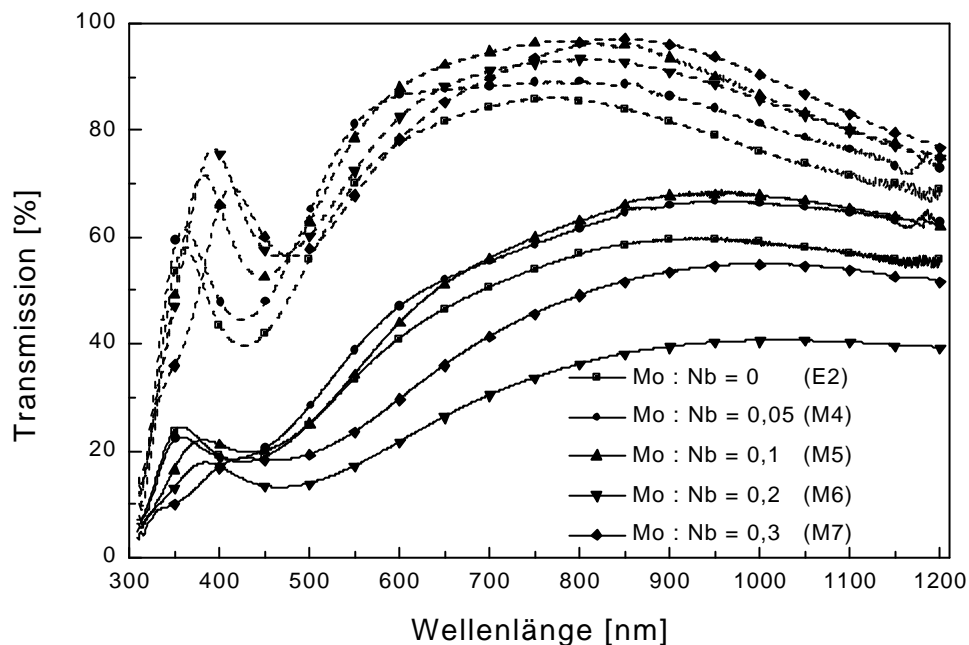


Abbildung 132: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten Zustand (gestrichelte Linie) von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 450 °C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

Tabelle 37: Lichttransmissionsgrad τ im unbehandelten Zustand und nach 50 Zyklen von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 450 °C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$.

Molares Verhältnis Mo : Nb	0	0,01	0,05	0,1	0,2	0,3
$\tau_{\text{unbehandelt}}$	0,90	0,95	0,89	0,86	0,85	0,80
$\tau_{50. \text{ Zyklus}}$	0,69	0,79	0,78	0,73	0,73	0,69
Restfärbung $\tau_{\text{?}}$	0,21	0,16	0,11	0,13	0,12	0,11

Dies wirkt sich auf die Änderung der optischen Dichte (Abbildung 133) aus. Sie steigt bis zu einem Maximum bei 20 mol-% Molybdänzugabe an und fällt dann wieder. Allen Proben

ist gemeinsam, daß die maximale Änderung der optischen Dichte zwischen 400 nm und 500 nm liegt, und sie bei höheren Wellenlängen stark abfällt. Das Einschwingverhalten (Abbildung 134) nimmt mit steigendem Molybdängehalt ab, bis es bei 20 mol-% Dotierung nicht mehr vorhanden ist. Ab 20 mol-% Molybdänzugabe sinkt die Änderung der optischen Dichte mit der Zyklenzahl.

Bei der Färbefizienz bei 550 nm (Abbildung 135) können zwei Konzentrationsbereiche unterschieden werden. Im ersten Bereich fällt die Färbefizienz von $19,7 \text{ cm}^2/\text{C}$ bei der undotierten Probe auf $16 \text{ cm}^2/\text{C}$ bei 10 mol-% Dotierung. Im Bereich der zweiten kristallinen Phase ist die Färbefizienz mit $20,1 \text{ cm}^2/\text{C}$ bei 20 mol-% Molybdänzugabe maximal und fällt dann wieder auf $15,5 \text{ cm}^2/\text{C}$ bei 30 mol-% Molybdänzugabe.

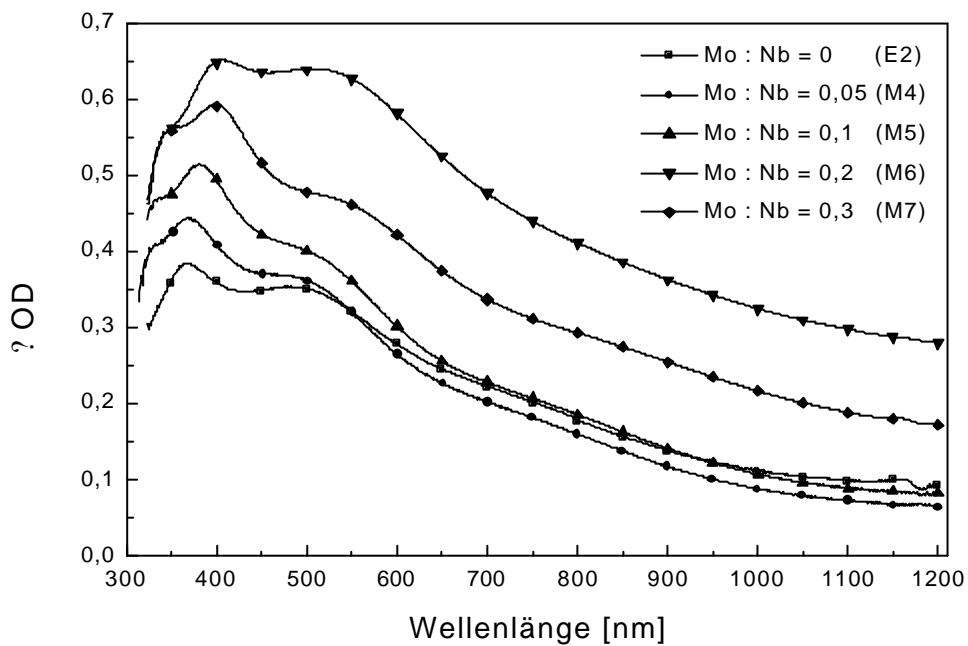


Abbildung 133: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgClO_4 ; Entfärbung: 120 s bei $+1,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgClO_4 . Zyklus 50.

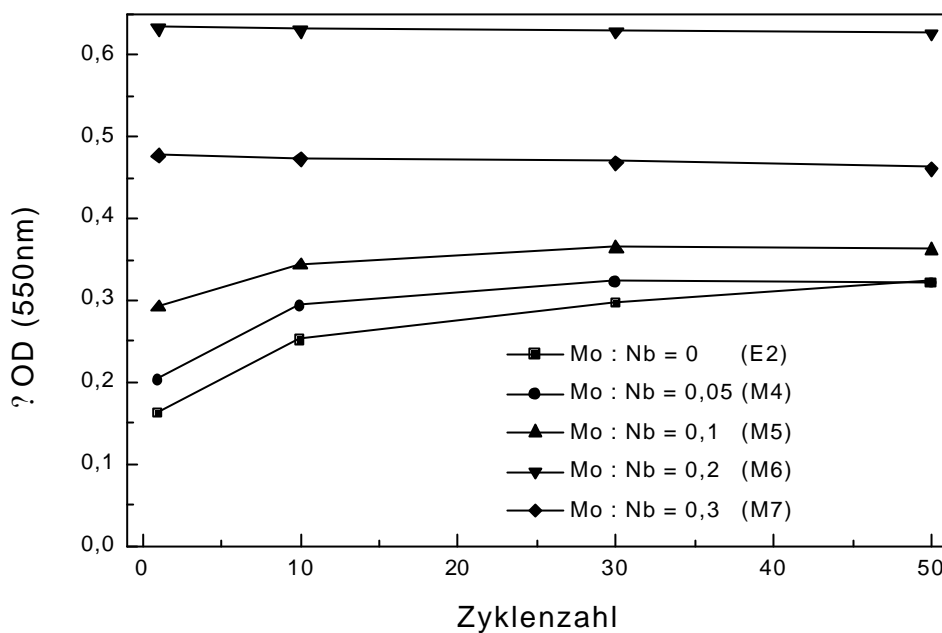


Abbildung 134: Zyklenzahlabhängigkeit der Änderung der optischen Dichte bei 550 nm von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sinter Temperatur: 450 °C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. AgAgClO_4 ; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. Ag/AgClO_4 .

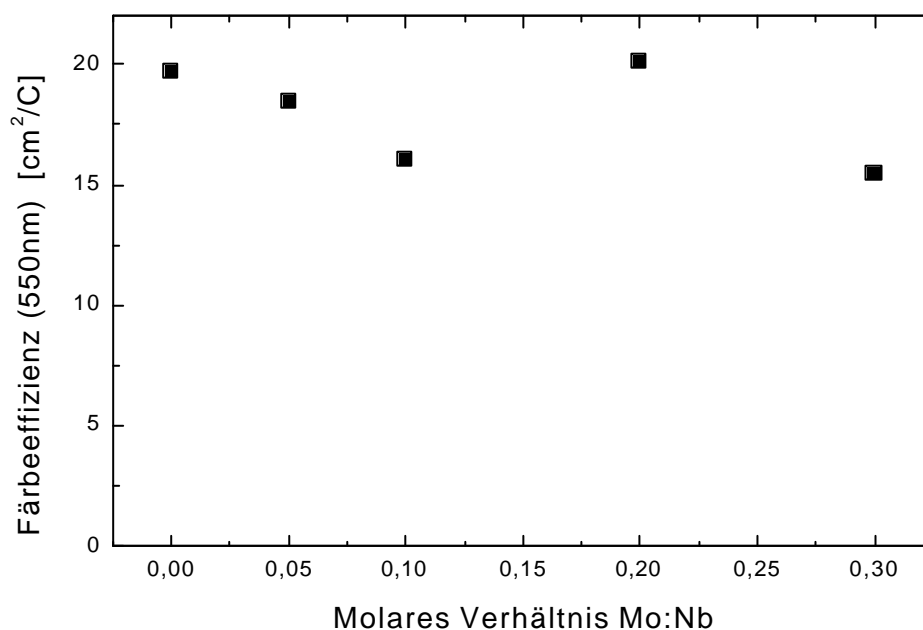


Abbildung 135: Abhängigkeit der Färbefizienz bei 550 nm vom molaren Verhältnis Molybdän / Niob von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden.. Sinter Temperatur: 450 °C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. AgAgClO_4 . Zyklus 50. Der maximale Fehler ist 1,6 %.

Das Auftreten der orthorhombischen Phase bedeutet bei 450 °C eine wesentliche Verbesserung der elektrochromen Eigenschaften. Der Ladungseinbau erhöht sich, die Einfärbung verbessert sich bei gleichzeitiger Erniedrigung der Restfärbung. Die Änderung der optischen Dichte und die Färbefizienz steigen ebenfalls. Sie sind bei 20 mol-%

Molybdändotierung maximal. Daher ist dies bei der Sinter Temperatur 450 °C die optimale Dotierung.

500 °C

Die Röntgendiffraktogramme der bei 500 °C gesinterten Proben (Abbildung 136) zeigen, daß durch die Dotierung mit 20 mol-% oder mehr Molybdän eine zweite Phase entsteht. Die erste Phase ist die hexagonale Nb₂O₅-Phase. Innerhalb dieser Phase (bis 10 mol-% Molybdänzugabe) ist die Probe bezüglich der (001)-Ebene texturiert. Die Kristallitgröße sinkt mit zunehmender Molybdändotierung von 107 nm auf 42,9 nm bei der mit 10 mol-% Molybdän dotierten Probe. In der zweiten Phase treten wie bei 450 °C neben den hexagonalen Kristallen, solche mit einer orthorhombischen Symmetrie auf (Nb₁₂O₂₉-Datei, JCPDS 34-1169). Die Kristallitgröße der orthorhombischen Kristalle innerhalb dieser Mischphase liegt bei etwa 20 nm.

In Abbildung 137 ist eine TEM-Aufnahme der mit 20 mol-% Molybdän dotierten Probe zu sehen. Die Probe ist stark verdichtet. Es ist kaum Porosität zu erkennen. Neben grobkristallinen sind auch feinkristalline Bereiche zu sehen. Die grobkristallinen Regionen stehen nicht in Widerspruch zu den röntgenographisch gemessenen Korngrößen. Aufgrund des zu geringeren Auflösungsvermögens des TEM können benachbarte Körner geringer Größe, die nur durch Kleinwinkelkorngrenzen getrennt sind, nicht aufgelöst werden und erscheinen im Verbund als größere Kristalle [155].

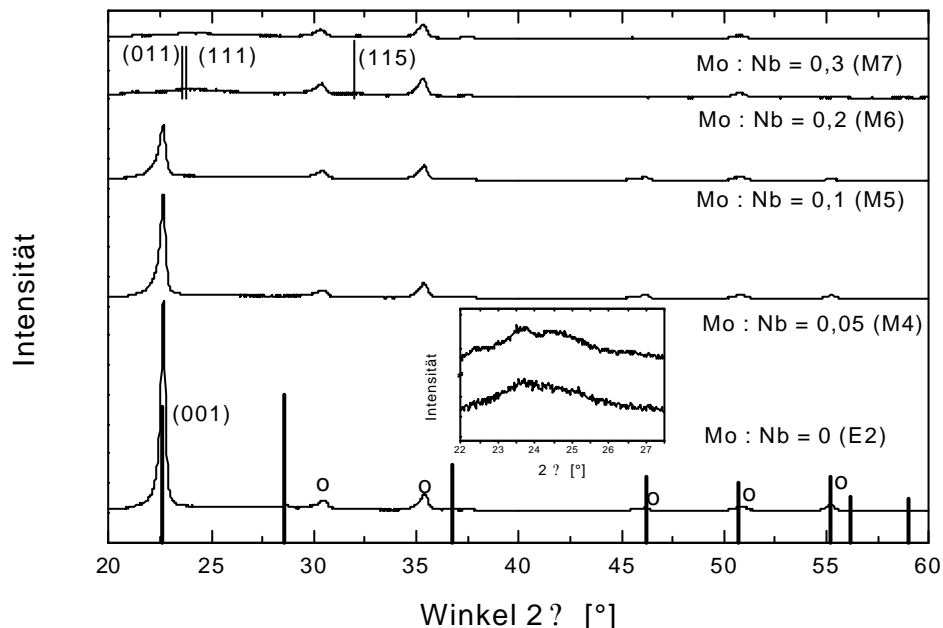


Abbildung 136: Röntgendiffraktogramme von Nb₂O₅- (Sol E2) und Nb₂O₅-MoO₃-Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sinter Temperatur: 500°C. Das Inlay zeigt einen Ausschnitt der Proben mit 20 und 30 mol-% Molybdänzugabe zwischen 22 und 28 Grad. \circ : ITO-Reflexe. Die unteren senkrechten Linien entsprechen der Datei JCPDS 28-317 (Nb₂O₅), die oberen der Datei JCPDS 34-1169 (Nb₁₂O₂₉).

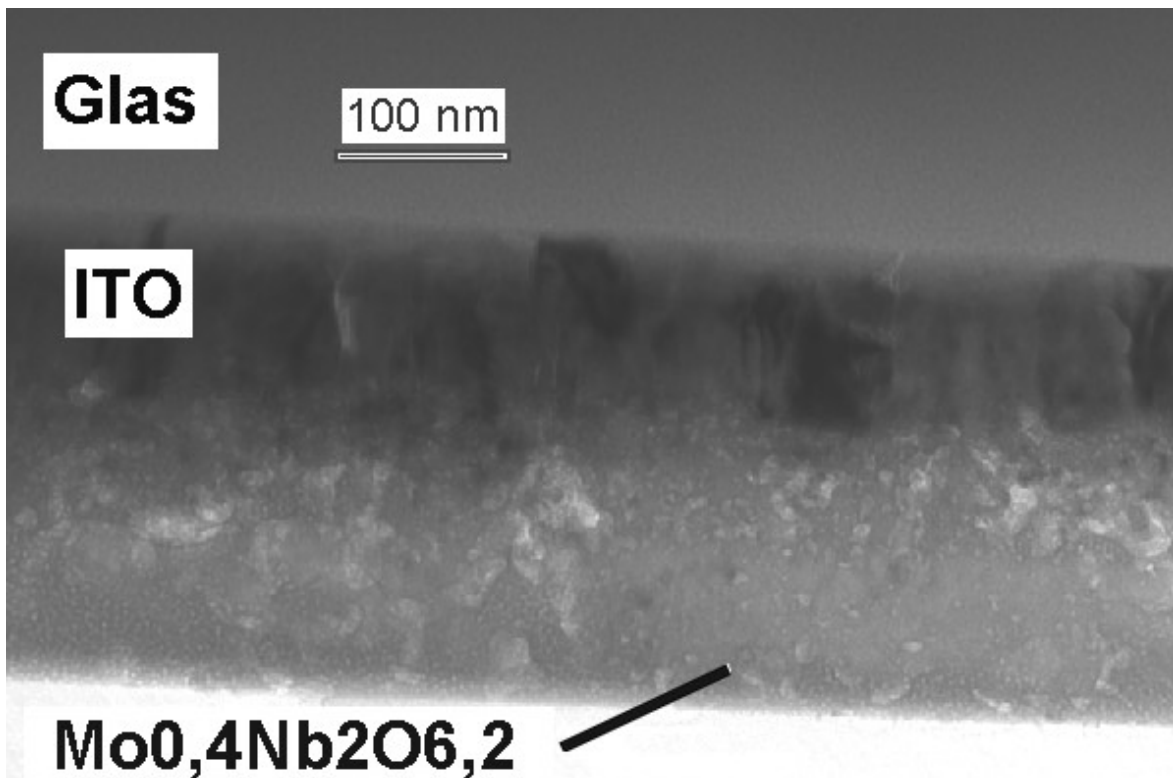


Abbildung 137: HR-TEM-Aufnahme eines Querschnittspräparates einer $\text{Nb}_2\text{O}_5/0,4\text{MoO}_3$ -Beschichtung, die mit dem Sol M6 hergestellt und bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert wurde. Als Substrat diente ITO.

Die Zyklischen Voltammetrien (Abbildung 138) zeigen bis 5 mol-% Molybdänzugabe (bezogen auf Niob) einen flachen Verlauf. Die Probe mit 5 mol-% Molybdänzugabe weist einen Einbaupik bei $-1,5\text{ V}$ auf. Ab 10 mol-% Molybdänzugabe tritt ein ausgeprägter Oxidationspik auf. Der Oxidationspik verschiebt sich von $-1,65\text{ V}$ (bis 5 mol-% Molybdänzugabe) mit steigendem Molybdängehalt zu positiveren Potentialen bis auf $-0,7\text{ V}$ vs. Ag/AgClO_4 bei 30 mol-% Molybdänzugabe.

Die bei den Chronoamperometrien eingebaute Ladung (Abbildung 139) steigt mit steigendem Molybdängehalt im Sol bis auf $40\text{ mC}/\text{cm}^2$ bei 30 mol-% Dotierung. Die Kinetik des Ladungstransports ist langsam. Sowohl der Ladungseinbau wie auch der Ladungsausbau sind nach 120 Sekunden noch nicht komplett. Die chronopotentiometrisch bestimmte spezifische Ladekapazität der Beschichtung mit 20 mol-% Molybdädotierung beträgt $97,4 \pm 4,2\text{ mAh}/\text{g}$. Dies sind $17,3\text{ mAh}/\text{g}$ weniger als diejenige der undotierten Probe bei gleicher Sintertemperatur.

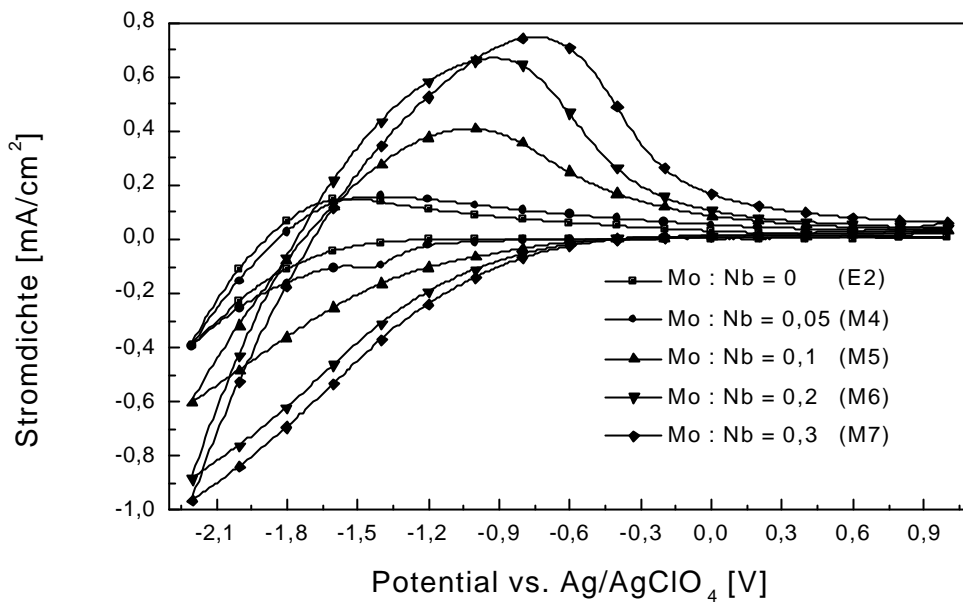


Abbildung 138: Zyklische Voltammogramme von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $500^\circ C$, Scanrate: 50 mV/s . Zyklus 50.

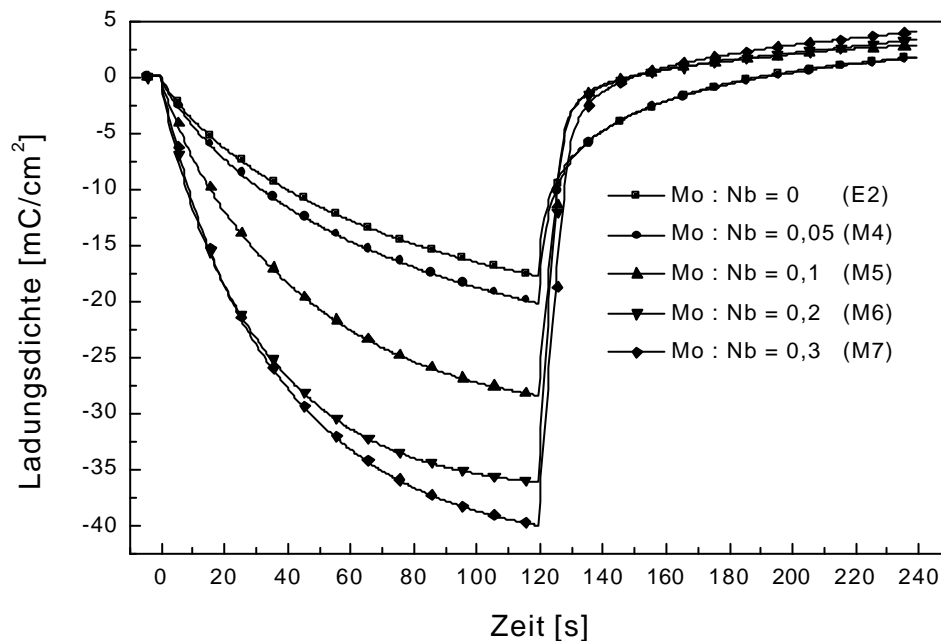


Abbildung 139: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $500^\circ C$. Einbau: 120 s bei $-2,2\text{ V}$ vs. $AgAgClO_4$; Ausbau: 120 s bei $+1,0\text{ V}$ vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

Die Transmission im gefärbten Zustand (Abbildung 140) kann in zwei Konzentrationsbereiche unterteilt werden. Im ersten Bereich bis 5 mol-% Molybdändotierung färben die Proben bei Li^+ -Beladung blau ein. Bei dieser Konzentration ist die Transmission höher als im undotierten Zustand. Bei höheren Molybdänzugaben sinkt die Transmission im gefärbten Zustand mit steigender Molybdänkonzentration. Diese Proben färben grau ein. Die Transmission im entfärbten Zustand sinkt mit steigender Molybdänkonzentration. Die Restfärbung (Tabelle 38) steigt von 0,05 bei der undotierten und der mit 5 mol-% Molybdän dotierten Probe auf 0,1 bei höher dotierten Proben.

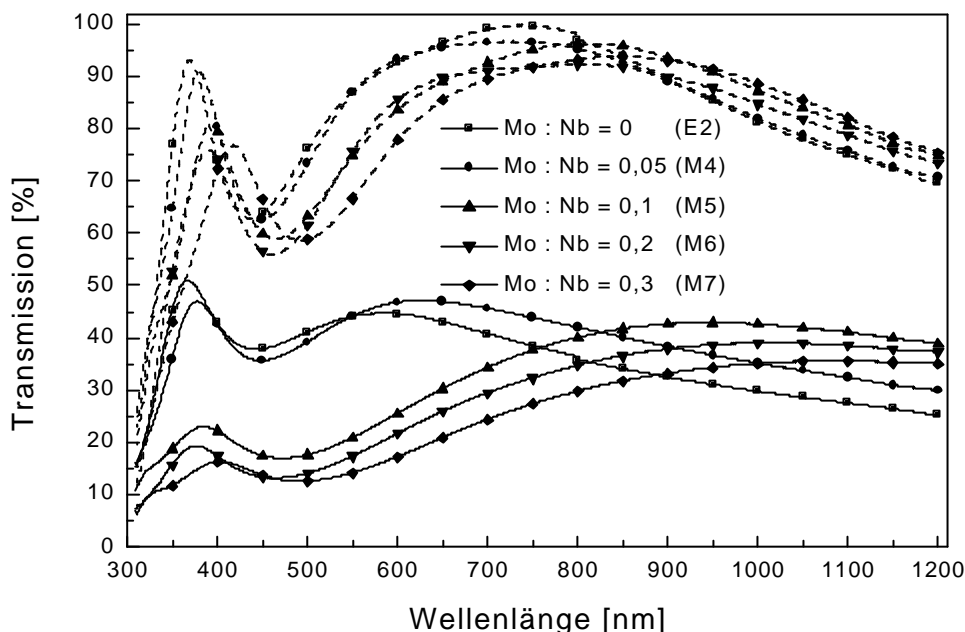


Abbildung 140: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten Zustand (gestrichelte Linie) von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C . Einfärbung: 120 s bei $-2,2\text{ V}$ vs. AgAgClO_4 ; Entfärbung: 120 s bei $+1,0\text{ V}$ vs. Ag/AgClO_4 . Zyklus 50.

Tabelle 38: Lichttransmissionsgrad τ im unbehandelten Zustand und nach 50 Zyklen von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C . Einfärbung: 120 s bei $-2,2\text{ V}$ vs. AgAgClO_4 ; Entfärbung: 120 s bei $+1,0\text{ V}$ vs. Ag/AgClO_4 .

Molares Verhältnis Mo:Nb	0	0,05	0,1	0,2	0,3
$\tau_{\text{unbehandelt}}$	0,91	0,91	0,85	0,87	0,80
$\tau_{50. \text{ Zyklus}}$	0,86	0,86	0,75	0,76	0,69
Restfärbung τ	0,05	0,05	0,10	0,11	0,11

Die beiden Bereiche können auch im Spektrum der Änderung der optischen Dichte (Abbildung 141) unterschieden werden. Im ersten Bereich ist die Änderung der optischen Dichte der undotierten Probe größer als die der dotierten Probe. Die Änderung wächst mit steigender Wellenlänge. Die Änderung der optischen Dichte des zweiten Bereichs ist im sichtbaren Spektralbereich größer als im ersten Bereich. Sie wächst mit steigender

Molybdänkonzentration im Sol bis auf 0,65 im sichtbaren Spektralbereich bei 30 mol-% Dotierung an. Bei den dotierten Proben existiert kein Einschwingverhalten (Abbildung 142). Nur die mit 30 mol-% Molybdän dotierte Probe weist ein Verhalten auf, das sich mit der Zyklenzahl verschlechtert.

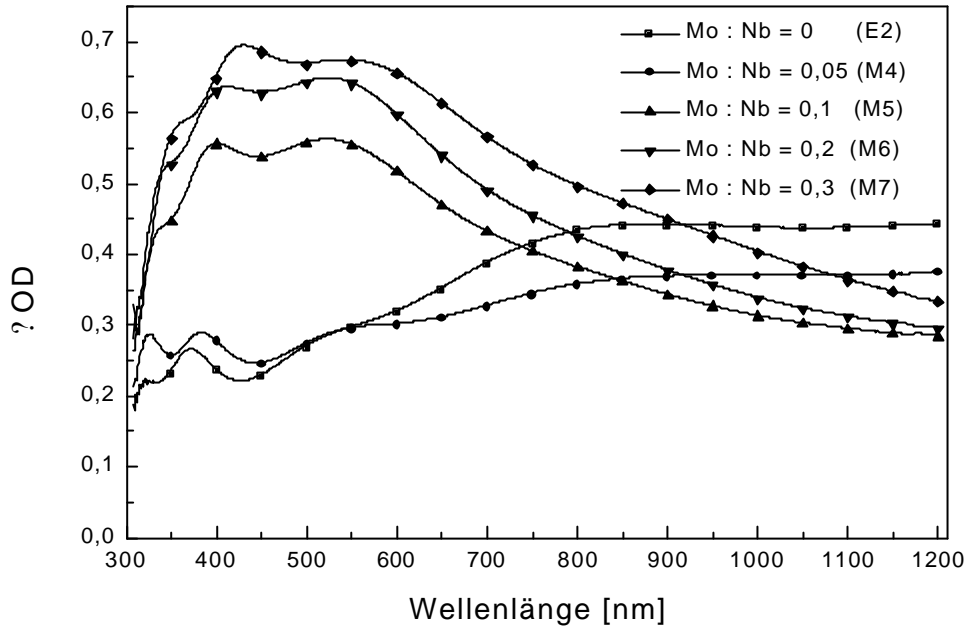


Abbildung 141: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $500^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

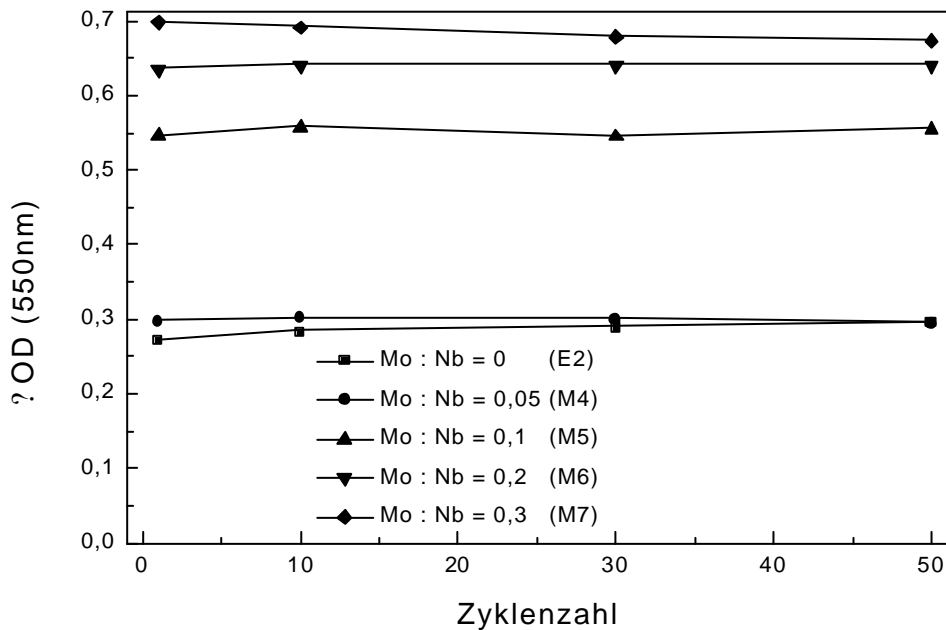


Abbildung 142: Zyklusabhängigkeit der Änderung der optischen Dichte bei 550 nm von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: $500^\circ C$. Einfärbung: 120 s bei $-2,2$ V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$.

Die Färbefizienz (Abbildung 143) steigt nach Erreichen des Minimums bei 5 mol-% Molybdänzugabe mit steigendem Molybdängehalt im Sol bis auf $21 \text{ cm}^2/\text{C}$ bei 30 mol-% Dotierung an.

Bei der Sintertemperatur $500 \text{ }^\circ\text{C}$ führt die Entstehung der orthorhombischen Phase nur teilweise eine Verbesserung der elektrochromen Eigenschaften herbei. Die eingebaute Ladung erhöht sich und die Einfärbung verbessert sich, allerdings bei erhöhter Restfärbung. Aufgrund des starken Anstiegs der Änderung der optischen Dichte und der Färbefizienz kann von einer Verbesserung gesprochen werden. Da die mit 30 mol-% Molybdän dotierte Probe ihre Eigenschaften mit steigender Zyklenzahl verschlechtert, ist die Dotierung mit 20 mol-% Molybdän die optimale Dotierung.

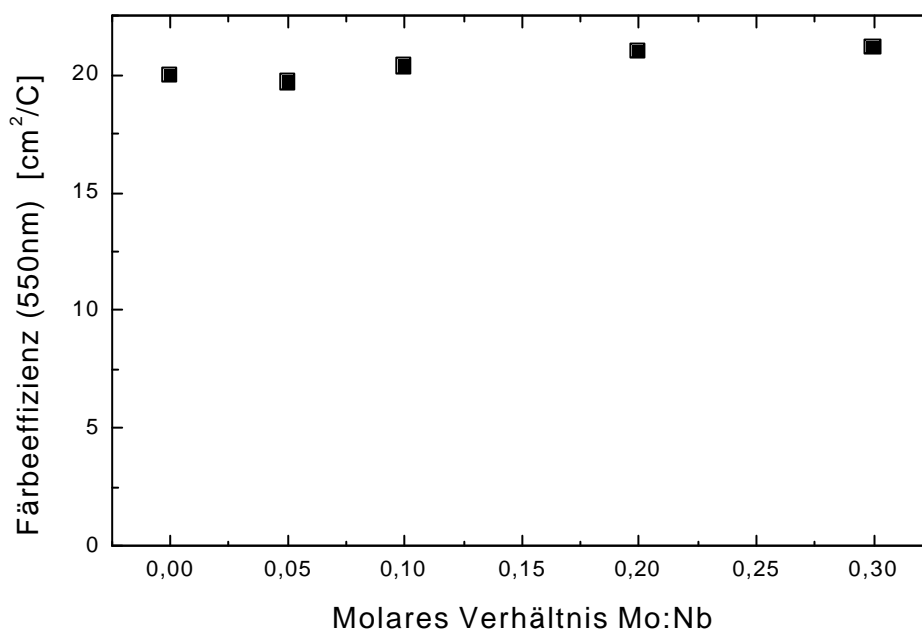


Abbildung 143: Abhängigkeit der Färbefizienz bei 550 nm mit dem molaren Verhältnis von Molybdän zu Niob von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C . Einfärbung: 120 s bei $-2,2 \text{ V}$ vs. AgAgClO_4 . Zyklus 50. Der maximale Fehler ist $1,3 \%$.

600 °C

Die Röntgendiffraktogramme der bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ gesinterten Proben (Abbildung 144) zeigen in Abhängigkeit von der Molybdändotierung, wie bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$, zwei verschiedene kristalline Phasen. Bis 5 mol-% Molybdändotierung tritt eine hexagonale Nb_2O_5 -Phase (JCPDS 28-317) auf. Die Kristallitgröße dieser Phase nimmt mit zunehmender Molybdändotierung von 40 nm auf ca. 15 nm ab. Der (001)-Peak dieser Phase ist bis 30 mol-% Molybdändotierung existent. Ab 10 mol-% Molybdänzugabe treten drei weitere Peaks auf, während die Peaks der hexagonalen Phase bis auf den (001)-Peak verschwinden. Wie bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ und $600 \text{ }^\circ\text{C}$ können die zusätzlichen Peaks nur der Nioboxiddatei JCPDS 36-1169 ($\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ [154]) zugeordnet werden, die eine orthorhombische Symmetrie besitzt. Es konnte weder eine passende MoO_3 - noch eine Nb_2O_5 - MoO_3 -Datei gefunden werden. Die aus den orthorhombischen Kristallen berechnete Kristallitgröße ist etwa 15 nm .

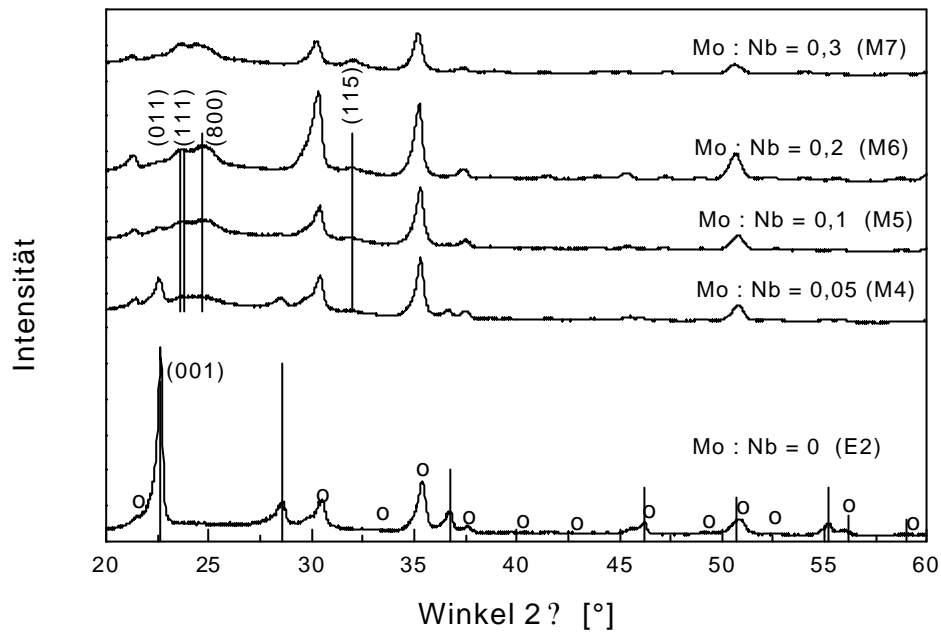


Abbildung 144: Röntgendiffraktogramme von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C. \circ : ITO-Reflexe. Die unteren senkrechten Linien entsprechen der Datei JCPDS 28-317 (Nb_2O_5), die oberen der Datei JCPDS 34-1169 ($Nb_{12}O_{29}$).

Die Zyklischen Voltammetrien (Abbildung 145) weisen mit Auftreten der zweiten Phase bei 10 mol-% Molybdänzugabe einen ausgeprägten Oxidationspeak auf. Der Oxidationspeak verschiebt sich von -1,5 V vs. $Ag/AgClO_4$ bei Dotierungen bis 5 mol-% Molybdänzugabe bis auf -0,85 V vs. $Ag/AgClO_4$ bei 30 mol-% Molybdänzugabe.

Die eingebaute Ladung (Abbildung 146) sinkt bis auf 16 mC/cm^2 bei 5 mol-% Dotierungsmenge und steigt dann mit Auftreten der zweiten Phase bis auf 32 mC/cm^2 bei 30 mol-% Molybdänzugabe. Der Ladungseinbau ist nach 120 Sekunden komplett. Der Ladungsausbau ist nach 120 Sekunden noch nicht abgeschlossen. Die ausgebaute Ladung ist insbesondere bei der mit 30 mol-% dotierten Probe höher als die eingebaute Ladung. Dies deutet wie bei den bei 450 °C gesinterten Proben neben den Nebenreaktionen des Elektrolyten auf eine langsame Ausbaukinetik in Verbindung mit der mangelhaften Apparatur zum Schalten der Schichten hin. Dies lässt sich durch Messungen des Diffusionskoeffizienten nicht bestätigen. Der Diffusionskoeffizient der undotierten Probe ($2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$) ist mit dem der mit 20 mol-% dotierten Probe ($5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$) fast identisch.

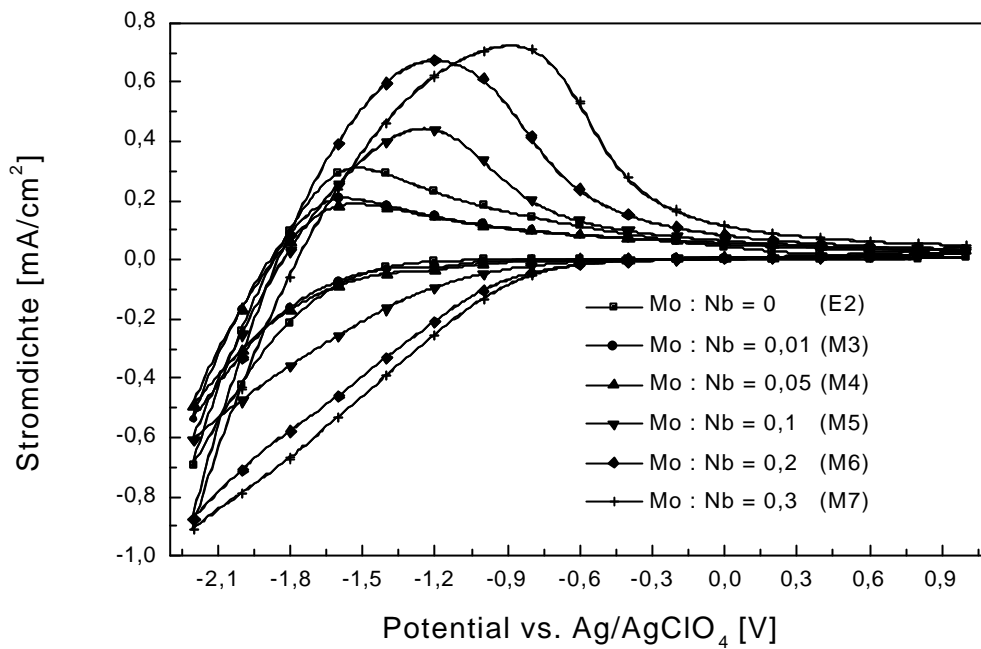


Abbildung 145: Zyklische Voltammogramme von Nb₂O₅- (Sol E2) und Nb₂O₅-MoO₃-Beschichtungen, die mit den Solen M3, M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C, Scanrate: 50 mV/s. Zyklus 50.

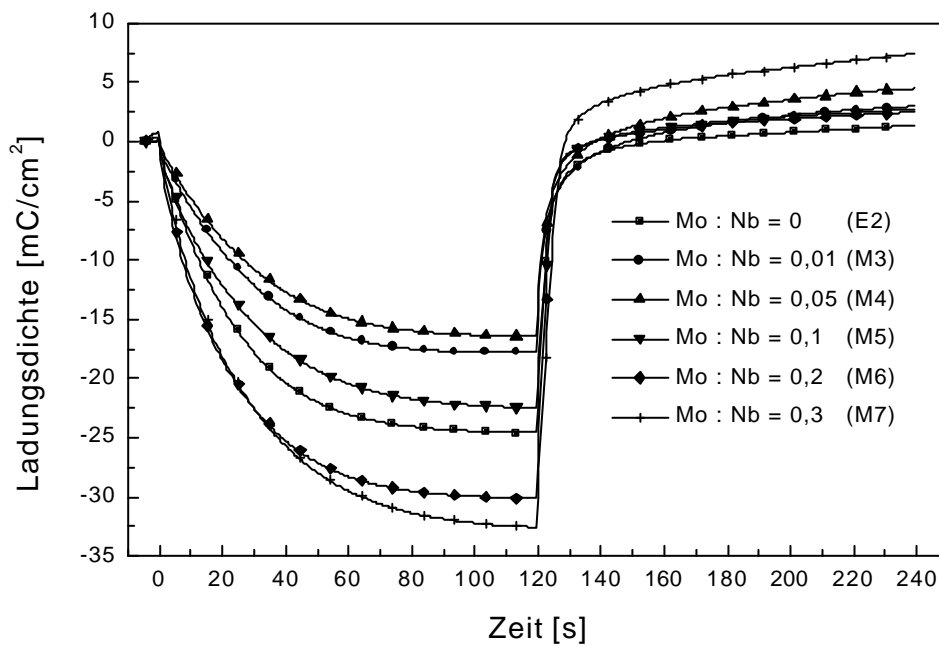


Abbildung 146: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte von Nb₂O₅- (Sol E2) und Nb₂O₅-MoO₃-Beschichtungen, die mit den Solen M3, M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C. Einbau: 120 s bei -2,2 V vs. AgAgClO₄; Ausbau: 120 s bei +1,0 V vs. Ag/AgClO₄. Zyklus 50.

Die Transmission im gefärbten Zustand (Abbildung 147) steigt in Abhängigkeit von der Konzentration bis 1 mol-% Molybdänzugabe und sinkt danach stetig. Dabei können an den Spektren zwei Bereiche unterschieden werden. Zum einen der Bereich bis 5 mol-% Molybdändotierung, der wie bei den undotierten Proben zu einer blauen Färbung führt. Zum anderen der Konzentrationsbereich ab 10 mol-% Molybdänzugabe, der eine verstärkte Absorption im gesamten sichtbaren Spektralbereich aufweist. Dadurch färben sich diese Proben bei Beladung grau. Die Transmission im entfärbten Zustand ist bei der Dotierung mit 5 mol-% Molybdän maximal. Erst bei 30 mol-% Molybdänzugabe ist eine Restfärbung von 0,1 zu beobachten (Tabelle 39).

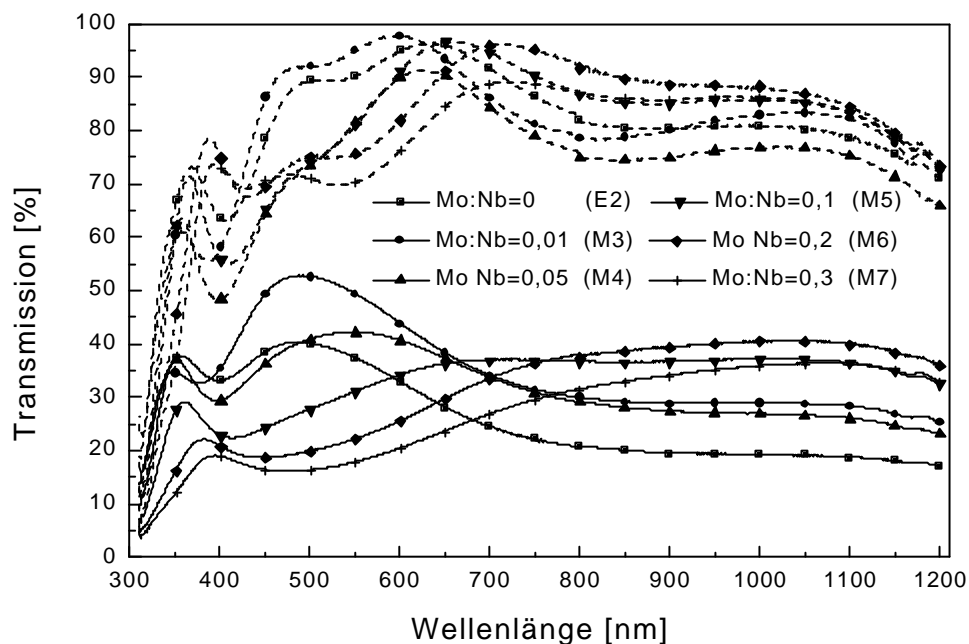


Abbildung 147: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgezogene Linie) und entfärbten Zustand (gestrichelte Linie) von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M3, M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sinter Temperatur: 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

Tabelle 39: Lichttransmissionsgrad τ im unbehandelten Zustand und nach 50 Zyklen von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M3, M4, M5 und M7 hergestellt wurden. Sinter Temperatur: 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$.

Molares Verhältnis Mo : Nb	0	0,01	0,05	0,1	0,2	0,3
$\tau_{\text{unbehandelt}}$	0,91	0,98	0,82	0,86	0,78	0,85
$\tau_{50. \text{ Zyklus}}$	0,89	0,95	0,82	0,83	0,78	0,73
Restfärbung ??	0,02	0,03	0,00	0,03	0,00	0,12

Die Änderung der optischen Dichte (Abbildung 148) weist mit Auftreten der zweiten Phase ab 10 mol-% Molybdändotierung einen Anstieg der Absorption im sichtbaren Spektralbereich bei gleichzeitigem Absinken der Änderung der optische Dichte im nahen Infrarotbereich auf. Bei keiner der dotierten Proben kann ein zyklenzahlabhängiges Verhalten beobachtet werden (Abbildung 149).

Die Färbefizienz bei 550 nm (Abbildung 150) der dotierten Proben wächst mit steigender Molybdänkonzentration bis $22,3 \text{ mC/cm}^2$ bei 30 mol-% Molybdänzugabe zum Sol. Die Färbefizienz der Probe mit 1 mol-% Molybdänzugabe hat eine niedrigere Färbefizienz als die undotierte Probe.

Das Auftreten der orthorhombischen Modifikation verursacht bei dieser Sintertemperatur eine Verbesserung der Eigenschaften. Die eingebaute Ladung steigt an und die Einfärbung verbessert sich bei gleichbleibend niedriger Restfärbung bis 20 mol-% Molybdändotierung. Die Änderung der optischen Dichte und die Färbefizienz steigen ebenfalls. Aufgrund der erhöhten Restfärbung bei 30 mol-% Molybdändotierung ist bei dieser Sintertemperatur die Dotierung mit 20 mol-% Molybdän optimal.

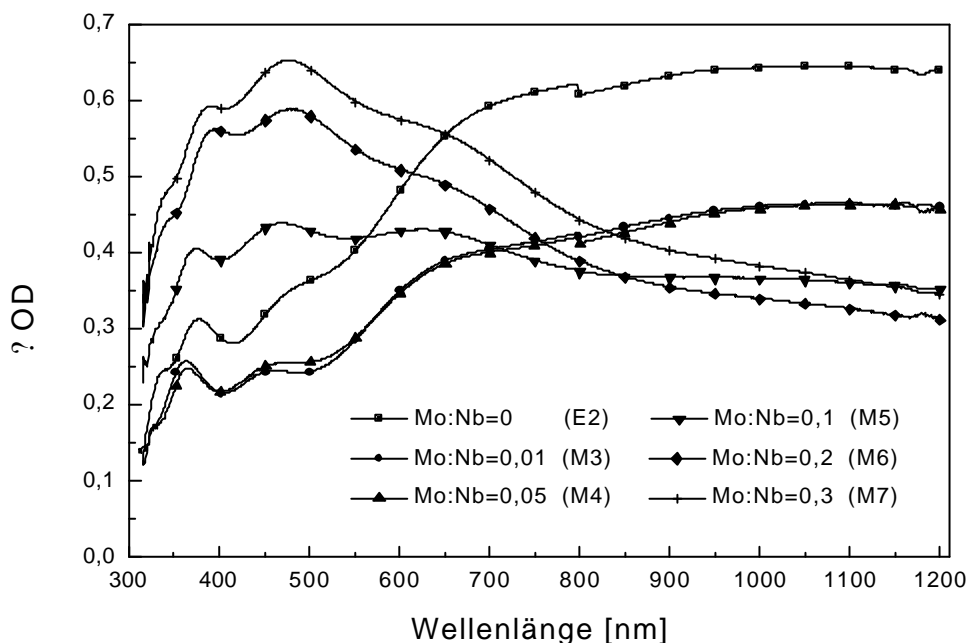


Abbildung 148: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M3, M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C . Einfärbung: 120 s bei $-2,2 \text{ V}$ vs. Ag/AgClO_4 ; Entfärbung: 120 s bei $+1,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgClO_4 . Zyklus 50

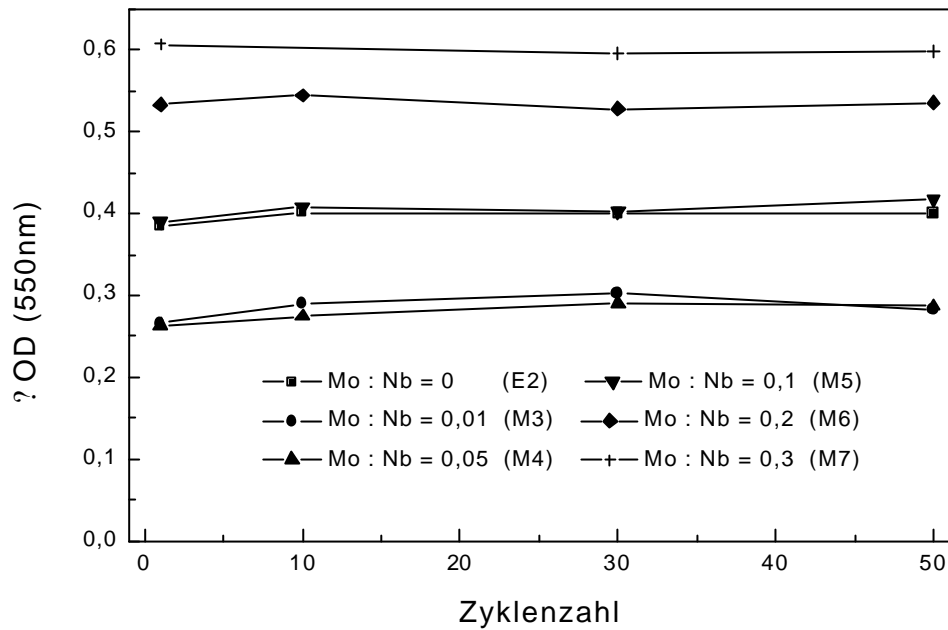


Abbildung 149: Zykluszahlabhängigkeit der Änderung der optischen Dichte bei 550 nm von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M3, M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $AgAgClO_4$; Entfärbung: 120 s bei +1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$.

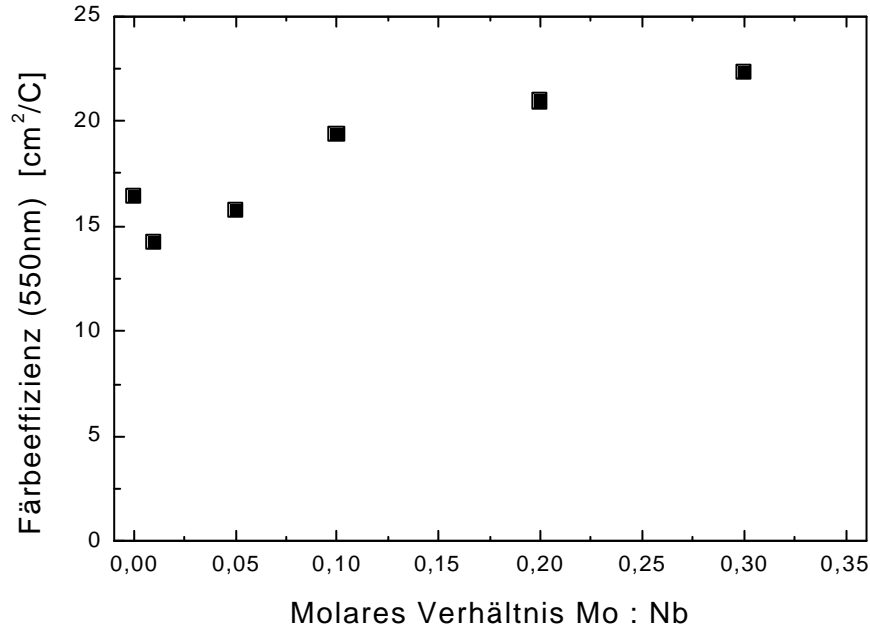


Abbildung 150: Abhängigkeit der Färbeeffizienz bei 550 nm vom molaren Verhältnis Mo : Nb von Nb_2O_5 - (Sol E2) und Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen, die mit den Solen M3, M4, M5, M6 und M7 hergestellt wurden. Sintertemperatur: 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $AgAgClO_4$. Zyklus 50. Der maximale Fehler ist 1,8 %.

4.2.5.2 Einfluß der Sintertemperatur auf die Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtungen

Die interessantesten Eigenschaften wies das Sol M6 (Mo:Nb=0,2) auf. Deshalb wurde der Einfluß der Sintertemperatur auf die Kristallstruktur (Abbildung 151) mit Hilfe des Sols M6 untersucht. Es kann ein Phasenübergang zwischen 500 °C und 600 °C beobachtet werden. Statt nur zwei Peaks bei 450 °C und 500 °C können bei 600 °C drei Peaks detektiert werden, die der Datei JCPDS 34-1169 zugeordnet werden können, die $Nb_{12}O_{29}$ mit einer orthorhombischen Symmetrie beschreibt.

Die Übereinstimmung der Kristallstrukturen der Schichten, die bei 450 °C und 500 °C gesintert wurden, bewirkt, daß sich die Eigenschaften der Beschichtungen mit 20 mol-% Molybdändotierung nicht unterscheiden.

Unabhängig von der Sintertemperatur steigt die Kurve der Änderung der optischen Dichte bei 550 nm (Abbildung 152) von 5 auf 10 mol-% Molybdänzugabe scharf an. Dabei verläuft die Kurve der bei 500 °C gesinterten Proben ab der Dotierung mit 10 mol-% Molybdän oberhalb derjenigen der anderen Sintertemperaturen. Die Kurven der bei 500 °C und 600 °C gesinterten Proben verlaufen ab 5 mol-% Dotierung parallel. Die Kurve der bei 450 °C gesinterten Proben verläuft unterhalb der anderen Kurven. Nur bei 20 mol-% Molybdänzugabe ist die Änderung der optischen Dichte bei 550 nm fast genauso groß wie die der bei 500 °C gesinterten Probe.

Die Färbefeffizienz bei 550 nm (Abbildung 153) der bei 500 °C und 600 °C gesinterten Proben steigt mit steigender Molybdändotierung an. Dabei steigt die Kurve der bei 600 °C gesinterten Probe steiler an, als die der bei 500 °C gesinterten Probe. Dagegen fällt die Kurve der bei 450 °C gesinterten Probe ab. Nur bei 20 mol-% Molybdänzugabe zeigt sie ein Maximum, das fast so hoch ist, wie die Färbefeffizienz der bei höheren Temperaturen gesinterten Proben.

Die optimale Nb_2O_5 - MoO_3 -Beschichtung stellt also das Nb_2O_5 ?0,4 MoO_3 -Mischoxid dar, das bei 500 °C gesintert wird.

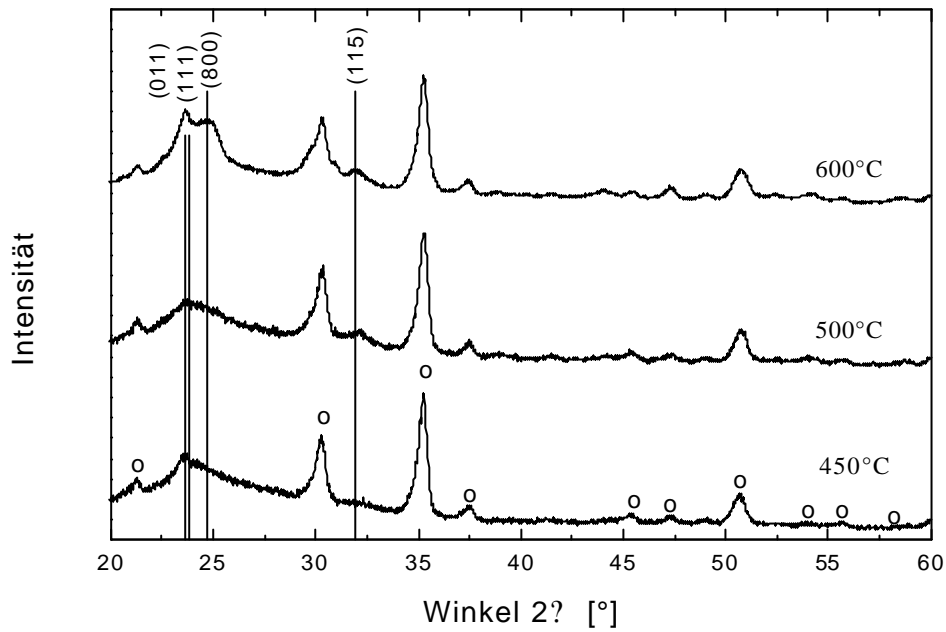


Abbildung 151: Röntgendiffraktogramme von $\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{MoO}_3$ -Mischoxiden, die mit dem Sol M6 hergestellt und bei 450 °C, 500 °C und 600 °C gesintert wurden. Die senkrechten Linien entsprechen Reflexen der Datei JCPDS 34-1169 ($\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$).

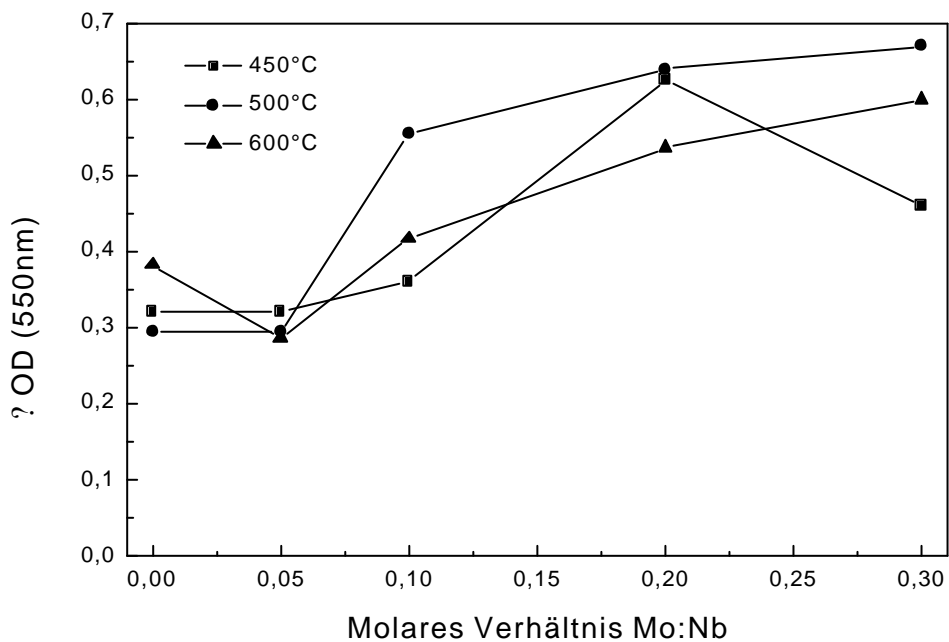


Abbildung 152: Abhängigkeit der Änderung der optischen Dichte bei 550 nm des Mischoxids $\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{MoO}_3$ vom molaren Verhältnis von Molybdän zu Niob bei den Sintertemperaturen 450°C, 500°C und 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. AgAgClO_4 ; Entfärbung: 120 s bei 1,0 V vs. Ag/AgClO_4 .

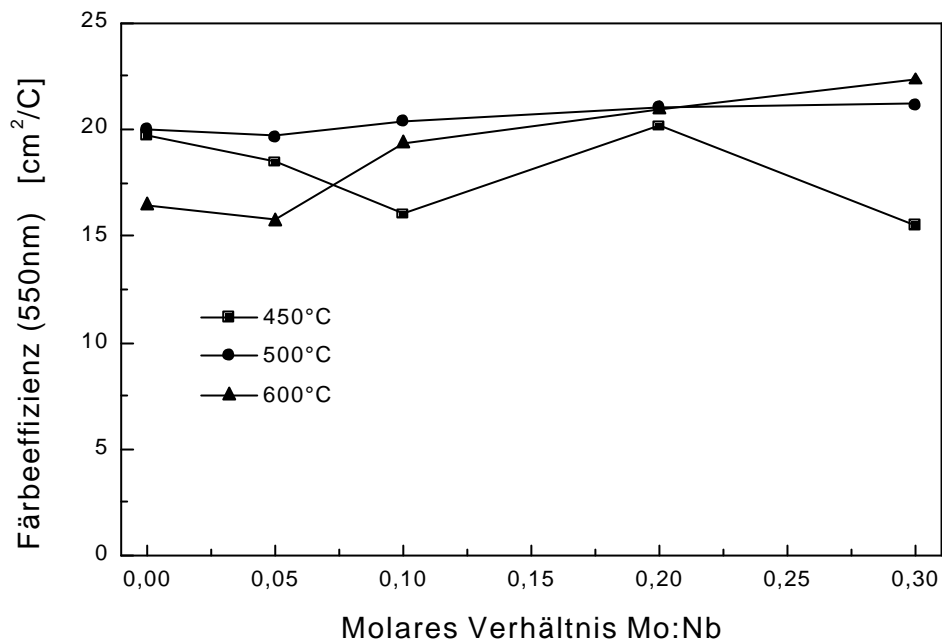


Abbildung 153: Färbefizienz bei 550 nm des Mischoxids $Nb_2O_5-MoO_3$ vs. molares Verhältnis von Molybdän zu Niob bei den Sintertemperaturen 450°C, 500°C und 600°C. Einfärbung: 120 s bei -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$. Zyklus 50.

4.2.5.3 Einfluß der Zyklenzahl auf die $Nb_2O_5?0,4MoO_3$ -Beschichtung

Die $Nb_2O_5-MoO_3$ -Beschichtungen, die mit dem Sol M6 (Mo : Nb = 0,2) hergestellt wurden, hatten die besten elektrochromen Eigenschaften. Um ihre Anwendbarkeit für elektrochrome Dünnschichtzellen überprüfen zu können, wurden $Nb_2O_5?0,4MoO_3$ -Mischoxide hergestellt und bei 500 °C gesintert. Als Substrat diente ITO (Asahi) auf Borosilikatglas mit einem Flächenwiderstand von 20 Ω .

Die Zyklischen Voltammetriemessungen (Abbildung 154) bleiben ab dem 100. Zyklus unverändert. Die Ladungsdichte des Ein- und Ausbaus (Abbildung 155) ist ab dem 50. Zyklus unverändert. Die Einfärbung (Abbildung 156) nimmt mit steigender Zyklenzahl ab. Die Änderung vom 1. zum 5000. Zyklus beträgt aber nur 2 %. Die Transmission im entfärbten Zustand steigt ebenfalls mit steigender Zyklenzahl an. Die Änderung beträgt hier 10 %. Die Restfärbung nimmt dadurch immer mehr ab, ist aber nach 5000 Zyklen noch vorhanden. Dies wirkt sich auf die Änderung der optischen Dichte (Abbildung 157) so aus, daß sie in Abhängigkeit von der Zyklenzahl nur in einem Bereich von 0,025 schwankt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß diese Probe über 5000. Zyklen einen stabilen Verlauf aufweist und diesbezüglich für den Einsatz in elektrochromen Dünnschichtzellen geeignet erscheint.

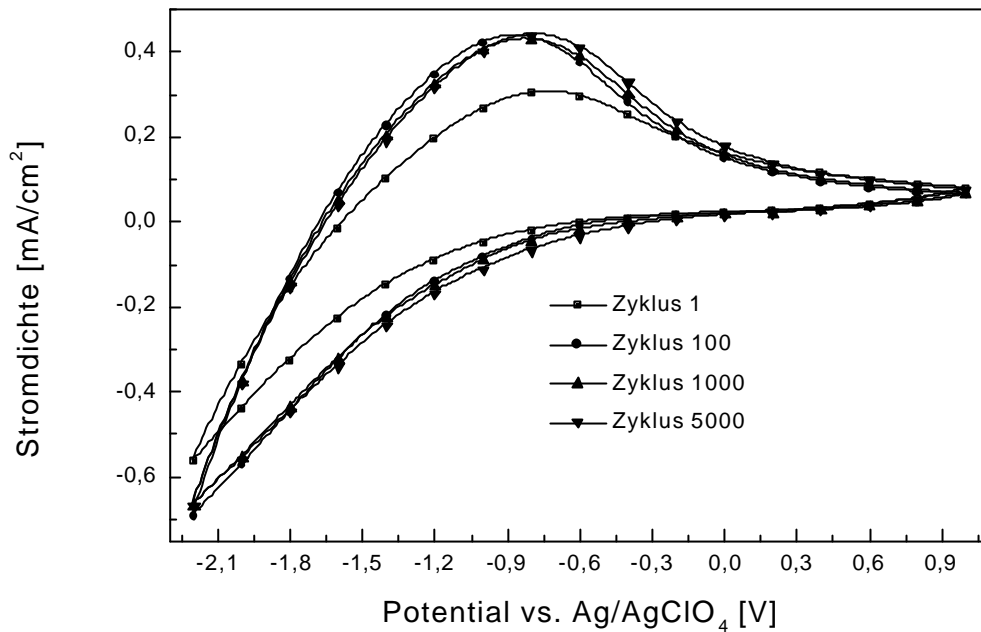


Abbildung 154: Zyklische Voltammogramme der $Nb_2O_5,0,4MoO_3$ -Beschichtung, die mit dem Sol M6 hergestellt wurde und bei 500 °C gesintert wurde. Gemessen wurde der 1., 100., 1000. und 5000. Zyklus. Scanrate: 50 mV/s.

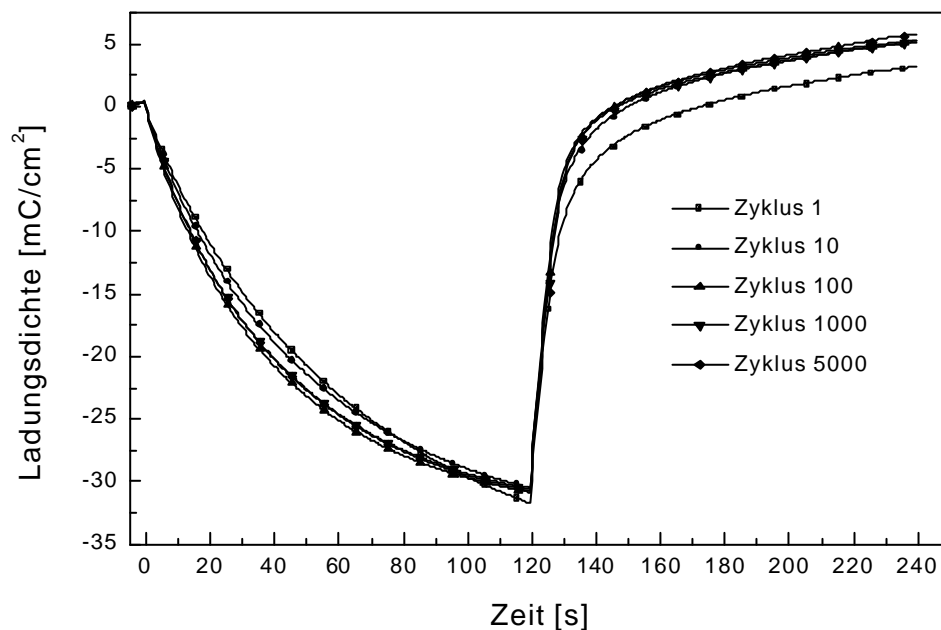


Abbildung 155: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte der $Nb_2O_5,0,4MoO_3$ -Beschichtung, die mit dem Sol M6 hergestellt und bei 500 °C gesintert wurde. Gemessen wurde der 1., 10., 100., 1000. und 5000. Zyklus. Einbau: -2,2 V vs. $Ag/AgClO_4$; Ausbau: 1,0 V vs. $Ag/AgClO_4$.

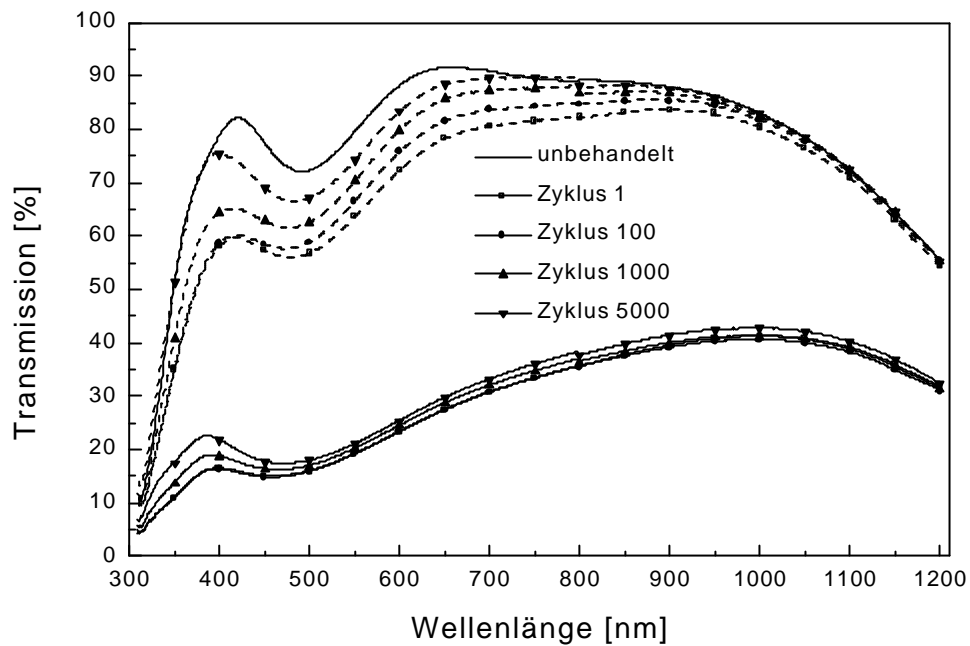


Abbildung 156: Transmissionsspektren im gefärbten (durchgehende Linie) und entfärbten (unterbrochene Linie) Zustand der $\text{Nb}_2\text{O}_5:0,4\text{MoO}_3$ -Beschichtung, die mit dem Sol M6 hergestellt und bei 500 °C gesintert wurde. Gemessen wurde der 1., 100., 1000. und 5000. Zyklus. Einbau: 120 s bei -2,2 V vs. Ag/AgClO_4 ; Ausbau: 120 s bei 1,0 V vs. Ag/AgClO_4 .

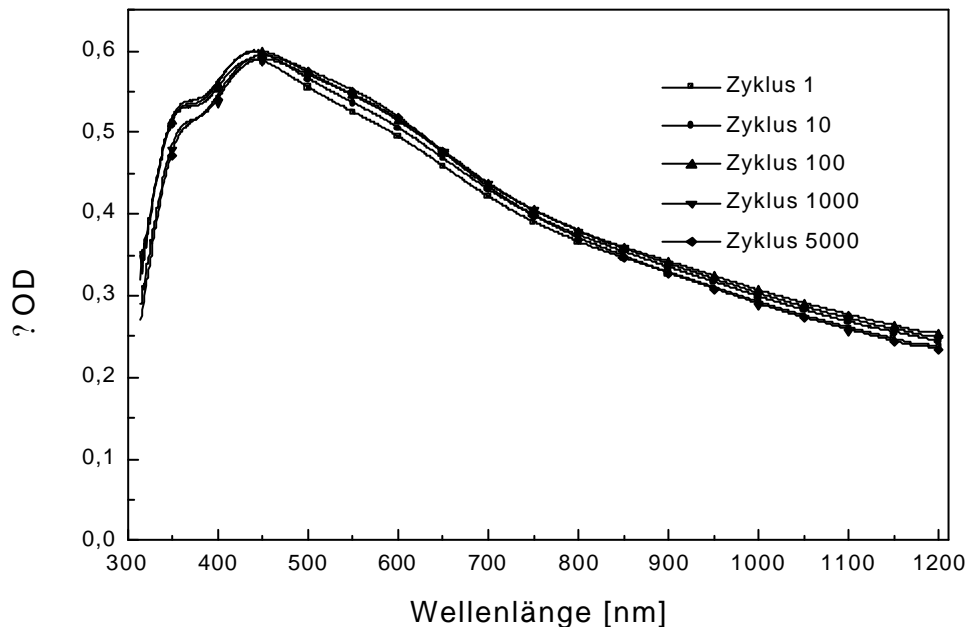


Abbildung 157: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte der $\text{Nb}_2\text{O}_5:0,4\text{MoO}_3$ -Beschichtung, die mit dem Sol M6 hergestellt und bei 500 °C gesintert wurde. Gemessen wurde der 1., 10., 100., 1000. und 5000. Zyklus. Einbau: 120 s bei -2,2 V vs. Ag/AgClO_4 ; Ausbau: 120 s bei 1,0 V vs. Ag/AgClO_4 .

4.3 Vergleich der Beschichtungen

4.3.1 Konzentration der Dotierungen

Vergleicht man die Änderung der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Dotandenmenge der verschiedenen Mischoxide miteinander, kann der Einfluß der Phasenübergänge von dem der Schichtdickenerhöhung, die auf dem erhöhten Feststoffanteil beruht, gut unterschieden werden.

Die bei 450 °C gesinterten Proben sind alle bis 10 mol-% Dotierung amorph. Die Kurve der Änderung der optischen Dichte (Abbildung 158) der mit Lithium und Molybdän dotierten Proben verlaufen parallel und linear. Die Änderung der optischen Dichte ist, da nur eine Schichtdickenerhöhung vorliegt, relativ konstant. Die Kurve der mit Molybdän dotierten Proben verläuft entsprechend der höheren Schichtdicke oberhalb derjenigen der mit Lithium dotierten Proben. Mit Erhöhung der Molybdänkonzentration weicht der Kurvenverlauf von der Geraden ab, da der Phasenübergang zur kristallinen Phase erfolgt. Die mit Titan dotierte Probe weist trotz Erhöhung der Schichtdicke ein leichtes Absinken der Änderung der optischen Dichte mit erhöhter Titankonzentration auf. Dieser Mechanismus kann vom Autor nicht erklärt werden.

Auch die Kurven der Änderung der optischen Dichte (Abbildung 159) der bei 500 °C gesinterten mit Lithium oder Molybdän dotierten Proben verlaufen bis 5 mol-% Dotierung parallel. Bei höherer Dotierung kommt es in beiden Kurven zu einem starken Anstieg. Dieser Anstieg entspricht in beiden Fällen einem Phasenübergang. Danach folgt ein nahezu linearer Bereich, der der Erhöhung der Schichtdicke entspricht. Die Kurve der mit Titan dotierten Proben, sinkt auch hier trotz Schichtdickenerhöhung und steigt erst mit dem Übergang zur amorphen Phase an.

Auch bei 600 °C (Abbildung 160) verlaufen die Kurven der molybdän- und lithiumdotierten Proben bis 5 mol-% Dotierung parallel. Allerdings verlaufen beide Kurven fallend. Während die Kurve der lithiumdotierten Proben bei 10 mol-% Dotierung weiterhin abfällt, steigt die der molybdändotierten Proben durch den Phasenübergang stark an. Die Kurve der titandotierten Proben fällt vom undotierten zum schwach dotierten Zustand ab und steigt dann durch die Schichtdickenerhöhung bis 10 mol-% Dotierung schwach an. Bei höherer Titankonzentration ist durch den Phasenübergang eine größere Steigung zu beobachten.

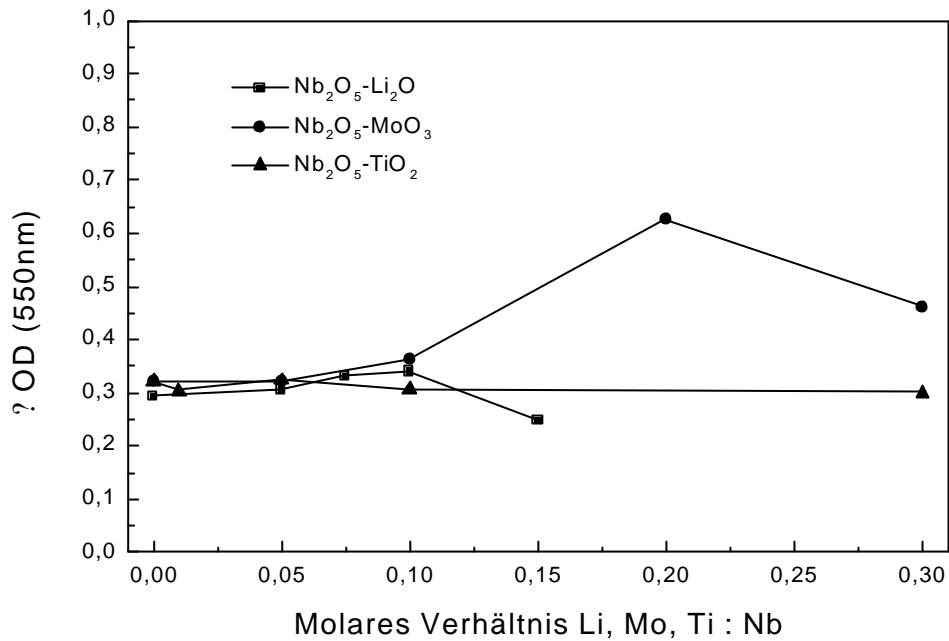


Abbildung 158: Änderung der optischen Dichte bei 550 nm, der bei 450°C gesinterten dotierten und undotierten Nioboxidschichten vs. molarer Anteil des Dotierions. Zyklus 50.

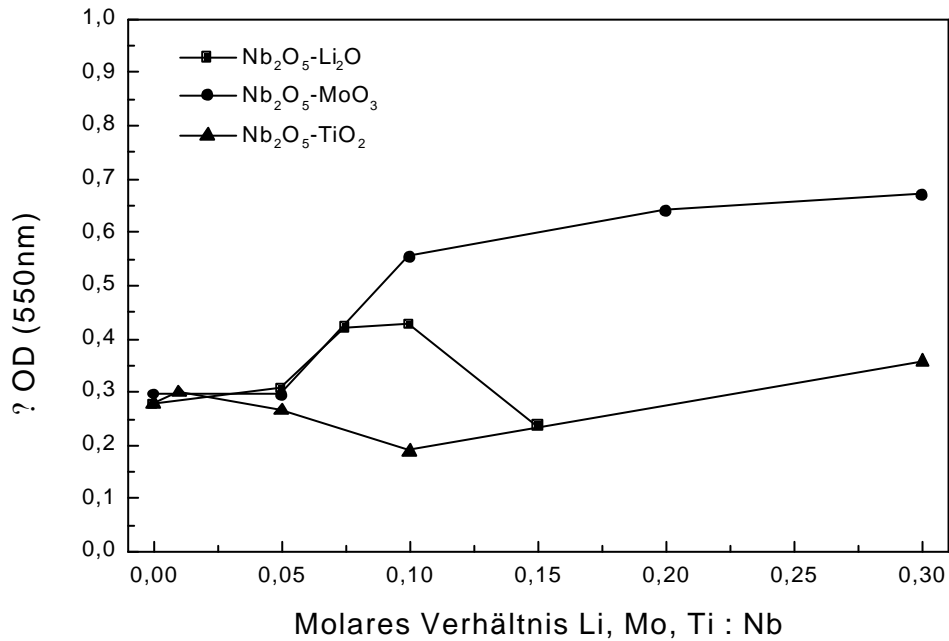


Abbildung 159: Änderung der optischen Dichte bei 550 nm, der bei 500°C gesinterten dotierten und undotierten Nioboxidschichten vs. molarer Anteil des Dotierions. Zyklus 50.

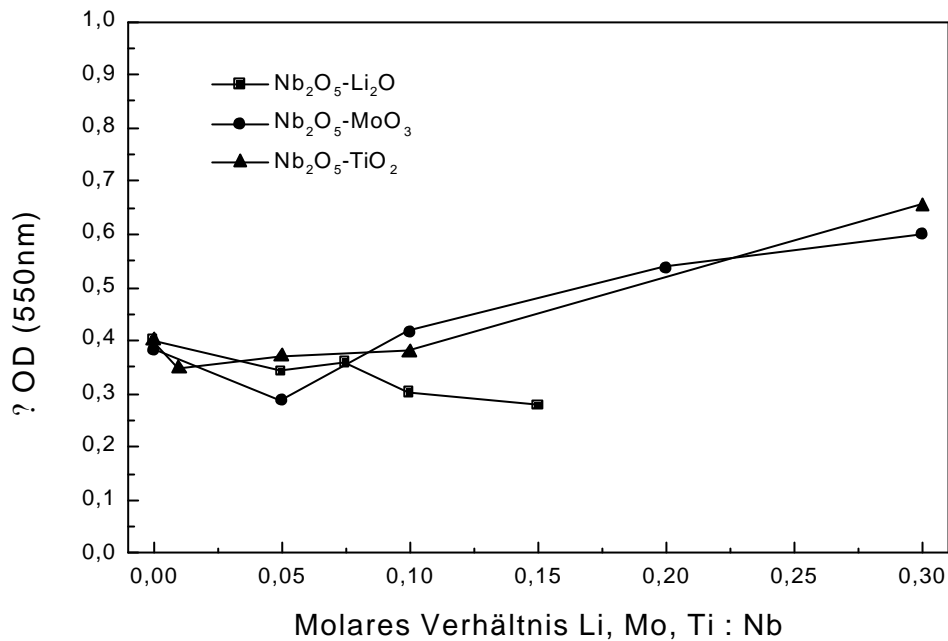


Abbildung 160: Änderung der optischen Dichte bei 550 nm der bei 600°C gesinterten dotierten und undotierten Nioboxidschichten vs. molarer Anteil des Dotierions. Zyklus 50.

4.3.2 Transmissionsgrad

Vergleicht man abschließend die Lichttransmissionsgrade τ der Beschichtungen (Tabelle 40) so erkennt man, daß mit allen entwickelten Beschichtungen ein Transmissionshub der gleichen Größenordnung erreicht werden kann. Mit dem verwendeten Substrat (ITO, 20 μm) ist dies ein Hub von 50-60 %. Die größte Änderung gelingt dabei mit der molybdändotierten Probe (58 %). Verglichen mit der Beschichtung von Macek et al. (78 %) ist diese Änderung aber gering. Allerdings wurde die Beschichtung von Macek et al. [119] auf FTO mit 10 μm gemessen. Der Widerstand des ITOs beträgt nach der Wärmebehandlung bei 500 °C 50 Ω . Der niedrigere Flächenwiderstand des FTOs sollte eine bessere Färbung ermöglichen [2].

Tabelle 40: Vergleich der Meßdaten der hergestellten Beschichtungen und von Literaturdaten. Verglichen werden die auf die Schichtdicke normierte eingebaute Ladung, sowie der Transmissionsgrad im ge- und entfärbten Zustand.

Q_{ein}/d [mC/cm ² ·nm]	$\tau_{\text{gefärbt}}$	$\tau_{\text{entfärbt}}$	d [nm]	T_{Sinter} [°C]	Oxid	Substrat	Lit.
0,19	0,36	0,91	125	600	Nb ₂ O ₅	ITO (10 μm)	diese Arbeit
0,13	0,35	0,87	160	500	Nb ₂ O ₅ :0,1Li ₂ O	ITO (10 μm)	diese Arbeit
0,18	0,15	0,69	150	600	Nb ₂ O ₅ :0,6TiO ₂	ITO (10 μm)	diese Arbeit
0,2	0,18	0,76	180	500	Nb ₂ O ₅ :0,4MoO ₃	ITO (20 μm)	diese Arbeit
0,22	0,08	0,85	130	500	Nb ₂ O ₅ :0,1Li ₂ O	FTO (10 μm)	Macek et al. [119]

4.3.3 Langzeitstabilität

Keine der Beschichtungen, die 5000 Schaltzyklen unterworfen wurden, wies starke Degenerierungserscheinungen auf. Alle kristallinen Beschichtungen weisen ein Einschwingverhalten auf, das bis zu 100 Zyklen dauert. Das Einschwingverhalten der amorphen Probe (Nb_2O_5 , 450 °C) dauert 750 Zyklen. Bei höherer Zyklenzahl fällt die Änderung der optischen Dichte bei 550 nm der meisten Beschichtungen um bis zu 0,1 ab. Die Änderung der optischen Dichte bei 550 nm der bei 500 °C gesinterten Nioboxidprobe und der mit Molybdän dotierten Probe durchlaufen ein lokales Minimum bei 250 Zyklen und steigen danach wieder an. Die Kurve der bei 500 °C gesinterten Nb_2O_5 -Probe fällt nach einem lokalen Maximum bei 1000 Zyklen wieder ab. Alle Beschichtungen sind also chemisch und elektrochemisch gleichermaßen stabil. Dadurch scheinen sie alle bedingt für den Einsatz in elektrochromen Dünnschichtzellen geeignet zu sein. Für die bei 500 °C gesinterten Nb_2O_5 - und Nb_2O_5 :Mo-Schichten gilt dies uneingeschränkt.

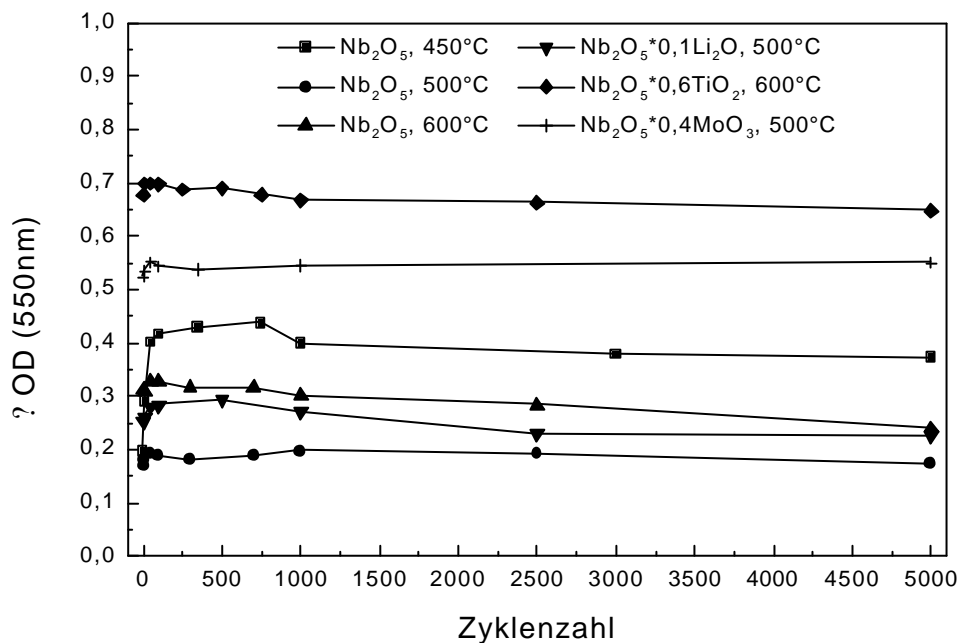


Abbildung 161: Abhängigkeit der Änderung der optischen Dichte bei 550 nm von der Zyklenzahl. Die Proben sind Nb_2O_5 , das bei 450 °C ($d=125$ nm), 500 °C ($d=125$ nm) und 600 °C ($d=125$ nm) gesintert wurde, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,1\text{Li}_2\text{O}$, das bei 500 °C gesintert wurde ($d=162$ nm), $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,6\text{TiO}_2$, das bei 600 °C gesintert wurde ($d=154$ nm) und $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,4\text{MoO}_3$, das bei 500 °C gesintert wurde ($d=180$ nm). Substrat: ITO (Asahi, 20 ?).

4.4 Interpretation

Die Interpretation der Ergebnisse verdichtet sich auf zwei Kernpunkte. Als erstes stellt sich die Frage, wodurch die Intensität der Einfärbung erhöht werden kann. Ein weiterer Punkt ist die Beeinflussung der durch die Li^+ -Einlagerung erreichten Farbe.

Durch die Dotierungen konnten die Einfärbungen verbessert werden. Die Vertiefung war insbesondere mit Phasenübergängen verknüpft. Dies war unabhängig vom Dotierion. Bei allen Dotierungen war das Auftreten der zweiten kristallinen Phase mit einer Verringerung der Korngröße verknüpft. Durch die kleineren Körner erhöht sich die spezifische Oberfläche. Da die Li^+ -Ionen hauptsächlich über die Korngrenzen diffundieren und sich auch hauptsächlich an den Kristalloberflächen in die Oktaederplätze einlagern, erhöht sich die somit die Anzahl der erreichbaren Wirtsplätze. Dadurch vertieft sich die Einfärbung, gleichgültig welche kristalline Phase vorliegt.

Durch die Einstellung von Sintertemperatur und Konzentration an Dotierionen konnten in jedem System unabhängig vom Dotierion drei Phasen und damit verknüpft bei Li^+ -Einlagerung drei Farben beobachtet werden. Dabei scheint der Grad der Kristallinität bzw. der Grad der Ordnung einen größeren Einfluß zu besitzen als die Kristallstruktur selbst. Beobachtet wird bei sehr kristallinen Proben (große Kristallite, Kristallitgröße $d > 30$ nm) mit meist reiner hexagonaler Struktur eine starke Absorptionsbande ab 550 nm bis ins NIR und eine schwache Absorptionsbande im sichtbaren Spektrum bei Wellenlängen kleiner als 550 nm. Dadurch färben sie sich blau. Das entgegengesetzte Bild bieten die amorphen oder röntgenamorphen Proben. Sie weisen eine starke Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich auf, insbesondere im Blaubereich, die ab 400-500 nm kontinuierlich bis ins NIR abfällt. Dadurch ist die resultierende Farbe braun. Die Proben mit einer schwach geordneten, monoklinen oder orthorhombischen Struktur (sehr kleine Kristallite, $d < 25$ nm) besitzen eine Absorptionsbande hauptsächlich im gesamten sichtbaren Spektralbereich. Daraus resultiert eine Graufärbung bei Li^+ -Beladung. Die graue Färbung ist unabhängig davon, ob die Elementarzelle monoklin oder orthorhombisch ist. Ebenfalls ohne Einfluß ist, ob die feinkristalline Phase ($d < 25$ nm) allein oder zusammen mit der stark kristallinen, hexagonalen Phase auftritt. Eine schematische Darstellung der Verschiebung der Absorptionsbande ist in Abbildung 162 am Beispiel des Systems $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ zu sehen. Für die anderen Systeme (Nb_2O_5 , $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Li}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$) gilt das gleiche. Man sieht deutlich, daß sich die Maxima der Absorptionsbande und damit auch die Absorptionsbande selbst mit zunehmender Kristallinität in Richtung höherer Wellenlänge verschiebt.

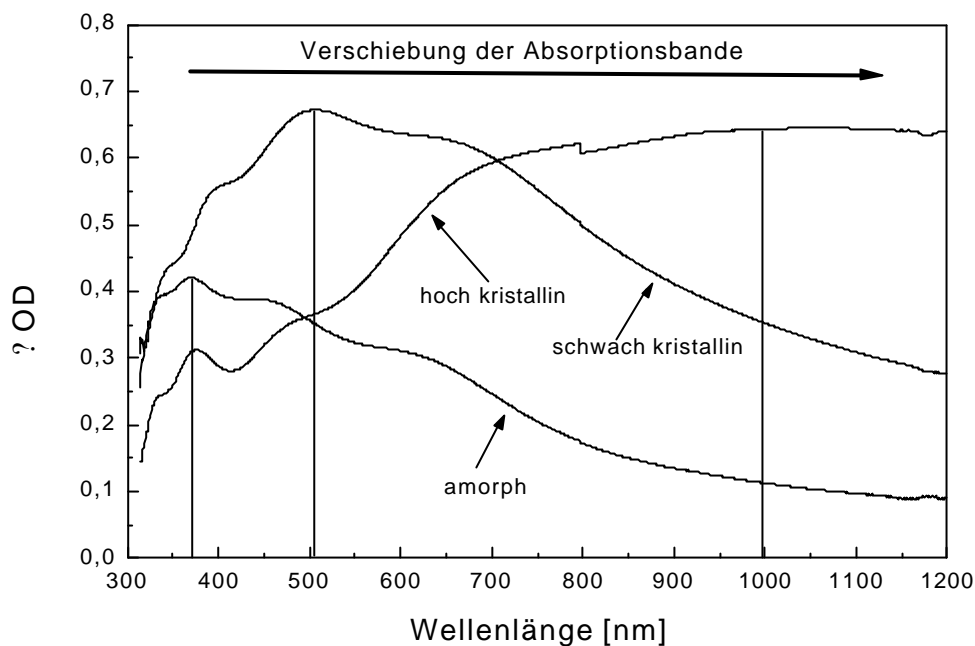


Abbildung 162: Darstellung der Verschiebung der Absorptionsbande am Beispiel des Systems $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$. Die senkrechten Linien kennzeichnen die Absorptionsmaxima.

Eine vollständige Darstellung der Lage der Absorptionsmaxima in Abhängigkeit von der Kristallitgröße ist in Abbildung 163 zu sehen. Darin sind die amorphen Proben mit der Kristallitgröße „0“ eingetragen. Die drei Bereiche sind deutlich zu unterscheiden. Die Absorptionsmaxima aller amorphen Proben liegen bei Wellenlängen unterhalb 400 nm (Bereich I). Im Bereich II mit Kristallitgrößen bis ca. 30 nm liegen die Absorptionsmaxima zwischen 400 und 600 nm. Die Proben im Bereich III besitzen ihre maximale Absorption im Nahen Infrarot. Nur drei Proben des Systems $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$, die bei 450 °C gesintert wurden, weichen von dieser Regel ab. In diesem Fall liegt die Vermutung nahe, daß eine Teilkristallinität vorliegt.

In der Literatur wird für WO_3 ebenfalls eine Abhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums von der Morphologie berichtet [156, 157]. So verschiebt sich das Peakmaximum von 900 nm bei amorphen Proben auf 1400 nm bei kristallinen Proben. Da beide Peaks im Infrarot liegen, ist die resultierende Färbung jeweils blau. Der Absorptionsmechanismus der amorphen Struktur wird als Polaronenabsorption beschrieben. Die Absorptionsbande ist schmal und besitzt im Gegensatz zum Spektrum der kristallinen Struktur ein ausgeprägtes Peakmaximum. Die Absorptionsenergie sinkt mit zunehmender Ordnung. Dies wurde von Wittwer et al. [157] am Beispiel einer gesputterten und einer aufgedampften Schicht gezeigt. Die Absorptionsbande der kristallinen Struktur im gefärbten Zustand ist breiter und wird neben der Polaronenabsorption durch Wechselwirkungen der Phononen mit freien Elektronen gemäß der Drude-Theorie verursacht. Mit Überschreitung eines Grenzwertes $x_c \approx 0,093 - 0,32$ in M_xWO_3 wird die Absorption allein durch die Reflexion an freien Elektronen verursacht. Der Grenzwert x_c sinkt mit steigender Ordnung innerhalb der Probe.

4.5 Elektrochrome Dünnschichtzellen

4.5.1 Ermittlung des günstigsten Systems

Die entwickelten elektrochromen Beschichtungen sollten nun in eine elektrochrome Dünnschichtzelle der folgenden Konfiguration integriert werden:

Glas / transparenter Elektronenleiter / elektrochrome Nb_2O_5 -Schicht / Elektrolyt / Ionenspeicherschicht / transparenter Elektronenleiter / Glas.

Die als elektrochrome Elektroden eingesetzten Beschichtungen waren bei 450 °C und 600 °C gesintertes Nb_2O_5 , bei 500 °C gesintertes $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,1\text{Li}_2\text{O}$, bei 600 °C gesintertes $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,6\text{TiO}_2$ und bei 500 °C gesintertes $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,4\text{MoO}_3$. Alle elektrochromen Beschichtungen waren auf ITO mit einem Flächenwiderstand von $20 \text{ } \Omega$ aufgebracht. Als Gegenelektrode diente eine 245 nm dicke äquimolare $\text{CeO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ -Schicht auf FTO (K-Glas $20 \text{ } \Omega$). Als Elektrolyt wurde weiterhin der Flüssigelektrolyt Lithiumperchlorat in Propylencarbonat verwendet. Der Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode betrug 1 mm.

Gemäß dem Modell von Bullock und Branz [94] (siehe Kap. 2.2.5) sollte es möglich sein, durch die Aufnahme von Coulometrischen Titrations die günstigste Zellenkonfiguration zu ermitteln. Die Coulometrischen Titrations von den Nioboxid-Schichten und der äquimolaren CeO_2 - TiO_2 -Ionenspeicherschicht sind in Abbildung 184 (im Anhang) dargestellt. Durch die Umrechnung der Potentiale vs. Ag/AgClO_4 in Fermipotentiale und die Umrechnung der Meßzeit in eingelagerte Ladung pro Mol des jeweiligen Oxids konnte Abbildung 164 erstellt werden. Durch die Normierung der Ladung können die Beschichtungen verglichen werden. In die elektrochromen Schichten werden zwischen 0,8 und 1,1 mol Li^+ in ein Mol Oxid eingebaut. Die Werte sind unter anderem durch das experimentell voreingestellte Grenzpotential von -3,2 eV begrenzt. Bei einem positiveren Grenzpotential können auch größere Beladungsmengen erreicht werden. Für reines Nb_2O_5 steigt das Fermi-Potential mit der Sintertemperatur an. Es ändert sich kaum durch Dotierung mit Ti oder Li aber die Kurve des Fermipotentials der molybdändotierten Beschichtung liegt weit unterhalb denen der anderen Nb_2O_5 -Beschichtungen. Alle Beschichtungen können eine große Anzahl Li^+ -Ionen einlagern ($x \approx 1$). Die Ionenspeicherschicht CeO_2 - TiO_2 kann nur eine geringe Menge Li^+ -Ionen einlagern ($x \approx 0,14$). Dies begrenzt die in einer Zelle verschiebbare Ladung auf 0,14 mol Elektronen pro mol CeO_2 - TiO_2 . Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß, um in einer Zelle 0,8 bis 1,1 mol Elektronen in die Nioboxidschichten einbauen zu können, pro mol Nioboxid 6 bis 8 Mol CeO_2 - TiO_2 in der Zelle vorhanden sein müssen.

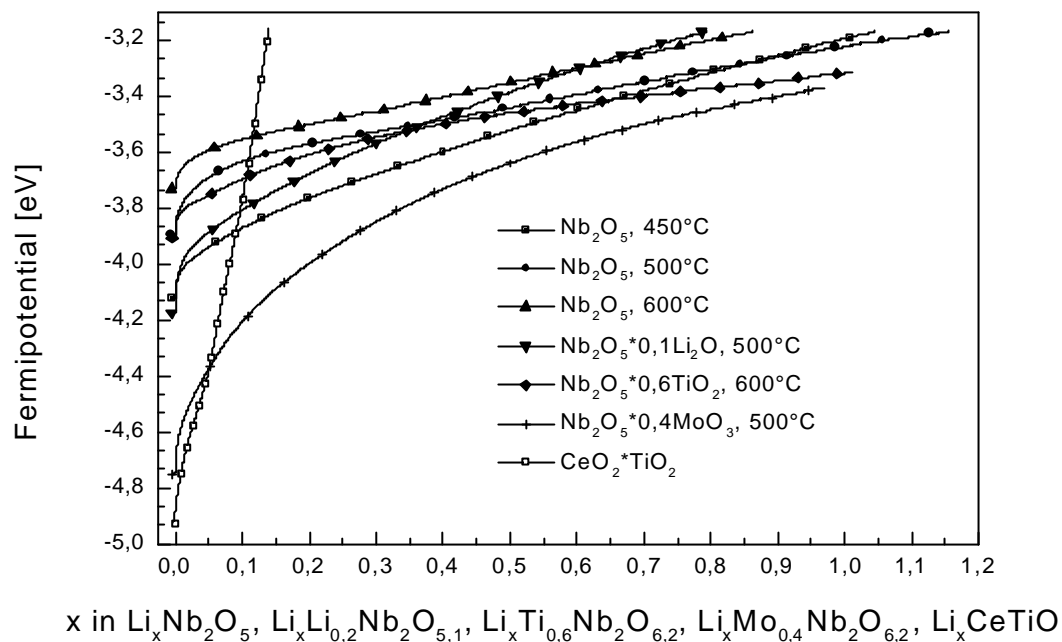


Abbildung 164: Fermi-Potential Kurven von verschiedenen elektrochromen Niob(V)oxid-Beschichtungen und eines $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Films. Nach 50 Chronoamperometriezyklen.

Eine entscheidende Rolle spielt dabei gemäß Bullock und Branz das Verhältnis r (Gl. 29), das die Ionenspeicherschicht und die elektrochrome Schicht über die Dichte und das Schichtdickenverhältnis verknüpft [94]. Dieser Einfluß ist aus der Darstellung in Abbildung 166 am Beispiel des Systems $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ und $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:}0,4\text{MoO}_3$ zu erkennen. Wie in Kapitel 2.2.5 dargestellt, wurden Äquipotentialkurven in die x - y -Ebene von $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:}0,4\text{MoO}_3$ und $\text{Li}_y\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ errichtet (Abbildung 165). Darüber wurden Geraden gelegt, deren Steigung den Verhältnissen r zwischen 0,05 und 1,0 entspricht. Der y -Achsenabschnitt y_0 (Gl. 30) entspricht der maximal einbaubaren Molmenge Lithium pro Mol $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Hier wurde $y_0 = 0,14$ angenommen. Durch die Schnittpunkte der Kurven kann die Zellenspannung für jede spezielle Zellenkonfiguration (Abbildung 166) erhalten werden. Die Ergebnisse zeigen, daß die Menge der Li-Ionen (x), die eingelagert werden kann, beträchtlich ansteigt wenn das Verhältnis r abnimmt. Konsequenterweise sollte auch die erreichbare Transmissionsänderung mit abnehmendem r ansteigen. Die benötigte Zellenspannung setzt sich additiv aus dem elektrochemischen Potential und dem Spannungsabfall an den Schichtwiderständen zusammen. Da zur Berechnung nur das elektrochemische Potential, nicht aber die Schichtwiderstände berücksichtigt wurden, sind die berechneten Zellenspannungen zu niedrig. Trotzdem kann aus diesen Ergebnissen ersehen werden, daß die Dicke der Ceroxid-Titanoxid-Schicht ein Vielfaches der Dicke der Nioboxid-Molybdänoxid-Schicht betragen muß.

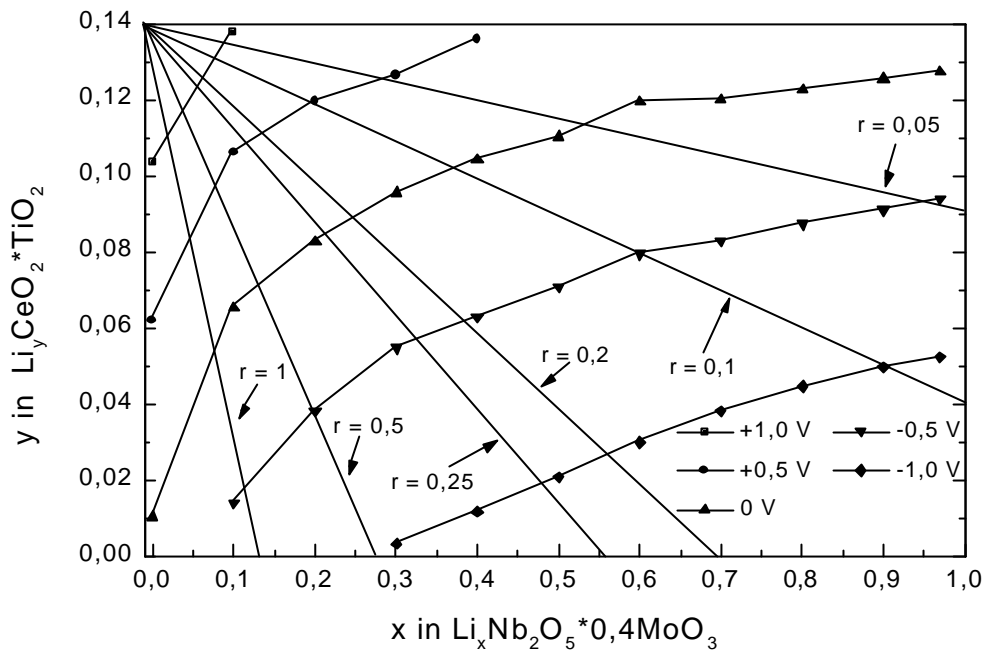


Abbildung 165: Äquipotentialkurven in der x - y -Ebene von $\text{Li}_x\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,4\text{MoO}_3$ und $\text{Li}_y\text{CeO}_2 \cdot \text{TiO}_2$. Zusätzlich eingezeichnet sind die Steigungen entsprechend den Verhältnissen r aus Gl.29. $y_0 = 0,14$.

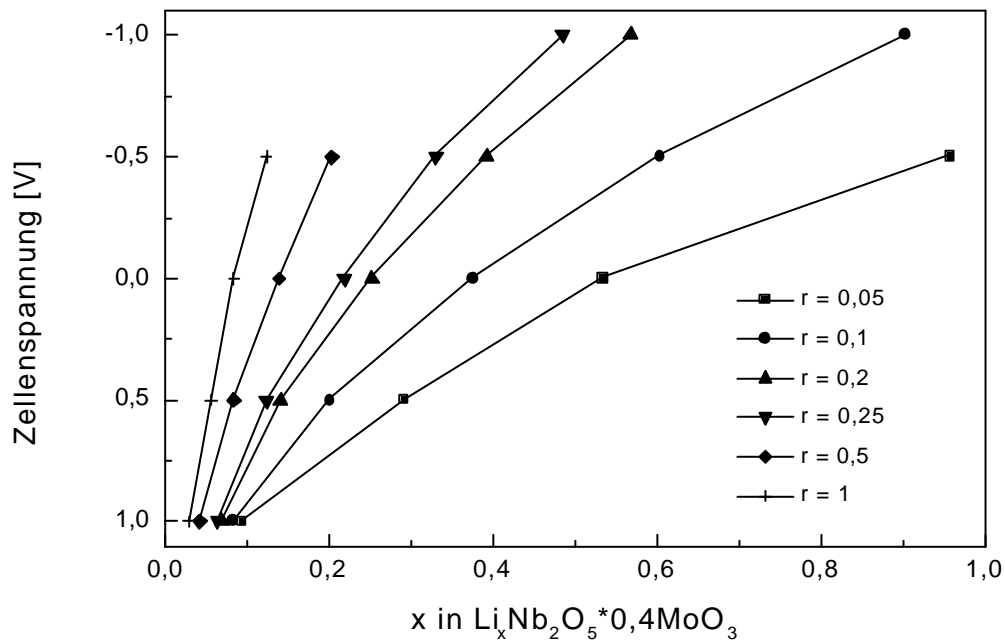


Abbildung 166: Berechnete Zellenspannung vs. Lithiumgehalt in der $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,4\text{MoO}_3$ -Schicht verschiedener Verhältnisse r . $y_0 = 0,14$.

Abbildung 167 zeigt die berechneten Zellenspannungen für $r = 1$ von Systemen, die aus der Ionenspeicherschicht $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ und den Nb_2O_5 Beschichtungen bestehen. Die Resultate zeigen, daß sich die $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$ -Beschichtung mit der niedrigsten angelegten Spannung einfärben wird. In dem bestimmten Spannungsbereich können die elektrochromen Schichten in den Zellen nur eine geringe Li^+ -Menge ($x \approx 0,12\text{-}0,15$) einlagern. Bei der Entfärbespannung von $+1,0$ V wird in fast allen Zellen eine Restmenge an Li^+ -Ionen (bis zu $x \approx 0,03$) in der elektrochromen Beschichtung zurückbleiben.

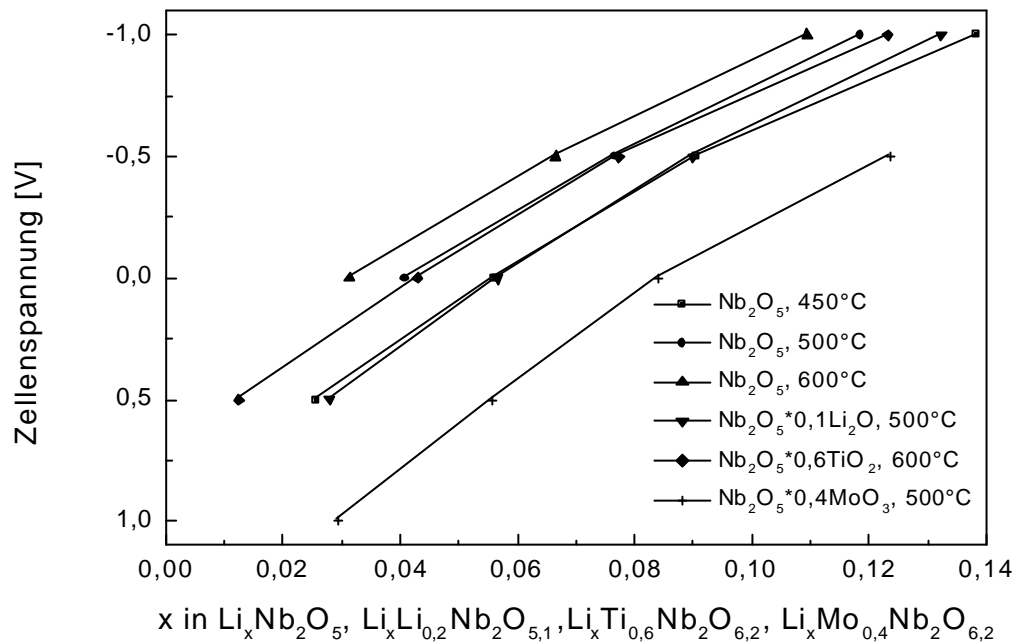


Abbildung 167: Berechnete Zellenspannungen für das Verhältnis $r = 1$ (nach Gl. 29) von elektrochromer Elektrode zu Ionenspeicherschicht. Ionenspeicherschicht: $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Substrate: ITO, $10 \mu\text{m}$ (EC-Seite), K-Glas, $20 \mu\text{m}$ (IS-Seite). $y_0 = 0,14$.

Die bisherigen Annahmen konnte durch experimentelle Untersuchungen mit Dünnschichtzellen zumindest qualitativ bestätigt werden. Abbildung 168 zeigt den Spannungsverlauf verschiedener Zellen, während Coulometrischer Titrations der Systeme. Jede Zelle besteht aus zwei 65 bis 90 nm dicken Nb_2O_5 basierten elektrochromen Schichten und einer 240 nm dicken $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ Ionenspeicherschicht. Um die Verhältnisse r jedes Systems zu bestimmen wurden die Schichtdicken und (durch Röntgen-Reflektometrie) die Dichten der Beschichtungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 41 dargestellt. Die Verhältnisse r liegen bei allen Systemen im Bereich von 1. Die Menge an eingelagertem Lithium pro Mol Oxid ist mit maximal $x \approx 0,3$ weitaus geringer als in die Beschichtungen bei Experimenten in der Drei-Elektroden Zelle eingebaut werden kann. Die Kapazität der Beschichtungen wird demnach nicht vollständig ausgenutzt. Die Spannung, die erforderlich ist um die Zellen einzufärben, ist für das System mit $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$ geringer als bei allen anderen Systemen.

Tabelle 41: Schichtdicke d , Dichte ρ und das Verhältnis r (Gl. 29) dotierter und undotierter Nb_2O_5 -Beschichtungen

	Nb_2O_5 (450 °C)	Nb_2O_5 (600 °C)	$\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}$ (500 °C)	$\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Ti}$ (600 °C)	$\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$ (500 °C)	$\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$
d [nm]	125	125	160	150	180	140
ρ [g/cm ³]	4,54	4,85	4,23	4,14	4,10	4,59
r	0,88	0,94	1,05	0,97	1,15	---

Die Zyklischen Voltammetrien der Zellen (Abbildung 169) bestätigen das günstigere Einbaupotential der Zelle mit $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$. Die Verhältnisse r betragen ca. 1. Es liegt um 0,8 V unterhalb derjenigen der Zelle mit der bei 600 °C gesinterten Nb_2O_5 -Probe. Die Zelle mit der molybdändotierten Probe weist einen Einbauppeak bei -1,1 V auf. Der Peak erscheint bei allen anderen Zellen bei viel negativeren Potentialen. Zum Beispiel erscheint der Peak der Zelle mit der bei 600 °C gesinterten Nb_2O_5 Schicht bei -1,9 V.

Die Chronoamperometrien sind in Abbildung 170 dargestellt. Der Ladungsausbau ist bei allen Proben vollständig. Entsprechend den Coulometrischen Titrationen und den Zyklischen Voltammetrien wächst die eingebaute Ladung mit der Verschiebung des Einbaupotentials der Schichten zu positiveren Potentialen hin. Dadurch wird in der Zelle mit der molybdändotierten Schicht mehr Ladung bewegt als in allen anderen Zellen. Es fällt auf, daß die verschobene Ladung sehr gering ist. Es wird maximal 5% der Ladung bewegt, die bei den Versuchen in der Drei-Elektroden-Meßzelle in die entsprechende Schicht eingebaut wurde.

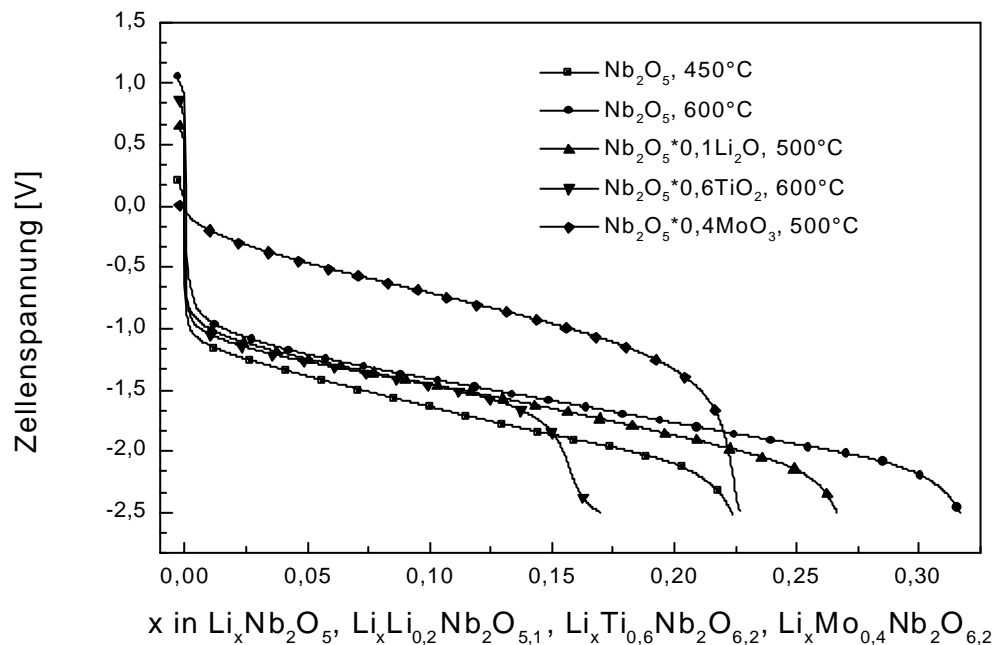


Abbildung 168: Coulometrische Titrationen von elektrochromen Dünnschichtzellen mit den entwickelten Beschichtungen als elektrochrome Elektroden. Ionenspeicherschicht: $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, Elektrolyt: LiClO_4 in PC. Stromstärke: $-2,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. $0,86 < r < 1,15$. Nach 250 Chronoamperometriezyklen.

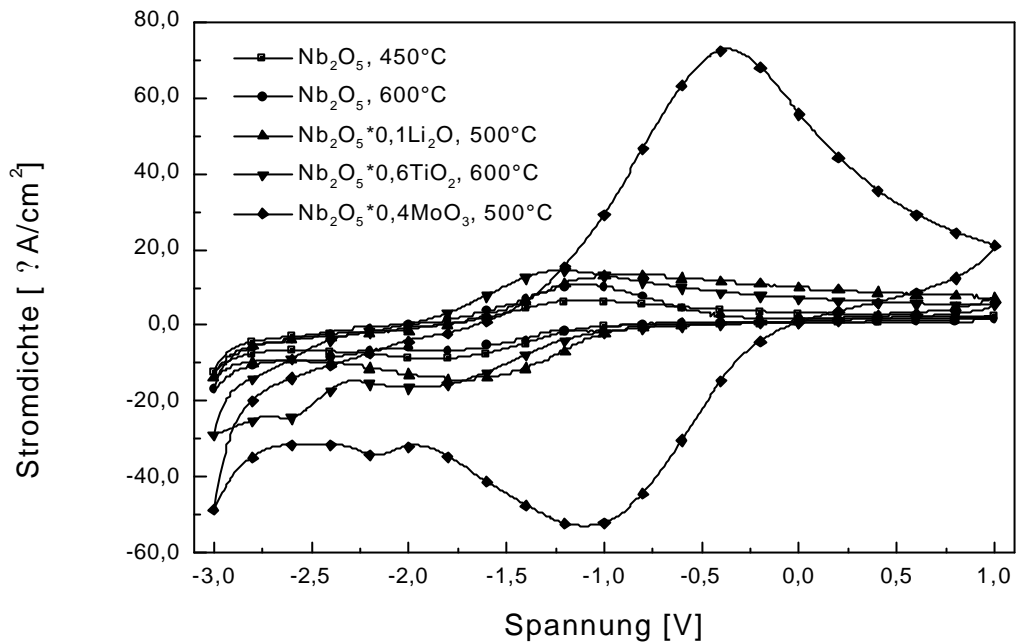


Abbildung 169: Vergleich der Zyklischen Voltammogramme von Dünnschichtzellen mit den entwickelten Beschichtungen als elektrochrome Elektrode. Ionenspeicherschicht: $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, Elektrolyt: LiClO_4 in PC. Scanrate: 50 mV/s. Nach 250 Chronoamperometriezyklen.

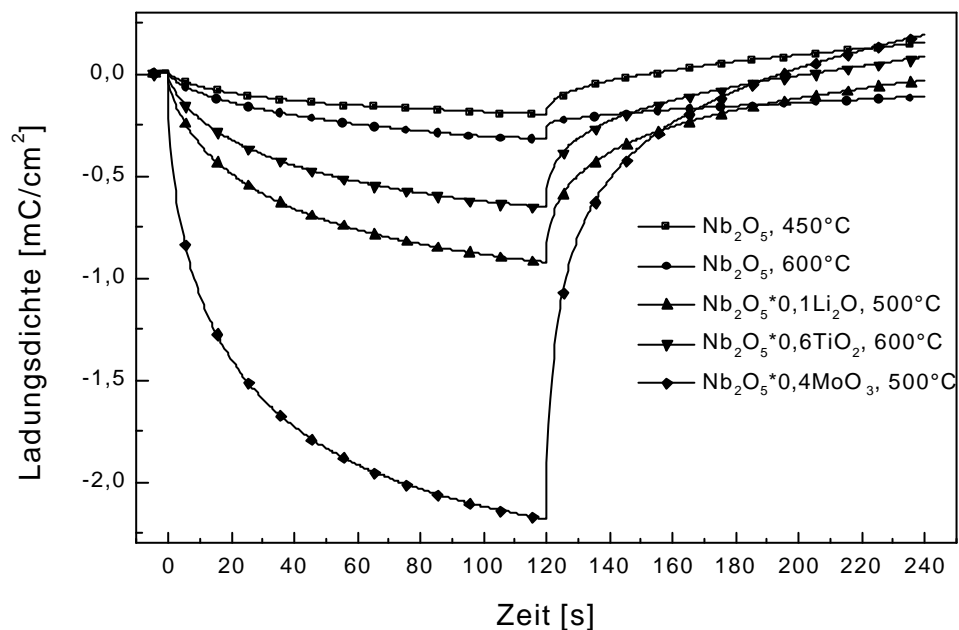


Abbildung 170: Vergleich der ein- und ausgebauten Ladungsdichte von elektrochromen Dünnschichtzellen mit den entwickelten Beschichtungen als elektrochrome Elektrode. Ionenspeicherschicht: $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, Elektrolyt: LiClO_4 in PC. Einbauspaltung: -2,5 V, Ausbauspaltung: +1 V. Nach 250 Chronoamperometriezyklen.

Die geringe transportierte Ladung schlägt sich in den Transmissionsänderungen (Abbildung 185 im Anhang) nieder. Die Zelle mit der molybdändotierten Nb_2O_5 -Schicht weist im gesamten gemessenen Spektrum die höchste Transmissionsänderung auf. Dementsprechend ist die Änderung der optischen Dichte der Dünnschichtzelle mit der molybdändotierten Nb_2O_5 -Beschichtung am größten (Abbildung 171). Sie beträgt 0,06 bei 550 nm.

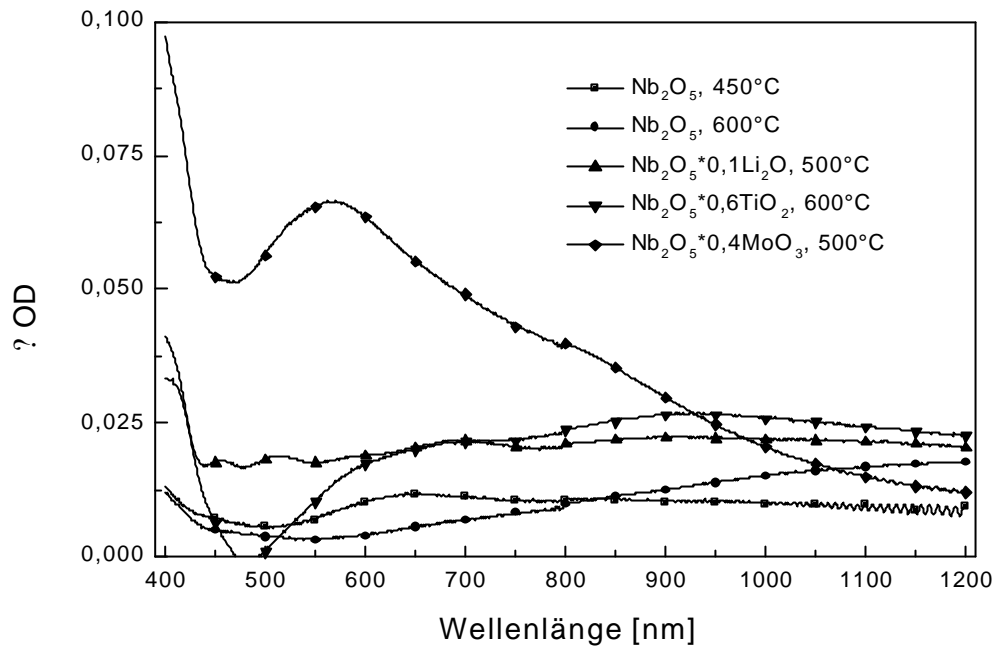


Abbildung 171: Spektraler Verlauf der Änderung der optischen Dichte von elektrochromen Dünnschichtzellen mit den entwickelten Beschichtungen als elektrochrome Elektrode. Ionenspeicherschicht: $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, Elektrolyt: LiClO_4 in PC. Einfärbung: 120 s bei $-2,5$ V, Entfärbung: 120 s bei $+2,5$ V. $0,88 < r < 1,15$. Nach 250 Chronoamperometriezyklen.

Gemäß der Vorhersage des Modells erlaubt eine Verkleinerung des Verhältnisses r die Einlagerung einer größeren Li-Menge wodurch eine größere Änderung des Lichttransmissionsgrades ΔOD verursacht werden sollte. Werte von $\Delta OD > 0,5$ sollten bei Spannungen um $-1,0$ V erreicht werden. Die experimentellen Resultate werden aber nur teilweise von den Ergebnissen des Modells beschrieben. Die Potentiale, die benötigt werden um die Systeme genügend einzufärben sind viel negativer als vorhergesagt. Das konnte insofern erwartet werden, als der elektrische Widerstand der Schichten und der Grenzflächenwiderstand nicht in Betracht gezogen wurden. Dadurch ist die effektive Färbespannung V_e (Gl. 19) sicherlich viel kleiner als die angelegte Spannung V_a (Gl. 19).

Aufgrund des günstigen Potentials ist die Mo-dotierte Beschichtung in Dünnschichtzellen mit der Ionenspeicherschicht $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ am besten geeignet. Daher wurde diese Beschichtung für den weiteren Verlauf der Arbeit verwendet. Der Einsatz der anderen Schichten wäre womöglich bei anderen Gegenelektroden sinnvoller. Entscheidend ist die Potentialdifferenz zwischen elektrochromer Schicht und Ionenspeicherschicht.

Das Modell und der Einfluß des Parameters r auf das zyklenabhängige Verhalten wurden an vier Zellen überprüft. Jede Zelle wurde mit einer 180 nm dicken $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$ Beschichtung als elektrochromer Elektrode auf FTO (20 nm) hergestellt. Die Dicke der $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ Ionenspeicherschicht variierte zwischen 240 nm (1 Schicht) und ca. 960 nm (4 Schichten). Die Werte von r wurden zu $r = 0,67$ (1 Schicht), $r = 0,33$ (2 Schichten), $r = 0,22$ (3 Schichten) und $r = 0,17$ (4 Schichten) bestimmt.

Abbildung 172 zeigt die eingebaute Ladungsdichte die bei bis zu 12.000 Zyklen erhalten wurde. Abbildung 173 zeigt die entsprechende Änderung des Lichttransmissionsgrades, die aus den Transmissionswerten berechnet wurde. Beide Werte steigen schnell mit der Zyklenzahl an, durchlaufen ein Maximum und fallen danach schnell ab. Der Anstieg der

Ladung (x) und von η , der für den Anstieg der Dicke der Ionenspeicherschicht vorhergesagt wurde, tritt nur teilweise ein. Vergleicht man die maximal bewegte Ladungsmenge, so wächst sie von 8 mC/cm^2 für 1 Schicht auf 15 mC/cm^2 für 2 Schichten um dann einer Sättigung entgegenzustreben (18 mC/cm^2 für 3 Schichten und $16,5 \text{ mC/cm}^2$ für 4 Schichten). Da diese Maxima von der Zyklenzahl abhängen und von einem drastischen Absinken der Werte gefolgt werden, kann auf einen Korrosionsprozeß an der Grenzfläche Ionenspeicherschicht / Elektrolyt geschlossen werden, der entweder die Ionenspeicherschicht oder den Elektrolyt in Mitleidenschaft zieht. Geht man von einer Korrosion der Ionenspeicherschicht aus, könnten die Werte von r mit der Zyklenzahl ansteigen und dadurch das Versagen des Modells erklären. Gleichzeitig wächst mit zunehmender Schichtdicke der elektrische Widerstand und verringert so die effektive Färbespannung V_e . Eine weitere Erklärung ist, daß die $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ Schicht Li^+ -Ionen nur bis zu einem Maximalwert einlagern kann. Bei jeder Beladung vergrößert sich die Gitterkonstante reversibel. Nach Überschreitung eines Grenzwerts wird die Änderung irreversibel und das Gitter zerstört. Die größte Menge bewegter Lithiumionen (18 mC/cm^2) wird mit einem 3-Schicht Ionenspeicherfilm erreicht. Die maximale Änderung des Lichttransmissionsgrades ändert sich durch die Verwendung von 2, 3 oder 4 Ionenspeicherschichten kaum. In allen drei Fällen liegt das Maximum bei $\eta \approx 0,28$.

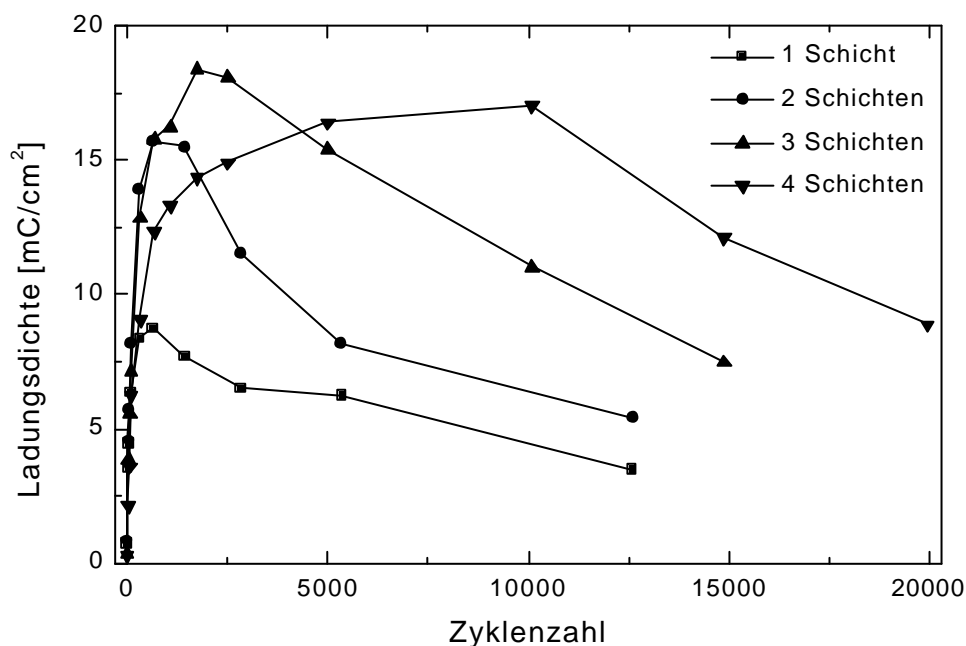


Abbildung 172: Ladungsdichte von elektrochromen Dünnschichtzellen vs. Zyklenzahl. EC-Schicht: $\text{Nb}_2\text{O}_5/0,4\text{MoO}_3$; IS-Schicht: $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. Variiert ist die Anzahl der Ionenspeicherschichten mit der Einzelschichtdicke 245 nm. Substrate: K-Glas, $20 \mu\text{m}$. Elektrolyt: LiClO_4 in Propylencarbonat.

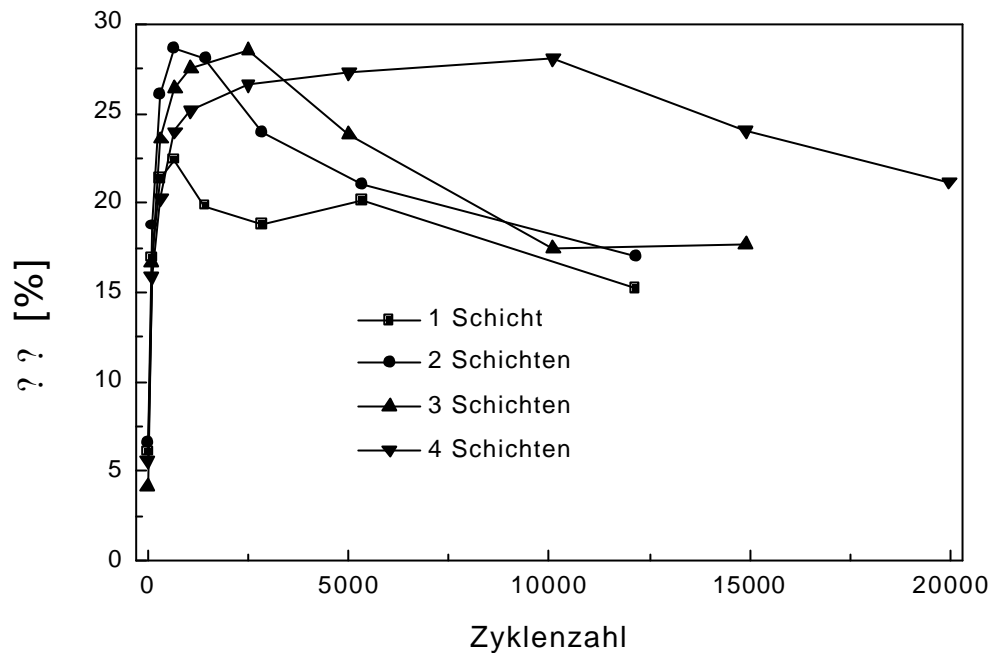


Abbildung 173: Änderung des Lichttransmissionsgrads von elektrochromen Dünnschichtzellen vs. Zyklenzahl. EC-Schicht: $Nb_2O_5/0,4MoO_3$; IS-Schicht: CeO_2-TiO_2 . Variiert ist die Anzahl der Ionenspeicherschichten mit der Einzelschichtdicke 245 nm. Substrate: K-Glas, 20 μm . Elektrolyt: $LiClO_4$ in Propylencarbonat.

Die CeO_2-TiO_2 Beschichtung ist wahrscheinlich nicht die günstigste Ionenspeicherschicht. Eine Beschichtung, die eine größere Ladekapazität besitzt und ein internes chemisches Potential, das näher an dem der $Nb_2O_5-MoO_3$ -Beschichtung liegt, ist wünschenswert. Das soll am Beispiel einer 110 nm dicken $CeVO_4$ -Beschichtung, die nach einem Rezept von Krasovec et al. [158] hergestellt wurde, verdeutlicht werden. Das Potential dieser Beschichtung ist günstiger, wodurch die zur Einfärbung benötigte Zellenspannung für ein Verhältnis $r = 0,5$ (r aus Gl. 29) niedriger ist (Abbildung 174). Für ein Verhältnis $r = 1$ gilt dies nur bis zu $x = 0,55$, da bei diesem Beladungsgrad ein starker Anstieg des Fermipotentials der $CeVO_4$ -Beschichtung erfolgt. Würde man eine Zelle mit dem Verhältnis $r = 0,5$ herstellen, könnte die angelegte Zellenspannung um 0,5 V erniedrigt werden. Mit den $CeVO_4$ -Beschichtungen kann ein Beladungsgrad von $x = 1,4$ erreicht werden. Deshalb ist es nicht nötig, ein mehrfaches der Schichtdicke der $Nb_2O_5-MoO_3$ -Beschichtung aufzubringen um eine zur $Nb_2O_5-MoO_3$ -Beschichtung äquivalente Li^+ -Beladung erreichen zu können. Leider treffen diese Aussagen nur für die ersten Zyklen zu. Die $CeVO_4$ -Beschichtungen degenerieren mit steigender Zyklenzahl rapide. Während beim ersten Zyklus noch 7 mC/cm^2 eingelagert werden können, sind es beim 300. Zyklus nur noch $0,7 \text{ mC/cm}^2$. Daher ist diese Beschichtung für den Einsatz in elektrochromen Dünnschichtzellen nicht geeignet.

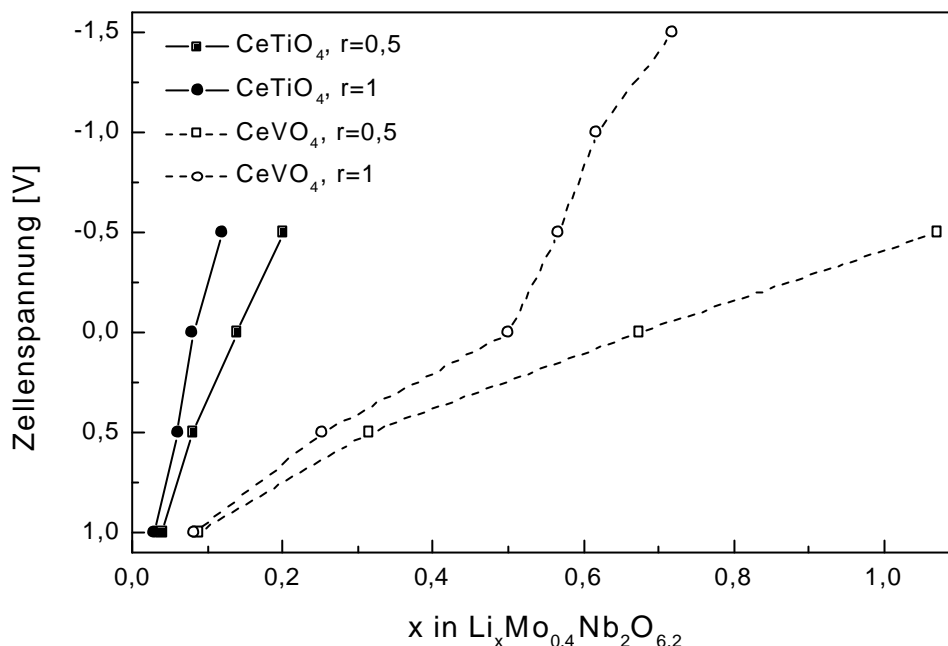


Abbildung 174: Vergleich der berechneten angelegten Zellenspannungen von Dünnschichtzellen, die CeTiO_4 - oder CeVO_4 -Beschichtungen als Ionenspeicherschicht besitzen. Als Vergleich wurden die Verhältnisse $r=0,5$ und $r=1$ herangezogen. Die elektrochrome Schicht ist $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$.

4.5.2 Vergleich mit Literaturdaten

In Tabelle 42 sind einige Kenndaten von Dünnschichtzellen aufgeführt, die von anderen Forschungsgruppen hergestellt wurden. Auffallend ist, daß meistens keine Angaben über die Lebensdauer der Dünnschichtzellen gemacht wurden. Dies legt die Vermutung nahe, daß entweder keine entsprechenden Untersuchungen unternommen wurden oder die Lebensdauer sehr gering ist, was insbesondere bei Zellenspannungen mit Beträgen größer oder gleich 3 V der Fall sein dürfte. Die Firmen Asahi [159] und FLABEG (Pilkington) [5] machen keine Angaben über die verwendeten Zellenspannungen.

Der von Ma et al. [66] in einer Zelle mit Cobalt dotiertem Nickeloxid erreichte Transmissionshub betrug 32 %. Von Ozer et al. [160] wurde in einer Zelle mit TiO_2 ein Transmissionshub von 34 % erreicht. Neuere Dünnschichtzellen mit WO_3 als elektrochrome Elektroden [5, 125, 159, 161-164] erreichen Transmissionshübe bis zu 60 %.

Der Transmissionshub von 28 %, der in dieser Arbeit erreicht wurde, ist kleiner als diejenigen, die mit WO_3 -Systemen erreicht wurden. Die Zellen von Nagai et al. [159, 165], Sbar et al. [161] sowie Mennig et al. [164] weisen auch gleichzeitig höhere Lebensdauern auf.

Die einzige dem Autor bekannte Dünnschichtzelle mit Nb_2O_5 als elektrochromer Elektrode wurde von Orel und seinen Mitarbeitern hergestellt [124, 125]. Der damit erreichte sehr hohe Transmissionshub von 45 % und die geringe Lebensdauer (500 Zyklen) sind durch die hohe Einbauspannung (-4 V) begrenzt.

Tabelle 42: Vergleich der Transmission T bei 550 nm verschiedener EC-Zellen aus der Literatur im ent- und gefärbten Zustand. Zusätzlich angegeben sind, falls bekannt, die

zugehörigen Ein- und Ausbauspannungen U sowie die Lebensdauer der Dünnschichtzellen.

Zellenkonfiguration Glas / OTE / EC-Schicht / Ionenleiter / IS-Schicht / OTE / Glas	$U_{\text{Ausbau}} /$ $U_{\text{Einbau}} [V]$	T (550 nm) $T_{\text{entfärbt}} ?$ $T_{\text{gefärbt}} [\%]$	Lebens- dauer [Zyklen]	Ion	Referenz
Glas / ITO / NiO:Co / a-PEO / MnO-NiO / ITO / Glas	-0,7 / +1,9	76 ? 44	---	Li ⁺	Ma et al. [66]
Glas / ITO / TiO₂ / PVB / ITO / Glas	+2,8 / -2,8	77 ? 43	800	Li ⁺	Ozer et al. [160]
Glas / FTO / WO₃ / Ormolyt / SnO ₂ :Sb:Mo / FTO / Glas	+2,5 / -4	?55 ? ?8	500	Li ⁺	Orel et al. [125]
Glas / OTE / WO₃ / Li- Elektrolyt / Li _x MO _y / OTE / Glas	+3 / -3	55 ? 8	52.000	Li ⁺	Sbar et al. [161]
Glas / ITO / WO₃ / LiAlF ₄ / V ₂ O ₅ / ITO / Glas	+1 / -2	47 ? 14	---	Li ⁺	Daneo et al. [162]
Glas / ITO / WO₃ / Li-PEG / V ₂ O ₅ / ITO / Glas	---	?70 ? ?30	800	Li ⁺	Bell et al. [163]
Glas / ITO / WO₃ / Ormolyt / CeO ₂ -TiO ₂ / ITO / Glas	+2,0 / -2,5	75 ? 22	> 10 ⁴	Li ⁺	Mennig et al. [164]
Glas / ITO / WO₃ / Ta ₂ O ₃ / NiO / ITO / Glas	---	73 ? 14 (43)	10 ⁵	H ⁺	Nagai et al. [165] ([159])
Glas / FTO / WO₃ / Polymer / Metalloxid / FTO / Glas	---	50 ? 15	---	Li ⁺	Fa. FLABEG [5]
Glas / FTO / Li_xNb₂O₅ / Ormolyt / SnO ₂ :Sb:Mo / FTO / Glas	+2 / -4	?65 ? ?20	---	Li ⁺	Orel und Macek et al. [124], [125]
Glas / FTO / Nb₂O₅:Mo / LiClO ₄ in PC / CeO ₂ -TiO ₂ / FTO / Glas	+2,5 / -2,5	51 ? 23	12.000	Li ⁺	diese Arbeit

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens dotierte und undotierte Nb_2O_5 -Beschichtungen entwickelt. Dazu wurde das sonokatalytische Verfahren verwendet. Die Beschichtungen sollten als färbende Elektroden in elektrochromen Dünnschichtzellen dienen. Das Ziel war, eine Elektrode zu entwickeln, die das üblicherweise verwendete, blau färbende WO_3 ersetzen kann. Es gelang Nb_2O_5 -Schichten herzustellen, die sich bei Li^+ -Einlagerung braun, blau oder grau einfärbten.

Zuerst wurden undotierte Nb_2O_5 -Schichten untersucht. Es stellte sich heraus, daß bei gleicher Schichtdicke die eingebaute Ladung und die Änderung der optischen Dichte durch zunehmende Kettenlänge des Lösungsmittels und des im Sol an das Niob gebundenen Alkylrests abnimmt. Da die Anwesenheit von Chlor im Sol die Kristallisationstemperatur herabsetzt, wurden für alle weiteren Versuche Niobchloridalkoxide durch Lösen von NbCl_5 in EtOH hergestellt.

Durch die Variation der Sintertemperatur der Nb_2O_5 -Schichten kann die Kristallstruktur und das Gefüge der Schichten eingestellt werden. Die amorphe Struktur ist bis 480°C existent. Amorphe Proben weisen bei Li^+ -Einlagerung eine braune Einfärbung, eine langsame Ein- und Ausbaukinetik sowie ein zyklenabhängiges Verhalten auf. Ladungsdichte und Änderung der optischen Dichte von Schichten, die bei 450°C gesintert wurden, wachsen mit steigender Zyklenzahl an. Zusätzlich weisen alle amorphen Schichten nach dem Ausbau der Ladung noch eine Restfärbung auf, d.h. es bleibt Li^+ in der Schicht zurück. Mit einer amorphen, bei 450°C gesinterten, 125 nm dicken Schicht wird ein Transmissionshub von $\Delta T=0,40$ erreicht. Alle kristallinen Beschichtungen ($T_{\text{Sinter}} > 460^\circ\text{C}$) weisen eine hexagonale Struktur auf. Sie färben sich nach Beladung blau. Durch Erhöhung der Sintertemperatur ändert sich das Gefüge der kristallinen Schichten. Bei 500°C gesinterte Schichten besitzen Kristallite der Größe $\approx 70\text{ nm}$. Ab 550°C gesinterte Schichten besitzen eine Kristallitgröße von ca. 40 nm . Durch diese Gefügeänderung verschwindet die beim grobkörnigen Gefüge vorhandene Restfärbung und das Einschwingverhalten. Der Transmissionshub steigt von $\Delta T=0,45$ auf $\Delta T=0,48$.

Durch Dotieren der Nb_2O_5 -Schichten mit Sn^{4+} - und Zr^{4+} -Ionen konnten bei Beschichtungen, die bei 500°C gesintert wurden keine Verbesserungen erreicht werden. Bei beiden Dotierionen sinken die bewegte Ladungsdichte und die Änderung der optischen Dichte mit zunehmender Menge an Dotierionen.

Durch Variation von Sintertemperatur und Konzentration an Li^+ -Dotierionen konnten drei verschiedene Phasen und dadurch drei verschiedene Einfärbungen erreicht werden. Neben der schon bekannten braun färbenden amorphen Struktur (alle Schichten bei der Sintertemperatur 450°C sowie eine Schicht mit 15 mol-\% Li^+ -Dotierung mit der Sintertemperatur 500°C) tritt bei allen dotierten, bei 500°C gesinterten Schichten eine monokline Kristallstruktur auf. Die Kristallitgröße ist dabei kleiner als 10 nm . Beschichtungen mit dieser Struktur färben sich bei Beladung grau. Bei allen dotierten, bei 600°C gesinterten Proben tritt ein Gefüge mit ausgeprägter hexagonaler Struktur und

feinkristalliner, monokliner Kristallstruktur auf. Diese Proben färben sich bei Beladung blau. Alle Proben weisen mit zunehmender Dotierung eine verbesserte Be- und Entladekinetik auf und besitzen keine Restfärbung. Die höchste eingebaute Ladungsdichte ($Q=21 \text{ mC/cm}^2$) und den höchsten Transmissionshub ($\Delta T=0,52$) weist die mit 10 mol-% Li^+ dotierte, bei 500 °C gesinterte, ca. 160 nm dicke Schicht auf.

Auch bei der Dotierung mit Ti^{4+} -Ionen kann durch die Variation der Sinter Temperatur und Dotierionenkonzentration die Kristallstruktur beeinflusst werden. Wieder werden neben den braun einfärbenden Proben mit amorpher Struktur (alle bis 450 °C gesinterten Proben und die röntgenamorphe Probe mit 30 mol-% Dotierung bei der Sinter Temperatur 500 °C) und den blau einfärbenden Schichten mit hexagonaler Struktur (alle bei 500 °C und 600 °C gesinterten Proben bis 10 mol-% Ti^{4+} -Dotierung) Proben beobachtet, die sich bei Beladung grau färben. Dies sind die Proben bei der Sinter Temperatur 600 °C ab 20 mol-% Dotierung. Sie weisen entweder eine rein orthorhombische Kristallstruktur auf (ab 30 mol-% Dotierung) oder sowohl eine hexagonale als auch eine orthorhombische Struktur. Die Größe der orthorhombischen Kristallite ist maximal 10 nm. Die höchste Ladung ($Q=27 \text{ mC/cm}^2$) und der höchste Transmissionshub ($\Delta T=0,54$) kann mit der bei 600 °C gesinterten, ca. 155 nm dicken Beschichtung mit 30 mol-% Dotierung erreicht werden. Alle Ti^{4+} -dotierten Beschichtungen besitzen eine hohe Restfärbung sowie eine langsame Be- und Entladekinetik.

Bei der Dotierung mit Mo^{6+} -Ionen können bei Sinter Temperaturen ab 450 °C nur zwei verschiedene Phasen beobachtet werden. Die amorphe Phase tritt nicht auf. Die hexagonale, blaufärbende Phase tritt bei der Sinter Temperatur 500 °C bis 10 mol-% Dotierung mit Mo^{6+} -Ionen auf. Bei der Sinter Temperatur 450 °C wird aber bei der Dotierung mit 5 mol-% trotz hexagonaler Phase eine grau-braune Färbung beobachtet. In allen anderen Fällen treten neben den hexagonalen Kristalliten, feinkristalline, orthorhombische Kristallite auf. Mit dem Auftreten der orthorhombischen Kristallite geht eine Graufärbung bei der Beladung einher. Gleichzeitig führen sie zu einer Erhöhung von bewegter Ladung und Änderung der optischen Dichte. Die höchste eingebaute Ladungsdichte ($Q = 40 \text{ mC/cm}^2$) und den höchsten Transmissionshub ($\Delta T = 0,58$) weist die bei 500 °C gesinterte, 180 nm dicke Beschichtung mit 20 mol-% Dotierung auf.

Bei keiner einzigen dotierten Beschichtung konnte im Zustand nach der Herstellung eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit gegenüber den undotierten Nb_2O_5 -Beschichtungen festgestellt werden.

Die unterschiedlichen Farben werden als Resultate unterschiedlich starker Ordnung bzw. Kristallinität interpretiert. Die braun färbenden Systeme sind alle amorph. Sie färben durch Polaronenabsorption. Die Verschiebung von braun nach grau resultiert aus der Kristallisation. Nur Schichten mit Kristallitgrößen unter 25 nm färben sich grau. Durch die höhere Ordnung sind die Absorptionsenergien niedriger. Die kristallinen Systeme mit Kristallitgrößen über 30 nm färben sich durch Wechselwirkung der Photonen mit freien Ladungsträgern blau.

Die günstigsten Beschichtungen jedes Systems wurden als färbende Elektroden (EC) in elektrochromen Dünnschichtzellen der Konfiguration Glas / OTE / EC / LiClO_4 in PC / IS / OTE / Glas verwendet. Als Ionenspeicherschicht (IS) diente eine äquimolare CeO_2 - TiO_2 -

Beschichtung der Dicke 245 nm. Die von Bullock und Branz [94] entwickelte und am System $\text{WO}_3 / \text{V}_2\text{O}_5$ gezeigte Theorie, daß die Differenz der chemischen Potentiale von elektrochromer Elektrode und Ionenspeicherschicht einen entscheidenden Einfluß auf die benötigte Zellenspannung zur Einfärbung des Systems hat, konnte am vorliegenden System $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ bestätigt werden. Dadurch konnte allein durch chronopotentiometrische Messungen an den Beschichtungen eine qualitative Vorhersage getroffen werden, welche EC / IS-Kombination bei gleichen Schichtdickenverhältnissen die niedrigste Zellenspannung zur gleichen Einfärbung des Systems benötigt. Bei der gewählten Beladungsspannung von -2,5 V konnte mit der $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:}0,4\text{MoO}_3$ -Beschichtung, die bei 500 °C gesintert wurde, die höchste Ladung bewegt und dadurch der höchste Transmissionshub erhalten werden. Es konnte gezeigt werden, daß die benötigte Zellenspannung mit sinkendem Schichtdickenverhältnis $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3 / \text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ sinkt. Bei konstanter $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ Schichtdicke konnte durch Erhöhung der $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Schichtdicke bis auf das 5,3-fache der $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ -Schicht die bewegte Ladung bis auf 18 mC/cm² und der Transmissionshub bis auf $\eta = 0,28$ erhöht werden. Gleichzeitig steigt die Lebensdauer bis auf 12.000 Zyklen. Die EC-Zellen färben sich grau ein.

Durch die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen konnte ein Einblick in die Faktoren gewonnen werden, die die elektrochromen Eigenschaften von Nb_2O_5 -Beschichtungen beeinflussen. Eine besondere Stellung nehmen dabei Morphologie und Struktur ein. Die Kristallstrukturen konnten nur durch Zuordnungen zu JCPDS-Dateien bestimmt werden. Dies bedeutet die nicht zu vernachlässigende Möglichkeit eines Fehlers. Das gilt insbesondere bei den Kristallstrukturen der dotierten Nioboxide, da deren Röntgendiffraktogramme meist nur einen einzigen breiten Peak aufweisen und dadurch keine genaue Zuordnung oder Berechnung der Struktur ermöglicht wird. Daher sollten zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet sich genauer als hier möglich mit der Strukturaufklärung beschäftigen. Die Phasenübergänge sollten auch morphologisch genau verfolgt werden, um z.B. etwaige teilkristalline Phasen oder Korngrößenänderungen auch mikroskopisch nachweisen zu können. In Bezug auf die elektrochromen Dünnschichtzellen sollten sich zukünftige Arbeiten mit der Suche nach geeigneten Ionenspeicherschichten beschäftigen, deren internes chemisches Potential dem der Nb_2O_5 -Schichten möglichst nahe kommt.

6 Literaturverzeichnis

- 1 H. A. Schaeffer (1995) „Allgemeine Technologie des Glases“, Institut für Werkstoffwissenschaften III, Universität Erlangen - Nürnberg, Erlangen
- 2 C. G. Granqvist (1995) „Handbook of inorganic electrochromic materials“, Elsevier Science B.V., Amsterdam
- 3 P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky (1995) „Electrochromism: Fundamentals and Applications“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- 4 D. R. Uhlmann, G. Teowee, J. Boulton (1997) *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **8**, 1083 - 1091
- 5 Werbebroschüre der FLABEG GmbH, 1998
- 6 M. A. Aegerter (1996) in *Structure and Bonding: Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Applications*, vol. 85 (R. Reisfeld, C. Jorgensen, ed.), pp. 149, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- 7 A. Pawlicka, M. Atik, M.A. Aegerter (1995) *Journal of Materials Science Letters* **14**, 1568 - 1570
- 8 A. Pawlicka, M. Atik, M.A. Aegerter (1997) *Thin Solid Films* **301**, 236 - 241
- 9 H. Dislich (1988) in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers Preforms, Electronics and Specially Shapes* (L. C. Klein, ed.), pp. 50 - 79, Noyes Publications, New York
- 10 J. Zarzycki (1997) *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **8**, 17 - 22
- 11 T. E. Wood, H. Dislich (1995) in *Sol-Gel Science and Technology*, *Ceramic Transactions* vol. 55 (E. J. A. Pope, S. Sakka and L.C. Klein, ed.), pp. 3-23, The American Ceramic Society, Los Angeles
- 12 C. J. Brinker, G.W. Scherer (1990) „Sol-Gel Science , The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing“, Academic Press., Inc., New York
- 13 R. C. Mehrotra (1988) *Journal of Non-Crystalline Solids* **100**, 1-15
- 14 C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau (1988) *Journal of Non-Crystalline Solids* **100**, 65-76
- 15 L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, S. Sakka (1992) *Thin Solid Films* **219**, 18-23
- 16 C. J. Brinker, A. J. Hurd (1995) in *Sol-Gel Science and Technology*, *Ceramic Transactions* vol. 55 (E. J. A. Pope, S. Sakka, L.C. Klein, ed.), pp. 157 - 171, The American Ceramic Society, Los Angeles
- 17 G. W. Scherer (1995) „Sintering of sol-gel films“ at 8 th International Symposium on Glasses and Ceramics from Gels, 18. - 22. September, Faro, Portugal
- 18 J. L. Vossen, W. Kern (1978) „Thin film processes“, Academic Press, Inc., San Diego
- 19 H. L. Hartnagel (1995) „Semiconducting transport thin films“, Institute of Physics Publishing, London
- 20 G. Spur (1987) „Abtragen, Beschichten, vol. 4. Abtragen, Beschichten und Wärmebehandeln“, Carl Hanser Verlag, München
- 21 S. F. Kistler, Peter M. Schweizer (1997) „Liquid Film Coating, Scientific principals and their technological implications“, Chapman & Hall, London
- 22 C. J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G. C. Frye and C. S. Ashley (1992) *Journal of Non-Crystalline Solids* **147 & 148**, 424-436

- 23 L. D. Landau, V. G. Levich (1942) *Acta Phys. Chim. URSS* **17**, 42 - 54
- 24 T. Kraus (1953) , unveröffentlichter interner Bericht, Balzers AG, Liechtenstein
- 25 S. K. Deb (1969) *Appl. Opt. Suppl.* **3**, 192 - 195
- 26 S. K. Deb (1973) *Phil. Mag.* **27**, 801 - 822
- 27 M. A. Hansen, I. A. McCabe, B. P. Hichwa, J. G. H. Mathew (Januar 1992), in *Photonics Spectra*, Laurin Publishing Co., Inc.
- 28 H. Demiryont (1990) in *Optical Thin Films III: New Developments*, SPIE vol. 1323, pp. 171-187, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- 29 D. H. Wittkopf (1997) in *Proceedings Glass Processing Days (13. - 15. Sept. '97)*, p. 299 - 303, ISBN 952-90-8959-7
- 30 C. G. Granqvist, A. Azens, J. Isidorsson, M. Kharrazi, L. Kullman, T. Lindström, G. A. Niklasson, C.-G. Ribbing, D. Rönnow, M. Stromme Mattson, M. Veszelei (1997) *Journal of Non-Crystalline Solids* **218**, 273-279
- 31 N. W. Ashcroft, N. D. Mermin (1976) „Solid State Physics“, W. B. Saunders Company, Philadelphia
- 32 Y. Djaoued, V. H. Phong, S. Badilescu, P.V. Ashrit, F.E. Girouard, V.-V. Truong (1997) *Thin Solid Films* **293**, 108 - 112
- 33 F. Bekhelifa, P.V. Ashrit, G. Bader, E. G. Fernand, Vo-Van Truong. (1993) *Thin solid films* **232**, 83-86
- 34 J. Nagai, T. Kamimori (1983) *Japanese Journal of Applied Physics* **22**, 681 - 687
- 35 A. Hagfeldt, N. Vlachopoulos, M. Grätzel (1994) *Journal of the Electrochemical Society* **141**, L82 - L84
- 36 J. P. Ziegler, B.M. Howard (1995) *Solar Energy Materials & Solar Cells* **39**, 317 - 331
- 37 N. Özer, D. G. Chen, J. H. Simmons in *Ceramic Transactions, Glasses for Electronic Applications*, vol. 20 (K. M. Nair, E. I. du Pont de Nemours, ed.), pp. 253 - 263, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio
- 38 A. Hagfeldt, N. Vlachopoulos, S. Gilbert, M. Grätzel (1994) in *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII*, SPIE vol. 2255, pp. 297, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- 39 K.-I. Machida, E. Michio (1990) *Journal of the Electrochemical Society* **137**, 1169 - 1175
- 40 L. Kullman, D. Rönnow, C. G. Granqvist (1996) *Thin Solid Films* **288**, 330-333
- 41 B. Orel, M. Macek, F. Svegél, K. Kalcher (1994) *Thin Solid Films* **246**, 131 - 142
- 42 X. Chen, X. Hu, J. Feng (1995) *Nano Structured Materials* **6**, 309 - 312
- 43 S. Hackwood, W. C. Dautmont - Smith, G. Beni, L. M. Schiavone, J. L. Shay (1981) *Journal of the Electrochemical Society* **128**, 1212 - 1214
- 44 S. Passerini, J. Scarminio, B. Scrosati, D. Zane, F. Decker (1993) *Journal of Applied Electrochemistry* **23**, 1187 - 1195
- 45 M. A. Aegerter, C. O. Avellaneda, A. Pawlicka, M. Atik (1997) *Journal of Sol - Gel Science and Technology* **8**, 689 - 696
- 46 J. Nagai, T. Kamimori (1983) *Japanese Journal of Applied Physics* **22**, 681-687
- 47 T. Gambke, B. Metz (1989) *Glastechnische Berichte* **62**, 38

- 48 S. F. Cogan, R. D. Rauh, T. D. Plante, N. M. Nguyen, J. D. Westwood (1980) in Proc. on Electrochromic Materials, vol. 90 - 2 (M. K. Carpenter, D. A. Corrigan, ed.), pp. 99, The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey
- 49 C. G. Granqvist (1997) in The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry (P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, ed.), pp. 587-615, CRC Press, Inc., Boca Raton
- 50 C. G. Granqvist (1993) Materials Science and Engineering A **168**, 209-215
- 51 S. J. Golden, B. C. H. Steele (1987) Solid State Ionics **28 - 30**, 1733 - 1737
- 52 Z. C. Orel, B. Orel (1994) in Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII, SPIE vol. 2255, pp. 285, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- 53 L. Kullman, A. Azens, C.G. Granqvist (1997) J. Appl. Phys. **81**, 8002-8010
- 54 D. Keomany, J.-P. Petit, D. Deroo (1995) Solar Energy Materials & Solar Cells **36**, 397-408
- 55 M. Veszelei, L. Kullman, A. Azens, C. G. Granqvist, B. Hjörvarsson (1997) J. Appl. Phys. **81**, 2024 - 2026
- 56 P. Olivi, E. C. Pereira, E. Longo, J. Varely, L. O. Bulhoes (1993) J. Electrochem. Soc. **140**, L81
- 57 B. Orel, U. L. Stangar, K. Kalcher (1994) J. Electrochem. Soc. **141**, L127
- 58 B. Orel, U. L. Stangar, U. Opara, M. Gaberscek, K. Kalcher (1995) J. Mater. Chem. **5**, 617 - 624
- 59 M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez, J. Livage (1989) Mater. Sci. Eng. B **3**, 203
- 60 M. Nabavi, C. Sanchez, J. Livage (1991) Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **28**, 1173
- 61 C. Sanchez (1992) Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio **31**, 191
- 62 T. Yoshino, N. Baba, Y. Kouda (1987) Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 782
- 63 S. F. Cogan, T. D. Plante, M. A. Parker, R. D. Rauh (1986) Solar Energy Materials **14**, 185 - 193
- 64 S. F. Cogan, E. J. Anderson, T. D. Plante, R. D. Rauh (1985) in Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion IV, SPIE vol. 562, pp. 23 - 31, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- 65 P. V. Ashrit, G. Bader, F. E. Girouard, V.-V. Truong (1990) in Optical Data Storage Technologies, SPIE vol. 1401, pp. 119 - 129, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- 66 Y.-P. Ma, P. C. Yu, C. M. Lampert (1991) in Optical materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion X, SPIE vol. 1536, pp. 93 - 103, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- 67 K. Kubawara, M. Ohno, K. Sugiyama (1991) Solid State Ionics **44**, 319 - 323
- 68 K. Kubawara, A. Sakai, K. Sugiyama (1985) Denki Kagaku **53**, 243 - 247
- 69 J. L. Lagzdons, G. E. Bajars, A. R. Lulis (1984) Phys. Status Solidi A **84**, K197 - K200
- 70 N. Matsudaira, K. Fukuyoshi, Y. Yorimoto, Y. Ikeda, K. Yoshida (1983) in 3rd Int. Display Res. Conf., pp. 54 - 56, Kobe, Japan
- 71 M. Green, K. Kang (1981) Solid State Ionics **3/4**, 141 - 147
- 72 G. G. Barna (1979) J. Electron. Mat. **8**, 153 - 173
- 73 H. J. Stocker, S. Singh, L. G. Van Uiert, G. J. Zydzig (1979) J. Appl. Phys. **50**, 2993 - 2994

- 74 A. R. Lusic, J. J. Kleperis, A. A. Brishka, E. V. Pentyush (1984) *Solid State Ionics* **13**, 319 - 324
- 75 M. Kitao, H. Akram, K. Urabe, S. Yamada (1992) *J. Electron. Mater.* **21**, 419 - 422
- 76 C. Bechinger, J. N. Bullock, J.-G. Zhang, C. E. Tracy, D. K. Benson, S. K. Deb, H. M. Branz (1996) *J. Appl. Phys.* **80**, 1226 - 1232
- 77 Y. Sato, R. Fujiwara, I. Shimizu, E. Inoue (1982) *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 1642 - 1646
- 78 T. Oi, K. Miyaushi, K. Uehara, (1982) *J. Appl. Phys.* **53**, 1823
- 79 W. F. Chu, R. Hartmann, V. Leonhard, G. Ganson (1992) *Mater. Sci. Eng. B* **13**, 235 - 237
- 80 T. Yoshimura, M. Watanabe, Y. Koike, K. Kiyota, M. Tanaka (1983) *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 152 - 156
- 81 T. Yoshimura, M. Watanabe, Y. Koike, K. Kiyota, M. Tanaka (1983) *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, 157 - 160
- 82 T. E. Haas, R. B. Goldner, G. Seward, K. K. Wong, G. Foley, R. Kabani (1987) in *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion VI*, SPIE vol. 823, pp. 81 - 83, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- 83 R. B. Goldner, T. E. Haas, G. Seward, K. K. Wong, P. Norton, G. Foley, G. Berera, G. Wei, S. Schulz, R. Chapman (1988) *Solid State Ionics*, **28 - 30**, 1715 - 1721
- 84 S. F. Cogan, T. D. Plante, R. S. McFadden, R. D. Rauh (1987) *Solar Energy Mater.* **16**, 371 - 382
- 85 R. D. Rauh, S. F. Cogan (1993) *J. Electrochem. Soc.* **140**, 378 - 386
- 86 D. Pedone, M. Armand, D. Deroo (1988) *Solid State Ionics* **28 - 30**, 1729 - 1732
- 87 M. Armand, D. Deroo, D. Pedone (1988) in *Solid State Ionic Devices* (B. V. R. Chowdari, S. Radhakrishna, ed.), pp. 515 - 520, Singapore
- 88 M. Akhtar, R. M. Paiste, H. A. Weakliem (1988) *J. Electrochem. Soc.* **135**, 1597 - 1598
- 89 S. Pantaloni, S. Passerini, B. Scrosati (1987) *J. Electrochem. Soc.* **134**, 753 - 755
- 90 J. R. Stevens, J. S. E. M. Svensson, C. G. Granqvist, R. Spindler (1987) *Appl. Opt.* **26**, 3489 - 3490
- 91 A. M. Andersson, C. G. Granqvist, J. R. Stevens, (1989) *Appl. Opt.* **28**, 3295 - 3302
- 92 P. Baudry, M. A. Aegerter, D. Deroo, B. Valla (1991) *J. Electrochem. Soc.* **138**, 460 - 465
- 93 A. W. Czanderna, C. M. Lampert (1990) *Evaluation Criteria and Test Methods for Electrochromic Devices*, Solar Energy Research Institute, Golden, Colorado, Rep.-Nr. TP 255-3637 U Category 316 DE 90000 334
- 94 J. N. Bullock, H. M. Branz (1995), SPIE vol. 2531, pp. 152 - 160, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- 95 „Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Niob, vol. B1“, 1970, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.
- 96 G. Brauer (1941) *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **248 (1)**, 1 - 31
- 97 H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte (1966) *Angew. Chem.* **78 (1)**, 28 - 41
- 98 T. Ikeya, M. Senna (1988) *Journal of Non-Crystalline Solids* **105**, 243-250
- 99 E. I. Ko, J. G. Weissman (1990) *Catalysis Today* **8**, 27 - 36
- 100 F. P. Emmenberger, M. I. A. Robinson (1968) *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1673-1681

- 101 L. K. Frevel, H. W. Rinn (1955) *Analyt. Chem.* **27**, 1329-1330
- 102 S. Tamura (1972) *Journal of Materials Science* **7**, 298-302
- 103 D. C. Bradley, B. N. Chakravarti and W. Wardlaw (1956) *Journal of the Chemical Society*, 2381 - 2384
- 104 N. Özer, D.-G. Chen, C. M. Lampert (1996) *Thin solid films* **277**, 162 - 168
- 105 C. O. Avellaneda, M. A. Macedo, A. O. Florentino, D. A. Barros Filho, M. A. Aegerter (1994) in *Sol-Gel Optics III*, SPIE vol. 2288, pp. 422 - 434, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- 106 C. Alquier, M. T. Vandenborre and M. Henry (1986) *Journal of Non-Crystalline Solids* **79**, 383 - 395
- 107 G. R. Lee, J. A. Crayston (1994) *J. Mater. Chem.* **4 (7)**, 1093 - 1100
- 108 B. Reichman, A. J. Bard (1980) *Journal of the Electrochemical Society* **127**, 241-242
- 109 B. Reichman, A. J. Bard, (1981) *Journal of the Electrochemical Society* **128**, 344 - 346
- 110 T. Maruyama, S. Arai (1993) *Applied Physical Letters* **63**, 869-870
- 111 T. Maruyama, T. Kanagawa (1994) *Journal of the Electrochemical Society* **141**, 2868-2871
- 112 K. Yoshimura, T. Miki, S. Iwama, S. Tanemura (1995) *Japanese Journal of Applied Physics* **34**, L 1293-L1296
- 113 R. C. Faria, L.-O. de S. Bulhoes, (1994) *J. Electrochem. Soc.* **141**, L29 - L30
- 114 P. C. Yu, T. E. Haas, R. B. Goldner (1994) in *Proceedings of the Electrochemical Society*, vol. 94 - 2, pp. 122 - 145, Electrochemical Society
- 115 B. Ohtani, K. Iwai, S.-I. Nishimoto, T. Inui (1994) *Journal of the Electrochemical Society* **141**, 2439-2442
- 116 G. R. Lee, J. A. Crayston (1991) *J. Mater. Chem.* **1 (3)**, 381 - 386
- 117 N. Özer, T. Barreto, T. Büyüklımanlı, C. M. Lampert (1995) *Solar Energy Materials & Solar Cells* **36**, 433 - 443
- 118 N. Özer, M. D. Rubin, C. M. Lampert (1996) *Solar Energy Materials & Solar Cells* **40**, 285 - 296
- 119 M. Macek, B. Orel, U. Opara Krasovec (1997) *Journal of the Electrochemical Society* **144**, 3002 - 3010
- 120 C. O. Avellaneda, M. A. Macedo, A. O. Florentino, M. A. Aegerter (1994) in *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII*, SPIE vol. 2255 (V. Wittwer, C. G. Granqvist, C. M. Lampert, ed.), pp. 38 - 51, SPIE, Bellingham, Washington, USA
- 121 M. A. Aegerter, C. O. Avellaneda (1995) *Ceramic Transactions* **55**, 223 - 234
- 122 N. Machida, M. Tatsumisago, T. Minami (1986) *Journal of the Electrochemical Society* **133**, 1963 - 1966
- 123 N. Özer, C. M. Lampert (1995) *Solar Energy Materials & Solar Cells* **39 (2-4)**, 367 - 375
- 124 M. Macek, B. Orel (1998) *Solar Energy Materials & Solar Cells* **54**, 121 - 130
- 125 B. Orel, U. Opara Krasovec, M. Macek, F. Svegli, U. Lavrencic Stangar (1999) *Solar Energy Materials & Solar Cells* **56**, 343-373

- 126 C. O. Avellaneda, A. Pawlicka, M. Atik, M. A. Aegerter, (1995) in Proceedings of XVII International Congress on Glass, vol. 4, pp. 465, Chinese Ceramic Society, Beijing
- 127 Instruction Manual, Sonicator, Ultrasonic Liquid Processor, Fa. Misonx Inc.
- 128 Gebrauchsanleitung, Ubbelohde Viskosimeter, Schott Geräte
- 129 ALV-5000 Reference Manual
- 130 D. Krug (1986) in Untersuchungsmethoden in der Chemie: Einführung in die moderne Analytik (H. Naumer, W. Heller, ed.), pp. 10, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- 131 W. F. Hemminger, H. K. Cammenga (1989) „Methoden der Thermischen Analyse“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- 132 M. Hesse (1984) in Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie (M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, ed.), pp. 274, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- 133 K.-P. Zeller (1986) in Untersuchungsmethoden in der Chemie: Einführung in die moderne Analytik (H. Naumer, W. Heller, ed.), pp. 281, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- 134 D. H. Williams, I. Fleming (1985) „Strukturaufklärung in der organischen Chemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- 135 Tencor P-10 Surface Profiler User Manual, Tencor Instruments, Mountain View
- 136 Y. Sun, O. Ehrmann, J. Wolf, H. Reichl (1992) Rev. Sci. Instrum. **63**, 3752
- 137 Messzusatz "Streifender Einfall" zum Siemens D 500 Diffraktometer, Siemens
- 138 H. Krischner (1987) „Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse: Lehrbuch für Physiker, Physiochemiker, Metallurgen, Kristallographen und Mineralurgen im 2. Studienabschnitt“, Vieweg, Braunschweig, Wiesbaden
- 139 B. Lengeler (1992) in Advances in X-ray Analysis, vol. 35 (C. S. Barrett, ed.), pp. 127 - 135, Plenum Press, New York
- 140 G. M. Zorn (1994) in Analytical Application Note, vol. 337, pp. 1 - 6
- 141 B. Speiser (1981) Chemie in unserer Zeit **15**, 21 - 26
- 142 B. Speiser (1981) Chemie in unserer Zeit **15**, 62 - 67
- 143 J. Heinze (1984) Angewandte Chemie **96**, 823 - 840
- 144 A. J. Bard, Larry R. Faulkner (1980) „Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications“, John Wiley & Sons, Inc., New York
- 145 D. K. Gosser Jr. (1994) „Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of reaction mechanisms“, VCH Publishers, Inc., New York
- 146 H.-R. Christen (1988) „Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie“, Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt am Main
- 147 Operation Manual, Cary 5E UV-VisNIR Spectrophotometer, Fa. Varian
- 148 DIN EN 410 (1991) Glas im Bauwesen; Bestimmung des Lichttransmissionsgrades, direkter Sonnenenergietransmissionsgrad, Gesamtenergiedurchlaßgrad, UV-Transmissionsgrad und damit zusammenhängende Glasdaten; Deutsche Fassung, Beuth Verlag GmbH
- 149 DIN 5036 (1978) Teil 1 - Strahlungsphysikalische und lichttechnische Eigenschaften von Materialien, Beuth Verlag GmbH, Berlin
- 150 R. Cabanel, J. Chaussy, J. Mazuer, G. Delabouglise, J. C. Joubert, G. Barral, C. Montella (1990) J. Electrochem. Soc. **137 (5)**, 1444 - 1451
- 151 JCPDS-Datei-Nr: 28-317 (1996), Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, USA

- 152 JCPDS-Datei Nr. 26-1176 (1996), Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, USA
- 153 JCPDS-Datei Nr. 13-316 (1996), Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, USA
- 154 JCPDS-Datei Nr: 34-1169 (1996), Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, Pennsylvania, USA
- 155 Dr. T. Krajewski, März 1999, interner Bericht am Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken.
- 156 O. F. Schirmer, V. Wittwer, G. Brandt (1977) *Journal of the Electrochemical Society* **124**, 749 - 753
- 157 V. Wittwer, O. F. Schirmer, P. Schlotter (1978) *Solid State Communications* **25**, 977 - 980
- 158 U. O. Krasovec, B. Orel, A. Surca, N. Bukovec, R. Reisfeld (1999) *Solid State Ionics* **118**, 195 - 214
- 159 Nagai,J., McKeening,G.D., Seike,T., Noutomi,Y. (Dez. 1994) *Glazing Today*, 33-36
- 160 N. Özer, F. Tepehan, N. Bozkurt (1992) *Thin Solid Films* **219**, 193-198
- 161 N. Sbar, M. Badding, R. Budziak, K. Cortez, L. Laby, L. Michalski, T. Ngo, S. Schulz, K. Urbanik (1999) *Solar Energy Materials & Solar Cells* **56**, 321-341
- 162 A. Daneo, G. Macrelli, P. Polato, E. Poli (1999) *Solar Energy Materials & Solar Cells* **56**, 237-248
- 163 J. M. Bell, I. L. Skryabin (1999) *Solar Energy Materials & Solar Cells* **56**, 437-448
- 164 M. Mennig, S. Heusing, B. Munro, T. Koch, P. Zapp, H. Schmidt (1998) in *Werkstoffwoche '98*, vol. VII, *Keramik / Simulation Keramik* (J. Heinrich, G. Ziegler, W. Hermel, H. Riedel, ed.), pp. 655 - 660, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Stuttgart
- 165 J. Nagai, G. D. McMeeking, Y. Saitoh (1999) *Solar Energy Materials & Solar Cells* **56**, 309-319

7 Anhang

7.1 Meßkurven

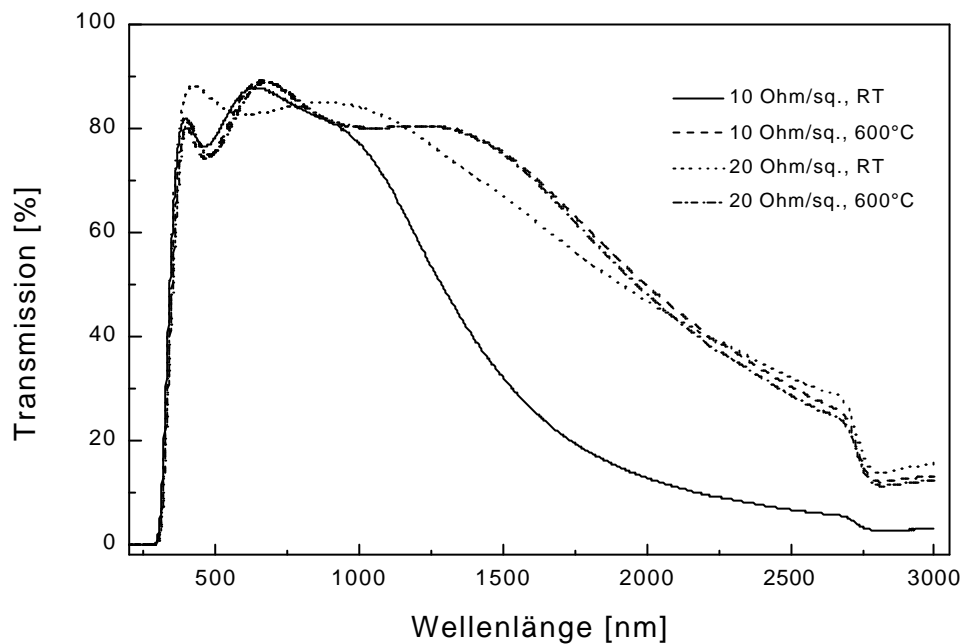


Abbildung 175: Transmission von ITO mit 10 und 20 Ω wie geliefert und 30 min bei 600°C behandelt.

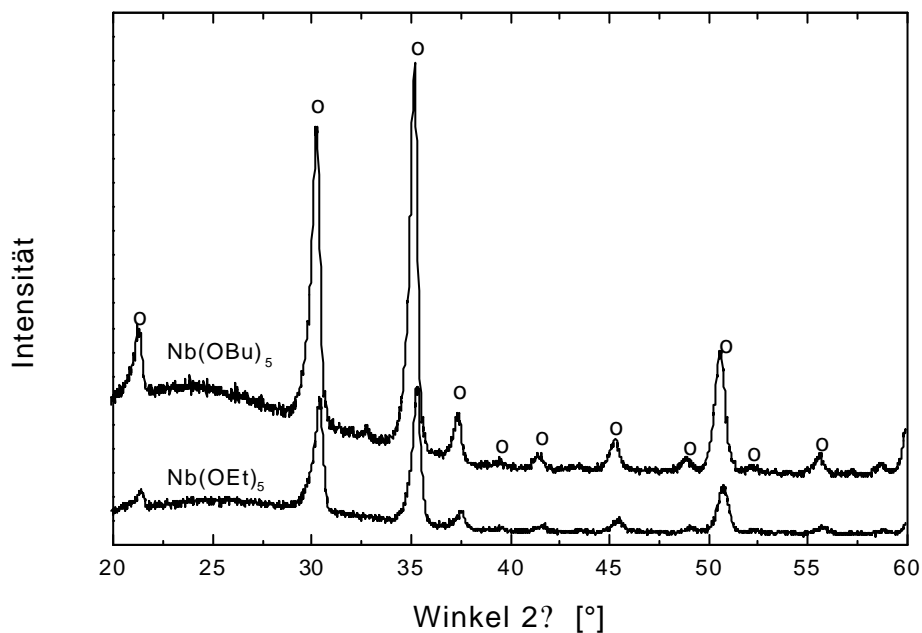


Abbildung 176: Röntgendiffraktogramme von Nb₂O₅-Schichten, die mit den Solen EE1 (Nb(OEt)₅) und EB1 (Nb(OBu)₅) hergestellt wurden. Sintertemperatur: 500°C. \circ : ITO-Reflexe.

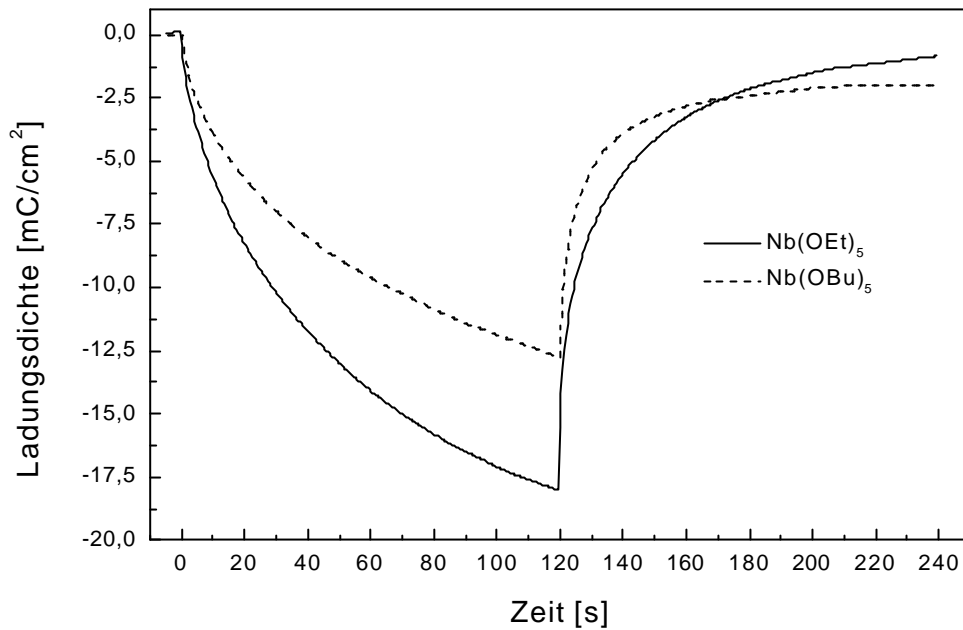


Abbildung 177: Zeitlicher Verlauf der Ladungsdichte von Nb_2O_5 -Schichten, die mit den Solen EE1 ($Nb(OBu)_5$) und EB1 ($Nb(OEt)_5$) hergestellt wurden. Sintertemperatur: $500^\circ C$. Schichtdicken: ca. 150 nm. 10. Zyklus. Einbau: 120 s bei $-2,2$ V vs. $Ag/AgClO_4$; Ausbau: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$.

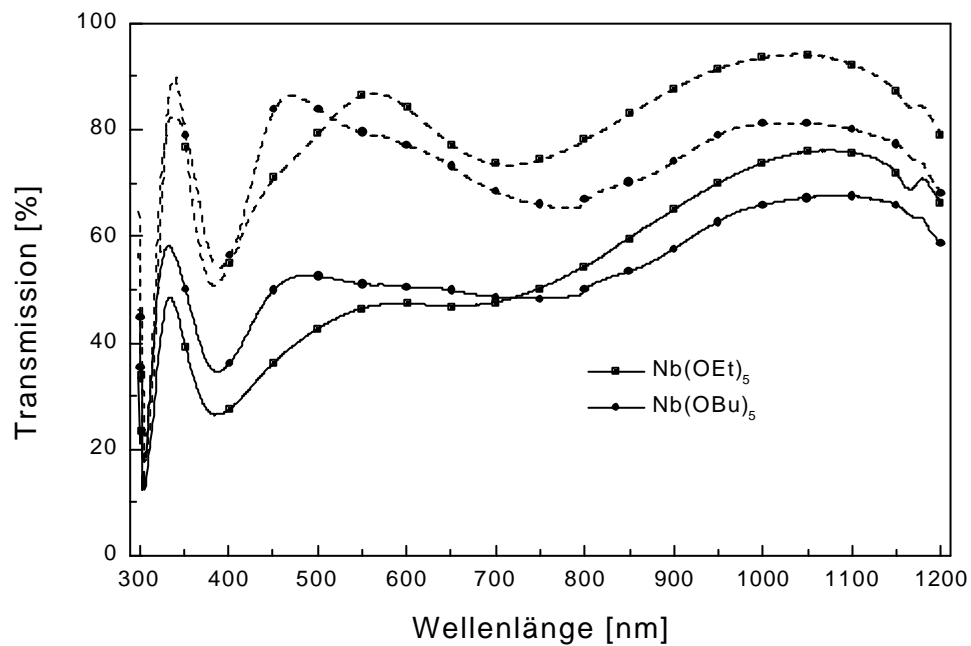


Abbildung 178: Transmissionsspektren von Nb_2O_5 -Schichten, die mit den Solen EE1 ($Nb(OBu)_5$) und EB1 ($Nb(OEt)_5$) hergestellt wurden. Sintertemperatur: $500^\circ C$. Schichtdicken: ca. 150 nm. 10. Zyklus. Einbau: 120 s bei $-2,2$ V vs. $Ag/AgClO_4$; Ausbau: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$.

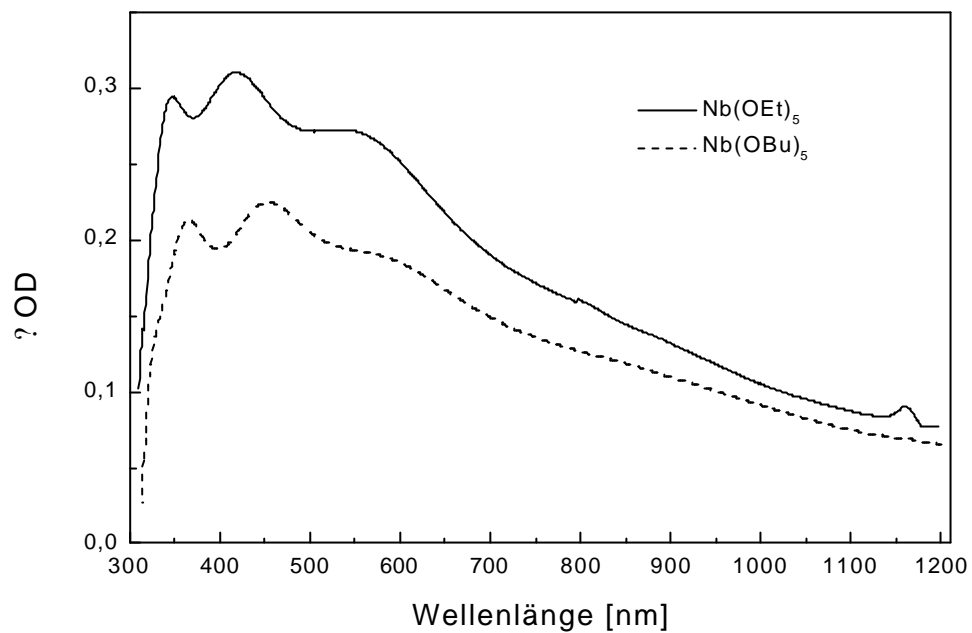


Abbildung 179: Spektren der Änderung der optischen Dichte von Nb_2O_5 -Schichten, die mit den Solen EE1 ($Nb(OEt)_5$) und EB1 ($Nb(OBu)_5$) hergestellt wurden. Sintertemperatur: $500^\circ C$. Schichtdicken: ca. 150 nm. 10. Zyklus. Einbau: 120 s bei $-2,2$ V vs. $Ag/AgClO_4$; Ausbau: 120 s bei $+1,0$ V vs. $Ag/AgClO_4$.

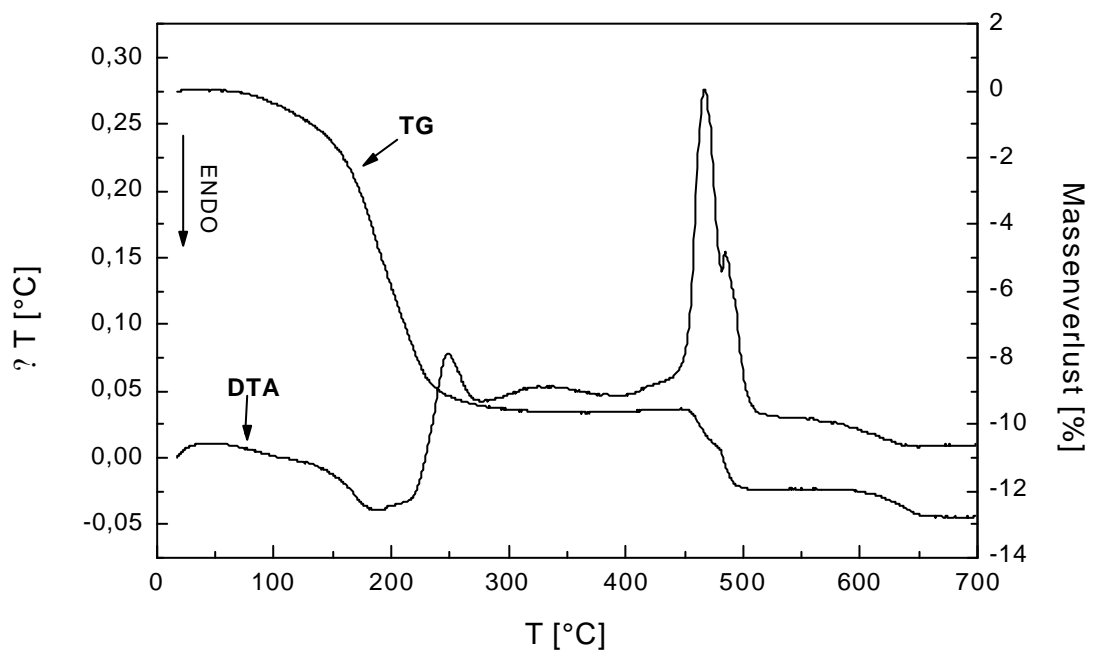


Abbildung 180: DTA- und TG-Kurven eines Xerogels, das aus dem Sol E2 hergestellt wurde. Heizrate: 10 K/min.

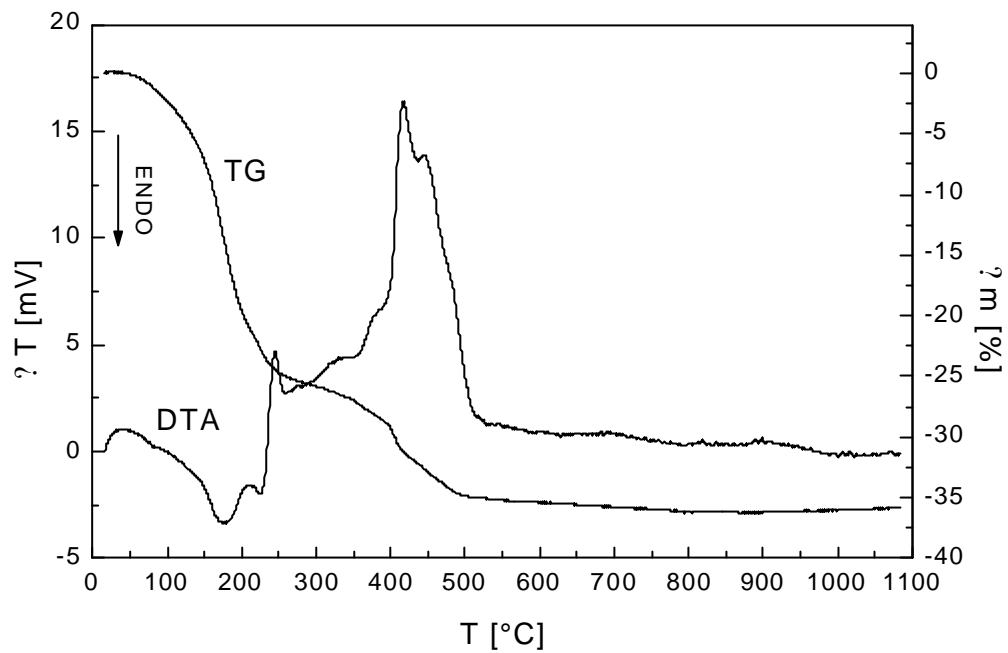


Abbildung 181: DTA- und TG-Kurven eines Xerogels, das aus dem Sol L4 hergestellt wurde. Heizrate: 10 K/min.

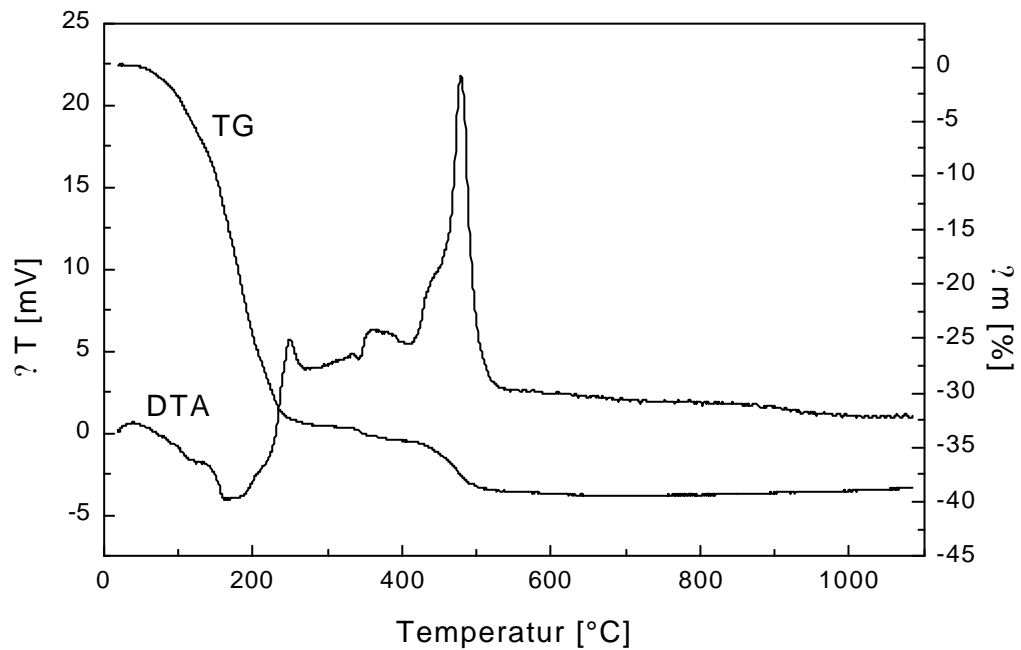


Abbildung 182: DTA- und TG-Kurven eines Xerogels, das aus dem Sol T4 hergestellt wurde. Heizrate: 10 K/min.

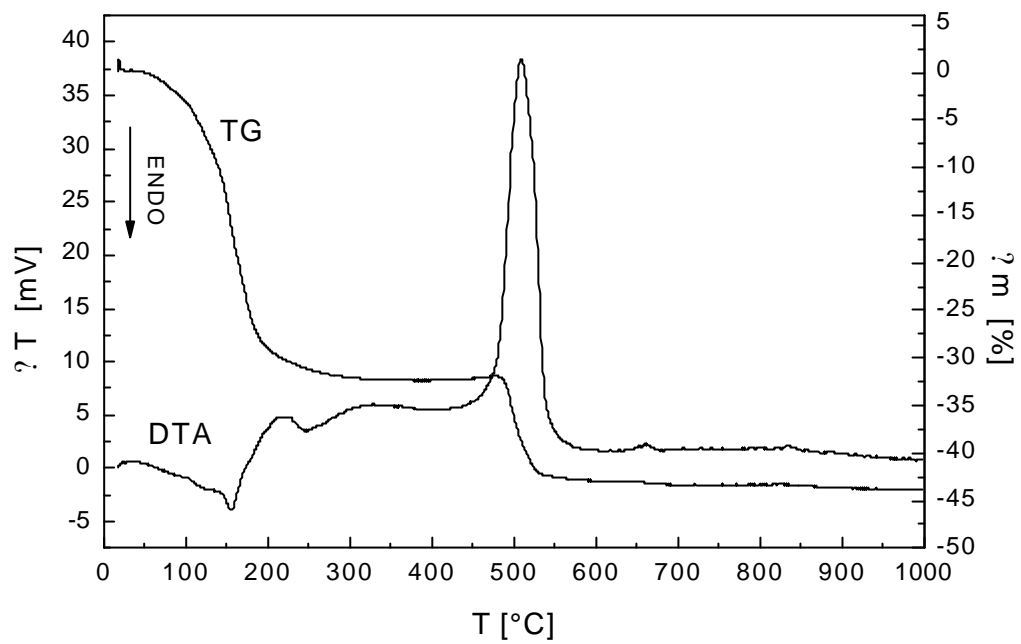


Abbildung 183: DTA- und TG-Kurven eines Xerogels, das aus dem Sol M6 hergestellt wurde. Heizrate: 10 K/min.

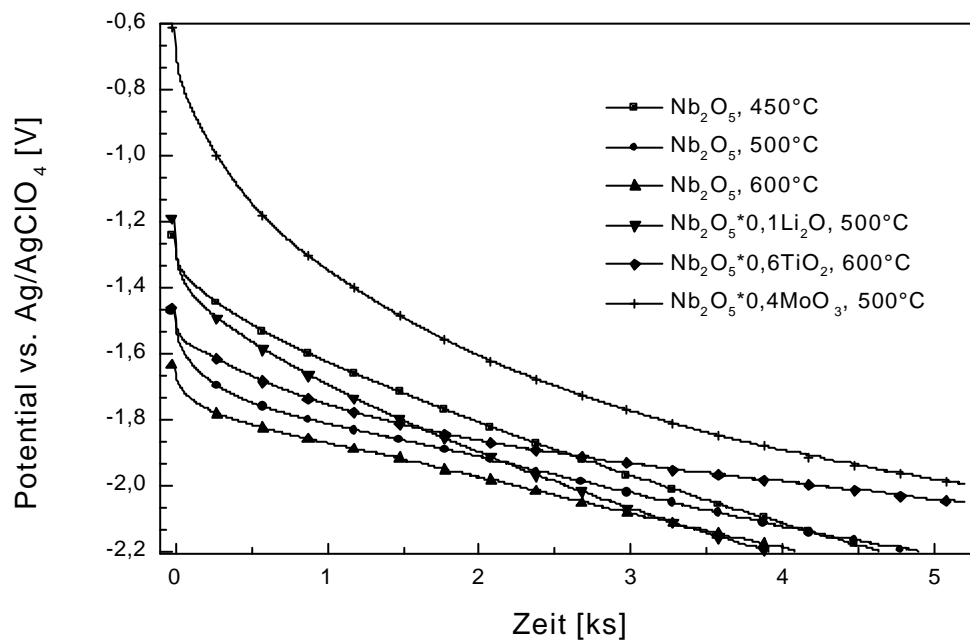


Abbildung 184: Coulometrische Titrationsen von ausgewählten Beschichtungen.

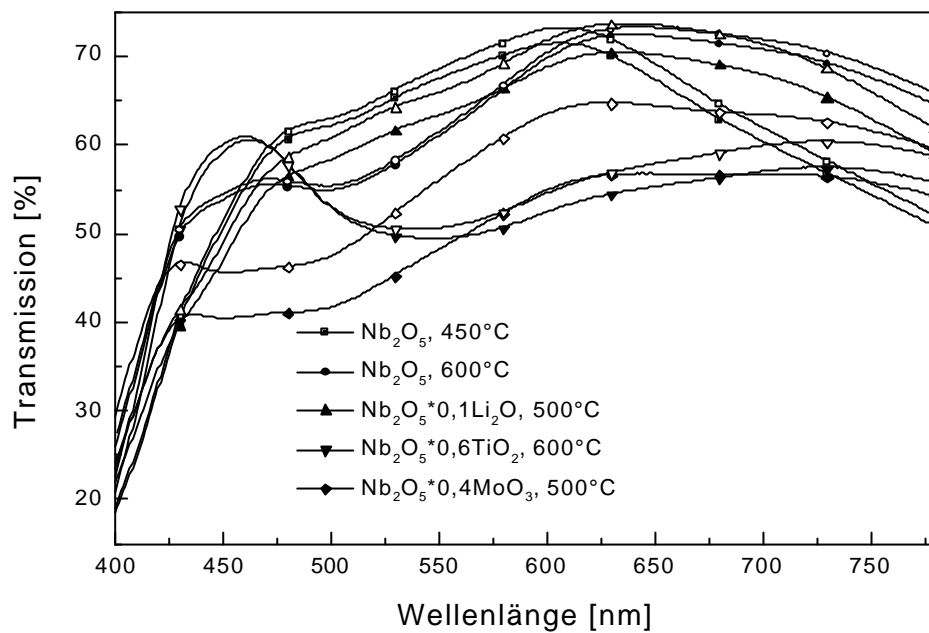


Abbildung 185: Transmissionsspektren im gefärbten (geschlossene Symbole) und entfärbten Zustand (offene Symbole) von elektrochromen Dünnschichtzellen mit den entwickelten Beschichtungen als elektrochrome Elektrode. Ionenspeicheschicht: $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, Elektrolyt: LiClO_4 in PC. Einfärbung: 120 s bei -2,5 V, Entfärbung: 120 s bei +2,5 V.

7.2 Reflektometriemessungen

Tabelle 43: Ergebnisse der Reflektometriemessungen an ausgewählten Schichten auf ITO (Asahi, 10 μ m).

Schichtname	Dicke [nm]	Rauhigkeit [nm]	Dichte [g/cm ³]
Sol E2, 450 °C			
Nb ₂ O ₅	3,0	1,0	4,79
Nb ₂ O ₅	41,7	2,9	4,54
ITO	9,78	2,1	4,90
ITO	93,7	2,7	7,10
Glassubstrat		1,4	2,76
Sol E2, 500 °C			
Nb ₂ O ₅	3,9	0,9	4,90
Nb ₂ O ₅	37,0	1,1	4,40
ITO	10,0	1,7	4,92
ITO	93,2	2,8	7,10
Glassubstrat		1,4	2,76
Sol E2, 600 °C			
Nb ₂ O ₅	2,4	1,2	3,09
Nb ₂ O ₅	34,9	1,9	4,85
ITO	11,0	2,8	4,96
ITO	100,8	3,1	7,10
Glassubstrat		1,6	2,76
Sol L4, 500 °C			
Li _{0,2} Nb ₂ O ₅	3,8	1,0	4,87
Li _{0,2} Nb ₂ O ₅	73,0	3,0	4,23
ITO	14,0	3,0	5,31
ITO	98,0	3,0	7,1
Glassubstrat		3,6	2,76
Sol T4, 600 °C			
Nb ₂ O ₅ ?0,6 TiO ₂	3,9	0,8	4,75
Nb ₂ O ₅ ?0,6 TiO ₂	72,9	1,2	4,14
ITO	13,9	3,0	5,62
ITO	98,1	3,0	7,10
Glassubstrat		1,5	2,76
Sol M6, 500 °C			
Nb ₂ O ₅ ?0,4 MoO ₃	4,0	0,9	4,93
Nb ₂ O ₅ ?0,4 MoO ₃	75,8	2,2	4,10
ITO	14,0	3,0	5,22
ITO	98,0	3,0	7,1
Glassubstrat		3,0	2,76

7.3 Geräteliste

DTA/TG	STA 501, Fa. Bähr
elektrochemische Meßzelle	Eigenbau der mechanischen Werkstatt des INM
Handschuhkasten	2201-C, Fa. Mecaplex
HR-TEM	CM 200 FEG, Fa. Philips
Massenspektrometer	Thermolab 1165, Fa. Fisons Instruments
Photonenkorrelationsspektrometer	ALV-5000 Multiple Tau Digital Korrelator Version 5.0, Fa. ALV-Laser Vertriebsgesellschaft mbH
Potentiostat/Galvanostat	273A, Fa. EG&G Princeton Applied Research
potentiostat. Schaltgerät	Eigenbau der Elektrowerkstatt des INM
Profilometer	P-10 Surface Profiler, Fa. Tencor Instruments
Röntgendiffractometer	D 500, Fa. Siemens Software: Diffrac AT V3.1 Meßzusatz „Streifender Einfall“, Fa. Siemens
Spülmaschinen	Professional IR 6001, Fa. Miele Aqua Purificator G7795/1, Fa. Miele
Tauchbeschichtungsanlage	Eigenbau des INM Software: Rosenberg Elektronik
Trockenschrank	UT 6060, Fa. Heraeus Instruments
Ultraschalldesintegrator	XL 2020, Fa. Misonix
Umluftofen	K 750/1, Fa. Heraeus Instruments
UV-Vis-NIR-Spectrophotometer	CARY 5E, Fa. Varian
Vier-Punkt-Meßplatz	34401 A Multimeter, Fa. Hewlett-Packard eigener Meßaufbau
Viskosimeter	AVS 410, Fa. Schott Thermostat CT 1450, Fa. Schott Micro-Ubbelohde-Kappilare lc, Fa. Schott

7.4 Chemikalienliste

Ammoniummolybdat Tetrahydrat	puriss.p.a.; ?99 %	Fluka ¹
Butylalkohol	puriss.p.a.	Fluka ¹
Eisessig	purum, ?99 %	Fluka ¹
Ethanol	puriss.p.a.	Lösemittelager INM
Isopropanol	puriss	Fluka ¹
Lithiumacetat	anhydrous/ 99+%	Chem Pur ²
Lithiumperchlorat	anhydrous, 99 %	Heraeus ³
Lithiumtrifluormethansulfonat	purum	Fluka ¹
Molybdän(V)chlorid	puriss.; ?99 %	Fluka ¹
Niob(V)chlorid	99+%	Chem Pur ²
Niob(V)ethoxid	99,95 %	Heraeus ³
Niob(V)n butoxid	99,99 %	Heraeus ³
Phosphormolybdänsäure Hydrat	puriss.p.a.	Fluka ¹
Propylencarbonat	puriss. anhydrous, >>99 %	Fluka ¹
Silberperchlorat	98,5 %	Riedel de Häen ⁴
Tetraisopropylorthotitanat	pract.	Fluka ¹
Zinn(IV)chlorid Pentahydrat	98 %	Aldrich ⁵
Zirkondichloridoxid Octahydrat	98+%	Chem Pur ²

¹ Fluka Chemie AG, CH-9470 Buchs

² Chem Pur GmbH, D-76228 Karlsruhe

³ Heraeus, D-76204 Karlsruhe

⁴ Riedel de Häen AG, D-30918 Seelze

⁵ Aldrich Chemie, D-89552 Steinheim

Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

- ?? A. Pawlicka, C. Avellaneda, M. Schmitt, S. Heusing, M. A. Aegerter
Electrochromic Properties of Nb₂O₅ Sol-Gel Coatings
in: Proc. PacRim2 15-17.07.1996, Cairns, Australien
- ?? M. Schmitt, S. Heusing, M. A. Aegerter, A. Pawlicka, C. O. Avellaneda
Electrochromic Properties of Nb₂O₅ Sol-Gel Coatings
in: Proc. EuroSun 96 16-18.09.1996, Freiburg, Deutschland
in: Solar Energy Materials and Solar Cells **54** (1998) p. 9-17
- ?? R. Maschek, M. Schmitt, S. Heusing, M. A. Aegerter
Herstellung von Nb₂O₅-Schichten für elektrochrome Anwendungen nach dem Sol-Gel Verfahren
in: Kurzreferate 71. Deutsche Glastechnische Tagung 26.-28.05.1997, Bayreuth, p. 109-112
- ?? M. Schmitt, M. A. Aegerter
Electrochromic properties of Nb₂O₅ and Nb₂O₅:X sol-gel coatings (X = Sn, Zr, Li, Ti, Mo)
übermittelt an: Proc. Switchable Materials and Flat Panel Displays 12.07.1999 - 16.07.1999, SPIE, Denver/Colorado, USA
- ?? M. Schmitt, M. A. Aegerter
Properties of electrochromic devices made with Nb₂O₅ and Nb₂O₅:X (X = Li, Ti, Mo) as coloring electrode
übermittelt an: Proc. Switchable Materials and Flat Panel Displays 12.07.1999 - 16.07.1999, SPIE, Denver/Colorado, USA

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Neue Materialien gem. GmbH in der Abteilung Schichttechnologie durchgeführt.

Die Durchführung der Arbeit wurde von Prof. Dr. M. A. Aegerter ermöglicht. Ihm gilt mein besonderer Dank für die Überlassung der Aufgabenstellung, die wissenschaftliche Betreuung und die anregenden Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. F. Mücklich danke ich für die Begutachtung der Dissertation.

Herrn Prof. Dr. H. Schmidt danke ich für die Möglichkeit, die Dissertation am Institut für Neue Materialien gem. GmbH durchführen zu können.

Frau Daniela Schmidt und Herrn Roman Maschek danke ich für konstruktives Teamwork und ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Diplom-Chemiker YePing Guo danke ich für sein kollegiales Verhalten und das überlassene Fachwissen in der Elektrochemie.

Mein weiterer Dank gilt den Herren Diplom-Chemikern Jörg Pütz, Guido Gasparro und Christian Göbbert für wertvolle Hilfestellungen in chemikalischen Fragen, sowie Herrn Dr. Ganz und Herrn Diplom-Physiker Thomas Schuler für solche in physikalischen Belangen.

Der gesamten Gruppe „Elektrochromie“ der FA1 um Herrn Dr. Munro, insbesondere ihm selbst und Herrn Dipl.-Chem. Patrick Zapp, danke ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft und Unterstützung.

Eine weitere Verbeugung gilt Herrn Ralph Bermann, der unermüdlich alles reparierte, das auch nur den Anschein einer Fehlfunktion aufwies.

Herrn Dr. Krajewski danke ich für die Erstellung der HR-TEM-Aufnahmen und der Querschnittspräparate. Frau Dr. Grobelsek danke ich für die röntgenographischen Dichtebestimmungen.

Des weiteren danke ich Frau Saskia Biehl für die moralische Unterstützung an tristen Meßwochenenden.

Abschließend gilt mein Dank allen weiteren Mitarbeitern innerhalb und außerhalb der FA2, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, hier aber nicht namentlich genannt sind.