Umfärbung von dünnen Wolframoxid-Schichten mit Platin-Belegung durch Gaseinwirkung

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Markus Stolze

Von der Fakultät III - Prozeβwissenschaften-
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: **Prof. Dr.-Ing. F. Ziegler**
Gutachter: **Prof. Dr. rer. nat. H.-J. Hoffmann**
Gutachter: **Prof. Dr.-Ing. L.-K. Thomas**

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 04. Juli 2005

Berlin 2005
D 83

Dipl.-Phys. Markus Stolze

Umfärbung von dünnen Wolframoxid-Schichten mit Platin-Belegung durch Gaseinwirkung

ABSTRACT

Dünne Schichten auf Glas mit regelbaren Transmissionseigenschaften im sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich sind von zunehmendem Interesse für Gebäudeverglasungen. Die vorliegende Arbeit untersucht Wolframtrioxid-(WO_3-)Schichten mit einer sehr geringen Platin-Belegung, deren Transmission durch Einwirkung reaktiver Gase geregelt werden kann.

Es wurden WO_3-Schichten mit Dicken im Nano- bis Mikrometerbereich durch Vakuumverfahren (PVD, CVD) hergestellt und im ungefärbten Zustand als Ergebnis von Herstell- und Lagerungsparametern strukturell, analytisch und optisch charakterisiert. Der Schwerpunkt lag bei den ungeordneten WO_3-Schichten grosser spezifischer Oberfläche. Die Untersuchungen für diese Schichten belegen die Vorstellung einer porösen Säulenstruktur aus einem Wasser enthaltenden Oxyhydroxid mit eckverbundenen [WO_6]-Oktaedern im Volumen und endständigen (W=O)-Bindungen an der Oberfläche. Ein mögliches Sauerstoffdefizit wird dabei im Volumen durch W^{4+}-Zustände und an der Oberfläche durch W^{5+}-Zustände verkörpert.

Auf den WO_3-Schichten wurden mittels DC-Sputtern Platin-Belegungen im Bereich von Inseln bis zu 20nm Schichtdicke aufgebracht. Das Gesamtsystem dieser Schichten wurde durch feuchte Neutralgase mit einem Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Anteil (hauptsächlich <5 bzw. <10Vol.%) ein- bzw. entfärbt. Der Umfärbeprozess und der gefärbte Zustand wurden als Funktion von Grösse und Eigenschaften der Platin-Belegung sowie von den Gasparametern (H_2-, O_2-Anteil, Feuchte, Temperatur) untersucht. Zu Vergleichs- und Analogiezwecken wurden weitere Färbetechniken (photochrome, elektrische, elektrochrome) an denselben Schichten hinzugezogen.

Die Untersuchungen zur Umfärbung und zum gefärbten Zustand deuten auf oberflächliche Reaktionen im Rahmen eines Leerstellen-Mechanismus und gegen eine reversible H-Einlagerung. Unabhängig von Herstellungs- und Färbetechnik wurde nachgewiesen, dass die maximal erreichbare Absorption im gefärbten Zustand durch das Produkt aus W^{6+}- und W^{4+}-Konzentrationen in der ungefärbten Schicht eingestellt werden kann, wobei der W^{6+}- Zustand beim Färbeprozess reversibel zu W^{5+} reduziert wird.

Als wesentliche Gemeinsamkeiten zwischen dem katalytischen Färbe- und Entfärbevorgang durch Gase wurden die Prozesse am Platinkatalysator, der Spillover-Schritt auf die WO_3-Oberfläche und eine feuchteunterstützte WO_3-Oberflächendiffusion der reaktiven Adsorbatspezien sowie die Austauschprozesse zwischen Schichtoberfläche und -volumen identifiziert.

Spezifisch für den Einfärbeprozess sind die Abspaltung von Sauerstoff in Form von teilweise flüchtigem Wasser aus oberflächlichem (W^{6+}=O) und (W^{5+}=O) der Oxidmatrix über eine Zwischenstufe (W^{5+}-OH). Für den Entfärbeprozess bei höheren Feuchten bestehen Hinweise auf einen zusätzlichen nicht-katalytischen Entfärbemechanismus, bei dem eine Besetzung von färbebedingten O-Leerstellen durch OH vermutet wird.

Für konstante Feuchte gelang es in qualitativem Einklang mit dem Experiment, funktionale Abhängigkeiten der Umfärberaten von der Grösse der Platin-Belegung, von der Grösse der WO_3-Oberfläche und der Menge der W-Valenzanteile, sowie für die Einfärberaten vom H_2-Partialdruck herzuleiten. Analog wurden Abhängigkeiten der maximalen Färbegrade von diesen Grössen hergeleitet und experimentell qualitativ belegt.

Meiner lieben Ehefrau Tanja, meinen Kindern Laura, Stefan und Karolina.

Meinen Eltern Horst und Heike Stolze, meinen Grossmüttern Charlotte Stolze und Traudi Kollmann.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Stand der Forschung aus der Literatur 5

2.1 Eigenschaften ungefärbter Wolframtrioxid (WO_3)-Schichten 5
2.2 Änderungen der Eigenschaften von WO_3-Schichten infolge Reduktion 9
2.3 Die Umfärbung von WO_3 aus der Gasphase mittels Platin-Katalysator 13
2.4 Weitere Färbetechniken und –modelle 17

3. Schichtherstellung 19

3.1 Verwendete Substrate 19
3.2 Substratvorbereitung 20
3.3 Thermisch reaktives Aufdampfen 20
3.4 Reaktives DC-Sputtern 22
3.5 Reaktives RF-Sputtern 24
3.6 CVD-Herstellung 26
3.7 Herstellung der Platin-Beschichtung 28

4. Benutzte Messapparaturen und –methoden 29

4.1 Apparaturen zur optischen und elektrischen Messung der gasochromen Umfärbung sowie zur Adsorptions-Messung 29
4.2 Spektrale optische Messung von gerichtetem Transmissions- und Reflexionsgrad 35
4.3 IR- und Raman-Spektroskopie 36
4.4 X-Ray Diffraction (XRD) 41
4.5 Elektronenmikroskopische Untersuchungen 42
4.6 Wavelength Dispersive X-Ray Analysis (WDX) 43
4.7 Nuclear Reaction Analysis (NRA) 43
4.8 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 44
4.9 Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) 45
4.10 Messungen der Dicke 46
4.11 Bestimmung der Dichte 46
4.12 Aufbauten für nicht-gasochrome Färbetechniken 47

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion 49

5.1 Eigenschaften ungefärbter WO_3-Schichten als Ergebnis von Herstellung und Lagerung 49

5.1.1 Struktur ungefärbter WO_3-Schichten im Ergebnis von Herstellung und Lagerung 49
5.1.2 Stöchiometrie und W-Valenzen ungefärbter WO_3-Schichten 58
5.1.3 Optische Eigenschaften ungefärbter WO_3-Schichten 68

5.2 Färbeprozess und gefärbter Zustand in Abhängigkeit von den WO_3-Schichteigenschaften(konstante Platin-Belegung) 71

5.2.1 Strukturelle Änderungen 71
5.2.2 Änderungen von Stöchiometrie und W-Valenzen 76
5.2.3 Änderungen der optischen Eigenschaften und maximale Färbegrade 81

5.3 Merkmale und Eigenschaften der Platin-Belegung 91

5.4 Gasochromer Färbeprozess und gasochrom gefärbter Zustand für variierte Platin-Belegung und Gasparameter 99

5.4.1 Abhängigkeit der Umfärbekinetik von Platin-Belegung und Reaktivgaskonzentrationen 99
5.4.2 Umfärbekinetik in Abhängigkeit von der Feuchte 111
5.4.3 Zustand maximaler Einfärbung in Abhängigkeit von Platin-Belegung und Reaktivgaskonzentration sowie unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von den W-Valenzanteilen 122

6. Modellvorschläge 133

6.1 Modell für ungeordnete WO_3-Schichten grosser Oberfläche nach Herstellung und atmosphärischem Kontakt 133
6.2 Modell für die gasochrome Einfärbung substöchiometrischer, ungeordneter WO_3-Schichten grosser Oberfläche 137
6.3 Modell für die gasochrome Entfärbung substöchiometrischer, ungeordneter WO_3-Schichten grosser Oberfläche 145
6.4 Gesamtreaktionsgleichungen für die Umfärbung und Reversibilität 149

7. Zusammenfassung und Ausblick 153

7.1 Übersicht 153
7.2 Stöchiometrie ungefärbter Schichten 154
7.3 Färbung 155
7.4 Entfärbung 155
7.5 Formelmässige Beschreibung 156
7.6 Ausblick 156

8. Technische Bedeutung der vorliegenden Ergebnisse 159

9. Danksagung 161

10. Literaturliste 163

11. Liste verwendeter Formelzeichen und Abkürzungen 173

12. Anhang 181

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit entstand im Kontext eines ökonomisch motivierten Wunsches nach Regulation des Strahlungsflusses der Sonne im sichtbaren Spektralbereich und im angrenzenden Infrarot für verschiedene Anwendungen. Schwerpunkt dabei bildet das Interesse an der Einsparung von Energie im architektonischen Bereich, das angesichts eines zunehmenden Anteiles an architektonischen Elementen aus Glas und wetterfesten Kunststoffen in Form von Fenstern, Oberlichtern, Fassaden und Dächern verständlich erscheint. Eine Steigerung der Energieeffizienz von Gebäuden um bis zu 12% gegenüber üblichen Wärmeschutzverglasungen durch Verwendung von intelligenten Lösungen zur Steuerung des solaren Energieeintrags sowie der Wärmeabstrahlung wird durch Georg [1] exemplarisch berichtet.

Aufgrund hoher Kosten und einer grossen mechanischen Störanfälligkeit bei konventioneller Technik in Form von teilweise automatischen Jalousiensystemen besteht seit Jahren ein Trend hin zu nichtmechanischen Transmissionsregelungen [2]. Diese Funktion erfüllen die sogenannten „smart windows“, d.h. Verglasungen mit speziellen Beschichtungen, deren Transmission durch Generation von Streu- oder von Absorptionszentren reversibel und steuerbar erniedrigt werden kann [2].

Der generelle Nachteil einer alleinigen Transmissionsregelung - Aufheizung der benutzten Beschichtungen im verdunkelten Zustand mit einerseits erhöhtem Strahlungsfluss im langwelligen Infrarot sowie andererseits möglicherweise gebremster Kinetik oder zunehmender Alterung der optischen Schaltprozesse – kann durch Hinzunahme zusätzlicher Beschichtungen z.B. auf Basis von seltenen Erdmetallen überwunden werden, deren Reflexion durch Hydrierung regelbar ist (Huiberts [3]). Diese sogenannten „schaltbaren Spiegel“ ermöglichen eine Umschaltung zwischen einer Transmissions- bzw. Reflexionsregelung.

Neben der bisher dominierenden Anwendung im Architekturbereich werden regelbar absorbierende Beschichtungen auch in automatisch abblendenden Rückspiegeln genutzt, bei denen die zusätzliche Schicht auf dem Spiegel die reflektierte Intensität zu regeln gestattet.

Letztlich haben die durch Absorptionsänderung färbbaren Beschichtungen auch im Display-Bereich zur Kontrasterhöhung und durch Farbeffekte ein Anwendungspotential.

Eine Transmissionsregelung auf der Grundlage variierbarer Absorption kann durch chromogene Materialien vor allem der Übergangsmetalloxide (Granqvist [4,5]) realisiert

werden, deren bisher am breitesten untersuchter Kandidat das Wolframtrioxid (WO_3) - Gegenstand der vorliegenden Arbeit - ist. Wolframtrioxid eignet sich aufgrund seiner Transparenz im VIS- und NIR-Bereich im unreduzierten Zustand und einer starken, reversiblen Absorptionsbande vom VIS bis zum MIR im reduzierten Zustand, s. Abb. 1-1, besonders als chromogenes Material. Es kann durch verschiedenste physikalische und chemische Verfahren grossflächig abgeschieden werden. Die interessierende Absorptionsänderung kann prinzipiell mit Hilfe verschiedener Techniken erzeugt werden, z.B. gasochrom, elektrochrom, elektrisch, photochrom und thermochrom (Granqvist [4,5]). Von den ersten vier Techniken mit (teilweise weitgehend) reversibler Farbänderung sind die gasochrome und elektrochrome Methode von besonderer technologischer Bedeutung [2,6].

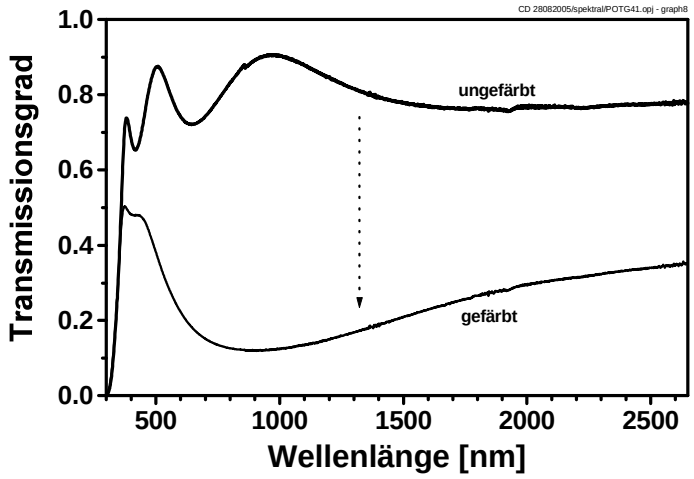


Abb. 1 -1: ***Regelbare Erniedrigung des Transmissionsgrades einer 400nm dicken Wolframoxidschicht auf Floatglas am Beispiel der gasochromen Einfärbung mit 5% H_2 in N_2 .***

Die gasochrome Färbetechnik erfordert neben der chromogenen Schicht eine dünne Katalysatorschicht (meist eines der Platin-Metalle), die die für die Umfärbung nötigen chemischen Spezien durch Adsorption aus der Gasphase und Übergang auf die chromogene Schicht („Spillover“) bereitstellt. Die einfache Herstellbarkeit des 2-Schichtsystems steht erhöhten Anforderungen für den Betrieb des gasochromen Systemes gegenüber. Diese bestehen in der Bereitstellung von verdünntem H_2-Gas (zur Einfärbung) und O_2-Gas (zur Entfärbung) durch einen Elektrolyseur mit dessen zusätzlichem Energiebedarf sowie in erhöhten Anforderungen an Reinheit und Feuchtegehalt der Gase. Die einzige kommerzielle Produktentwicklung und –markteinführung gasochromer Systeme für grossflächige Architekturelemente auf der Basis gesputterter WO_3-Schichten mit einem optischen Transmissionshub von 15-50% und in Kombination mit klassischer Wärmeschutzverglasung

wurde durch die Firma INTERPANE GmbH (Lauenförde/D) im Jahre 2002 abgeschlossen [2]. Neben der erwähnten Komplexität des Betriebes solcher Verglasungen bestehen grundsätzliche Problemkreise in der Feuchteabhängigkeit der Umschaltkinetik, in der Alterung der WO_3-Schichten in bezug auf maximalen Schalthub und –kinetik sowie in der Vergiftung des Katalysators durch Gasverunreinigungen. Neben umfangreichen Vorarbeiten unter Mitwirkung des Fraunhofer-Institutes für solare Energiesysteme konnte eine auf den hier präsentierten Untersuchungen aufbauende Kooperation der Firma INTERPANE mit der TU Berlin ebenfalls zu einer Verbesserung der Systeme beitragen.

Die elektrochrome Färbetechnik benötigt ein bezüglich seiner Herstellung aufwendiges 5-Schicht-System, das neben der chromogenen Schicht (v.a. aus WO_3) einen Festkörperelektrolyten, eine als Gegenelektrode agierende Schicht (z.B. Ni_xO_y) sowie zwei elektrisch leitende, transparente Elektroden (ITO, IZO) mit hohen Defektansprüchen zur äusseren Kontaktierung benötigt (z.B. Lechner [7]). Der Farbumschlag der chromogenen Schicht wird dabei durch H- oder Li-Injektion oder –Extraktion bei Anlegen einer äusseren Spannung erzielt. Eine für den Betrieb zusätzliche Bereitstellung von nicht unerheblichen elektrischen Energiemengen, die schlechte laterale Uniformität des Schalthubes sowie Stabilitäts- und Alterungseffekte des Gesamtsystemes unter Mitwirkung des Elektrolyten sind Hindernisse für die kommerzielle Verwendung elektrochromer Systeme. Auf der Basis von WO_3 als chromogener Schicht wurde diese in jüngerer Zeit für kleinflächige Wärmeschutzfenster „UCOLITE“ (d=40cm) durch SCHOTT-DONNELLY (Tucson/USA) [8] und für grossflächige Architekturgläser durch die FLABAG GmbH (Fürth/D) [2] betrieben. Zur Vermeidung extern bereitzustellender elektrischer Energie und bei gleichzeitiger Verminderung des Uniformitätsproblemes verfolgt das Fraunhofer-Institut für solare Energiesysteme Freiburg den Versuch, die Schaltströme in zusätzlich integrierten photovoltaischen Modulen zu erzeugen und direkt in das elektrochrome Schichtsystem über grossflächig verteilte Einspeisungspunkte zu injizieren [2]. Dieses „photoelektrochrome System“ hat den Vorteil von gleichzeitig vorhandenem Energiebedarf für das färbbare System und verfügbarer solarer Einstrahlung in Wärmeperioden.

Trotz erster kommerzieller Anwendungen chromogener WO_3-Schichten und umfangreicher Arbeiten über mehr als ein Jahrzehnt gerade auch zu gasochromer Umfärbung von WO_3 (Bange/Schott Glas AG 1991 [9], Georg 1996-1999 (z.B. [10]), Lee 1999-2001 [11,12,13,14], und Weis 2002 [6]) besteht nach wie vor Bedarf an einer auf analytischen Belegen gegründeten Vorstellung über die Art der am Absorptionsübergang beteiligten W-Valenzen,

über die Prozesse am Platin und am Platin-WO_3-Übergang, über die strukturellen WO_3-Änderungen und über die eigentlichen Umfärbereaktionen mit ihren Reaktionsteilnehmern.

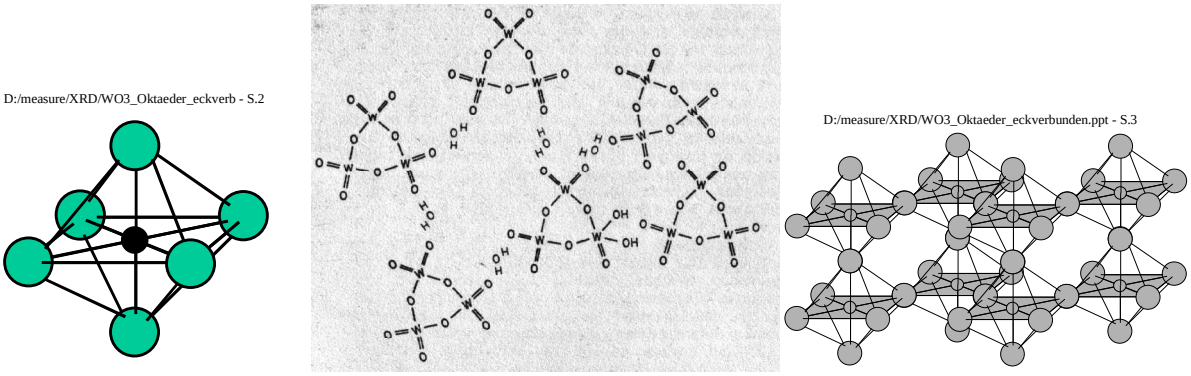
Motiviert durch die bestehende Situation umfasst die im folgenden vorgestellte Arbeit deshalb grundlegende analytische Untersuchungen zu den herstellungsbedingten und färberelevanten Eigenschaften chromogener Wolframoxid-Schichten unter besonderem Fokus auf die ungeordneten Schichten grosser spezifischer Oberfläche mit ihrem hohen Anwendungpotential als schnell schaltende Materialien. Sie konzentriert sich auf die gasochrome Färbetechnik mittels Platinkatalysator („Spillover-Technik“) unter Verwendung von H_2-/O_2-enthaltenden Reaktivgasen. Neben Schichten aus den hauptsächlich benutzten Herstellverfahren thermisch-reaktives Aufdampfen und DC-Sputtern wurden grundlegende Prinzipien auch an RF-Sputter- und CVD-Schichten aus eigener Herstellung verifiziert. Dazu wurden in Einzelfällen auch elektrochrome, photochrome und elektrische Färbetechniken benutzt.

Die Arbeit startet in Kap. 2 mit einem Überblick über den Stand der relevanten Untersuchungen aus der Literatur. In Kap. 3 stellt sie die verwendeten Herstellverfahren mit ihren Parameterbereichen vor und erläutert in Kap. 4 die aufgebauten und benutzten Apparaturen und Messverfahren. Kap. 5 untersucht im ersten Teil die herstellungsbedingten WO_3-Schichteigenschaften und ihre Gemeinsamkeiten als Grundlage für das Verständnis von Umfärbeprozessen und gefärbtem Zustand. Eine möglichst umfassende Charakterisierung der WO_3-Schichten soll hierbei die Vergleichbarkeit mit der Literatur und die diesbezügliche Einordnung der Ergebnisse ermöglichen. Im zweiten Teil werden die Gemeinsamkeiten in den färbebedingten Änderungen der WO_3-Eigenschaften mit Schwerpunkt auf den ungeordneten Schichten grosser Oberfläche herausgearbeitet. Dem folgt im dritten Teil eine Charakterisierung der Platin-Belegung für gasochrome Einfärbung und im vierten Teil die Untersuchung des kombinierten Einflusses dieser Belegung und der Gasparameter - einschliesslich der besonderen Rolle der Feuchte. In Kap. 6 wird zuerst ein kombiniertes Struktur- und Stöchiometrie-Modell für ungeordnete, hochporöse Schichten im ungefärbten Zustand abgeleitet. Davon ausgehend folgt jeweils ein Modellvorschlag für den Gesamtprozess der Einfärbung bzw. der Entfärbung, der die Prozesse am Platin sowie Vorschläge zu WO_3-Struktur- und Stöchiometrieänderungen einschliesst. Abschliessend werden eine Summengleichung für die Färbereaktion sowie fragmentarische Informationen für die Entfärbereaktion zusammengestellt und die Frage der Reversibilität gestreift. Nach einer Zusammenfassung mit Ausblick im Kap. 7 gibt Kap. 8 eine Bewertung relevanter Ergebnisse in bezug auf die praktische Anwendung des gasochromen Systems.

2. Stand der Forschung aus der Literatur

2.1 Eigenschaften ungefärbter Wolframtrioxid (WO_3)-Schichten

Die **Struktur** ungefärbter Wolframtrioxid (WO_3)-Schichten besteht hauptsächlich aus [WO_6]-Grundeinheiten (s. Abb. 2.1-1a), die je nach Herstellungsart, Substrattemperatur und Gasdrücken in regelmässiger (kristalliner) oder in unregelmässiger Anordnung vorliegen können (Granqvist [4, S.37-41,59-61,69]). Im Grenzfall niedriger Substrattemperaturen sind beim Aufdampfen und Sputtern auch Agglomerationen ehemaliger W_xO_y-Aggregate (s. Abb. 2.1-1b) der Dampf- bzw. Plasmaphase (Granqvist [4, S.45], Ackermann [15], Belanger [16], Kurioka [17]) mit H_2O-Brücken (Arnoldussen [18]) möglich.



a) ***b)*** ***c)***

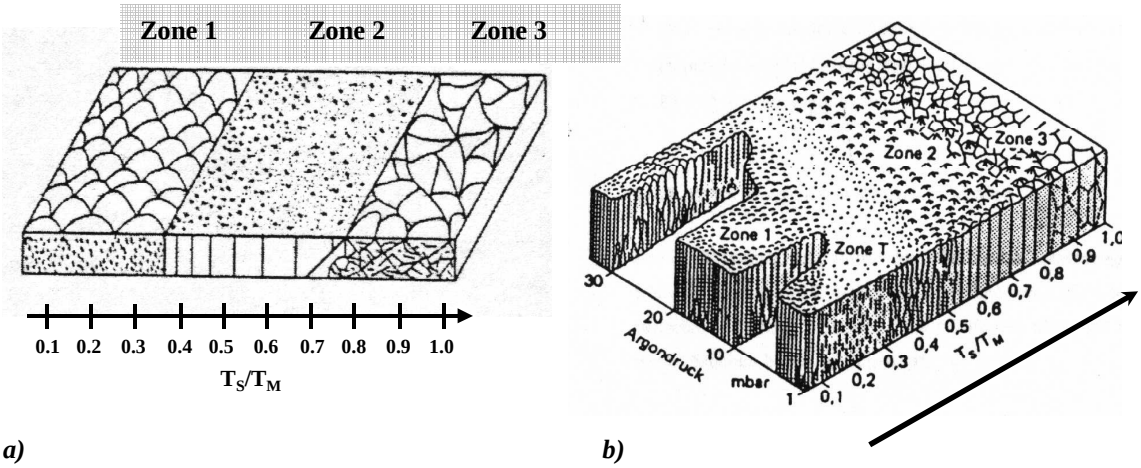
Abb. 2.1-1: ***Struktur von Wolframoxidschichten: a) [WO_6]-Oktaeder, b) W_xO_y-Aggregate nach Arnoldussen [18], c) Perovskit-artige Struktur mit eckverbundenen [WO_6]-Oktaedern. Abb. a) und c): Kleine Kugeln=W-Atome, grosse Kugeln=O-Atome***

Kristalline Bereiche in Schichten mit Substrattemperaturen 50-520°C - wie in der vorliegenden Arbeit – haben eine Perovskit-artige Struktur mit eckverbundenen [WO_6]-Oktaedern (s. Abb. 2.1-1c) in monokliner (Aleshina [19], Sun [20], Hayashi [21]) oder/und orthorhombischer Modifikation (Pham Ti [22], Sun [20], Gogova [23], Bräkken [24]). Ein O-Defizit in der Oxidmatrix im Vergleich zu stöchiometrischem $WO_{3.0}$ kann in zufällig verteilten O-Fehlstellen (Sienko [25]), in Liniendefekten und regulären Stapeln aus solchen Defekten („Magneli-Phasen“) [25] sowie an Kristallit-Korngrenzen (Green [26]) durch teilweisen Kantenverbund (Sahle [27]) eingebaut sein. Ebenso sind durch zunehmenden Kantenverbund unter teilweise starker Deformation der Oktaeder-Grundeinheiten Elementarzellen neuer Phasen möglich (Nanba [28]).

Die infolge niedrigerer Prozessenergien bei der Herstellung weniger geordneten Schichten bestehen dagegen aus deformierten [WO_6]-Oktaedern (Nanba [29], Olevskii [30])

und [WO_5]-Einheiten [30], die mittels Eck- und Kantenverbund ein unregelmässiges Netzwerk (amorphe Struktur) bilden und auch den Einbau eines O-Defizites gestatten. Parallel dazu existiert die Vorstellung eines Schichtaufbaues aus mehr oder weniger regulären Clustern oder Nanokristalliten aus jeweils mehreren der [WO_6]-Struktureinheiten (Granqvist [4, S.45ff.], Nanba [28,31], Antonaia [32], Bange [33]).

Auf einer Grössenskala, die grösser als die der o.g. Cluster oder Kristallite ist, weisen WO_3-Schichten nach Granqvist [4, S.49] eine Art von Säulenstruktur auf, die Folge von ballistischer Anlagerung (Brett [34], Dircks [35], Meakin [36]) oder von Wachstumsinstabilitäten (Lichter [37]) ist. Ab einer bestimmten Grösse (≥100nm Querschnitt) kann eine solche Säulenstruktur durch Strukturzonendiagramme für den jeweiligen Herstellungsprozess repräsentiert werden (Movchan [38], Thornton [39]). Solche Diagramme sind in Abb. 2.1-2a für aufgedampfte Schichten nach Movchan [38] und in Abb. 2.1-2b für gesputterte Schichten nach Thornton [39] gezeigt. Im relevanten Bereich der Substrattemperaturen T_s=50-520°C führt eine zunehmende Substrattemperatur (entlang der Pfeile) über eine Struktur mit feiner Körnung (Zone 1) zu Strukturen mit wachsender Säulenausprägung und -grösse (Zone 2 bzw. Zonen T+2). Experimentell sind solche Säulenstrukturen für Aufdampfschichten z.B. durch [34-37] und für RF-gesputterte Schichten mit z.B. T_s/T_m≈0.23 durch Giri [40] belegt.



a) ***b)***

Abb. 2.1-2: ***Strukturzonenmodelle a) für aufgedampfte Materialien nach Movchan [38], b) für gesputterte Materialien nach Thornton [39]. Die Temperatur nimmt jeweils entlang des Pfeiles zu. T_S...Substrattemperatur der Herstellung, T_M...Schmelztemperatur des kompakten Oxides***

Die Untersuchungen zur Struktur im ungefärbten Zustand sind in Abschnitt 5.1.1 zu finden. Sie zielen vor allem auf das Auffinden herstellungsunabhängiger Gemeinsamkeiten, bemühen

sich jedoch um eine umfassende Charakterisierung der Schichten zum möglichen Vergleich mit der hier zitierten Literatur.

Die **Stöchiometrie** in Form der Verhältnisse O:W und H:W sowie der H_2O- und OH-Gehalte variiert in Abhängigkeit von Herstellung und nachfolgender Lagerung.

Für ***Aufdampfschichten*** sind O_{total}:W-Verhältnisse 2.5-3.4 bekannt (Morita [41], Deneuville [42], Schlotter [754], Granqvist [4, S.33ff.]), die durch den O_2-Druck, den Basisdruck (vermittels H_2O-Einbau), die Substrattemperatur und das Quellenmaterial (metallisch/oxidisch) bei der Herstellung bestimmt werden (Morita [44]). Auf ungeheizten Substraten abgeschiedene Aufdampfschichten enthalten gleichzeitig primär physisorbiertes H_2O, das schwach an das W-O-Gerüst gebunden ist, sowie oberflächlich gebundenes OH (Granqvist [4, S.35]). Dies erklärt Stöchiometrieverhältnisse O_{total}:W > 3.0. Mit steigendem Gesamtdruck der Herstellung nimmt auch die relative Schichtoberfläche zu, sodass ein Kontakt der Schichten mit Feuchte-enthaltender Atmosphäre zu nachträglicher H_2O-/OH-Aufnahme führt, deren Umfang mit dem Herstellungsdruck korreliert (Deneuville [42]). Dabei werden durch primär physisorbiertes H_2O oberflächliche Bindungen aufgebrochen und das gebildete OH irreversibel angelagert (Arnoldussen [18], Hirose [45]). Für Aufdampfschichten (nach Atmosphärenkontakt) werden folgende vereinfachte Strukturformeln angegeben: H_xWO_{3-z} $(H_2O)_q$ (Wagner [46]), $WO_{3-z}(OH)_p$ (Nanba [28]) und $WO_{3-z}(OH)_p$ $(H_2O)_q$ (Bange [33]).

Für ***Sputterschichten*** sind O_{total}:W-Verhältnisse 2.5-3.4 bekannt, die hauptsächlich durch O_2- und Gesamtdruck sowie die Plasmadichte im Sputtergas, weiterhin durch Basisdruck, Substrattemperatur und Targetmaterial bei der Herstellung bestimmt werden (Bechinger [47], Kaneko [48-50]). Angaben über H-, OH- und H_2O-Gehalte oder H:W-Verhältnisse für DC-Sputterschichten sind nur von Nanba [31] bekannt und gestatten keine weitergehenden Aussagen über den Bezug zur Herstellung. RF-Sputterschichten mit ihrer geringeren relativen Schichtoberfläche sind wenig für nachträgliche H_2O-/OH-Aufnahme anfällig (Hirose [45]). Es darf deshalb vermutet werden, dass diese Aufnahme wie bei den Aufdampfschichten allgemein mit der relativen Schichtoberfläche korreliert.

Der Einbau von H_2O gemäss dem Restgasdruck bei der Herstellung macht auch die Anfälligkeit der Schichten niederer Substrattemperatur gegenüber weiterer Feuchte verständlich (allmähliche Auf- oder Ablösung der Schicht unter Rissbildung: z.B. nach Arnoldussen [18], Georg [10] oder infolge H_2O-Entzug durch Hochvakuum oder leichte Erwärmung).

Gemäss den Stöchiometrieverhältnissen O:W in den Wolframoxidschichten kann das Wolfram in verschiedenen **Valenzzuständen** vorliegen: W^{6+}, W^{5+}, W^{4+}, W^{2+}, $W^{\pm 0}$. In einer stöchiometrischen Oxidmatrix $WO_{3.0}$ existieren nur W^{6+}- Valenzzustände, während eine unterstöchiometrische Oxidmatrix WO_{3-z} u.a. auch W^{4+}- Valenzzustände (Lee [11-14], Bechinger [47], Gerard [51], Zhang [52], Sun [53]) und W^{5+}- Valenzzustände (Lee [11-14], Sun [53]) enthalten kann.

Stöchiometrie- und Valenzuntersuchungen im ungefärbten WO_3-Zustand sind Inhalt von Abschnitt 5.1.2.

Die **optischen Eigenschaften** von WO_3 umfassen die Absorption im UV-Bereich, die Dispersion der optischen Indizes und eine nur färbebedingt auftretende breite Absorptionsbande im VIS/NIR-Bereich.

Die Absorption im UV-Bereich ist Folge der optischen Anregung von Valenzelektronen über die optische Bandlücke E_g. Für kristallines WO_3 bekannte Werte von E_g liegen um 3.3 eV (≅380nm) (Deb [54,55], Granqvist [4, S.141]). Trotz der in amorphem oder teilamorphem WO_3 nicht verschwindenden Zustandsdichte im gleichen Spektralbereich (sog. "Urbach-tailing" Stenzel [56]), werden auch für solche Schichten formal Werte E_g=2.6-3.4 eV (≅480-360nm) abgeleitet (Granqvist [4]). Allgemein nehmen die Werte E_g mit zunehmendem Ordnungsgrad ab (Miyake [57]). Dieser Effekt wird einer zunehmenden Kristallitgrösse bei gleichzeitigem kristallinen Phasenübergang (Bange [33]) oder mit wachsender Kristallitgrösse abnehmenden Quantisierungseffekten zugeschrieben (Wang [58]).

Für transparentes WO_3 folgt der Bandlücke im VIS/NIR-Bereich ein Wellenlängengebiet normaler Dispersion der optischen Indizes n und k. Veröffentlichte Werte n (550nm) nach der Herstellung sind 1.85-2.6 für Aufdampf-WO_3 (Deb [54], Faughnan [59], Ottermann [60)], 1.85 für DC-magnetron-gesputtertes WO_3 (Green [61]), 2.1-2.5 für RF-gesputtertes WO_3 (Goldner [62,63], Akram [64]) und ≥2.05 für CVD-WO_3 (Gogova [23], Davazoglou [65]). Eine für CVD-Schichten gefundene Zunahme von n mit Dichte und Kristallinität (Gogova [23]) lässt sich vermutlich verallgemeinern (Granqvist [4, S.151]). Bekannte Werte k (550nm) nach der Herstellung liegen für „transparentes“ WO_3 im Bereich 10^{-3}-10^{-2} (Bange [33], entsprechend einem Absorptionskoeffizienten $\alpha \approx 3x10^2$-$3x10^3 cm^{-1}$). Sie wachsen mit zunehmendem O-Defizit infolge Herstellung.

Zur Einordnung der Schichten dieser Arbeit gibt Abschnitt 5.1.3 einen Kurzüberblick der optischen Eigenschaften im ungefärbten Zustand.

2.2. Änderungen der Eigenschaften von WO_3-Schichten infolge Reduktion

Die **strukturellen Änderungen** sind bisher hauptsächlich für elektrochemische Einfärbung und vereinzelt auch für die gasochrome Färbetechnik untersucht.

Elektrochemische Färbung von kristallinem WO_3 mit Alkalien führt gemäss der Mehrzahl der Literaturquellen zum Einbau („Interkalation“) der Alkali-Atome auf symmetrischen Zwischengitterplätzen mit Entstehung neuer kristalliner Phasen („Alkali-Wolframbronzen“) (Granqvist [4, S.21-23], Crandall [66], Dickens [67], Zhong [68]). Abweichend davon bestehen für elektrochemische Einfärbung mit H in neuerer Zeit Anhaltspunkte, die einerseits für den asymmetrischen (d.h. OH-) Charakter von eingebautem H sprechen (Azens [69], Othsuka [70], Wadayama [71], Paul [72], Opara-Krašoveć [73], Rüschendorf [74]), jedoch andererseits den Verbleib des Wasserstoffs in den Schichten generell infragestellen (Bange [33]). Für katalytische („gasochrome“ oder „Spillover“-) Einfärbung ungeordneter Schichten grosser spezifischer Oberfläche mit H_2 wurde ein nicht proportional zum Färbegrad zunehmender H-Gehalt berichtet (Wagner [75-77]), der einem H-Verbleib in der Schicht widerspricht. Nicht hinreichend belegt sind bisher die mögliche Bildung von W-OH als mögliche Zwischenstufe für H-Einlagerung oder H_2O-Bildung (Georg [10, S.83]) und von flüchtigem H_2O (Georg [10, S.86]).

Die Ergebnisse eigener Untersuchungen zu den färbebedingten strukturellen Änderungen mit Schwerpunkt auf den herstellungsunabhängigen Gemeinsamkeiten werden in Abschnitt 5.2.1 dargelegt.

Über die **Stöchiometrieänderungen** infolge Einfärbung liegen in der Literatur widersprüchliche Informationen vor. Für die Einfärbung wurde ursprünglich - im Rahmen des Doppelladungs-Injektionsmodelles (Crandall/Faughnan [78]) mit Färbereaktion gemäss

(Gl. 2.2-1) $\quad xH + WO_3 \rightarrow H_xWO_3$

unabhängig von der verwendeten Färbetechnik ein konstanter O-Gehalt und zunehmender H-Gehalt postuliert. Dagegen finden Bange [9] an gasochrom/elektrochrom gefärbten und Bechinger [47] an photochrom gefärbten Aufdampfschichten eine Abnahme der Verhältnisse O:W mit dem Färbegrad. Nach Babinec [79] sowie Bohnke [80-83] verlässt während elektrochromer Einfärbung OH die Schicht. Neuere Messungen mit der Nuclear Reaction

Analysis (NRA) unter Verwendung von ^{15}N-Projektilen ergaben leicht zunehmende H:W-Verhältnisse für gasochrome Einfärbung (Bange [84], Rauch [85]), jedoch konstante H:W-Verhältnisse für elektrochrome Einfärbung von Aufdampfschichten (Bange [84]). Ein mit der Färbung anfänglich zu- und später wieder abnehmender Gehalt an H_2O-Adsorbat ist aus IR-Spektroskopie von Georg [10, S.86] bekannt.

Zusammenfassend ist eine Färbetechnik-unabhängige Abnahme des O-Gehaltes von Aufdampfschichten mit der Färbung gesichert. Gemäss dem experimentellen Kenntnisstand ist nach Zhang/Bechinger der gefärbte Zustand durch das folgende Reaktionsgleichgewicht charakterisiert (Zhang/Bechinger [52]):

(Gl. 2.2-2) $xH + WO_{3-z} \leftrightarrow WO_{3-z-x/2} + x/2\ H_2O\uparrow$

Dies schliesst die Bildung flüchtigen Wassers ein und soll alle Färbetechniken abdecken.

Mit der Änderung der Schichtstöchiometrie bei der Einfärbung gehen **Änderungen der W-Valenzen** einher. Eine Zunahme der W^{5+}- Konzentration mit dem Grad der Einfärbung durch Reduktion von W^{6+} ist für elektrochemische (Bange [86], Temmink [87,90], Anderson [88], Ottermann [60,89]) und gasochrome Färbetechnik (Bange [9], Vondrak [91]) durch jeweils zwei verschiedene Messmethoden belegt und umgeht das Problem der umstrittenen Interpretation alleiniger XPS-Messungen (s. Abschnitt 4.8). Die Bildung von W^{5+}-Zuständen erfolgt dabei jeweils durch Elektroneninjektion in die Schicht, wobei der Mechanismus je nach Färbetechnik unterschiedlich ist (s. Abschnitte 2.3 und 2.4).

Eine Konstanz der W^{4+}- Konzentration bei der Einfärbung wird durch Lee [11-14] und Bechinger [47] postuliert, obwohl eine der zwei möglichen Interpretationen berichteter XPS-Messungen (Bange [86], Temmink [87,90], Anderson [88], Ottermann [60,89]) für eine Zunahme der W^{4+}- Konzentration in 'stark' gefärbten Schichten spräche. Aufgrund des Vergleiches der W-Valenzanteile in gefärbten Schichten mit denen in kompaktem WO_2 Granqvist [4, S.133] muss diese Interpretation jedoch ausgeschlossen werden und der W^{4+}-Gehalt eher als herstellungsbedingt vorliegende, konstante Grösse angenommen werden.

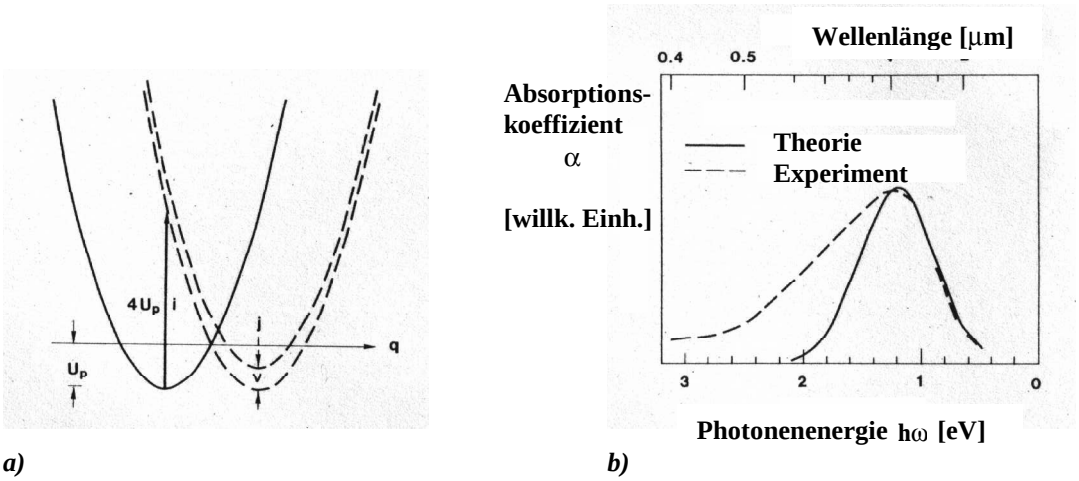
Ergebnisse zu den Stöchiometrie- und Valenzänderungen sind in den Abschnitten 5.2.1-5.2.2 untergebracht.

Die **Änderungen der optischen Eigenschaften** mit der Einfärbung äussern sich einerseits in einer Veränderung der optischen Bandlücke E_g, hauptsächlich jedoch in der Ausbildung einer breiten Absorptionsbande vom sichtbaren Bereich bis in das NIR- und MIR-Gebiet hinein.

Einer Vergrösserung von E_g für elektrochrome Einfärbung mit H (Nakamura [92]) steht eine Verminderung des E_g-Wertes für photochrome Einfärbung (Bechinger [93,94]) gegenüber, während der Einfluss gasochromer Färbung auf E_g nach dem vorliegenden Kenntnisstand bisher nicht veröffentlicht wurde und erstmals in dieser Arbeit kurz angesprochen wird.

Die Einfärbung von transparentem WO_3 führt zu abnehmenden Werten n (Granqvist [4, S.165]), wobei zuverlässige Quellen nur relativ kleine Änderungen ($\Delta n/n \approx 0.5\text{-}1.5\%$) ausweisen (v.Rottkay [171]). Dagegen kann der Extinktionskoeffizient k durch beliebige Färbetechnik um mehrere Zehnerpotenzen anwachsen, was zur Ausbildung der erwähnten Absorptionsbande mit Maximum zwischen 800-1000nm führt (Granqvist [4, S.153]).

Für ungeordnete Schichten wurde diese Absorptionsbande anfangs im Rahmen des Farbzentrenkonzeptes mit an O-Leerstellen gefangenen (lokalisierten) Elektronen erklärt (Deb [54]). Abweichend davon dominieren in neuerer Zeit verschiedene Intervalenz-Transfer-Modelle mit korrespondierenden W-Rümpfen unterschiedlicher Valenz.



a) *b)*

Abb. 2.2-3: ***a) Schematische Darstellung des Absorptionsprozesses mit Small-polaron Hopping zwischen zwei W-Rümpfen i,j unterschiedlicher Valenz im Koordinationskoordinaten-Diagramm, s.Text.***
b) Absorptionskoeffizient als Funktion der eingestrahlten Photonenergie (Ergebnis des Ansatzes nach (Gl. 2.2-3) für elektrochrom mit H gefärbtes WO_3 nach Schirmer [98]).

Für ungeordnete Schichten kann der **Absorptionsvorgang** dabei im Konzept kleiner Polaronen (Austin [95], Mott [96], Bohnke [97]) als Elektronen-Sprung zwischen solchen W-Rümpfen verschiedener Valenz infolge optischer Absorption ("photon-assisted hopping") verstanden werden (Schirmer [98]). Gemäss Abb. 2.2-3a würde dabei eine optische Anregung eines Elektrons um den Betrag $4U_p$ an W-Rumpf i und nachfolgende Energiedissipation durch

Phononenanregung in der WO_3-Matrix eine Elektronenbewegung nach W-Rumpf j ermöglichen. Mit einer Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α gemäss Schirmer [98]:

(Gl. 2.2-3) $$\alpha \sim \frac{1}{\omega} \cdot \exp\left\{ - \frac{(\mathbf{h}\omega - \nu - 4U_p)^2}{8U_p \cdot \mathbf{h}\omega_0} \right\}$$

mit der eingestrahlten Energie $\mathbf{h}\omega$, der Höhe der Potentialbarriere $4U_p$, einer LO-Phononen-Grundenergie $\mathbf{h}\omega_0$, einer Potentialfluktuation ν und Phonon-Kopplungstärke $U_p/\mathbf{h}\omega_0$ kann nur die niederenergetische Flanke (=NIR-Flanke) der Absorptionsbande beschrieben werden, s. Abb.2.2-3b. Gabrusenoks [99] berichtet bessere Übereinstimmung für die VIS-Flanke auf der Grundlage einer Intraband-Streuung mit starker Elektronen-Phononen-Kopplung (Bryksin [100]) unter jedoch mehreren unbewiesenen Annahmen (Granqvist [4]).

Die Vorstellung grosser Polaronen (mit Phononen-Kopplungskonstanten von gleicher Grössenordnung wie in ungeordnetem WO_3) in Schichten niedriger Kristallinität könnte als das Bindeglied zwischen dem Absorptionsverhalten im amorphen und ungestörten kristallinen Zustand verstanden werden (Schirmer [101]).

Für kristalline Schichten sind viel breitere Absorptionspeaks geringerer Maximums-Energie bei gleichzeitig hoher Reflexion im NIR und MIR bekannt (Schirmer [101]). Diese Effekte werden teilweise mit Hilfe der Absorption freier Elektronen erklärt, die an LO-Phononen und Verunreinigungen gestreut werden und so die aus den absorbierten Photonen erhaltene Energie dissipieren (Schirmer [101]). Die Plasmafrequenz (des freien Elektronengases) $\omega_p \sim n_{e^-}^{1/2}$ beinhaltet dabei die durch Färbeinjektion zunehmende Dichte n_{e^-} freier Elektronen.

Bezüglich der **Oxidationsstufe der für die Absorption notwendigen Paare korrespondierender W-Rümpfe** (=“Farbzentren“) bestehen in der Literatur drei Modellvorstellungen.

Das aus der elektrochemischen Färbetechnik stammende Doppelladungs-Injektionsmodell nach Crandall/Faughnan [59,78] basiert auf benachbarten W-Rümpfen der Valenzen W^{6+} und W^{5+}, wobei die W^{6+}- Valenzzustände primär vorhanden wären und die W^{5+}- Valenzzustände erst im Verlaufe der Färbeprozesse durch Reduktion von W^{6+} gebildet würden. Diesem Modell widersprechen die lineare, jedoch zu grosse Zunahme der W^{5+}-Konzentration mit dem Färbegrad Granqvist [4, S.133], die höheren erzielbaren Absorptionsgrade in Schichten mit Herstellung aus WO_2- oder (WO_2+WO_3)-Pulvern im

Vergleich zu solchen mit Herstellung aus WO_3-Pulvern (Yoshimura [102]) sowie ein Abfall der erreichbaren Absorptionsgrade mit zunehmendem O_2-Druck der Herstellung (Morita [41], Sun [53]).

Ein weiteres Modell nach Denisov [103] sowie Zhang [52] und Bechinger [47] betrachtet deshalb einen Intervalenz-Ladungstransfer zwischen benachbarten W^{4+}- und W^{5+}-Rümpfen als Ursache der Absorption. Dabei würde der W^{5+}-Anteil wiederum im Verlaufe der Einfärbung gebildet und der W^{4+}-Anteil wäre herstellungsbedingt bereits vorhanden. Tatsächlich existieren experimentelle Belege für den Abfall der Färbeeffizienz mit herstellungsbedingt abfallender W^{4+}-Konzentration für elektro- und photochrome Färbetechnik (Zhang [52], Bechinger [47]). Schwachpunkte in der Argumentation zu dem neuen Modell liegen jedoch (1) in der nicht unabhängigen Bestimmung des Verhältnisses O:W und der W-Valenzanteile, (2) in der geringen Zahl gemessener Schichten und dem kleinen erfassten O:W-Bereich, (3) im Fehlen von zusätzlichen Messungen des H-Gehaltes, um den H_2O oder OH repräsentierenden Anteil von O an O:W extrahieren zu können und (4) in der Anwendbarkeit der Grösse „Färbeeffizienz“ zur Charakterisierung des Färbegrades verschiedener Schichten.

Ein drittes Modell nach Lee [11-14] umfasst den gleichzeitigen Intervalenztransfer zwischen W^{4+} und W^{5+} sowie zwischen W^{5+} und W^{6+}. Es enthält damit die beiden erstgenannten Modelle als Grenzfälle.

Eine endgültige Entscheidung über ein Modell zum Stöchiometriekonzept steht aus (Granqvist [5], Monk [104]). Sie müsste zum einen die Analogien zwischen den verschiedenen Färbetechniken (d.h.elektrochrom, photochrom, gasochrom, elektrisch) und zum anderen die Analogien zwischen den verschiedenen Herstellungsarten des Wolframoxids beinhalten, um Beweiskraft zu haben. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zu den optischen Änderungen und den ihnen zugrundeliegenden Valenzübergängen in Abschnitt 5.2.3 bemühen sich in diesem Sinne um eine Klärung der offenen Sachverhalte.

2.3. Die Umfärbung von WO_3 aus der Gasphase mittels Platin-Katalysator

Eine Besonderheit unter den Färbetechniken (vgl. Abschnitt 2.4) ist die innerhalb dieser Arbeit untersuchte Umfärbung von WO_3 aus der Gasphase mittels Katalysatoren aus der Platin-Gruppe (Platin, Rhodium, Palladium). Diese Technik wird „Spillover“ oder „gasochrome Umfärbung“ genannt, worunter innerhalb dieser Arbeit in Anlehnung an Benson [105] und Vannice [106] verstanden wird:

- die Adsorption von H_2, O_2 bzw. von H_2O am Katalysator
- die Bildung von reaktionsfähigen Adsorbatspezien
- der Transport dieser Spezien über die oberflächliche Katalysator-WO_3-Phasengrenze („Spillover“ im engeren Sinne) und auf dem WO_3 zum Reaktionsort
- die Umfärbereaktion mit dem WO_3.

Die Menge der durch den Katalysator pro Zeiteinheit erzeugten reaktionsfähigen Spezien übersteigt die Menge solcher Spezien aus direkter Adsorption auf dem WO_3 bei weitem, sodass die erreichbaren Einfärbe- bzw. Entfärberaten mit Katalysator um Faktoren von 10^9 bzw. 10^5-10^6 grösser sind (Georg [10, S.48-49]).

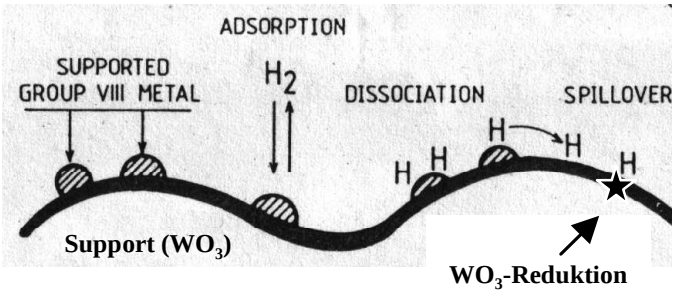


Abb. 2.3-1: ***Schematischer Ablauf des H-Spillovers bei katalytischer Färbung von WO_3 aus der H_2-Gasphase nach Conner [107]. Die eigentliche WO_3-Reaktion ist zusätzlich angedeuet..***

Die vorliegende Arbeit benutzt als Katalysator eine auf das WO_3 aufgebrachte Platin-Belegung, da Platin im Unterschied zu Palladium (Meyers [108]) und Rhodium (Keller [109]) keine Änderung seiner optischen Eigenschaften unter H_2-Beladung zeigt. Die aus der Literatur bekannte Zunahme der katalysierenden Eigenschaften des Platins mit der Anzahl von Defektstellen (Christmann [110,111], Procop [112], Mignolet [113]) begünstigt die Verwendung von gestörten und polykristallinen Platin-Belegungen in der vorliegenden Arbeit.

Die katalysierende Rolle des Platins umfasst neben der dissoziativen Adsorption der Reaktivgase H_2 und O_2 die mögliche Bildung ionischer Spezien. Dabei fungiert das Platin für adsorbierte H-Adatome als Elektronenakzeptor (Kiselev [114]) bzw. für O-Adatome als Elektronendonator, der seinerseits Elektronen in das WO_3 injiziert bzw. aus diesem erhält und so praktisch nur als Übergangsvermittler agiert. Koadsorption von Wasser kann dabei zu zusätzlichen Adsorbat-Adsorbat-Reaktionen führen. Für H_2/H_2O-Koadsorption an kompaktem Platin (Pt(111) bzw. (100)) wurde H_3O^+ als Produkt einer solchen Reaktion identifiziert (Wagner [115], Kizhakevariam [116]), das in einem H_2O-Adsorbatfilm auch

höher hydratisiert vorliegen kann (Chen [117]). Für O_2/H_2O- Koadsorption an kompaktem Platin ist die Bildung einer OH-Spezies nachgewiesen (Fisher [118]).

Die genaue Reaktionsfolge am Platin bzw. die Art des sich in seinem Ergebnis jeweils zum Orte der WO_3-Reduktion bewegenden Adsorbatteilchens ist nach dem derzeitigen Stand der Literatur offen. Die Abhängigkeit der gasochromen Färbe- bzw. Entfärberaten vom H_2- bzw. O_2-Partialdruck nach Schweiger [119] bzw. Georg [10, S.64ff.] ($\sim p_{H2}$ bis $\sim \sqrt{p_{H2}}$ bzw. $\sim p_{O2}$ bis $\sim \sqrt{p_{O2}}$) deutet - trotz nur kleiner verwendeter Reaktivgas-Volumenanteile und jeweils sehr weniger Messwerte – tendenziell auf die chemische Umsetzung eines jeweils elementaren Adsorbatteilchens in einem einzelnen WO_3-Reaktionsschritt.

Die katalysierenden Eigenschaften des Platins sind weiterhin von der Grösse und den Eigenschaften der verwendeten Belegung abhängig (Weis [6], Georg [10, S.49f.], Bange [33], Kiselev [114], Schweiger [119], Moraweck [120], Stolze [121]). Für sehr kleine Platin-Cluster (unter 2nm Grösse) ist das H_2-Adsorptionsvermögen aufgrund eines stark erhöhten Oberflächen/Volumen-Verhältnisses und folglich geringerem Elektronenaufnahmevermögen im Vergleich zu kompaktem Platin erniedrigt (Kiselev [114]). Gleichzeitig führen die vergrösserten interatomaren Platin-Platin-Bindungsabstände zu einer Anfälligkeit für eine nicht voll reversible Platin-Oberflächenoxidation, was den teilweisen Verlust der Katalysatoreigenschaften und damit auch eine Verringerung des O_2-Adsorptionsvermögens zur Folge hat (Moraweck [120]). Für Platin-Belegungen von kleinsten Clustern bis hin zu dünnen Schichten wurden die gasochromen WO_3-Umfärberaten durch Georg [10, S.49] und Schweiger [119] mit einem Maximum bei Pt-Dicken von 3.5nm charakterisiert. Den anfänglichen Anstieg begründen diese übereinstimmend mit einer vermuteten Zunahme der Länge der oberflächlichen Platin-WO_3-Phasengrenze. Den anschliessenden Abfall deutet Schweiger [119] mit einer angenommenen Überdeckung der WO_3-Oberfläche, Georg [10, S.50] jedoch mit der Annahme einer sich erneut verringernden Länge der oberflächlichen Platin-WO_3-Phasengrenze. Ein ähnliches Maximum wird in einer früheren Deutung von Stolze [121] ausschliesslich einer Änderung der Grösse der Platin-Oberfläche zugeschrieben, jedoch innerhalb dieser Arbeit neu bewertet. Zu Analogien bezüglich möglicher Geometrieeffekte in der Abhängigkeit der WO_3-Färberaten von der Grösse der Katalysatorbelegung eignen sich an Palladium-Belegungen gewonnene Ergebnisse von Weis [6] mit einem Maximum der WO_3-Färberaten bei 7.5nm Pd-Dicke.

Eine besondere Rolle im gasochromen Gesamtprozess (und damit auch innerhalb der vorliegenden Arbeit) kommt dem Wasser zu, das in der Literatur kontrovers als

Transportmittel (Georg [10, S.103], Arnoldussen [18], Levy [122], Stolze [121,125], Vondrak [123], Bludska [124]), als Ko-Katalysator (Levy [122]), als Reaktionsteilnehmer (Wagner [115], Kizhakevariam [116], Fisher [118], Stolze [121]) und als Oberflächenblockierer (Georg [10], Schweiger [119], Stolze [121,125]) gedeutet wird. Messungen an porösen Aufdampfschichten von Bange [9] und Stolze ([121,125], siehe auch diese Arbeit) zeigen ein Maximum der maximalen Färberaten als Funktion der Feuchte, während Schweiger [119] nur den Abfall mit zunehmender Feuchte findet.

Die Abhängigkeiten der Umfärbekinetik und des maximal gefärbten Zustandes von Platinbelegung, Reaktivgaskonzentrationen, Temperatur und Feuchte werden in den Abschnitten 5.4.1-5.4.3 untersucht werden.

Zu den jüngsten Arbeiten zur Modellierung der Prozesse am WO_3 bei gasochromer Umfärbung aus der Literatur gehören jene von Lee [13] und Georg ([10] und darin zitierte Vorarbeiten).

Lee [13] versteht die gasochrome Einfärbung von WO_3 (mit Palladium) im Rahmen des in der Literatur vorherrschenden Doppelladungs-Injektionsmodelles auf der Basis einer H-Interkalation nach Crandall/Faughnan [59,78] mit Färbereaktion gemäss (Gl. 2.2-1) in Abschnitt 2.2. Den Absorptionsvorgang nimmt er dabei durch gleichzeitigen Intervalenztransfer zwischen gebildetem W^{5+} und unreduziertem W^{6+} sowie gebildetem W^{5+} und herstellungsbedingt vorhandenem W^{4+} (s. Abschnitt 2.2) an.

Georg [10] beschreibt die Vorgänge am WO_3 bei der gasochromen Umfärbung (mit Platin) alternativ durch das Doppelladungs-Injektionsmodell sowie durch das neue O-Leerstellenmodell, dem er letztlich den Vorrang gibt. Die WO_3-Reduktion erfolgt im Rahmen des Leerstellenmodelles durch lediglich oberflächliche Schaffung von W^{5+}-Zuständen und O-Leerstellen unter Beteiligung von Spillover-H, wobei H_2O entsteht gemäss [10]:

(Gl. 2.3-1) $$2WO_3 + H_2 \rightarrow W_2O_5 + H_2O$$

Diese Gleichung ist die Hinreaktion des Reaktionsgleichgewichtes im gefärbten Zustand nach Zhang/Bechinger ([52], s. (Gl. 2.2-2) in Abschnitt 2.2).

Während W^5+-Zustände und O-Leerstellen in das Schichtinnere diffundieren, gelangen umgekehrt W^{6+}-Zustände und O-Atome an die Oberfläche. Die Absorption wird dabei wie bei Crandall/Faughnan [59,78] von einem Intervalenztransfer zwischen W^{6+}- und W^{5+}-Zuständen verursacht. Die ebenfalls rein oberflächlich ablaufende WO_3-Oxidation erfolgt

durch oberflächliche Rekombination von Spillover-O mit O-Leerstellen und Oxidation zugehöriger W^{5+}-Zustände zu W^{6+} gemäss [10]

(Gl. 2.3-2) $W_2O_5 + 1/2O_2 \rightarrow 2WO_3$

Gleichzeitig mit der Diffusion von W^{6+} und O in die Schicht diffundieren umgekehrt W^{5+}-Zustände und O-Leerstellen aus dem Schichtvolumen an die Oberfläche.

2.4 Weitere Färbetechniken und -modelle

Neben der relativ jungen gasochromen Färbetechnik existieren bereits seit mehreren Jahrzehnten die elektrochemische („elektrochrome"), photochrome und elektrische Umfärbemethode. Allen gemeinsam ist die Bildung von W^{5+}- aus primären W^{6+}-Zuständen durch Elektroneninjektion in die Schicht, jedoch ist der zugrundeliegende Mechanismus entsprechend den Angaben aus der Literatur je nach Färbetechnik unterschiedlich (Granqvist [4,5], Bange [33]).

Bei elektrochromer Färbung mit H werden gemäss Crandall/Faughnan [59,78] durch negative Vorspannung der innerhalb eines wässrigen Elektrolyten befindlichen WO_3-Schicht gleichzeitig H^+-Ionen und Elektronen in die Schicht injiziert ("Doppelladungs-Injektion"). Dies führt gemäss

(Gl. 2.4-1) $xH^+ + xe^- + W^{6+}O_3 \rightarrow H_xW^{6+}_{1-x}W^{5+}_xO_3$

nach Faughnan/Crandall [59] zum festen H-Einbau in die Struktur („Interkalation") unter Bildung einer Wolframbronze sowie zur Reduktion eines entsprechenden W^{6+}-Anteiles. Diese Vorstellung ist relativ breit akzeptiert (Granqvist [5]). In neuerer Zeit wird ihr durch die Theorie nach Zhang/Bechinger [47,52] widersprochen. Diese favorisiert neben einem Intervalenzübergang W^{4+}-W^{5+} (s. Abschnitt 2.2) ein erneutes Verlassen des H als H_2O aus der Schicht mit einem O-Anteil der Oxidmatrix gemäss:

(Gl. 2.4-2) $xH^+ + xe^- + W^{6+}_{1-y}W^{4+}_yO_{3-y} \leftrightarrow W^{6+}_{1-y-x}W^{5+}_xW^{4+}_yO_{3-y-x/2} + \frac{x}{2}H_2O$

Unbewiesen sind das entstandene O-Defizit im stöchiometrischen Verhältnis zur W^{5+}-Bildung, die Entstehung von H_2O und die Art des Valenzüberganges bei der Absorption (vgl. Abschnitt 2.2) sowie die H_2O-Rückbildung bei der durch entgegengesetztes Potential erreichbaren Rückreaktion.

Bei photochromer Einfärbung nach Deb [54] werden durch UV-Bestrahlung Valenzelektronen (e^-) unter Zurücklassung (positiv geladener) Löcher (h^+) in Leitungszustände angeregt (Bechinger [93]). Die Löcher dissoziieren daraufhin sorbiertes Wasser gemäss:

(Gl. 2.4-3) $$\frac{x}{2}\cdot H_2O + x\cdot h^+ + x\cdot e^- \leftrightarrow \frac{x}{2}\cdot O^{\pm 0} + x\cdot H^+ + x\cdot e^-$$

mit nachfolgender WO_3-Reduktion (Bechinger [93,94])

(Gl. 2.4-4) $$W_{1-y}^{+6}W_y^{+4}O_{3-y} + \frac{x}{2}\cdot O^{\pm 0} + x\cdot H^+ + x\cdot e^- \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow W_{1-y-x}^{+6}W_x^{+5}W_y^{+4}O_{3-y-x/2} + \frac{x}{2}\cdot H_2O + \frac{x}{4}\cdot O_2\uparrow$$

Dabei sind die Verstärkung des Färbeeffektes in feuchter Atmosphäre und ein Bleichen vorher gefärbter Schichten in O_2-haltiger Umgebung nachgewiesen (Bechinger [93,94]). Jedoch fehlen wiederum experimentelle Beweise für das entstandene O-Defizit im stöchiometrischen Verhältnis zur W^{5+}-Bildung, die Entstehung von H_2O und die Art des Valenzüberganges bei der Absorption (s. Abschnitt 2.2) sowie für die H_2O-Rückbildung bei der Rückreaktion.

Bei elektrischer Einfärbung ("electrocolouration"), d.h. bei Einfärbung mittels erniedrigtem elektrochemischem Potential infolge eines angelegten elektrischen Feldes, wird gemäss Deb [54] oberflächlich sorbiertes Wasser direkt dissoziiert. Möglicherweise entstehende H^+-Ionen und Elektronen färben die WO_3-Schicht analog zum photochromen Falle gemäss (Gl. 2.4-4) ein. Eine Entfärbung ist gemäss Georg [10, S.127f.], der innerhalb einer bestimmten Geometrie die Bezeichnung „Voltagasochromer Effekt“ geprägt hat, durch ein Potential entgegengesetzten Vorzeichens erreichbar.

Weitere, jedoch nichtreversible, Färbetechniken sind die thermochrome Methode (Einfärbung durch nachträgliche Temperaturbehandlung bei T>400..500°C mit gleichzeitigem O_2-Mangel in der Umgebung) und die Einfärbung durch Ionenbeschuss. Diese Färbetechniken sind nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Die drei hier detailliert erläuterten Färbetechniken werden in Abschnitt 5.2.3 der vorliegenden Arbeit exemplarisch Verwendung finden, um die Analogie zum Einfärbe- und Absorptionsmechanismus im gasochromen Fall überprüfen zu können.

3. Schichtherstellung

3.1 Verwendete Substrate

Tab. 3.1-1 gibt eine Übersicht über die innerhalb dieser Arbeit benutzten Substratarten und ihre Verwendung für bestimmte Untersuchungsmethoden.

Tab. 3.1-1: ***Art der Substrate und Verwendung für verschiedene Untersuchungsmethoden***

Substratart	**Dicke**	**Untersuchungsmethoden**
Kalk-Natron-Floatglas blank (Standard-Objektträger für optische Mikroskopie)	1.1 mm	optische Untersuchungen Gaso- und Photochromie sowie elektrische Einfärbung, elektrische, Raman-, XRD-Messungen
Kalk-Natron-Floatglas mit Au-Schicht	1.1 mm (Glas), 100nm (Au)	IRAS-, Raman-, XRD-Messungen
Kalk-Natron-Floatglas mit ITO-Schicht 10-20 Ω/sq (Fa. FLABAG GmbH)	1.1 mm (Glas), keine Angabe (ITO)	optische Untersuchungen Elektrochromie
Glasartiger Kohlenstoff Sigradur ©G (Fa. HTW GmbH, Oberflächenrauhigkeit <50nm)	2.0 mm	WDX-, XPS-, SIMS-, NRA-, REM-Messungen, ggf. nachträgliche Ablösung für TEM-Messungen
Standard-Schwingquarz für Aufdampfprozesse (Fa. Leybold-Inficon)	0.1 mm	Adsorptions-Messungen
Si-Wafer p-dotiert, beidseitig poliert	0.1 mm	IR-Transmissions-Messungen
Kohlenstoffolie auf Ni-Netzen 300mesh (Fa. Plano W. Plannet GmbH)	keine Angabe	TEM-Messungen

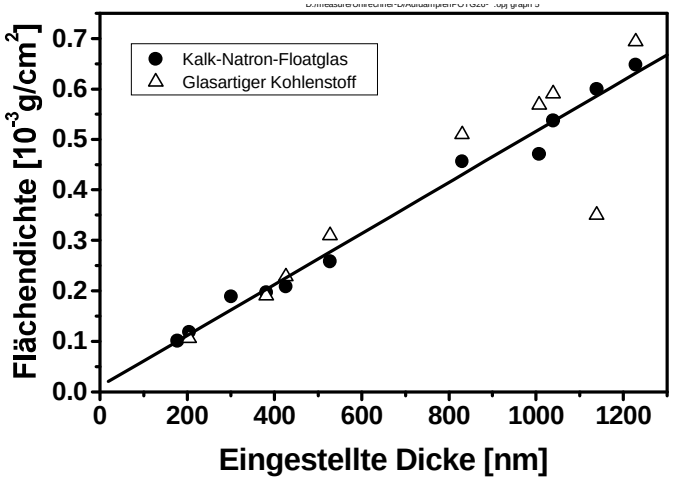


Abb. 3.1-1: ***Vergleich der Abhängigkeit gemessener Massenflächendichten für Aufdampfschichten (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern s. Abschnitt 3.3) von der nominellen Schichtdicke für zwei verschiedene Substratarten***

Die Vergleichbarkeit des Aufwachsverhaltens auf den hauptsächlich benutzten Kalknatron-Floatgläsern und auf glasartigem Kohlenstoff war anhand des amorphen Charakters, einer vergleichbaren Planität und annähernd gleicher Beschichtungsraten auf beiden Materialien (s. Abb. 3.1-1 am Beispiel thermischer Aufdampfschichten) gegeben.

3.2 Substratvorbereitung

Alle Substrate mit Ausnahme der Si-Wafer, Schwingquarze und Kohlenstoffolien wurden vor der Beschichtung mit 99,99%igem Ethanol und Methanol im Ultraschallbad jeweils 1min gereinigt, trockengeblasen, bei 300°C für 1h an Luft ausgeheizt und unter Ar von 0% r.F. abgekühlt, dann gewogen.

3.3 Thermisch reaktives Aufdampfen

Die benutzte Hochvakuum-Anlage ist in Bild 3.3-1. gezeigt. Aus WO_3-Pulver in Mo-Schiffchen erzeugte Dämpfe schlugen sich an den Substraten nieder, die auf einem azentrisch angeordneten, mit ca. 90U/min rotierenden, beheizbarem Graphitblock aufgehängt waren. Die Temperatur wurde 2mm unter der Graphithalteroberfläche mit 2 Cr/CrNi-Thermoelementen gemessen, die Beschichtungsrate mit Hilfe eines Standard-Schwingquarzmesskopfes geregelt.

Folgende Parameter wurden benutzt:

- Basisdruck: $1..3 \times 10^{-6}$ mbar ($1..3 \times 10^{-4}$ Pa)
- O_2-Partialdruck (=Gesamtdruck): $1 \times 10^{-5}...1 \times 10^{-2}$ mbar ($1 \times 10^{-3}...1 \times 10^{0}$ Pa)
- Substrattemperatur: 25°C-400°C
- WO_3-Pulver: Merck, Reinheit >99.9 Gew.%, ausgeheizt unter Vakuum
- Schichtdicke: 100-1500 nm
- Beschichtungsrate: 25 Å/s

Standard-Aufdampfparameter waren: Basisdruck 1×10^{-6} mbar (1×10^{-4} Pa), O_2-Partialdruck 5×10^{-3} mbar (5×10^{-1} Pa), Ausheizen des WO_3-Pulvers der Quelle vor der Beschichtung beim Basisdruck für 20min.

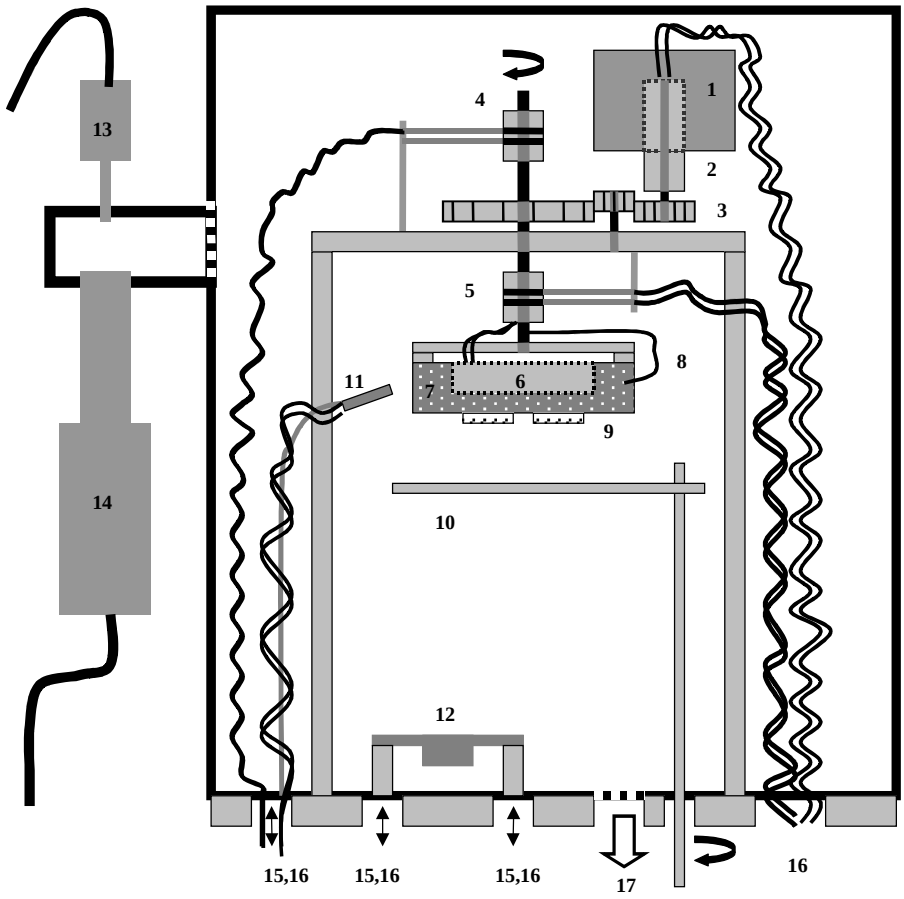


Abb. 3.3-1: ***Schematische Skizze der verwendeten Aufdampfapparatur***
1-Motor mit Kühlblock, 2-Planetengetriebe, 3-Zahnradgetriebe, 4- Schleifringüberträger für Thermoelement-Messspannung, 5-Schleifringüberträger für Heizstrom, 6-Heizplatte, 7-Graphitblock, 8-Thermoelement, 9-Substrate, 10-Shutter, 11-Schwingquarzmesskopf, 12-Verdampferschiffchen, 13-verschiedene Druckmessröhren, 14-Quadrupolmassenspektrometer, 15-Kühlwasserdurchführungen, 16-Strom- und Spannungsdurchführungen, 17-Ansaugflansch Turbomolekularpumpe

Alterungsrelevante Verunreinigungen der Aufdampfanlage aus einem Vorgängerprojekt erforderten eine vorangehende Reinigung aller Oberflächen mit Vakuumkontakt mittels Korund- bzw. Glasperlen. Die danach hergestellten Schichten zeigten bedeutend weniger Alterung als in dem Vorgängerprojekt (Lechner [7]). Eine zusätzliche Instandsetzung aller Vakuumkomponenten und der Neubau der kompletten Anordnung für die Substrathalterung (Drehbewegung, Heizung, Messstromübertragung) verbesserten zusätzlich die Reproduzierbarkeit der Basisdrücke vor dem Aufdampfen, die Schichthaftung und -Uniformität sowie die Prozess-Reproduzierbarkeit.

Das Pulver wurde mit empirisch ermittelter Heizleistung für das Schiffchen 20 min lang ausgeheizt, wobei der Druck wieder nahezu auf Basisdruck abfiel. Der Sinn bestand, wie

bereits durch Lechner [7] an derselben Anlage gezeigt, in der Abnahme des erwarteten H_2O-Einbaues in die Schichten und der damit in Verbindung gebrachten Alterung. Überwacht wurde das Ausheizen mittels Massenspektrometer bei m/e=18 (H_2O^+). Es zeigte sich, dass mit der Variation der Gesamtheizzeit des Schiffchens (vor und während des Beschichtens) bei konstantem O_2-Partialdruck grössere Effekte auf die WO_3-Stöchiometrie erreicht wurden, als mit der Variation des O_2-Partialdruckes von $1x10^{-5}$...$1x10^{-2}$ mbar ($1x10^{-3}$...$1x10^{0}$ Pa) bei konstantem vorherigen Ausheizen. Da der Sollwert der Beschichtungsrate über die Heizleistung eingestellt wird, führt eine allmähliche Verarmung des Schiffchens an Pulver mit zunehmender Gesamtheizdauer zur Abnahme des Sauerstoffanteils in der Schicht.

Vor dem Beschichten wurden die Substrate bis zum Erreichen des Basisdruckes der Anlage bei mindestens 300°C ausgeheizt, was die Schichthaftung enorm verbesserte. Der mit dem Ausheizen verbundene Massenverlust der Substrate erforderte bei der Dichtebestimmung in Abschnitt 5.1.1 eine Korrektur.

3.4 Reaktives DC-Sputtern

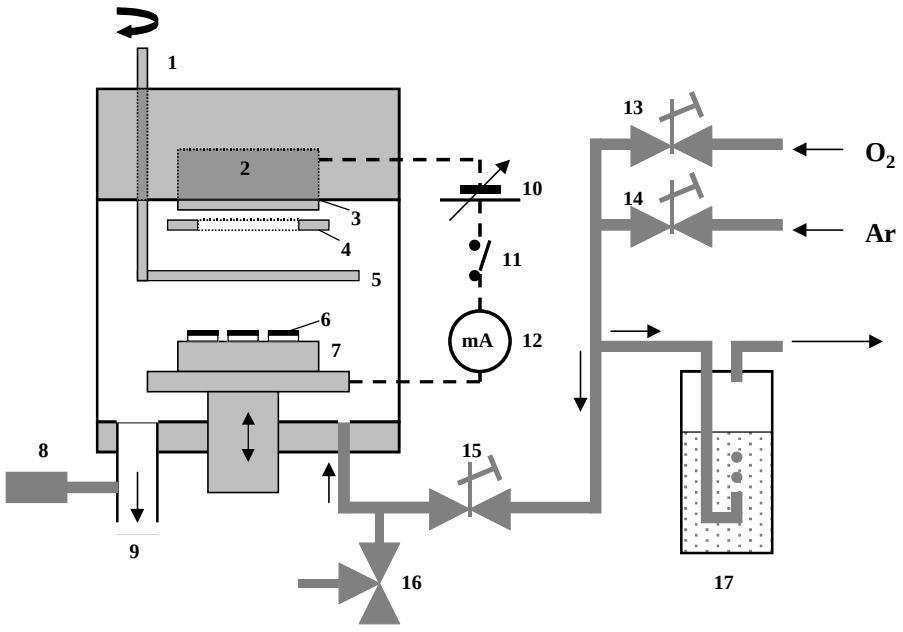


Abb. 3.4-1: ***Schematische Skizze der verwendeten DC-Sputterapparatur***
1-Shutter-Drehtrieb, 2- wassergekühlter Magnet, 3- Target (Kathode), 4- Aperturblende, 5-Shutter, 6- Substrate, 7-wassergekühlter Probentisch (Anode), 8-Druckmessröhre, 9-Vakuumansaugstutzen, 10-Spannungsquelle (Stromquelle), 11-Vakuum+Endschalter, 12-Strommessgerät, 13-Massenflussregler O_2 (0-100ml/min) 14- Massenflussregler Ar (0-2l/min), 15-Gasfeindosierventil, 16-Flutventil, 17-Bypass mit Waschflasche (H_2O)

Reaktive Beschichtung mittels Gleichfeld-Kathodenzerstäubung (DC-Sputtern) wurde in einer kommerziellen Sputteranlage Balzers SCD 040 in Diodenanordnung mit zusätzlicher externer Gasmischung durchgeführt, siehe Abb. 3.4-1.

Der O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas wurde in einem Bypass bei Drücken leicht über Normaldruck (s. Abb. 3.4-1 rechts) eingestellt, von dem aus der grössere Teil des Gases kontrolliert über eine Waschflasche in die Atmosphäre abgeblasen, der kleinere Teil über das Vakuum-Einlassdosierventil in die Sputterkammer mit konstantem Druck eingelassen wurde. Sämtliche Schichten wurden mit folgenden **Standard-DC-Sputterparametern** hergestellt:

- W-Target 99wt% Reinheit, 50mm Durchmesser
- Target-Substrat-Abstand 60mm (bei gegenüber der Anode isoliert aufgelegten Substraten)
- Basisdruck 0,02mbar (2Pa)
- Arbeitsdruck 0,15mbar (15Pa)
- Sputterströme 30-35mA
- sich einstellende Entladespannung: 250-270V
- 60s Vorsputtern gegen die Blende

Der effektive Einbau des Sauerstoffes in die Schichten in Abhängigkeit vom O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas ist in Abb. 5.1.2-3 in Abschnitt 5.1.2 veranschaulicht, die eine gute Prozesskontrolle belegt.

Die Beschichtungsraten in Abhängigkeit vom O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas zeigt die Abb. 3.4-2. Ein anfängliches Anwachsen der Beschichtungsraten auf ein Maximum bei (1.0-1.5) Vol.% O_2 ($\cong$1.5-2.25 x 10^{-3} mbar O_2-Partialdruck) wird durch einen Abfall um $\approx$ 75% auf einen konstanten Wert $\approx$ 2nm/min gefolgt. Kaneko [48] findet bei einem Totaldruck von 6.5 x 10^{-2} mbar ein Maximum bei 2-3Vol.% O_2 ($\cong$1.3-1.95 x 10^{-3} mbar O_2-Partialdruck), was die vorliegenden Ergebnisse etwa bestätigt.
Unterhalb des O_2:Ar-Verhältnisses im Sputtergas mit max. Beschichtungsrate befindet man sich im "metallischen regime", wo offensichtlich die Beschichtungsrate mit dem O_2-Partialdruck zunimmt, also reaktionsratenbegrenzt ist. Das Maximum befindet sich im instabilen "Übergangsbereich", innerhalb dessen kleine O_2-Partialdruckschwankungen

vermittels plötzlicher Targetoxidation den Umschlag zum sogenannten "oxidischen Regime" mit kleinsten Beschichtungsraten herbeiführen können.

Technologisch wäre vor allem das genannte instabile "Übergangsregime" interessant, da dort bei effizienten Beschichtungsraten transparente Schichten (relativ) stabiler Oxidationsstufe erzeugbar sind. Dies würde jedoch voraussetzen, dass das O_2-Gettern des Targets, das einerseits zur Targetoxidation führt und andererseits in der Umgebung O_2-Mangel erzeugt, der die Beschichtungsrate weiter reduziert, durch einen O_2-Regelmechanismus kompensiert wird. Ein solcher Regelmechanismus, wie er in der industriellen DC-Magnetron-Beschichtung von WO_3 realisiert ist (z.B. Fa. Interpane), war für die benutzte Apparatur innerhalb der vorliegenden Arbeit aus Kostengründen nicht zu verwirklichen.

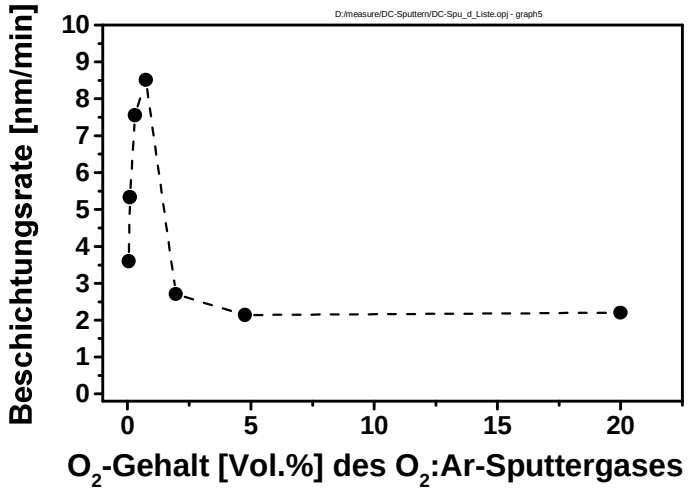


Abb. 3.4-2: ***Beschichtungsrate für DC-gesputterte Schichten (Herstellung mit Standard-DC-Sputterparametern) in Abhängigkeit vom O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas***

3.5 Reaktives RF-Sputtern

WO_3-Schichten wurden in einer HV-RF-Sputteranlage (13.56 MHz) der Fa. Perkin Elmer Ultek, Model 3140, hergestellt, siehe schematischer Aufbau in Abb. 3.5-1. Dabei fand das in Abschnitt 3.4. erwähnte Bypass-System zum Mischen der Gase Ar und O_2 erneut Verwendung (s. Abb. 3.5-1 rechts).

Gesputtert wurde mit den folgenden **Standard-RF-Sputterparametern**:

- W-Target 99.98wt%, Durchmesser 150mm
- Target-Substrat-Abstand 100mm

- ungekühlter Substrathalter
- Wirkleistung ("Forward power"): 200W
- Blindleistung („Reflected power“): ≤25W
- Basisdruck: 1 x 10^{-6} -1 x 10^{-5} mbar (1 x 10^{-4} -1 x 10^{-3} Pa)
- Arbeitsdruck: 2.5 x 10^{-2} mbar (2.5 x 10^{0} Pa)
- 60s Vorsputtern gegen die Blende

Das Signal für die Entladespannung stand nicht zur Verfügung. Für die benutzte Anlage ist eine Erhitzung des Substrathalters auf ca. 300°C innerhalb 20 min bekannt (Kopperschmidt [126]). Damit wurden die hier untersuchten Schichten bei Substrattemperaturen <300°C abgeschieden.

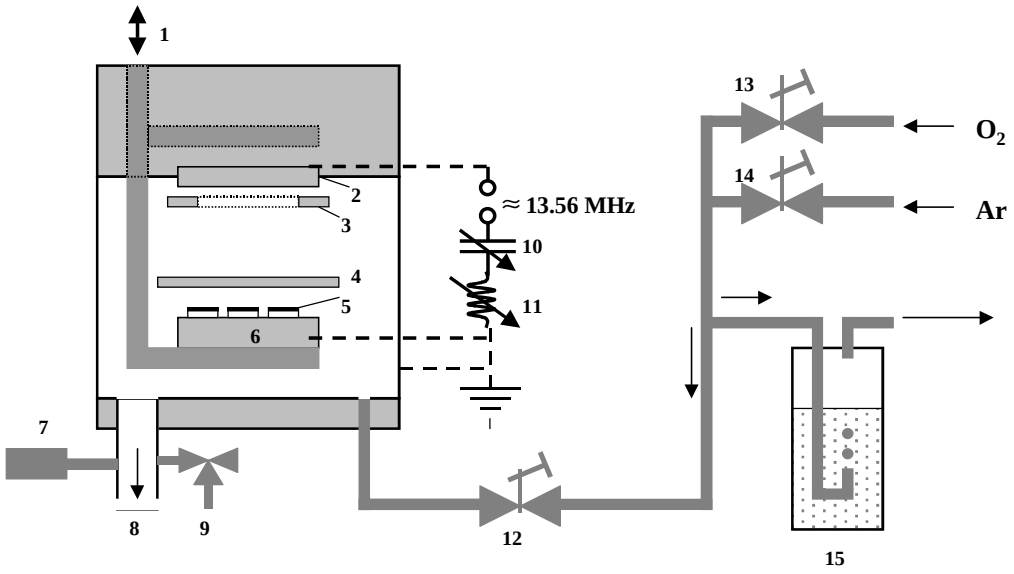


Abb. 3.5-1: ***Schematischer Aufbau der RF-Sputterapparatur***
1- Kühlwasser-Zulauf, 2 - wassergekühltes Target (Kathode), 3 - Aperturblende, 4 - Shutter, 5 - Substrate, 6 - wassergekühlter Probentisch (Anode), 7 - Druckmessröhre, 8 - Vakuumansaugstutzen, 9 - Flutventil, 10 - Drehkondensator, 11 – Variable Induktivität, 12- Gasfeindosierventil, 13 - Massenflussregler O_2 (0-100ml/min) 14- Massenflussregler Ar (0-2l/min), 15 - Bypass mit Waschflasche (H_2O)

Sputtergas-Gemische mit ≤20Vol.% O_2 wurden direkt gezündet. Für höhere O_2-Anteile wurde bei geschlossener Blende erst ein 20%-Gemisch gezündet und nachfolgend der O_2-Partialdruck sukzessive erhöht, wobei gleichzeitig Totaldruck, Wirk- und Blindleistung durch Nachregeln konstant gehalten wurden. Die Farbänderung des Plasmas von rosa über gelbgrau nach grün mit steigendem O_2-Partialdruck deutete auf einen Umschlag von einem Ar-Ionen-dominierten zu einem O_x-Ionen-dominierten Plasma hin.

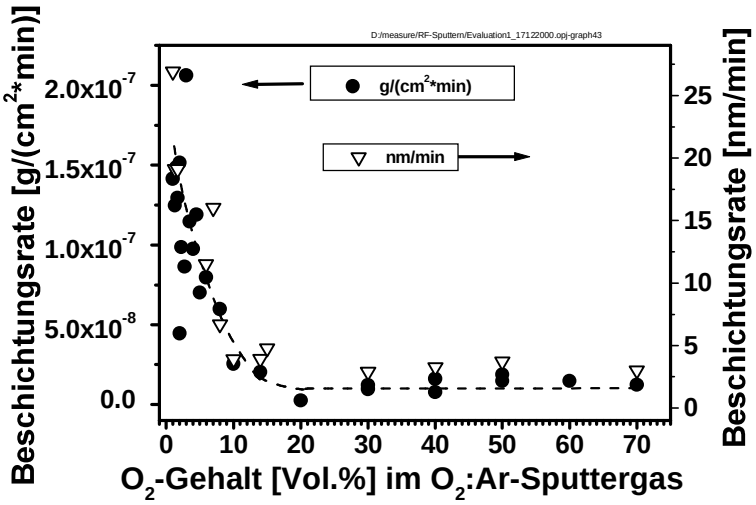


Abb. 3.5-2: ***Beschichtungsrate für RF-gesputterte Schichten (Herstellung mit Standard-RF-Sputterparametern) in Abhängigkeit vom O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas***

Abb. 3.5-2 zeigt die Abhängigkeit der Beschichtungsrate für RF-gesputterte Schichten in Abhängigkeit vom O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas. Wie beim DC-Sputtern (s. Abschnitt 3.4.) findet ein starker Abfall (hier um ca. 85%) von einem Maximum bei kleinen O_2-Gehalten auf nahezu konstante Werte ab O_2-Gehalten von 10Vol.% statt. Die gefundene Abhängigkeit ist in Übereinstimmung mit der von Akram [127] angegebenen.

3.6 CVD-Herstellung

Die im entsprechenden Vorgängerprojekt (Berghaus [128]) für die Ko-Pyrolyse von $W(CO)_6$ und Aluminotriisopropylat genutzte CVD-Anlage erforderte zuerst eine Instandsetzungsphase. Dabei wurden der Al_2O_3-Zweig der Anlage enfernt und sämtliche Leitungen, Ventile und der Reaktor von älteren Beschichtungen befreit.
Die Optimierung der CVD-WO_3 -Beschichtung erfolgte in den in der folgenden Tab. 3.6-1 aufgelisteten Schritten. Abb. 3.6-1 zeigt die Anlage im optimierten Zustand.

Die für die vorliegende Arbeit relevanten CVD-Schichten wurden mit folgenden **Standard-CVD-Parametern** produziert:

- Substrattemperatur: 250°C-520°C
- Schichtdicken: 50-1500 nm

- Reaktor-Basisdruck: $1x10^{-2}$mbar (1Pa)
- Ar-Trägergasfluss durch $W(CO)_6$-Quelle: 0.035 slm
- Quellentemperatur: 60 °C
- O_2-Fluss: 0.050 slm
- Arbeitsdruck im Reaktor: 2.7 mbar ($2.7x10^2$ Pa)
- Substrate: Quarzglas, Au-verspiegeltes Quarzglas, Si, TEM-Folien
- Substratheizung: kombiniert direkt-indirekt durch Heizlampen

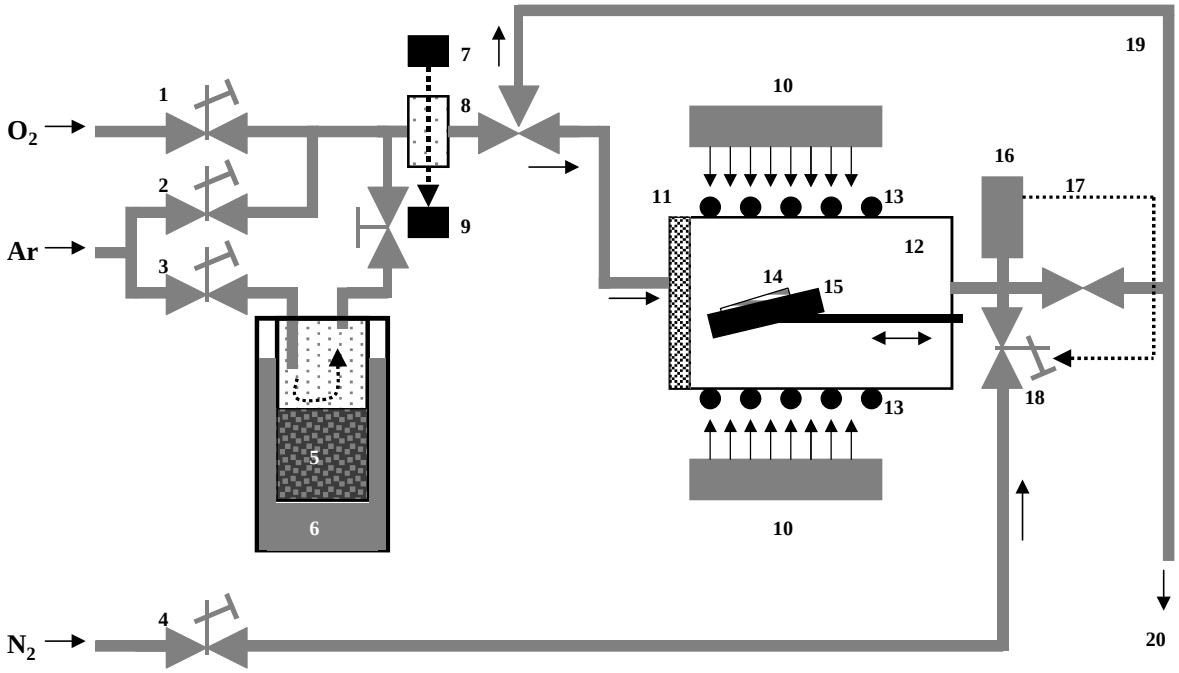


Abb. 3.6-1: ***Schematischer Aufbau der CVD-Apparatur***
1- Massenflussregler O_2 (0-100ml/min), 2,3 - Massenflussregler Ar (0-2l/min), 4 - Massenflussregler N_2 (0-100ml/min), 5 – Stahlzylinder mit sublimierendem $W(CO)_6$, 6 – Thermostat mit Öl (42°C), 7 – Hg-Dampflampe (253nm) mit Strahloptik, 8 – Glasküvette, 9 - Detektor, 10 – W-Heizstrahler (2 schräg von oben, 1 von unten), 11 – Fritte, 12 - Glasreaktor, 13 – Glas-Widerstandsheizung, 14 – Substrat, 15 – Graphit-Substrathalter mit Thermoelement, 16 – Druckmessröhre, 17 – Druckregelschleife, 18 – Druckregelventil, 19 – Bypass, 20 – Vakuumansaugstutzen. Alle Leitungen ab Thermostat (6) bis zum Reaktor (12) auf 95-110°C geheizt.

Tab. 3.6-1: Optimierungschritte für die CVD-Beschichtung

Massnahme	Ziel
• Übergang vom Stauflussverfahren zur Beschichtung mit horizontaler/leicht angekippter Probenlage im Gasfluss	• Erhöhung der (lateralen) Uniformität von Dicke und Schichtzusammensetzung bis auf die benötigte Probengrösse (ca. 2.6 x 2.0 cm^2)
• Übergang von indirekter zu kombiniert direkter und indirekter Substratheizung	• Erhöhung der (lateralen) Uniformität • Verbesserung der Transparenz • Verstärkung des gasochromen Verhaltens
• Verringerung des Ar-Trägergasflusses durch die $W(CO)_6$-Quelle	• Verbesserung der Dickenhomogenität des W-Gehaltes
• Erhöhung des O:W-Verhältnisses der angebotenen Reaktanden	• Verbesserung der Transparenz • Verstärkung des gasochromen Verhaltens
• Übergang von indirekter Druckreglung über Reaktor-Umwegleitung zu direkter Druckreglung mittels Zumischen trockenen N_2-Gases vor dem Reaktor	• Verbesserte Reproduzierbarkeit der Dickenhomogenität der Zusammensetzung

3.7 Herstellung der Platin-Belegung

In der unter 3.4 beschriebenen DC-Sputterapparatur wurden alle WO_3-Schichten mit Platin belegt. Dabei wurden reines Ar-Sputtergas und folgende Parameter benutzt:

- Pt-Target 99wt% Reinheit, 50mm Durchmesser
- Basisdruck 0,02mbar (2Pa)
- Arbeitsdruck ≈0,05mbar (5Pa)
- Target-Substrat-Abstand 35mm
- 60 s Vorsputtern gegen die Blende mit 35mA
- Sputterströme 5..15mA
- Beschichtungszeiten 1-30 s

Die **Standard-Platinbelegung** wurde durch 30s Sputtern mit Sputterströmen von 5mA erzeugt.

4. Benutzte Messapparaturen und -methoden

4.1 Apparaturen zur optischen und elektrischen Messung der gasochromen Umfärbung sowie zur Adsorptionsmessung

Zur optischen, elektrischen und Adsorptions-Messung der gasochromen Umfärbung entstanden zwei Apparaturen, die hinsichtlich Gesamtkonzept, Gassystem, Mess-/Steuer-/Regelsystem und elektrischer Messung etwa gleich waren und sich im wesentlichen bzgl. der Art der optischen Messung unterschieden. Abb. 4.1-1 zeigt das **Gesamtschema** beider Apparaturen mit nur symbolisch angedeutetem optischen Messsystem.

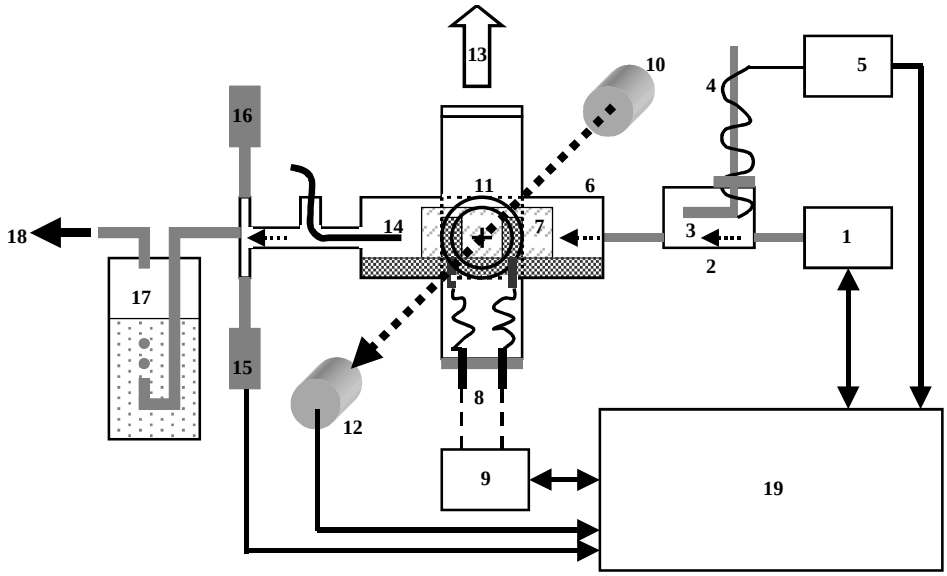


Abb. 4.1-1: ***Gesamtschema beider gasochromen Messapparaturen***
1 – Gassystem; 2 - Adsorptionsmesskammer; 3 – Schwingquarz-Messkopf; 4 - Wasser-/Elektrische Signale; 5 - Schwingquarz-Mess-/Steuereinheit; 6 – Messkammer für optische und elektrische Messung (Kleinflansch (KF)-Dreifach-Kreuz); 7 – Substrathalter mit Substrat; 8 - Messstromdurchführung für elektrische Messung; 9 – Widerstandsmessgerät; 10/11/12 – Lichtquelle/ optische Fenster/Detektor(en) für optische Messung; 13 – Ansaugflansch Vakuumpumpe; 14 – Thermoelement; 15/16 – Druckmessröhren; 17 – Waschflasche; 18 – Abluft; 19 - Mess-/Steuer-/Regelsystem.

Beide Apparaturen erfüllten folgende konzeptionelle Anforderungen:

- Potentielle Evakuierbarkeit auf Grob- bzw. Hochvakuum
- Einstell- und Messbarkeit der Gasflüsse, -zusammensetzung, -feuchte, -temperatur
- Mindestansprüche an die Reinheit der Gase

- Beheizbarkeit (bis max. 100°C)
- automatisierte Messwertaufnahme, Steuerung und Regelung durch Mess-PC
- gleichzeitige Messbarkeit von optischen und elektrischen Schichteigenschaften

Sie waren aus praktischen Gründen in handelsüblicher Kleinflansch (KF)-Vakuumtechnik ausgeführt. Zur Evakuierbarkeit und zur Garantierung der Gasreinheiten erfolgte ein durchgängiger Einsatz von Materialien mit geringen Ausgasraten (elektropoliertes Edelstahlrohr für das Gassystem, Makrolon für den Probenhalter und die Führung der elektrischen Leitungen, Teflon für Ventil-Dichtungen etc.).

Abb. 4.1-2 zeigt die Schemata für die **optische Messung** für die Messkammern der zwei Apparaturen („I“ und „II“).

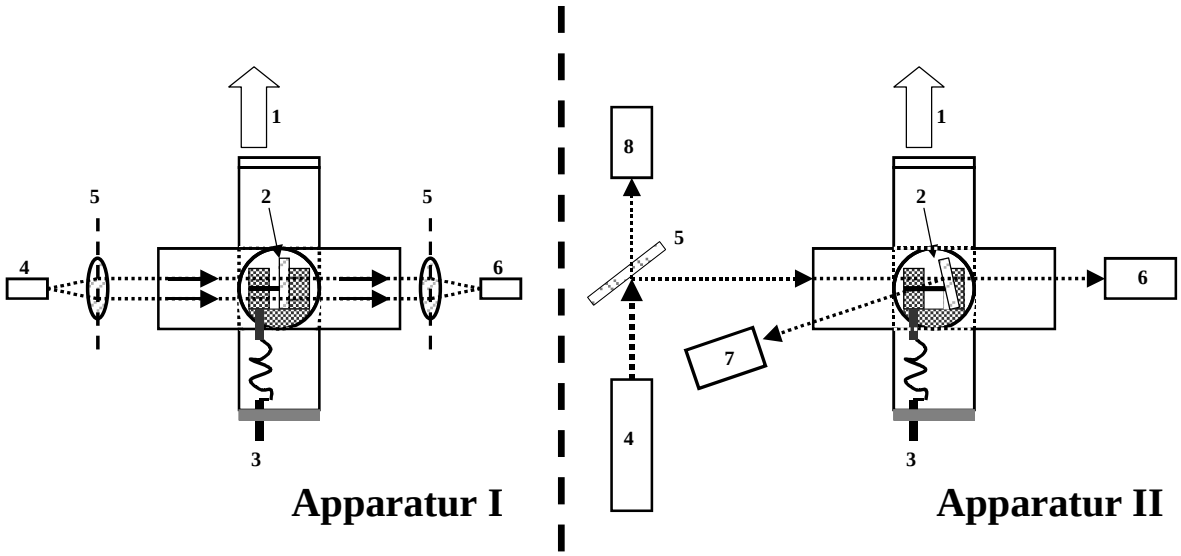


Abb. 4.1.2: ***Schema des optischen Aufbaues der Apparaturen I und II (Ansicht von rechts): 1 – Ansaugflansch zur Vakuumpumpe; 2 – Substrat in Substrathalter; 3 – Messstromdurchführung für elektrische Messung; 4 – Lichtquelle/Laserdiode/Laser; 5 – halbdurchlässiger Spiegel; 6 – Detektor Transmission; 7 – Detektor Reflexion (7°); 8 – Detektor Referenzstrahl***

In Apparatur I erfolgte nur eine einfache Transmissionsmessung unter 90° von der Schichtseite mit unpolarisiertem Licht. Dies geschah anfangs bei 1100nm (W-Halogenlampe mit Prismenmonochromator, PbS-Fotowiderstand), später bei 780nm (Laserdiode mit Kollimator, Si-Detektor mit integriertem Verstärker). Der sich ergebende Übergang von der Messwellenlänge 1100nm in die sichtbare Flanke der Absorption bei 780nm war durch einen näherungsweise linearen Zusammenhang zwischen den jeweiligen Transmissionswerten (mit

einfachem Proportionalitätsfaktor für vergleichbar dicke Schichten gleicher Herstellung) gerechtfertigt.

Apparatur II nutzte als Lichtquelle einen unpolarisierten HeNe-Laser (632nm Wellenlänge, 5mW Ausgangsleistung) und baugleiche, gegeneinander kalibrierte Si-Detektoren mit integriertem Verstärker für Transmissions-, Reflexions- und Referenzsignal. Eine leichte Kippung der Probe gegenüber dem Messstrahl diente ausserdem zur Vermeidung von Mehrfachreflexionen. Das Verhältnis der Messwerte der ΔOD bei 1100nm zu den Messwerten bei 632nm betrug ca. 1.2.

Zusätzlich wurde für Kinetikmessungen eine ca. 1.5cm^3 grosse Messkammer gebaut, die die in den Transmissionstrahl der Apparatur I – anstelle der zugehörigen Kammer – integriert werden konnte. Die Probe bildete dabei das eine optische Fenster (mit der Schicht auf der Kammerinnenseite).

Allgemein wurde aus der gemessenen Transmission T die in der Chromie-Literatur gängige Grösse der optischen Dichte ΔOD abgeleitet:

(Gl. 4.1-1) $\Delta OD = -\log_{10}\tau$ mit dem Transmissionsgrad $\tau = T(\text{gefärbt})/T(\text{ungefärbt})$

Diese Näherung für die Absorption aus dem Lambert-Beer-Gesetz bei vernachlässigbarem Reflexionsgrad r wurde sowohl für den ungefärbten, als auch für den gefärbten Zustand verwendet, da neben einem kleinen Verhältnis von Reflexionsgrad und Transmissionsgrad auch die Änderungen des Reflektionsgrades bei der Umfärbung klein gegen eins waren. Für die angegebenen Näherungen und WO_3 als einzelne Schicht ist der Zusammenhang zwischen optischer Dichte ΔOD und Absorptionskoeffizient α durch

(Gl. 4.1-2) $\Delta OD \approx \alpha \cdot d \cdot \log_{10} e$

mit der Dicke d und der Zahl e≈2.718 gegeben.

Innerhalb dieser Arbeit wurde zur Vergleichbarkeit der WO_3-Schichten eine Normierung der ΔOD auf die Massenflächendichten $(\rho \cdot d)$ vorgenommen, worin ρ die Volumendichte ist, die gemäss Abschnitt 4.11 bestimmt wurde. Diese Normierung entspricht (bis auf einen Faktor 1.0-1.1 infolge der Substöchiometrie z in WO_{3-z}) einer Normierung auf die Menge an W in der Schicht. Weiterhin wurden in der Arbeit normierte Umfärberaten als zeitliche Ableitung der wie beschrieben normierten ΔOD verwendet.

Zur **Messung des elektrischen Widerstandes** wurde eine Zweielektroden-Anordnung mit oberflächlichen, DC-gesputterten Au-Kontakten (a x b =10mm x 26mm, Abstand l=24mm) gewählt und ein Elektrometer Keithley 6517 benutzt. Der ohmsche Charakter der Au/WO_3-

Kontakte wurde durch Aufnahme von U-I-Charakteristiken verifiziert. Messungen des elektrischen Widerstandes innerhalb der hier vorgestellten Untersuchungen erfolgten nur im ungefärbten Zustand und ohne Platin-(Pt-)Belegung.

Die Probenaufnahmen für elektrische Messungen in Abb. 4.1-2 und Abb. 4.1-3 bestanden aus herausnehmbaren, speziell gereinigten Makrolonhaltern mit vergoldeten Kupferquadern zur Fixierung und Kontaktierung der Proben (mittels vergoldeter Schrauben). Die Quader wurden durch aufsteckbare Polschuhe mit Teflon-isolierten Messkabeln kontaktiert, die an einer Standard-Vakuummessstromdurchführung angeschlossen waren. Isolationswiderstände > 10^{12} Ohm zwischen den Pins der Messstromdurchführung bei leerem Probenhalter schlossen einen wesentlichen Einfluss von Leckströmen auf das Messergebnis aus. Durch Streufelder erzeugte Untergrundströme wurden durch die Edelstahl-Kammerwandung, durch geschirmte Leitungen sowie durch die Methode der alternierenden Polarität der angelegten Spannung (Daire [129]) weitgehend unterdrückt.

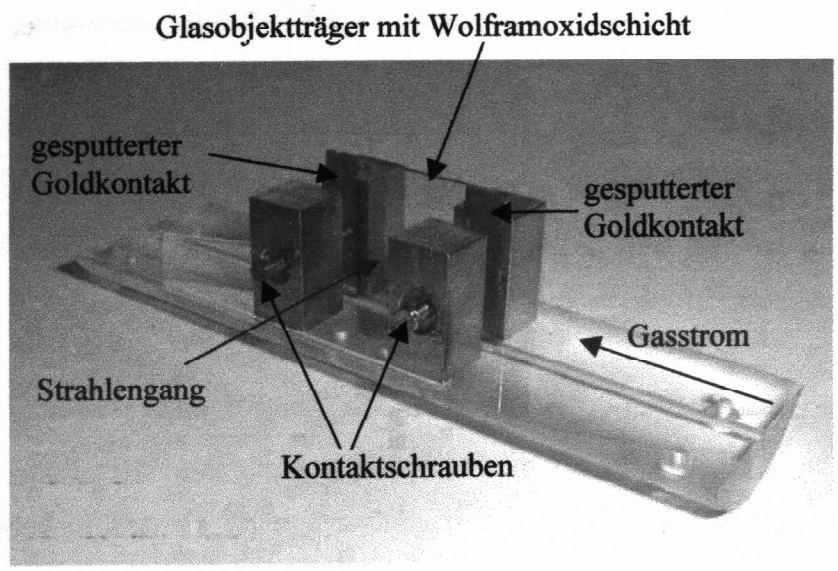


Abb. 4.1-3: Probenaufnahme für die elektrische Messung

Der gemessene Gesamtwiderstand R_G als Funktion von Kontaktwiderstand und geometrischen Abmessungen von Schicht und Au-Kontakten ergab sich für den stationären Fall anliegender Gleichspannung aus einer Herleitung zu:

(Gl. 4.1-3)
$$R_G = 2 \cdot R_{Kontakt} + \frac{\rho_{el,WO_3}}{b}\left\{\frac{2d}{a} + \frac{\mathbf{l}}{d} \cdot Konstante\right\}$$

mit dem Kontaktwiderstand $R_{Kontakt}$, dem spezifischen elektrischen WO_3-Widerstand ρ_{el,WO_3}, den Kontaktabmessungen a und b, dem Kontaktabstand $\mathbf{l}$ und der Schichtdicke d. Mit einer theoretischen Konstante in der Grössenordnung 0.5 ist der erste Term in der

Klammer für makroskopische Kontakt-Abstände $\mathbf{l}$ vernachlässigbar. Durch Anfertigung von R_G-$\mathbf{l}$-Messserien wurde eine Abhängigkeit $R_G \sim (F + G \cdot \rho_{el,WO_3} / (b \cdot d))$ (F,G=konst) experimentell bestätigt. Unter Extrapolation auf $\mathbf{l} = 0$ wurden exemplarisch die Kontaktwiderstände extrahiert und der spezifische Widerstand ρ_{el,WO_3} bis auf den konstanten Faktor G genau berechnet werden. Für die innerhalb dieser Arbeit verwendeten elektrischen Messungen an DC-und RF-Sputterschichten wurde diese Prozedur aus Gründen der Probenverfügbarkeit nur für jeweils eine Zusammensetzung verifiziert. Die Proportionalität des die Schichteigenschaften wiederspiegelnden spezifischen elektrischen WO_3-Widerstandes ρ_{WO3} mit dem gemessenen Gesamtwiderstand R_G in (Gl. 4.1-3) liess die Werte R_G als repräsentativ für die qualitativ zu untersuchenden Effekte erscheinen.

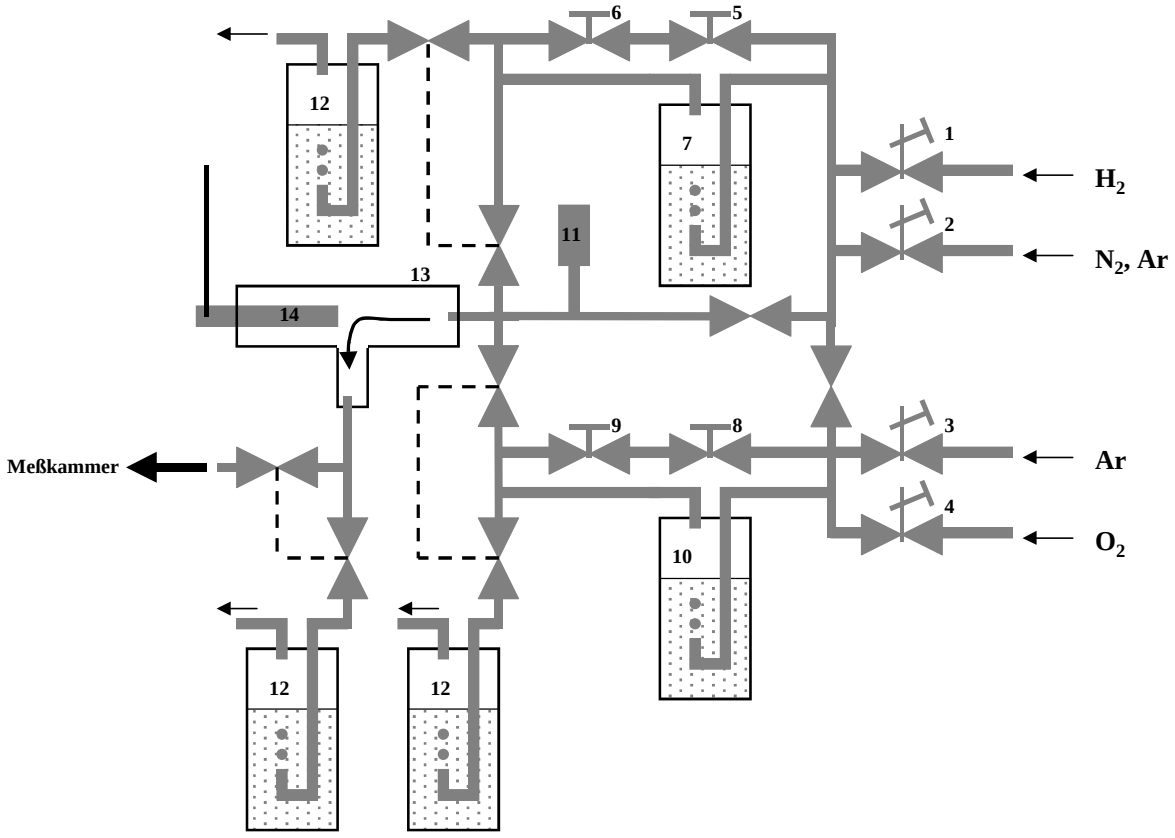


Abb. 4.1-4: ***Schema des verwendeten Gassystemes***

1, 2, 3, 4 – Massenflussregler; 5, 6 – Grob-/Feindosierventil für Feuchteregelung im Färbegaszweig; 7 – Waschflasche (H_2O) Färbegaszweig; 8, 9 – Grob-/Feindosierventil für Feuchteregelung im Entfärbegaszweig; 10 – Waschflasche (H_2O) Entfärbegaszweig; 11 – Druckmessröhre; 12 – Waschflaschen für Abluft; 13 – Stahlzylinder; 14 – Feuchte- und Temperaturmessfühler. Gestrichelte Verbindungslinien bezeichnen synchron schaltende Ventilpaare.

Zur **Adsorptions-Messung** diente ein Standard-Schwingquarzmesskopf für Aufdampfprozesse (Fa. Inficon) in einem HV-Kreuz in Gasflussrichtung vor der optischen Messkammer (siehe Abb. 4.1-1). Dieser enthielt als Messprobe jeweils einen Standard-Schwingquarz (SiO_2-Kreismembranen mit rückseitiger Au-Kontaktierung), der teilweise mit WO_3 beschichtet war. Die Differenz aus den Massenzuwächsen durch Adsorption auf beschichtetem und unbeschichteten Schwingquarz wurde als Mass für die Adsorbatbelegung auf dem WO_3 verwendet.

Das in Abb. 4.1-4 gezeigte **Gassystem** wurde für beide Messkammern und für das benutzte FTIR-Spektrometer (für IRAS- und IR-Transmissions-Messungen) benutzt und je nach Aufgabenstellung leicht abgewandelt. Die Färbe- bzw. Entfärbegase wurden in jeweils separaten Leitungen aus H_2/Ar bzw. O_2/Ar gemischt, mittels des Durchströmverfahrens angefeuchtet und vor dem Kammereinlass durch ein Rohrstück mit Feuchte- und Temperatursensor geleitet. Wenn nicht abweichend angegeben, wurden die folgenden **Standard-Färbegasparameter** bzw. **Standard-Entfärbegasparameter** benutzt: 20Vol.%H_2 in Ar, 30-50%r.F. bei 23°C, 1slm bzw. 5Vol.%O_2 in Ar, 30-50%r.F. bei 23°C, 1slm. Zur Messung der maximalen Werte ΔOD wurden die Proben zuerst viermal für je 200 s gefärbt und entfärbt, danach 60 min im Färbegas belassen.

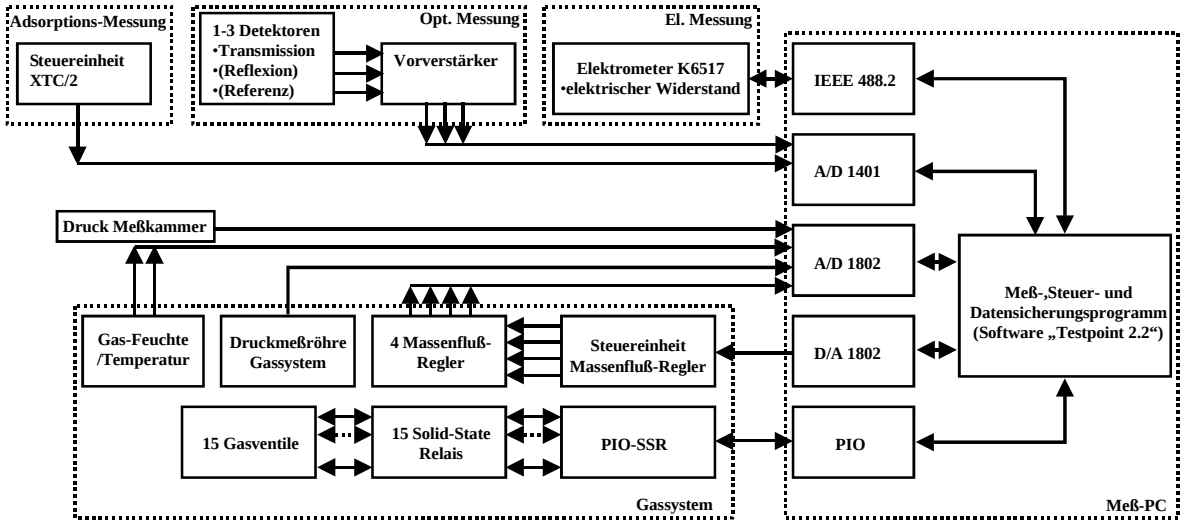


Abb. 4.1-5: Schema des Mess-, Steuer- und Regelsystems

Das in Abb. 4.1-5 gezeigte **Mess-, Steuer- und Regelsystem** wurde für die gasochromen Experimente in den Apparaturen I und II sowie vereinzelt für andere Färbetechniken benutzt. A/D- , D/A-, PIO-Ventilsteuerkarten, IEEE-Buskarte stellten die Verbindungsstelle zwischen

den Messgeräten und dem Messrechner dar. Ausser dem Transmissions-Signal wurden bei der Apparatur II ebenfalls Reflexions- und Referenzsignal auf die A/D–Karte 1401 gegeben. Die innerhalb der Keithley-Software Testpoint 2.2 (Fa. Capital Equipment Corp.) selbst geschriebenen Mess- und Steuerprogramme gestatteten manuelle, automatische und gemischt manuell-automatische Steuerung und Messwerterfassung mit Ausnahme von Temperatur- und Feuchteregelung. Automatisches Färbe-Entfärbe-Zykeln über 10 Tage wurde mit dieser Einschränkung bewältigt (Krüger [130]).

4.2 Spektrale optische Messung von gerichtetem Transmissions- und Reflexionsgrad

Spektrale Messungen im Spektralbereich 300-2500nm mit unpolarisiertem Licht wurden an einem Spektrometer Lambda 9 der Fa. Perkin-Elmer in einer eigens dazu gebauten Messkammer (s. Abb. 4.2-1) am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TUB durchgeführt. Diese Kammer ermöglichte die wahlweise in-situ Messung von gerichtetem Transmissions- (τ) und Reflexionsgrad (r) in unterschiedlichen gasochromen Färbezuständen durch Verschieben jeweils eines der vier identischen Spiegel in der hochvakuumfähigen Messkammer.

Die Kalibration für die Transmissionsgrad-Messung erfolgte durch Abgleich zwischen Proben- und Referenzstrahl bei offenem Probenstrahlengang. Für die Reflexionsgrad-Messung wurden zusätzlich die Absorptionsverluste der Spiegel (aus der gleichen Beschichtungscharge) durch Einsetzen eines 5. identischen Spiegels anstelle der Probe und Berechnung der Intensitätsschwächung für 1 bzw. für 4 Spiegel berücksichtigt gemäss:

(Gl. 4.2-1)
$$r_{WO3} = \frac{r_{gemessen}}{r_{1Spiegel}^{4}} = \frac{r_{gemessen}}{(r_{5Spiegel})^{4/5}}$$

Hierin sind r_{WO3} der zu bestimmende Reflexionsgrad der WO_3-Schicht, $r_{gemessen}$ der Messwert unter Verwendung der vier Spiegel, $r_{1Spiegel}$ der Reflexionsgrad eines Spiegels ($\approx$0.75) und $r_{5Spiegel}$ der Messwert für die Messung eines einzelnen Spiegels anstelle der Probe.

Aus Tauc-Plots der gemessenen Transmissionsspektren wurden u.a. optische Bandlücken E_g gemäss Deb [54] bestimmt.

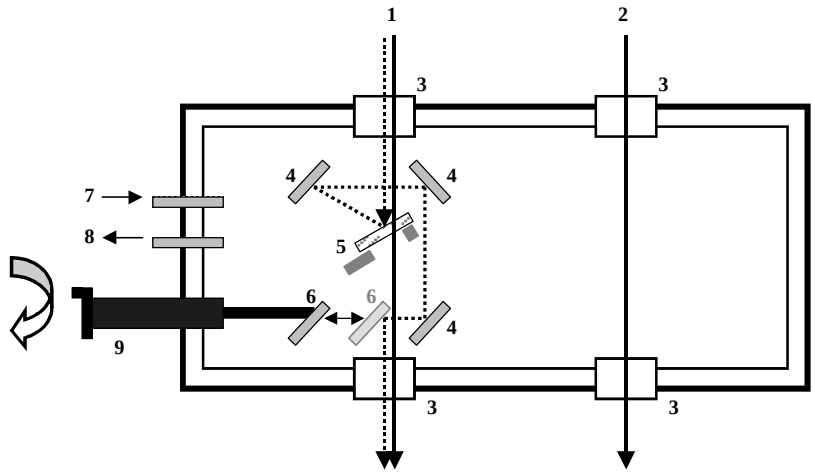


Abb. 4.2-1: ***Schematische Darstellung der gebauten Messkammer mit eingezeichnetem Strahlengang 1 – Probenstrahl (durchgezogen/versetzt: Transmission, gepunktet: Reflexion); 2 – Referenzstrahl; 3 – Vakuumfähige optische Fenster; 4 – RAL-UV-Spiegel; 5 – Probe (15° gekippt); 6 - beweglicher RAL-UV-Spiegel in zwei Positionen; 7 – Gaseinlass; 8 – Gasausgang; 9 – Vakuum-Dreh-Schiebe-Durchführung***

4.3 IR- und Raman-Spektroskopie

IR- und Raman-Spektroskopie basieren gleichermassen auf dem für ein zu untersuchendes Material bzw. eine Substanz charakteristischen Vibrations-/Rotations-Spektrum.
Für Kristalle oder Moleküle mit Inversionssymmetrie sind Vibrationsmoden entweder nur IR- oder nur Raman-aktiv, sodass beide Messmethoden in diesem Fall ausschliesslich komplementäre Informationen liefern. Bei regulärer oder gestörter Kristallstruktur (letzteres in polykristallinem Material) ohne Inversionszentrum oder gar in amorphen Materialien können Schwingungsmoden gleichzeitig IR- und Raman-aktiv sein. Dies kann wie im Fall der vorliegenden Arbeit die Identifikation von Moden erleichtern oder in (z.B. Interferenz-) gestörten IR-Spektralbereichen fehlende Strukturinformation durch Raman-Messungen komplettieren und umgekehrt.

IR-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie- (IRAS-) Messungen von WO_3-Schichten auf Au-verspiegeltem Floatglas sowie **IR-Transmissions-Messungen** von WO_3-Schichten auf beidseitig poliertem, p-dotiertem, Si-Wafer wurden mit einem MIDAC-Fouriertransformations-Infrarot- (FTIR-) Spektrometer mit Reflektionszusatz vom Typ SPECACS im Bereich 4000-400 cm^{-1} (2,5-25µm) und unpolarisierter Primärstrahlung am Institut für Metallische Werkstoffe der TUB vorgenommen. Die maximale spektrale

Auflösung lag bei 16 cm^{-1}. Die Einfallswinkel Θ im Rahmen dieser Arbeit variierten zwischen 0 und 60° gegenüber der Einfallsnormalen, der Standardwert betrug 60°.

Tab. 4.3-1 gibt die Deutung innerhalb dieser Arbeit benutzter IR-Absorptionsbanden gemäss dem Stand der Literatur an. Die Banden oberhalb 1000/cm sind erfahrungsgemäss von Dickeninterferenzen überlagert, die im gefärbten Zustand zunehmen. Zusätzlich erstreckt sich die polaronische Absorptionsbande mit Zentrum bei ~1250/cm (800 nm) im gefärbten Zustand bis über Werte von 1000/cm (10000nm) und überlagert insbesondere die Moden im Bereich 3200-3600/cm stark.

Tab. 4.3-1: ***Zuordnung wichtiger IR-Moden zu realen Schwingungsmoden gemäss dem Stand der Literatur***

Mode [1/cm]	**Interpretation**	**Referenz**
3200-3600	O-H-Streckmoden in –OH O-H-Streckmoden in H_2O (1) Streckmoden in W^{6+}-OH (2)	Shigesato [131] Yoshiike [132], Fang [133] diese Arbeit
1620	δ(HOH)-Mode (Deformations-Mode chemisorbierten H_2O's „Kristallwasser“)	Yoshiike [132] Gerand [134] Gavrilko [135]
um 1620	Rotationsmoden physisorbierten H_2O's	Georg [10, S.86]
~1435	NH_4WO_3-Vibrationsmode	Paul/Lassègues [72]
~1400 ~1150-1600 ~1200-1400	W-OH W-OH Streckmoden in W^{5+}-OH (3)	Opara-Krašoveć [73] Georg [136] diese Arbeit
~1170	W-OH Deformationsmode in H-Bronzen	Paul/Lassègues [72]
950-990	W^{6+}=O Streckschwingung endständiger Bindungen der WO_3-Oberfläche (4)	Gavrilko [135] Pham Thi/Velasco [137]

(1) Diese Interpretation wird aufgrund der fehlenden Korrelation des Signales mit den Signalen von chemisorbiertem H_2O (1620/cm) und von physisorbiertem H_2O (Rotationsmoden um 1620/cm) abgelehnt.

(2) Die Interpretation der (-OH)-Moden nach Shigesato [131] als (W^{6+}-OH)-Moden wird durch die in ungefärbten Schichten vorhandenen Absorptionsbanden unterstützt.

(3) Die Interpretation dieser Moden als Streckmoden in W^{5+}-OH basiert: 1. auf den Überlegungen unter (1,2) sowie 2. auf dem durch Lee [13,14] gefundenen Faktor ~2.33 zwischen den Frequenzen der Streckmoden in (W^{5+}-O)- und (W^{6+}-O)-Moden der Raman-Spektren.

(4) Die Interpretation dieser Mode in der Literatur ist widersprüchlich. Gemäss der Diskussion in diesem Abschnitt wurde aus theoretischen Gründen unterhalb einer kritischen Dicke (Berremandicke) die angegebene Interpretation unterstützt.

Die Absorptionsbande im Bereich 950-990/cm wurde in Tab. 4.3-1 als kontrovers gekennzeichnet. Diese IR-Absorptionsbande reagierte besonders empfindlich auf Schichtherstellung und Färbezustand und war deshalb innerhalb der vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse. Sie trat im Spektralbereich longitudinaler Schwingungsmoden auf und war winkel-, dicken- und polarisationsabhängig. Trotz Raman-aktiver (W^{6+}=O)-Streckmoden im gleichen Spektralbereich (s. Tab. 4.3-2) ist eine Deutung als (W^{6+}=O)-Moden nicht sofort einsichtig, da eine Anregung longitudinaler Schwingungen in dünnen Oxidschichten durch transversale elektromagnetische Strahlung gemäss Berreman [138] laut Scherübl [139] nicht ohne weiteres verständlich ist. Im Falle „dicker“ Schichten ist eine solche Anregung vermittels Plasmonen in einer metallischen Schicht unter dem Oxid (Röseler [140,141]) und im Falle „dünner“ Schichten vermittels Polaritonen an der Grenzfläche Dielektrikum/Atmosphäre (Vinogradov [142,143]) möglich. Nach Harbecke [144] ist bei Kenntnis von ε_{WO_3} im Grenzfall dünner Schichten und mit $|\varepsilon_{Au}| >> 1$ im MIR/FIR die Schichtdicke maximaler Berreman-Absorption ("Berreman-Dicke"):

$$d_{Berreman} = \frac{\lambda \cdot \cos\Theta}{2\pi \cdot \sin^2\Theta} \cdot \left(\mathrm{Im}\left\{ \frac{-1}{\varepsilon_{WO3}} \right\} \right)_{max}^{-1} \qquad (4.3\text{-}1)$$

Hierin sind Θ der Einfallswinkel (gegen das Lot), λ die Wellenlänge maximaler Absorption [nm] und ε_{WO_3} die zugehörige Dielektrizitätszahl von WO_3. Mit ellipsometrisch ermittelten optischen Konstanten [n(λ); k(λ)] für WO_3 im MIR/FIR von Djahanbaksh [145] wurden ε_{WO_3} und damit $d_{Berreman}$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\bar{\nu} = 1/\lambda$ für den benutzten Einfallswinkel Θ=60° zu ~850nm für eine 6.5g/cm^3 dichte Schicht berechnet. Für vergleichbar dichte Schichten mit sehr viel kleineren Dicken ist damit eine Zuordnung der vorhandenen Absorptionspeaks im Bereich 900...1000/cm zu tatsächlichen IR-Schwingungsmoden vom Standpunkt der Berreman-Absorptionstheorie gerechtfertigt.
Gleichzeitig erwartet man für reale Schwingungsmoden von oberflächlichen (W^{6+}=O)-Bindungen eine Dickenproportionalität des IR-Absorptionsgrades im ungefärbten Zustand und eine Dickenproportionalität der Absorptionsänderung bei der Einfärbung. Tatsächlich wurde die Dickenproportionalität des IRAS-Absorptionsgrades im ungefärbten Zustand für Aufdampfschichten (s. Abb. 4.3-1) und die Dickenproportionalität der IRAS-Absorptionsänderung bei Einfärbung für Aufdampf- und RF-Sputterschichten (s. Abb. 4.3-2) unterhalb einer kritischen Dicke (oder Massenflächendichte) innerhalb der voliegenden Arbeit

experimentell bestätigt. Dieser kritische Wert wird als der Schwellenwert für einen nicht vernachlässigbaren Berreman-Absorptionseffekt aufgefasst.

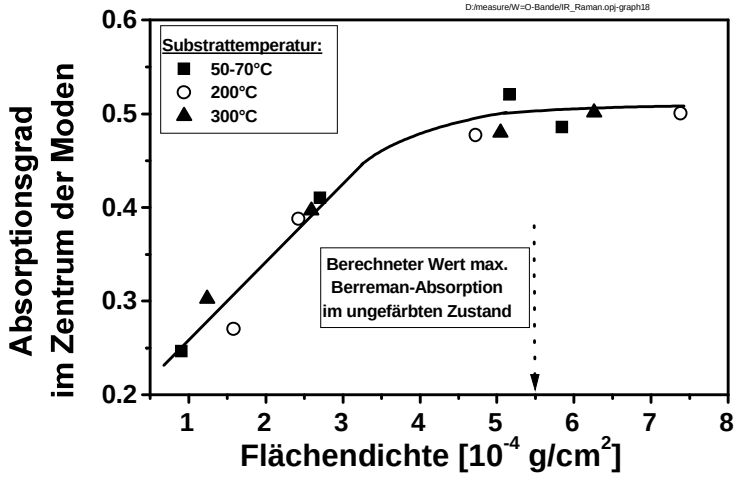


Abb. 4.3-1: ***Abhängigkeit des IRAS-Absorptionsgrades der IR-Moden bei 900-1000/cm von der Massenflächendichte für Aufdampfschichten (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern) im ungefärbten Zustand***

Eine weitere Überprüfung der fraglichen Moden bei 900...1000/cm durch IR-Transmissionsmessungen an einer WO_3-Schicht mit Dicke unterhalb des kritischen Wertes auf einem Si-Wafer bestätigte ebenfalls den realen Charakter dieser Moden.

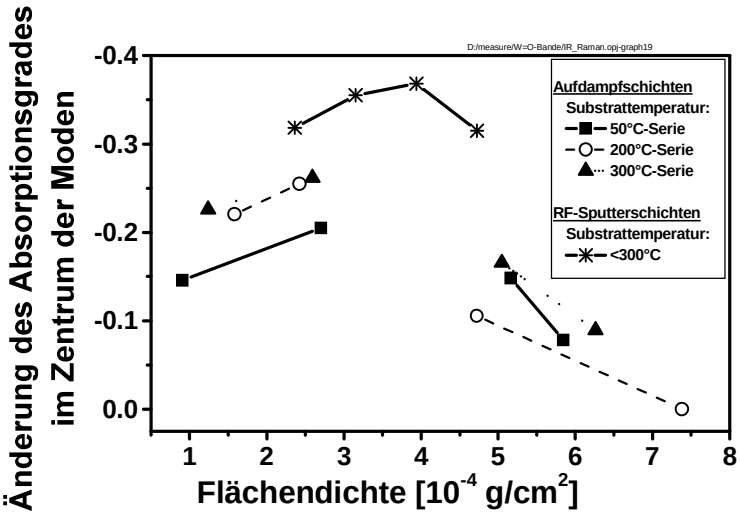


Abb. 4.3-2: ***Abhängigkeit der färbebedingten Änderungen des IRAS-Absorptionsgrades der IR-Moden bei 900-1000/cm von der Massenflächendichte für die Aufdampfschichten aus Abb. 4.3-1 und für RF-Sputterschichten (Herstellung mit Standard-RF-Sputterparametern, O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas 2Vol.%). Die Einfärbung erfolgte mittels Standard-Platinbelegung und Standard-Färbegasparametern.***

Raman-(Stokes)-Messungen am Institut für Festkörperphysik der TUB wurden an einem Einfach-Raman-Spektrometer Dilor LABRAM mit Mikroskop-Optik und einem Peltier-gekühlten CCD-Detektor in 180°-Rückstreugeometrie unter Benutzung eines unpolarisierten 1mW Laserstrahles von 632nm Wellenlänge an WO_3-Schichten im ungefärbten und im ex-situ gefärbten Zustand durchgeführt. Die Streulichtunterdrückung wurde mit Notch-Filtern erreicht, wodurch auch extrem schwache Signale nachgewiesen werden konnten. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurden jeweils 3-5 Scans gemittelt.

Die Zuordnung relevanter Raman-Moden zu realen Schwingungsmoden gemäss dem Stand der Literatur gibt die Tab. 4.3-2 an.

Tab. 4.3-2: ***Zuordnung wichtiger Raman-Moden zu realen Schwingungsmoden gemäss dem Stand der Literatur***

Mode [1/cm]	**Interpretation**	**Referenz**
um 1600	schwach sorbiertes H_2O (1)	keine
1200-1400	W^{5+}-OH (2)	keine
~1100	Si-O (Glassubstrat)	Zarzycki [146]
940-990	W^{6+}=O Streckschwingung	Lee [13] Gabrusenoks [99] Bittencourt [147]
690-800 770	W^{6+}-O Streckschwingung W^{6+}-O Streckschwingung	Lee [13] Lee [11]
<500	W^{6+}-O Beugeschwingung	Lee [13]
450	W^{5+}=O Streckschwingung	Lee [11]
330	W^{5+}-O Streckschwingung	Lee [11]
220	W^{5+}-W^{5+}-Streckschwingung (3) W^{4+}-O-Streckschwingung	de Wijs [148] Lee [13,14]

(1) Diese Moden wurden in der vorliegenden Arbeit immer korreliert mit dem Signal der IR-Rotationsmoden physisorbierten H_2O's (um 1620/cm) gefunden. Da molekulares, ungebundenes H_2O aufgrund seiner Inversionssymmetrie nicht Raman-aktiv ist, muss die Sorption stark genug sein, um vermittels der gestörten Symmetrie Raman-aktive Moden zu erzeugen.

(2) In Analogie zu den IR-Moden aus der Literatur in diesem Frequenzbereich. Das innerhalb dieser Arbeit gefundene stärkere Auftreten dieser Moden in Schichten grosser Oberfläche lässt die zugehörigen Bindungen der Oberfläche zuordnen.

(3) Auf der Grundlage der gemäss Lee [13,14] und Abschnitt 5.2.2 dieser Arbeit gefundenen Konstanz des W^{4+}-Valenzanteiles werden eventuelle Änderungen in diesem Bereich W^{5+}-W^{5+} zugeordnet.

Hinsichtlich der Vergleichbarkeit von Raman-Spektren im ungefärbten und gefärbten Zustand bestehende Zweifel (Daniel [149,150]) gründen sich auf die Effekte primärer Absorption (Schwächung der Anregung mit der Tiefe) und sekundärer Absorption (Schwächung des Raman-Signales bis zum Austritt aus der Schichtoberfläche mit zunehmender Tiefe seiner Entstehung). Damit dürfte der Beitrag zum gemessenen Raman-Signal für gefärbte Schichten aus einem geringeren Dickenbereich stammen als für ungefärbte Schichten, wozu sich die Effekte mögliche Konzentrationsprofile gemessener Bindungsarten noch addieren.

Der relative Beitrag von z.B. endständigen (W^{6+}=O)-Bindungen der Oberfläche und (W^{6+}-O)-Bindungen vor allem des Volumens zum Raman-Signal dürfte umso weniger von der Tiefe in der Schicht abhängig sein, je grösser die (innere und äussere) Schichtoberfläche ist, sodass der Unterschied zwischen Schichtbereichen nahe der geometrischen Oberfläche und tiefer im Volumen gering ist. Dies ist für die in Abschnitt 5.1.1 als ungeordnet und stark porös charakterisierten Schichten gut erfüllt.

Für sekundäre Absorption sollte man erwarten, dass Signale aller Raman-Moden im gemessenen Spektralbereich aus jeweils gleicher Tiefe in der Schicht aufgrund des geringen Wellenlängenunterschiedes untereinander und gegenüber der eingestrahlten Primärstrahlung gleich stark geschwächt sind, sodass die relativen Peakanteile nicht noch zusätzlich verfälscht worden sind.

Die Messkurven wurden durch Abzug eines linearen Untergrundes aufbereitet. Die erhaltenen integralen Anteile für Wellenzahlen 950-1000/cm wurden (W^{6+}=O), jene von 500-850/cm (W^{6+}-O) zugerechnet (Kubo [151], Lee [11-14]). Damit war es möglich, Verhältnisse (W^{6+}=O)/ (W^{6+}-O) zu berechnen, die gemäss Kubo [151] als quantitatives Mass für die relative Grösse der Schichtoberflächen in Abhängigkeit von den Herstellparametern in Abschnitt 5.1.1 benutzt werden konnten.

4.4 X-Ray Diffraction (XRD)

Röntgendiffraktometrie (XRD)-Messungen in Θ-2Θ-Anordnung wurden an einer Anlage PHILIPS X'Pert PW1050 am Institut für Metallische Werkstoffe der TUB unter Verwendung von Cu- oder Co-Kα-Linie im Winkelbereich 2Θ=20...140° durchgeführt. Zum Zwecke der Vergleichbarkeit der gemessenen Spektren erfolgte eine Umrechnung gemäss der BRAGGschen Beugungsformel.

Neben Messungen an ungefärbten WO_3-Schichten fanden erstmalig auch In-situ-Messungen der Färbung von WO_3-Schichten höherer Kristallinität in der XRD-Messkammer statt. Die dabei bestehende Schwierigkeit eines infolge diffuser Gasstreuung in H_2-Gas (5Vol% in Ar) verschwindenden Messsignales wurde durch die Verwendung dünner Polyethylen-Foliensäcke (Wanddicke<10µm) mit nur dünner Färbegas-Schicht (<1mm) begrenzt. In die Säcke mit dem Färbegas eingeschweisste Schichten wurden zuerst im gefärbten Zustand und unter Beibehaltung der Position im entfärbten Zustand gemessen, der selbsttätig durch die Röntgeneinwirkung auf die Foliensäcke (Perforation) herbeigeführt wurde, jedoch die Messzeit begrenzte. Dieses Vorgehen ergab nur für die Schichten höchster Kristallinität auswertbare Signal-Rausch-Verhältnisse.

4.5 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

REM-Oberflächenaufnahmen erfolgten an einem JEOL SM6400 am Institut für Metallische Werkstoffe der TUB unter Verwendung von Sekundär- und rückgestreuten Elektronen zur Bildentstehung bei Beschleunigungsspannungen von 10-20kV. Bruchkantenaufnahmen wurden mittels eines Feldemissionselektronenmikroskopes (FE-SEM) Hitachi S-4000 an der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (ZELMI) der TUB unter Verwendung von Beschleunigungsspannungen 20kV, Arbeitsabständen 8-14mm und Vergrösserungen 60.000-100.000 angefertigt.

TEM-Messungen an WO_3-Schichten und Pt-Belegungen auf Ni-getragenen C-Folien wurden an einem JEOL 200C mit W-Glühkathode (max. Vergrösserung 300.000 fach x Nachvergrösserung) und an einem Philips CM30 mit LaB_6-Feldemissionskathode (max. Vergrösserung 5.500.000 fach x Nachvergrösserung) am Institut für Metallische Werkstoffe der TUB durchgeführt. Im Realbildmodus wurden für amorphe und niedrigkristalline Schichten nur der Streukontrast, für einkristalline Bereiche bestimmter Mindestgrösse auch Beugungs- und Phasenkontrast zur Abbildung benutzt. Ergänzend erfolgten Beugungsbild-Aufnahmen aus begrenzten Bildbereichen („selected area diffraction“) am JEOL 200C (Kameralängen 0.722 bzw. 0.404m, U=200kV).

4.6 Wavelength Dispersive X-Ray Analysis (WDX)

Quantitative WDX-Messungen der Verhältnisse O_{total}:W von WO_3-Schichten wurden an einer Elektronen-Mikrosonde CAMEBAX-MICROBEAM (Fa. CAMECA) mit 4 wellenlängendispersen Röntgenspektrometern mit vollfokussierenden Kristallen (Typ Johannson) an der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (ZELMI) der TUB durchgeführt. Dabei wurden Einfallswinkel von 90°, Strahlenergien von 6.4 - 15 keV und "take-off"-Winkel von 40° verwendet. Die Auswertung der Messungen erfolgte durch ein Programm für dünne Schichten (STRATAGEM - Fa. SAMx).

Bei Schichten auf C-Substraten wurden nur die W Mα - und O Kα - Linien gemessen, bei Schichten auf einkristallinem Si bzw. auf Glassubstraten ausserdem die Si Kα - Linie. Im Fall der zwei letztgenannten Probensysteme wurden quantitative Analysenergebnisse nur für hinreichend dicke Schichten sowie genügend kleine Strahlenergien weiterverwendet.
Quantitative Analysen wurden durch Messung der Intensitäten relativ zu den reinen Elementstandards und nachfolgende ZAF-Korrektur (Z=Ordnungszahl, A=Absorption, F=Fluoreszenz) durchgeführt. Die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmungen wurde durch Messung eines aus stöchiometrischem WO_3-Pulver (Fa. Merck) frischgepressten Standards überprüft.

4.7 Nuclear Reaction Analysis (NRA)

NRA-Messungen an der BAM Berlin, Abt. Ionenstrahldiagnostik, bedienten sich der Kernreaktion $^{1}H(^{15}N,\alpha\gamma)^{12}C$ zur Bestimmung des H-Gehaltes. Dabei trafen ^{15}N-Ionen mit Energien von ≥6,4 MeV im UHV auf die zu analysierenden Schichten und verschmolzen mit vorhandenem ^{1}H in beliebigem Bindungszustand zu ^{16}O-Compound-Kernen, die direkt oder über α-Zerfall via ^{12}C und nachfolgenden γ_1-Zerfall indirekt in den Grundzustand abgeregt werden. Die vorwärtsgestreute γ_1-Quanten von 4,43 MeV wurden detektiert und die registrierten Zählraten ergaben durch Normierung auf die Anzahl von ^{15}N-Ionen (gemessen als Strahlstrom) die H-Konzentration relativ zu einer Eichprobe (Kapton). Benutzt wurde die ^{15}N-Resonanzenergie der Reaktion an der Oberfläche der Probe von 6,4 MeV, die mit zunehmender Tiefe der Analyse aufgrund der Bremswirkung der zu untersuchenden Schicht sukzessive erhöht werden musste. Eine weitere Resonanz bei 13,35 MeV (an der Oberfläche) einerseits sowie die mit der Tiefe abnehmende Tiefenauflösung andererseits schränkten die maximal zu analysierende Schichtdicke ein. Als schichtabhängige Grössen gingen - über den

spezifischen Energieverlust der ^{15}N-Ionen beim Durchgang durch die Schichtmatrix vor der Kernreaktion - Dichte und O:W-Verhältnis in die Messung ein. Letzteres Verhältnis ist aus WDX unabhängig vom H-Gehalt bestimmbar, da H für die WDX-Messung unsichtbar ist. Dies machte die Kombination dieser beiden Analysenmethoden für WO_x-Schichten mit H-Anteil ideal. Die Genauigkeit des bestimmten H-Gehaltes lag bei 0,5 at%.

4.8 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

XPS-Messungen von WO_3-Schichten und separaten Pt-Belegungen wurden an einer UHV-Anlage der Fa. Leybold mit XPS- und SIMS-Zusätzen am Institut für Metallische Werkstoffe der TUB durchgeführt. Dabei wurden durch monoenergetische Röntgenstrahlung der Mg Kα-Linie (1252,6 eV, ca. 1eV Halbwertsbreite) in den ersten max. 8nm Schichttiefe angeregte Photoelektronen unter einem Austrittswinkel von 60° mittels 180°-Hemisphärenanalysator (EA10) bezüglich ihrer kinetischen Energie analysiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur Elektronenspektren aus inneren Schalen (core levels) untersucht: für WO_3-Schichten das W4f-Dublett und der O1s-Zustand, die sehr empfindlich für W-Valenzen, O-Gehalt und H_2O-/OH-Adsorbat sind; für Pt-Belegungen das Pt4f-Dublett. Valenzband-Spektren wurden wegen der sehr geringen Zählraten, shake-up-Satellitlinien (stammend von W4f core level-Niveaus) und relativ wenigen zuverlässigen Literaturquellen nicht aufgenommen.

Die WO_3-Schichten sowie auch die Pt-Belegungen wurden auf Glaskohlenstoff (gleichzeitig mit den durch andere Messmethoden charakterisierten Proben im jeweils selben Beschichtungsdurchlauf) abgeschieden, um Aufladungseffekte bei der XPS-Messung zu unterdrücken. Aufgrund zu erwartender Veränderung der Valenzzustände des W und sehr wahrscheinlich auch des O (Khyzun [152]) konnte das übliche Ar-Absputtern der Adsorbat-kontaminierten, stärker oxidierten, Oberfläche vor der Messung nicht angewendet werden, sodass die Spektren durch Informationen aus der Oberflächenzone dominiert sein dürften. Die Vergleichbarkeit der Proben innerhalb der jeweiligen Messserien in bezug auf Oberflächen-Reinheit konnte durch Vergleich der gemessenen C1s-, O1s- und Übersichts-Spektren (0-600eV Bindungsenergie) dennoch als gut eingeschätzt werden.

In wenigen Fällen wurden WO_3-Schichten mit einer Pt-Belegung in der Probenschleuse gasochrom gefärbt und der Färbezustand durch Evakuierung auf das Messvakuum praktisch

eingefroren. Für die Untersuchungen separater Pt-Belegungen erfolgte teilweise eine Einwirkung trockenen Wasserstoffs in der Probenschleuse der Anlage.

Die gemessenen W4f-Spektren wurden nach Abzug des inelastischen Untergrundes nach Shirley [153] (näherungsweise äquivalent zu einem Abzug nach Tougaard (Repoux [154]) "entfaltet". Dies erfolgte durch Anpassung von Fitkurven für die Spin-aufgespaltenen W4f-Dubletts aller in Frage kommenden Valenzanteile mit Peakflächen-Verhältnissen (W4f 7/2 zu 5/2) =0.75 (Perkin-Elmer [155]), Bindungsenergiedifferenzen ΔE_b=2.1-2.15 eV [155] und instrumentellen Halbwertsbreiten (FWHM) von 1.25-1.4 eV. Jedes Spin-Singulett war dabei von gemischter Gauss-Lorentz-Form mit 60-30% Lorentz-Anteil, der mit zunehmendem Verhältnis O_{total}:W abnahm.

Die Zuordnung der „entfalteten“ Dubletts zu bestimmten W-Valenzzuständen und die Bestimmung der relativen Anteile dieser Zustände als relative W4f-Dublett-Peakflächen basierte auf der Betrachtung der W4f-Dubletts als „Fingerprints“ für die W^{6+}-, W^{5+}- und W^{4+}-Valenzzustände in Einklang mit der breiten Mehrheit der an chromogenen Wolframoxiden/Wolframbronzen arbeitenden Gruppen (Granqvist [4, S.131]). Ottermann [60,89], Bange [86], Temmink [87,90] und Anderson [88] demonstrierten die lineare Zunahme der W4f-Dublett-Peakfläche (mit W4f7/2 bei ~34.7 eV) mit der Menge der injizierten Ladung und zulasten des W4f-Dubletts in reinem WO_3 (W4f7/2 bei ~35.7 eV, W^{6+}-Valenzzustand). Damit konnten sie das erstgenannte Dublett klar mit dem W^{5+}-Valenzzustand korrelieren, der unabhängig davon mit der Electron Paramagnetic Resonance (EPR)-Methode identifiziert worden war (Gazzinelli [156]). Ein drittes Dublett mit W4f7/2 bei ~ 34.0 eV war in guter Übereinstimmung mit W4f in massivem WO_2 und repräsentierte folglich den W^{4+}-Valenzzustand (Colton [157], Fleisch [158], Sarma [159]). Auf der Grundlage der genannten experimentellen Nachweise wurde die gegensätzliche Interpretation der zusätzlichen Anteile in den W4f-Spektren als Folge verschiedener Endzustände („final states“) bei angenommenem gleichen Grundzustand (Hollinger [160-162], Wertheim [163,164], Jeong [165], Chazalviel [166]) in der vorliegenden Arbeit abgelehnt.

Gemäss Perkin-Elmer [155] wurden die Anteile im O1s-Peak bei Bindungsenergien (530.8-531.0eV), 532eV bzw. 533eV dem in der Oxidmatrix, in OH bzw. in H_2O gebundenen O zugeordnet.

4.9 Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)

Tiefenaufgelöste SIMS-Messungen von WO_3-Schichten auf Glaskohlenstoff wurden mit dem SIMS-Zusatz der in Abschnitt 4.8 genannten Leybold-Anlage am Institut für Metallische Werkstoffe der TUB durchgeführt. Dazu wurden die Schichten nach definierten Ausgaszeiten im UHV mit einem Ar^+-Ionenstrahl abgetragen und die relativen Häufigkeiten der Ionensorten W^+, WO^+, H_2O^+, O^+, H^+ und C^+ (als Indikator für das Erreichen des Substrates) mittels Quadrupol-Massenspektrometer gemessen.

Einer mit der Durchmischung abgelöster Ionen („Ion mixing“) abnehmenden Tiefenauflösung sowie ungewollten chemischen Umwandlungen durch zu intensives Bombardement (vgl. Abschnitt 2.4: Einfärbung durch Ionenbeschuss) wurde durch Minimierung von Strahlenergie und –dichte begegnet. Zur Positionierung des Spektrometers unter dem Winkel maximalen Materialabtransportes von der Oberfläche wurde die Probenhöhe jeweils genau einjustiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur halbquantitative SIMS-Analysen vorgenommen. Dies erfolgte einerseits durch Vergleich gleichzeitig auf einer Probe befindlicher Färbezustände, andererseits durch Vergleich nicht zu unterschiedlicher Schichten, wobei jeweils alle Messsignale relativ zum W^+-Signal betrachtet wurden.

4.10 Messungen der Dicke

Dickenmessungen an WO_3-Schichten auf Glas erfolgten nach Ätzen von Stufen (mittels Kaliumhexacyanoferrat/Kaliumhydroxid-Mischung) durch ein Profilometer DEKTAK 3030 an Hahn-Meitner-Institut (HMI) Berlin. Eine Abweichung der Substrate von der idealen Planität auf der Messstrecke von 1-2mm wurde durch Umrechnung auf horizontal liegende Substratoberfläche („Leveling“) kompensiert. Jeweils mindestens 5 Einzelmessungen wurden gemittelt. Der minimale Messfehler wird für Dicken oberhalb 100nm auf ±5nm geschätzt.

4.11 Bestimmung der Dichte

Dichtewerte wurden aus den gemäss Abschnitt 4.10 erhaltenen Dickenwerten und aus zusätzlich mittels SARTORIUS-Mikrowaage (Messfehler $\pm 2 \times 10^{-5}$g) bestimmten Massenzuwächsen der Substrate infolge Beschichtung berechnet.

Für thermische Abscheideprozesse mit einem der Beschichtung vorangehenden Ausheizschritt für die Substrate in der Beschichtungskammer (Aufheizen, CVD) mussten die gemessenen Massenzuwächse vor der Dichteberechnung um den Massenverlust infolge Ausheizens korrigiert werden. Für jeweils gleiche Ausheizzeiten vor der Beschichtung konnte dieser Korrekturwert durch Auftragung der Massenzuwächse über der Beschichtungszeit und Extrapolation auf Beschichtungszeit null erhalten werden.

4.12 Aufbauten für nicht-gasochrome Färbetechniken

Photochromie-Experimente wurden in einer gasgefüllten, abgedichteten mobilen Messkammer von 1.5 cm^3 Volumen am Institut für Metallische Werkstoffe der TUB vorgenommen, bei denen die „WO_3"-Schichten auf der Innenseite der optischen Fenster aufgebracht waren. Nach 30min Spülen der Messkammer mit dem jeweiligen Gas wurden die Aus- und Einlassventile geschlossen. Die Bestrahlung erfolgte von der Glasrückseite aus etwa 3-4cm Abstand mit einer UV-Lichtquelle (annähernd gaussförmige Spektralverteilung mit 0.14 mW/(m*nm*lux) Peak bei 370nm und Halbwertsbreite 20nm). Unmittelbar vor und nach dem Bestrahlen wurde die optische Messkammer in einen optischen Strahlengang gebracht (Teil der optischen Apparatur II, siehe Abschnitt 4.1) und bei 632nm in Transmission vermessen.

Für **Elektrochromie**-Experimente am Institut für Metallische Werkstoffe der TUB wurden auf ITO-beschichteten Substraten abgeschiedene Wolframoxidschichten in einer Küvette aus optischem Glas mit 0.1 M Orthophosphorsäure H_3PO_4 (99% puriss. p.a., Fluka) in Propylencarbonat (puriss. anhydros., H_2O<0.01%, Fluka) gefärbt. Arbeitselektrode war dabei das System Glas/ITO/WO_3 mit einer aktiven Fläche von ca. 3cm^2, Gegenelektrode ein Pt-Gitter in einem Abstand von 10mm, Bezugselektrode eine Standard-Kalomelelektrode Hg/Hg_2Cl_2-Elektrode mit 4.2 molarer KCl und Pt-Diaphragma (Type B2910, Schott Glas GmbH Mainz). Ein Potentiostat FHI ELAB F050 (Fritz-Haber-Institut Berlin) lieferte die zur Umfärbung angelegte Spannung (U_{WE}-U_{Ref}) und mass wahlweise Strom oder akkumulierte Ladung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausschliesslich potentiostatische Messungen (angelegte Spannung U_{WE}-U_{Ref}=konst.=-2V und Abwarten des Gleichgewichtszustandes) verwendet, nachdem die Proben durch potentiodynamische Bedingungen (Dreieckspannung: beginnend bei +1V und alternierend zwischen +2V und –2V mit einer Rampe von ±0.01 V/s) 3 Färbezyklen durchlaufen hatten.

Die Transmissionsmessung erfolgte mittels Laserdiode von 780nm und Si-Detektor mit integriertem Vorverstärker innerhalb der abgewandelten Apparatur I (s. Abschnitt 4.1). Signale für Spannung, Strom oder Ladung sowie für Transmission wurden der A/D-Wandlerkarte 1401 des in Abschnitt 4.5 vorgestellten Mess-, Steuer- und Regelsystemes zugeführt.

Experimente zur **Einfärbung mittels elektrischem Feld** wurden analog zu Deb [54] an WO_3-Schichten mit Hilfe von grossflächigen Au-Kontakten im Abstand von 2cm (s. Abschnitt 5.1, elektrische Messung) mit einer Spannung von 40V und variierter Feuchte am Institut für Metallische Werkstoffe der TUB durchgeführt. Der optische Messfleck befand sich auf halbem Kontaktabstand, um spezielle Feldeffekte an den Kontakten=Elektroden im Messpunkt auszuschliessen.

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

5.1 Eigenschaften ungefärbter WO_3-Schichten als Ergebnis von Herstellung und Lagerung

5.1.1 Struktur ungefärbter WO_3-Schichten

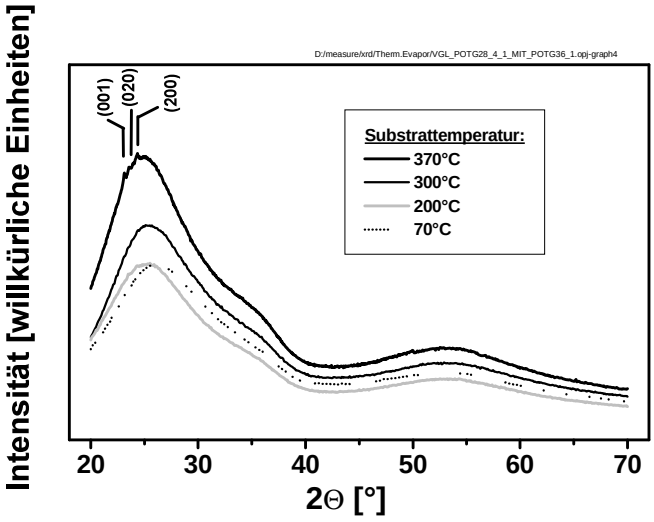
Dichte und Kristallinität von WO_3-Schichten können u.a. durch die Variation der Substrattemperatur und der Heizdauer, sowie durch die Variation von O_2- und Gesamtdruck bei der Herstellung gezielt beeinflusst werden (Granqvist [4, S.31ff., 61f.]).

Für die thermischen Aufdampfschichten und die CVD-Schichten dieser Arbeit wurde bei nominell konstanten O_2- und Gesamtdrücken u.a. die Substrattemperatur variiert.

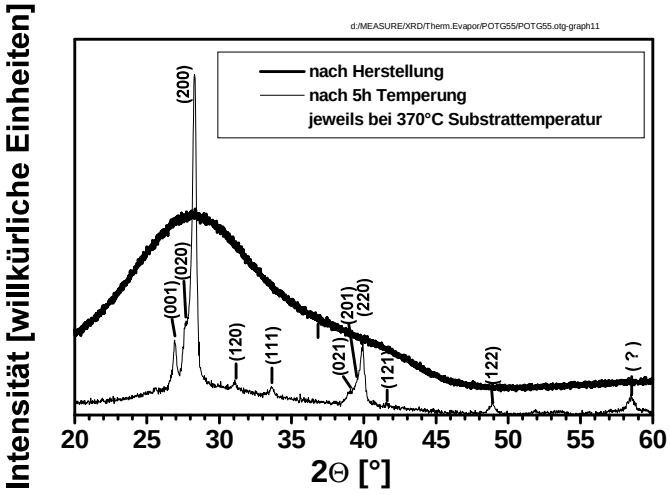
Die für Aufdampfschichten mit Standard-Aufdampfparametern gemessenen Dichten stiegen mit der Substrattemperatur von Werten 5.3 g/cm^3 bei 50-70°C, über 5.5 g/cm^3 bei 200°C und 5.8 g/cm^3 bei 300°C auf >7.0 g/cm^3 bei 370°C. Dies ist in Übereinstimmung mit der Zunahme der dickennormierten Röntgenintensitäten von XRD-Messungen (Abb. 5.1.1-1a), mit der Abnahme von Wolfram-Sauerstoff-Bindungslängen (Erhöhung der Frequenz der IRAS-Banden bei 940-1000/cm) sowie mit der Literatur (Morita [44]).

Gemäss dem Differenzierungsgrad der XRD-Spektren (Abb. 5.1.1-1a) und der Raman-Spektren (Abb. 5.1.1-2) sowie belegt durch zusätzliche TEM-Messungen sind die thermischen Aufdampfschichten bei Substrattemperaturen unterhalb 300°C amorph, was die unbewiesenen Schlussfolgerungen von Antonaiea [32] widerlegt. Bei 300°C enthalten die Schichten vereinzelte Kristallite von max 5 Netzebenen (≈2nm), bei 370°C dichtliegende Kristallite von 5-10 Netzebenen (~2-4nm) Ausdehnung in einer amorphen "Matrix" (Abb. 5.1.1-3a). Das gemäss der Literatur im untersuchten Temperaturbereich vorherrschende Modell senkrecht zur Oberfläche orientierter Säulen aus vorzugsorientierten Clustern bzw. Kristalliten (Zone 2 des Modelles nach Movchan [38], s. Abschnitt 2.1) ist für die thermischen Aufdampfschichten durch REM-Bruchkantenaufnahmen - wie in Abb. 5.1.1-3b – belegt. Gleichzeitig repräsentiert der mit zunehmender Substrattemperatur ansteigende kristalline Anteil einen zunehmenden Ordnungsgrad. Das XRD-Spektrum der bei 370°C hergestellten und nachgetemperten Schicht in Abb. 5.1.1-1b lässt sich mit einer orthorhombischen Symmetrie gut indizieren (s. Anhang 1). Da bei der Temperung dieselben Temperatur- und O_2-Druckwerte wie bei der Herstellung vorlagen, dürfte sich nur der Kristallinitätsgrad, nicht jedoch der Kristalltyp, geändert haben. Damit besteht kein Raum für

die Annahme kristalliner Tunnelstrukturen aus hexagonal angeordneten, eckverknüpften [WO_6]-Oktaedern nach (Nanba [28,31]).



a)



b)

Abb. 5.1.1-1: ***a) Dickennormierte XRD-Spektren (Co kα) thermischer Aufdampfschichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur ohne Temperung b) XRD-Spektren für Substrattemperatur 370°C jeweils vor und nach anschliessender Temperung bei 370°C. Indizierung auf der Basis einer orthorhombischen Struktur (s. Anhang 1, Tab. A1-1 und A1-2).Herstellung der Schichten mit Standard-Aufdampfparametern.***

Für CVD-Schichten mit Herstellungsparametern gemäss Abschnitt 3.6 bewegten sich die Dichten im Bereich unter 5.0g/cm^3 für eine Substrattemperatur ~250°C, über ~5.2g/cm^3 bei 350°C zu Werten 6.1-6.6 g/cm^3 bei 375-400°C. Diese Zunahme ist in Einklang mit der

Literatur, wobei jedoch der Sprung im Bereich 350-375°C gegenüber den Angaben aus der Literatur (Gogova [167]) verhältnismässig gross erscheint. Er könnte mit der im Vergleich zu Aufdampfschichten höheren Zunahme des kristallinen Anteiles in diesem Temperaturbereich als Folge der geringeren Arbeitsdrücke (um einen Faktor von ca. 300 gegenüber [167]) begründet sein.

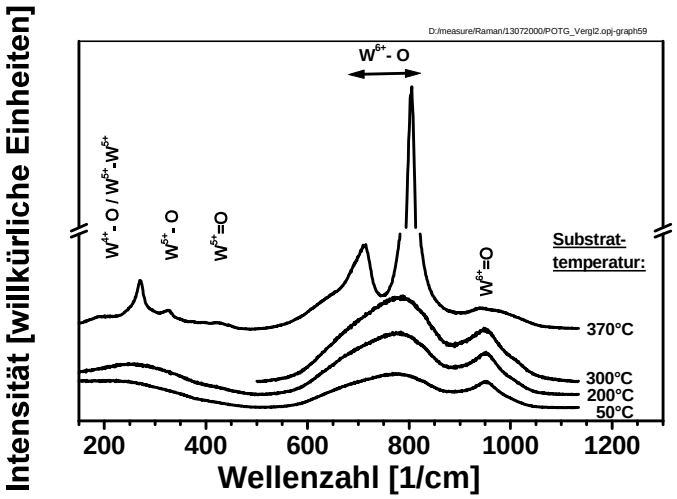
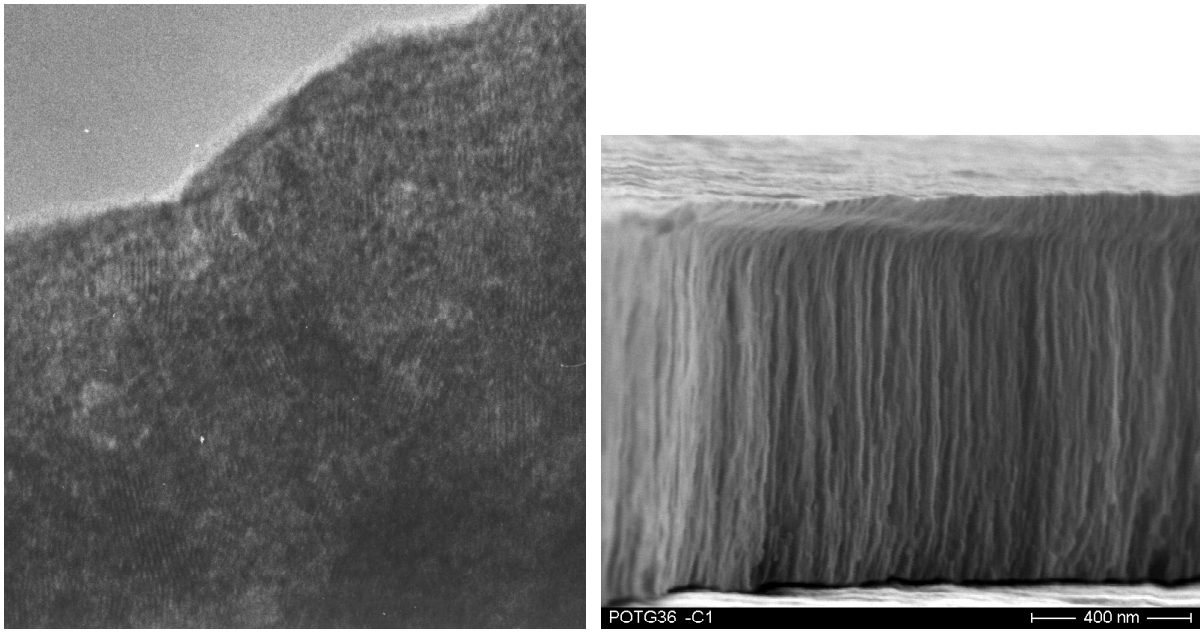


Abb. 5.1.1-2: ***Raman-Spektren thermischer Aufdampfschichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern)***



a) ***b)***

Abb. 5.1.1-3: ***a) TEM-Aufnahme einer thermischen Aufdampfschicht von 370°C Substrattemperatur, b) REM-Aufnahme der Bruchkante einer thermischen Aufdampfschicht mit Substrattemperatur 370°C (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern)***

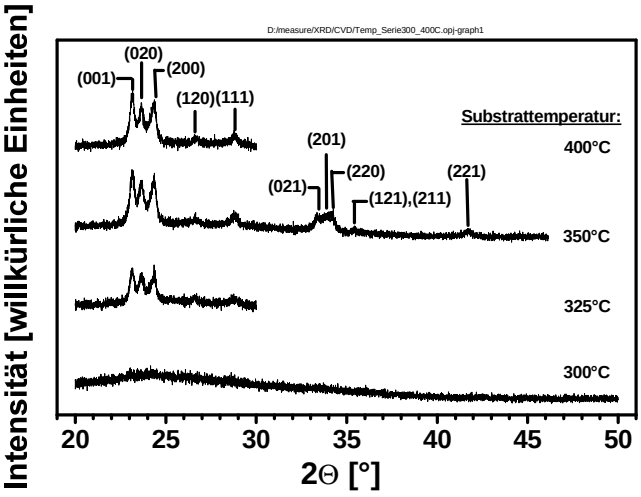
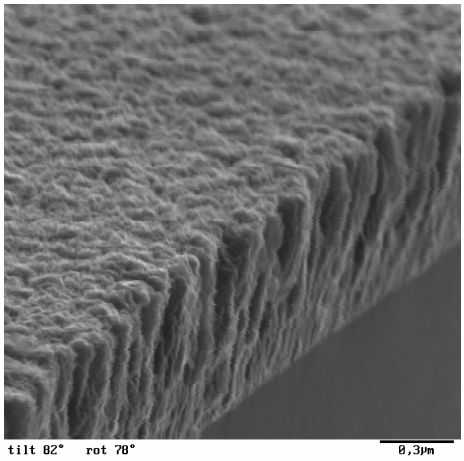


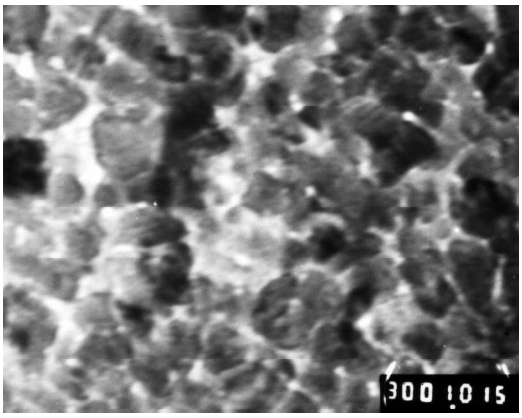
Abb. 5.1.1-4: ***XRD-Spektren (Cu kα) von CVD-Schichten für zunehmende Substrattemperatur. Indizierung auf der Basis einer orthorhombischen Struktur (s. Anhang 3, Tab. A3-1). Herstellung der Schichten mit Standard-CVD-Parametern.***

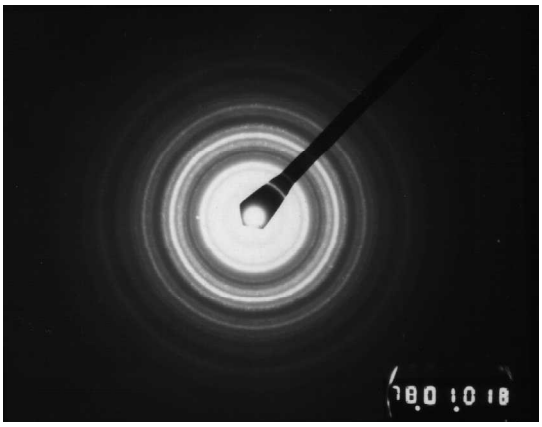
CVD-Schichten mit Substrattemperaturen unter 325°C sind röntgenamorph. XRD-Messungen (Abb. 5.1.1-4) und TEM-Aufnahmen (Abb. 5.1.1-5b und c) zeigen kristalline Anteile von 4.5% bei 325°C über 11.7% bei 350°C, 15% bei 400°C, 19% bei 450°C hin zu 56% bei 520°C. Die Röntgenbeugungsreflexe für Substrattemperaturen 325°C...450°C lassen sich mit einer orthorhombischen Struktur mit ähnlichen Gitterparametern wie bei Gogova [167] indizieren (s. Anhang 3). Für noch höhere Temperaturwerte belegen neue Peaks im Raman-Spektrum und REM-Aufnahmen eine weitere kristalline Phase. Bruchkantenaufnahmen von CVD-Schichten mit Substrattemperaturen unter 400°C (Abb. 5.1.1-5a) sprechen ebenfalls für eine Säulenstruktur aus Clustern und sehr kleinen Kristalliten gemäss Zone 2 des Strukturzonenmodelles nach Thornton ([39], s. Abschnitt 2.1).

Für die DC- und RF-Sputterschichten dieser Arbeit wurde bei nominell konstanten Werten von Substrattemperatur und Gesamtdruck der O_2- Druck variiert.
Für DC-Sputterschichten und einen Gesamtdruck von $1.5x10^{-1}$ mbar ($1.5x10^{1}$ Pa) wurde ein Abfall der Dichte von ~7.1 g/cm^3 bei 0.05 Vol.%O_2 über ~6.8 g/cm^3 bei 0.15 Vol.%O_2 auf ~4.4 g/cm^3 bei 4Vol.%O_2 ermittelt. Unabhängig vom O_2-Partialdruck sind die DC-Sputterschichten amorph, wie der geringe Differenzierungsgrad von XRD-Spektren und von Raman-Spektren (Abb. 5.1.1-6) erkennen lässt. Dies ist sowohl Folge der geringen Substrattemperaturen (max. 70°C), als auch des hohen Gesamtdruckes bei der Herstellung.



a)





b) ***c)***

Abb. 5.1.1-5: ***a) REM-Bruchkantenaufnahme einer CVD-Schicht mit Substrattemperatur 350°C, b) TEM-Aufnahme einer vergleichbaren Schicht - Realbild mit Kristalliten innerhalb einer amorphen Matrix (V=300.000), c) zugehöriges Beugungsbild. Herstellung der Schichten mit Standard-CVD-Parametern***

Die genannten Dichte-Werte nahe dem kompakten Bulkwert 7.2 g/cm^3 für kleinste O_2-Partialdrücke bei der Herstellung können für die ungeordneten, im weiteren als porös erkannten, DC-Sputterschichten nur als Folge einer Wolframtrioxid-Matrix erklärt werden, in die W oder WO eingebettet sind. Unterstützt wird dies durch die gefundenen Anteile von W-Valenzen ±0, +2 im folgenden Abschnitt 5.1.2.

Die RF-Sputterschichten mit einem Gesamtdruck von $2.5x10^0$ Pa ($2.5x10^{-2}$ mbar) bei der Herstellung zeigten mit dem O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas anfänglich von 6.5 auf 7 g/cm^3 zunehmende und ab 6% O_2 im Sputtergas wieder abnehmende Dichten, die dann konstante Werte von 4.0-4.5 g/cm^3 erreichten. Die gefundenen maximalen Dichtewerte sind im Bereich der Literaturwerte für RF-Magnetron-Sputterschichten (Weis [6], Nanba [28]).

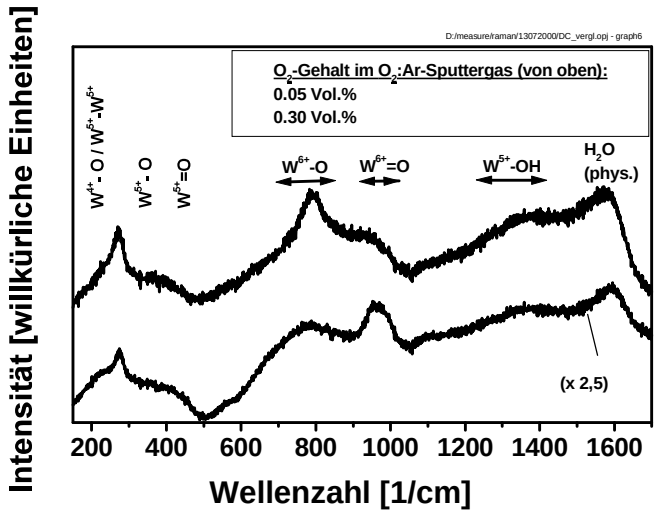


Abb. 5.1.1-6: ***Raman-Spektren von DC-Sputterschichten mit zunehmendem O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas (Herstellung mit Standard-DC-Sputterparametern)***

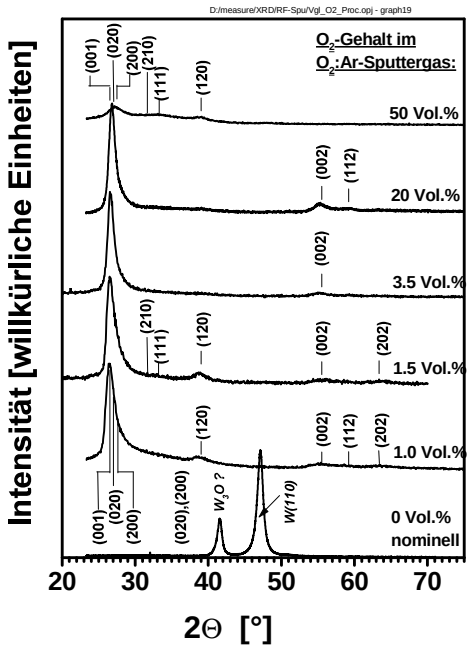


Abb. 5.1.1-7: ***XRD-Spektren von RF-Sputterschichten als Funktion des O_2-Gehaltes im O_2:Ar-Sputtergas bei der Herstellung. Indizierung auf der Basis einer orthorhombischen Struktur (s. Anhang 2, Tab. A2-1 und A2-2). Herstellung der Schichten mit Standard-RF-Sputterparametern.***

Trotz Substrattemperaturen unterhalb 300°C (Selbstaufheizung im RF-Plasma gemäss Kopperschmidt [126]) weisen die RF-Sputterschichten einen hohen kristallinen Anteil am Schichtvolumen auf, der durch XRD-Spektren für alle O_2-Gehalte im Sputtergas (Abb. 5.1.1-

7), durch ausgeprägte Peakstrukturen in Ramanspektren (Abb. 5.1.1-8) sowie durch kristalline Bereiche von mehreren 10nm Ausdehnung in TEM-Aufnahmen (Abb. 5.1.1-9) nachgewiesen ist. Angesichts abwesender Kristallinität für Aufdampf- und CVD-Schichten bei Substrattemperaturen <300°C muss der hohe kristalline Anteil Folge des höheren Energieeintrages in die Schicht durch das Plasma (infolge der Anregung von Teilchen in der Dampfphase sowie durch Ionenbeschuss der wachsenden Schicht) sein.

Gemäss den XRD-Spektren in Abb. 5.1.1-7 nimmt die Kristallinität für hohe O_2-Gehalte (oberhalb 50 Vol.% O_2) im Sputtergas wieder ab. Für die XRD-Spektren von Schichten mit gleicher Abscheidezeit in Abb. 5.1.1-7 ergab sich ein kristalliner Anteil von ~45% bei 1Vol.% O_2 der Herstellung, der bei ~1.5Vol% O_2 ein Maximum von 62.5% durchlief, um dann auf O_2-druckunabhängige Werte von ~40% abzufallen. Für O_2-Anteile oberhalb 1.5Vol.% liessen sich die XRD-Spektren in Abb. 5.1.1-7 zwanglos mit einer orthorhombischen Struktur indizieren (s. Anhang 2). Dabei wurde für kleine O_2-Anteile im Sputtergas eine (011)-Vorzugsorientierung der Kristallite durch Beschichtung unter verschiedenen Winkeln gefunden, der sich im Bereich 20-50% O_2 eine Zunahme des relativen Anteiles (020)-orientierter Bereiche anschliesst.

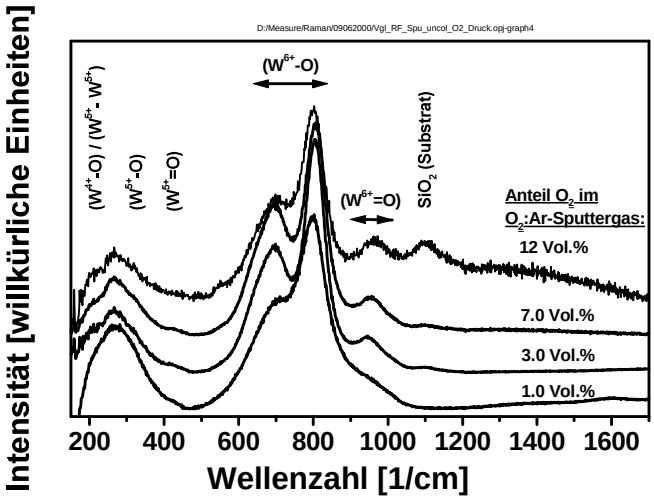


Abb. 5.1.1-8: ***Raman-Spektren von RF-Sputterschichten als Funktion des O_2-Gehaltes im O_2:Ar-Sputtergas (Herstellung mit Standard-RF-Sputterparametern)***

Zusammenfassend lassen sich die Schichten durch eine Mischung grosser Kristallite mit einer amorphen Phase beschreiben. Der im Vergleich zu gleichtemperiert hergestellten Aufdampfschichten hohe Grad der Kristallinität ist einerseits durch 10-25fach grössere Zeiten zur Umordnung infolge kleinerer Beschichtungsraten beim RF-Sputtern und andererseits

durch ca. 10fach grössere Energiemengen der Aggregate im RF-Plasma begründet (Hummel [168]).

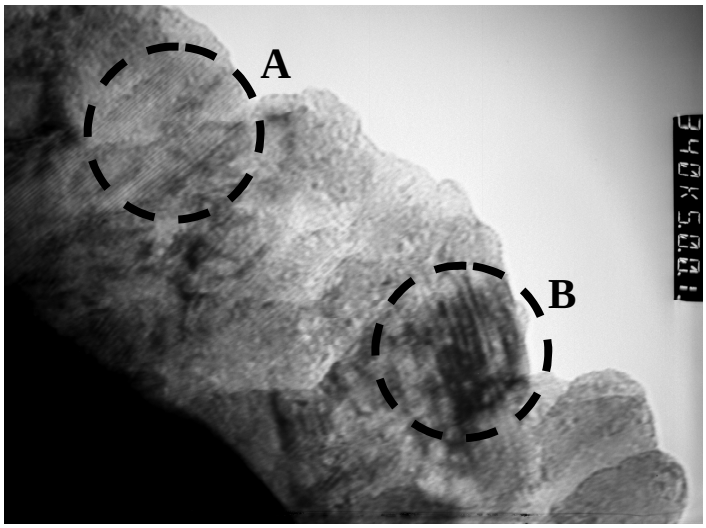


Abb. 5.1.1-9: ***TEM-Aufnahme einer RF-Sputterschicht mit kristallinen Bereichen (A, B) verschiedener Gitterkonstante (Herstellung mit Standard-RF-Sputterparametern und 7 Vol.% O_2 im O_2:Ar-Sputtergas)***

Für alle Arten der Schichtherstellung (mit Ausnahme der höchsttemperierten CVD-Schichten mit Substrattemperaturen 450...520°C) konnten die aus Raman- und IRAS-Messungen bekannten Banden von (W^{6+}=O)-Schwingungsmoden (bei 940...1000/cm) anhand der gemessenen Dichten klar mit der WO_3-Schichtoberfläche in Zusammenhang gebracht werden. Die integralen Verhältnisse von (W^{6+}=O)- und (W^{6+}-O)-Schwingungsmoden (letztere bei 650-850/cm) als Mass für das Verhältnis von Oberfläche/Volumen der untersuchten WO_3-Schichten (Kubo [151]) sind in Abb. 5.1.1-10 neben den bereits detailliert besprochenen kristallinen Anteilen als Funktion der Herstellungsart und Substrattemperatur gezeigt.

Sowohl nach dem Oberflächen/Volumen-Verhältnis, als auch nach dem Grad der Ordnung lassen sich die in dieser Arbeit untersuchten WO_3-Schichten in zwei grosse Gruppen einteilen:

Zu der **Gruppe wenig geordneter Schichten mit geringer Kristallinität und hoher spezifischer Oberfläche** gehören alle DC-Sputterschichten sowie die Aufdampf- und CVD-Schichten mit Substrattemperaturen <300°C.

Zu der **Gruppe stärker geordneter Schichten mit grösserer Kristallinität und geringer spezifischer Oberfläche** gehören die RF-Sputterschichten mit nicht zu hohen O_2-

Partialdrücken bei der Herstellung sowie CVD-Schichten mit Substrattemperaturen oberhalb 400°C.

Eine Zwischenposition nehmen mit hohen Substrattemperaturen (370°C) hergestellte, jedoch ungetemperte, Aufdampfschichten (hohe Dichte bei mittlerer Kristallinität) sowie mit hohen O_2-Partialdrücken im Plasma hergestellte RF-Schichten (mittlere Kristallinität bei geringer Dichte) ein.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen von chromogenen Eigenschaften in den Abschnitten 5.2 und 5.4 liegt auf der ersten Gruppe von WO_3-Schichten mit geringem Ordnungsgrad und grossem Oberflächen/Volumen-Verhältnis.

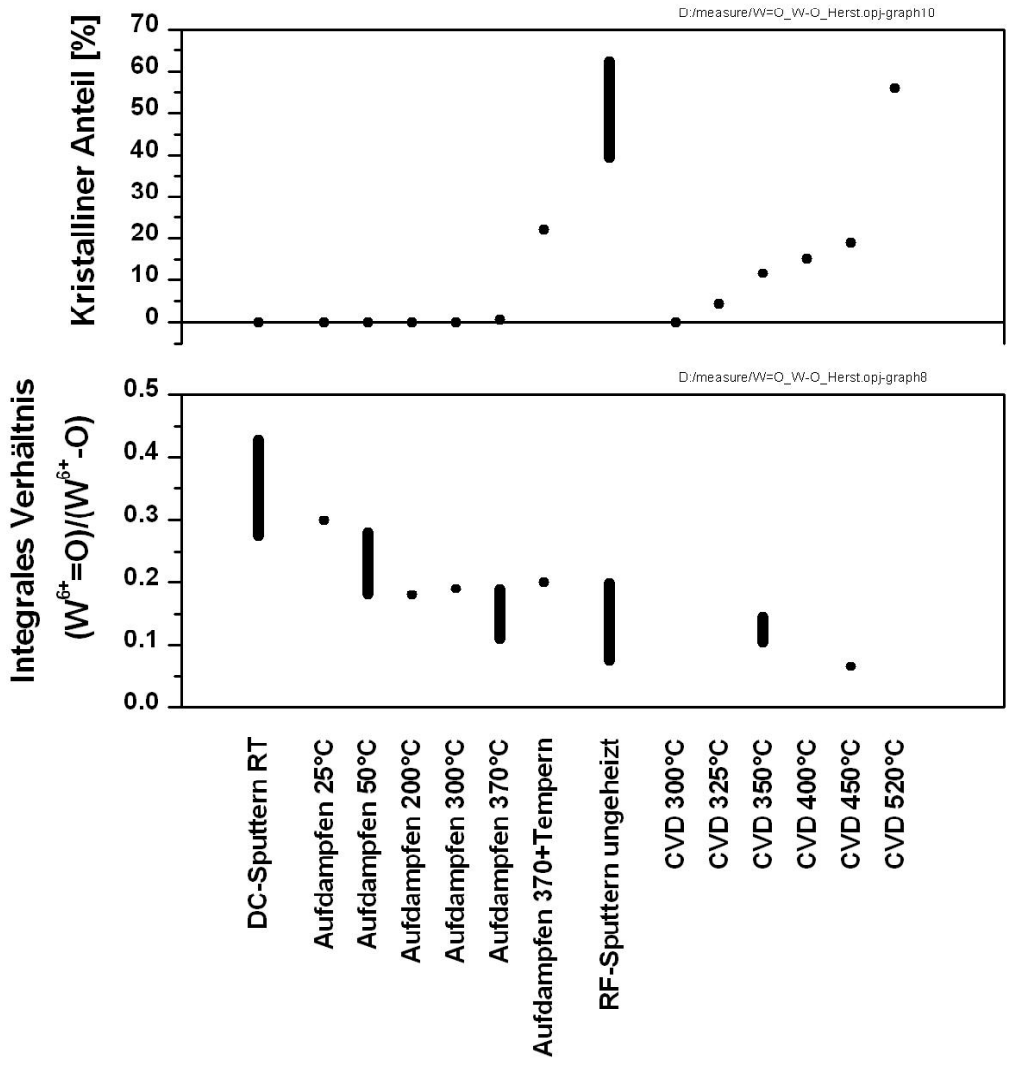


Abb. 5.1.1-10: ***Wertebereiche für a) den kristallinen Volumenanteil und b) das integrale Verhältnis $(W^{6+}=O)/(W^{6+}-O)$ von untersuchten WO_3-Schichten jeweils als Funktion der Herstellungsart und Substrattemperatur. Grosse Wertebereiche für die Sputterschichten sind Ergebnis der Variation des O_2-Gehaltes im O_2:Ar-Sputtergas.***

5.1.2 Stöchiometrie und W-Valenzen ungefärbter WO_3-Schichten

WO_3-Schichten weisen eine gemäss Art, Temperatur, Restgas-, Gesamt- und O_2-Druck der Herstellung sowie den Parametern bei nachfolgender Lagerung variierende Zusammensetzung auf. In der vorliegenden Arbeit wurden das O:W-Verhältnis, das H:W-Verhältnis sowie OH- und H_2O-Gehalte zur Charakterisierung der Schichten im Ergebnis der Herstellung oder Lagerung herangezogen.

Für die **thermischen Aufdampfschichten** wurde bei konstantem Restgasdruck 10^{-6} mbar (10^{-4} Pa) die Zusammensetzung über die Substrattemperatur (70, 200, 300, 370°C) und die Beschichtungsdauer (als Mass für die zunehmende Verarmung des Verdampfungsmateriales an Sauerstoff) bei Standard-Aufdampfparametern oder alternativ über den O_2-Partialdruck (≈ Gesamtdruck) gezielt beeinflusst.

Das O_{total}:W-Verhältnis liess sich über die Variation der Heizdauer für das WO_3-Pulver im Bereich 3.2-3.55 sowie über die Variation des O_2-Partialdruckes ($2x10^{-5}$-$5x10^{-2}$mbar) auf Werte 2.9-3.4 einstellen. Die bei letzterer Methode erzielte O:W-Variation fällt bedeutend geringer aus als in der Literatur berichtet (Deneuville [42], Schlotter [43], Morita [44]).

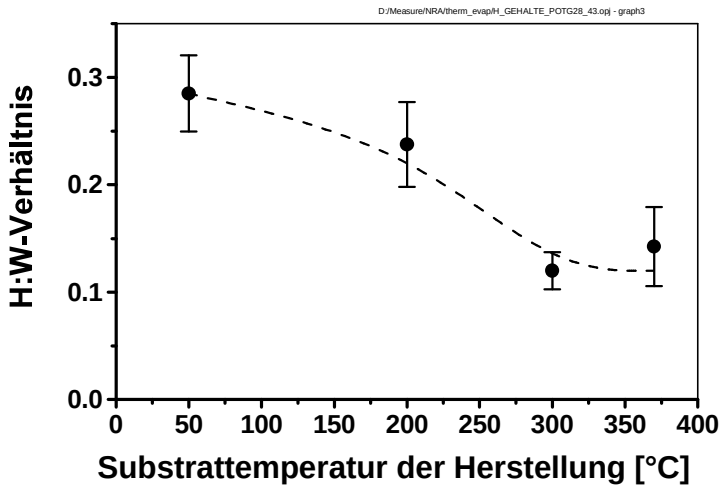


Abb. 5.1.2-1: ***Abhängigkeit der mittleren H:W-Verhältnisse jeder Dickenserie von der Substrattemperatur für thermische Aufdampfschichten (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern)***

Abb. 5.1.2-1 zeigt für Aufdampfschichten mit Standard-Aufdampfparametern die Abhängigkeit des H:W-Verhältnisses von der Substrattemperatur bei der Herstellung. Ein H-Gehalt als Resultat der Herstellung konnte durch Kombination von NRA- und SIMS-

Messungen molekularem, in der Schicht eingelagertem („strukturellem“) H_2O zugeordnet werden. Die Dickenproportionalität des IRAS-H_2O-Signales (Deformationsmoden bei 1620/cm) für jeweils konstante Substrattemperatur ordnet das chemisorbierte H_2O dem Schichtvolumen zu. Damit ist die bei konstanter Dicke anhand IRAS-Messungen gefundene H-Abnahme mit der Substrattemperatur (für konstanten H_2O-Partialdruck bei der Beschichtung), s. Abb. 5.1.2-2, auf die abnehmende H_2O-Sorptionsrate beim Aufwachsen auf das heissere Substrat sowie auf zunehmende Dichte (vgl. Abschnitt 5.1.1) – also abnehmende H_2O-Einbaumöglichkeiten - zurückzuführen. In einem separaten Experiment brachte auch eine Variation des hauptsächlich H_2O repräsentierenden Restgasdruckes (eigene massenspektrometrische Messungen) bei der Herstellung von 10^{-6} mbar (10^{-4} Pa) auf 10^{-5} mbar (10^{-3} Pa) eine Erhöhung des in H_2O gebundenen H-Gehaltes von ca. 2 at%.

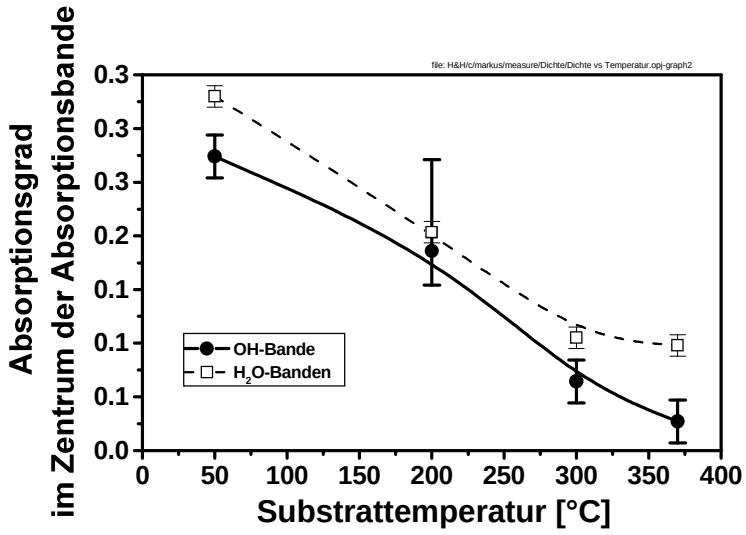


Abb. 5.1.2-2: ***Abhängigkeit der Intensität der IRAS-Absorptionsbanden von (W^{6+}-OH)- und chemisorbiertem H_2O von der Substrattemperatur bei der Herstellung für die jeweils dicksten Aufdampfschichten jeder Temperatur-Serie (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern, der H_2O-Partialdruck war konstant).***

Nach der Herstellung führte ein Kontakt der Schichten mit der Umgebungsatmosphäre zur Aufnahme von OH. Eine exemplarische Lagerung an feuchtem O_2:Ar-Gemisch (5Vol.% O_2, 50%r.F. bei 23°C) über 26-58d belegte den Einbau von O und H im stöchiometrischen Verhältnis 1:1, begleitet durch eine Zunahme der Absorption der IRAS-(W^{6+}-OH)-Banden bei 3200-3600/cm, während die Signale der (W^{6+}=O)-Moden und des chemisorbierten (strukturellen) Wassers unverändert blieben. OH ist neben den erwähnten IRAS-Banden durch XPS-O1s-Spektren (zusätzliche Peakanteile bei Bindungsenergien von 532eV) und in

einigen Fällen durch Raman-(W^{5+}-OH)-Banden im Bereich 1200-1400/cm experimentell belegt. Auch der hauptsächlich durch (W^{6+}-OH) repräsentierte OH-Gehalt der Schichten nahm mit zunehmender Substrattemperatur ab, s. Abb. 5.1.2-2. Da das OH gemäss den vorigen Ausführungen nachträglich aus der Atmosphäre in die Schichten aufgenommen wurde, kann diese Abhängigkeit mit der infolge zunehmender Substrattemperatur abnehmenden Oberfläche (s. Dichteabhängigkeit in Abschnitt 5.1.1) erklärt werden. Dies weist das OH - in Einklang mit der Oberflächenempfindlichkeit der zitierten XPS-Messung - der WO_3-Oberfläche zu. Während das H_2O der Herstellung zugeordnet wurde, ist das OH also Ergebnis einer nachträglich Hydroxylation der Oberflächen.

Vor dem Hintergrund der gefundenen H_2O- und OH-Gehalte sind gemessene Werte O_{total}:W>3.0 dann das Ergebnis von O-Anteilen in Form von strukturellem H_2O (Volumen) und OH (Oberfläche), sodass für die Aufdampfschichten nach Luftkontakt die vereinfachte Strukturformel $WO_{3-z}(OH)_p(H_2O)_q$ nach Bange [33] zutreffend ist.

Zusätzlich zu chemisorbiertem H_2O ist durch IRAS-Rotationsmoden und Raman-Moden um 1620/cm physisorbiertes Wasser nachgewiesen, dessen Signal stark abhängig von der Umgebungsfeuchte ist und sich im Verlaufe der Einfärbung ändert (s. Abschnitt 5.2).

Für die **DC- und RF-Sputterschichten** dieser Arbeit wurde bei nominell konstanten Werten von Substrattemperatur, Restgasdruck und Gesamtdruck jeweils der O_2-Druck variiert, um die Zusammensetzung der Schichten zu beeinflussen.

Für **DC-Sputterschichten** mit einem Restgasdruck von $2x10^{-2}$ mbar (2Pa) und einem Gesamtdruck von $1.5x10^{-1}$ mbar ($1.5x10^{1}$ Pa) bei der Herstellung zeigt Abb. 5.1.2-3 die Abhängigkeit des O:W-Verhältnisses vom O_2:Ar-Verhältnis, die in qualitativer Übereinstimmung mit Kaneko [48] ist. Zunehmende O_{total}:W-Werte 1.83-3.30 gehen mit abnehmender Dichte einher (vgl. Abschnitt 5.1.1).
Der im Vergleich zu Aufdampfen und RF-Sputtern hohe (H_2O-dominierte) Restgasdruck führte zu beträchtlichem H_2O-Einbau in die Schichten bei der Herstellung. Dies machte die Kontrolle der Stöchiometrie der untersuchten DC-Sputterschichten schwierig. Gleichzeitig begünstigte die gemäss Abschnitt 5.1.1 hohe spezifische Oberfläche der Schichten die bereits für die Aufdampfschichten berichtete OH-Aufnahme bei Kontakt mit der Atmosphäre nach der Herstellung. XPS-O1s-corelevel-Spektren belegten durch Peakanteile für

Bindungsenergien bei 532 und 533eV gleichermassen das Vorhandensein von wesentlichen Mengen an oberflächlichem OH und physisorbiertem H_2O. Letzeres ist auch durch Raman-Spektren (s. Abschnitt 5.1.1.) bestätigt.

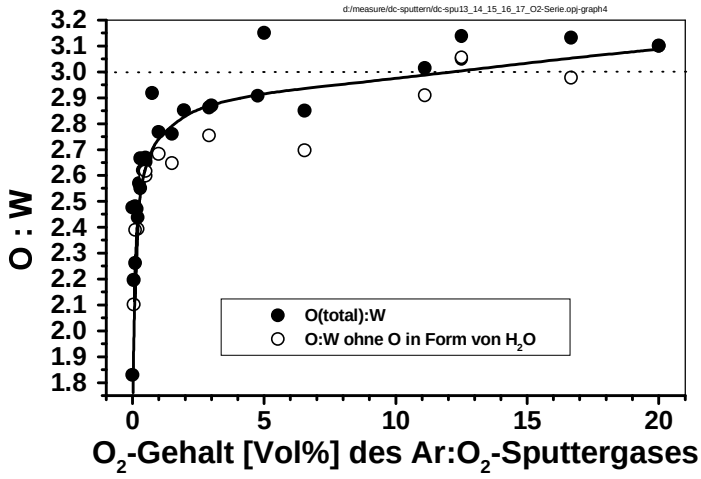


Abb. 5.1.2-3: ***O:W-Verhältnis für DC-gesputterte Schichten in Abhängigkeit vom O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas (Herstellung mit Standard-DC-Sputterparametern). Nach Stolze [169].***

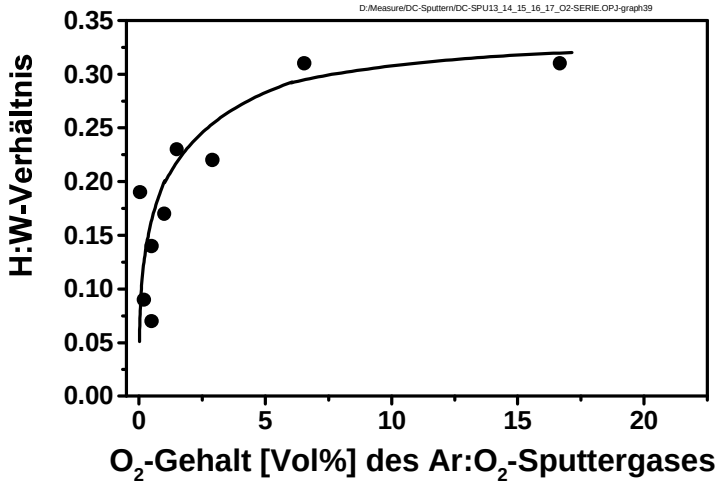
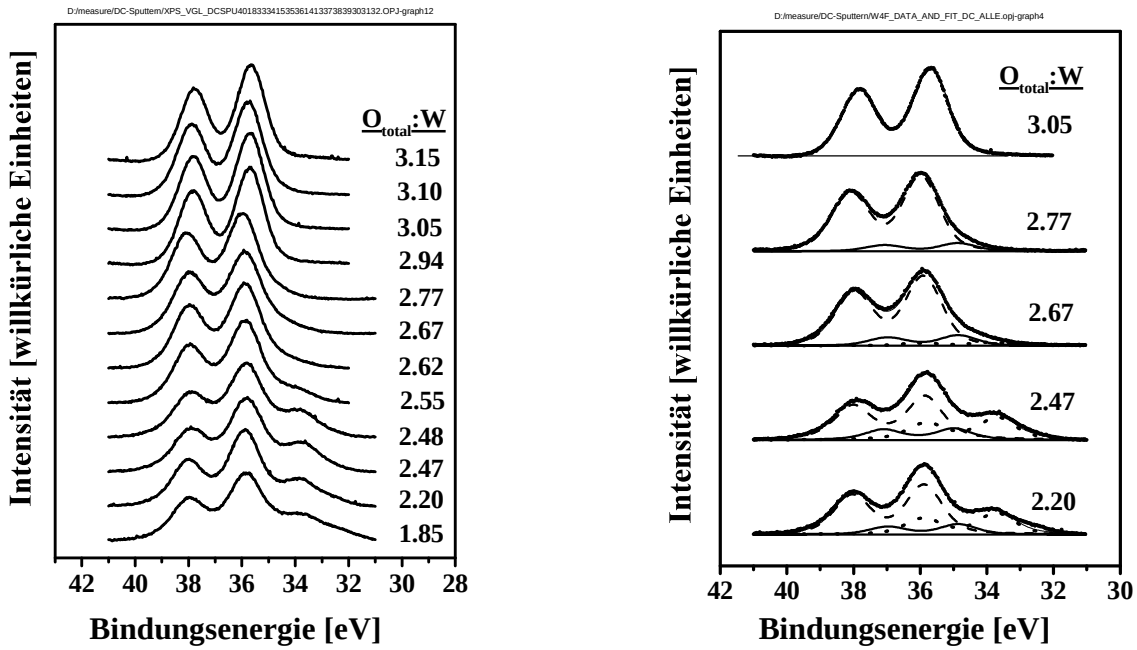


Abb. 5.1.2-4: ***H:W-Verhältnisse von DC-Sputterschichten als Funktion des O_2-Gehaltes im O_2:Ar-Sputtergas (Herstellung mit Standard-DC-Sputterparametern). Nach Stolze [169].***

Abb. 5.1.2-4 zeigt H:W-Verhältnisse als Funktion des O_2-Gehaltes im O_2:Ar-Sputtergas, die mit Gehalten von chemisorbiertem H aus NRA und Werten O_{total}:W aus WDX bestimmt wurden. Bereits bei alleiniger Annahme von H in Form von H_2O (O:H=0.5) würde der Abzug

des zugehörigen O-Anteiles von den Werten O_{total}:W mehrheitlich zu Werten der „reinen“ Oxidmatrix O:W≤3.0 führen, siehe die offenen Kreise in Abb. 5.1.2-3. Dies spricht dafür, dass der Hauptanteil des gemessenen H repräsentativ für chemisorbiertes H_2O und damit Ergebnis der Herstellung ist.

Zusammenfassend können die untersuchten DC-Sputterschichten nach Luftkontakt wie die Aufdampfschichten durch die vereinfachte Strukturformel $WO_{3-z}(OH)_p(H_2O)_q$ beschrieben werden, worin $(O:W)_{Oxidmatrix}$=1.8...3.0 und q≤0.04...0.16 (Das „<“-Zeichen berücksichtigt, dass die durch alleinige Annahme von H in Form von H_2O errechneten H_2O-Gehalte eine obere Abschätzung für den tatsächlichen H_2O-Gehalt darstellen, da auch – nicht quantifizierbare - OH-Anteile nachgewiesen wurden).



a) ***b)***

Abb. 5.1.2-5: ***Abhängigkeit der XPS-W4f-Corelevel-Spektren für DC-gesputterte Schichten aus Abb. 5.1.2-3 vom O_{total}:W-Verhältnis: a) Messkurven b) „Entfaltung“ in verschiedene Valenzanteile (spin-split Dubletts) für repräsentative Kurven; dabei von links nach rechts: W6+, W5+, W4+ Oxidationsstufe (Stolze [169])***

Die Substöchiometrie z in WO_{3-z} der Oxidmatrix bis hin zu hohen O_2-Partialdrücken hatte Anteile von W-Valenzen unterhalb +6 zur Folge, wie die XPS-W4f-corelevel-Spektren als Funktion des Verhältnisses O_{total}:W in Abb. 5.1.2-5 zeigen. Abb. 5.1.2-5b demonstriert exemplarisch die „Entfaltung“ der Spektren gemäss der in Abschnitt 4.8 beschriebenen

Prozedur und Abb. 5.1.2-6 enthält die berechneten W-Valenzanteile als Funktion des Verhältnisses O_{total}:W.

In Abb. 5.1.2-6 werden konstante relative Anteile von W^{6+}- bzw. W^{5+}-Zuständen für Werte O_{total}:W<2.5 durch einen allmählichen Anstieg des W^{4+}-Anteiles und einen allmählichen Abfall der W-Anteile mit Valenzen unterhalb +2 (W^{2+}: WO="tungsten black", $W^{\pm 0}$: metallisches W) gegen null begleitet. Für Werte O_{total}:W>2.5 zeigt sich ein jäher Abfall des W^{4+}-Anteiles gegen null, während der Anteil von W^{5+} ab diesem Wert langsamer abfällt. Gleichzeitig steigt der W^{6+}-Anteil an, bis er bei einem Verhältnis O_{total}:W=3.0 den Wert 1 erreicht.

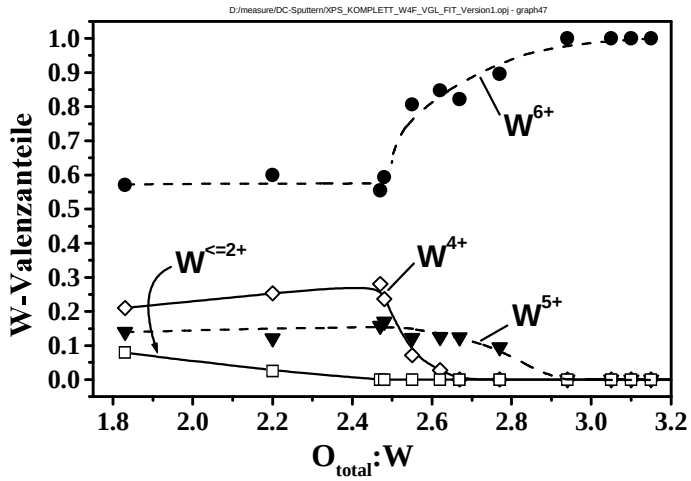


Abb. 5.1.2-6: ***Auftragung der Valenzanteile aus den W4f-Spektren der Abb. 5.1.2-5 für DC-gesputterte Schichten gegen das O_{total}:W-Verhältnis (Stolze [169]).***

Ergänzend zur Betrachtung der W-Valenzen zeigt Abb. 5.1.2-7 (rechte Ordinate) die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes als Funktion der Werte O_{total}:W. Der elektrische Widerstand ist aufgrund konstanter Schicht- und Kontaktgeometrie (s. Abschnitt 4.1), konstanter Spannung und Umgebungsatmosphäre (Zusammensetzung und Feuchte) repräsentativ für den spezifischen Widerstand der Schichten und spiegelt damit die Schichteigenschaften direkt wieder. Der Sprung des Widerstandes bei Werten O_{total}:W=2.65...2.85 liegt in einem Bereich, für den nach Abb. 5.1.2-6 der W^{4+}-Anteil annähernd null ist, der W^{5+}-Anteil abfällt und der W^{6+}-Anteil ansteigt. Gleichzeitig ist dies gemäss Abschnitt 5.1.1 der Bereich abfallender Dichten, sodass man in erster Reaktion eine Zusammenwirkung des Valenz- und des Dichteeffektes als Ursache für den Widerstandssprung vermuten könnte. Da diese Schlussfolgerung für die Deutung des

Färbevermögens in Abschnitt 5.2 sehr wichtig sein wird, soll im folgenden kurz der Beitrag der Valenzänderungen zum elektrischen Widerstand untersucht werden.

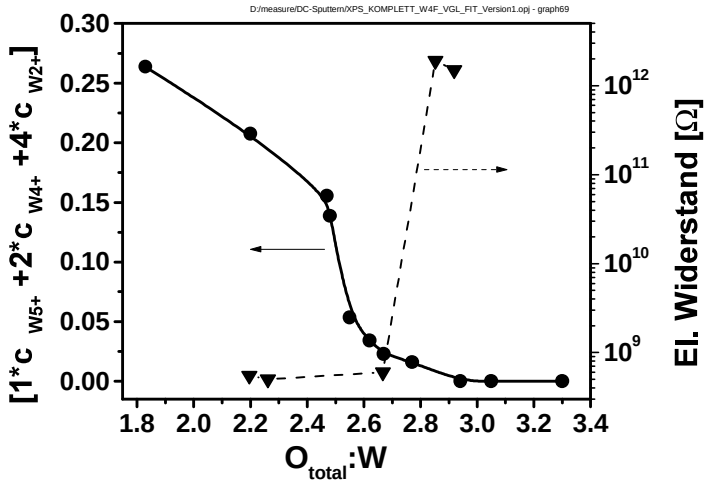


Abb.5.1.2-7: ***Elektrischer Widerstand für DC-gesputterte Schichten (Stolze [169]) und Beitrag der W-Valenzanteile aus Abb. 5.1.2-6 zur Konzentration der Leitungselektronen jeweils als Funktion des O_{total}:W-Verhältnisses.***

In den W-Valenzzuständen W^{6+}, W^{5+}, W^{4+} bzw. W^{2+} dürften bei Raumtemperatur 0,1,2 bzw. 4 Elektronen in das Leitungsband angeregt sein und damit für elektrische Leitung zur Verfügung stehen. Multiplikation dieser Zahlen mit den gemäss Abb. 5.1.2-6 gefundenen W-Valenzanteilen ergibt die ebenfalls in Abb. 5.1.2-7 (linke Ordinate) gezeigten Beiträge der W-Valenzen zur elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Werte O_{total}:W. Der hauptsächliche Abfall der elektrischen Leitfähigkeit müsste danach im Bereich O_{total}:W=2.45...2.6 auftreten – also wesentlich verschieden von der Position des beobachteten Widersstandssprunges. Dies würde den Sprung des elektrischen Widerstandes sogar ausschliesslich den vorgenannten Dichteänderungen zuordnen.

Jedoch stellt sich bei näherer Betrachtung die Frage nach der Kompatibilität der aus XPS-Messungen gewonnenen W-Valenzanteile mit den Werten O_{total}:W aus WDX, da XPS nur einen Bereich von max. 8nm ab der geometrischen Oberfläche wiederspiegelt, während WDX die Information über das gesamte Volumen der hier untersuchten Schichten enthält. Eine stärkere Oxidation des XPS-gemessenen Oberflächenbereiches müsste zu geringeren Anteilen von W-Valenzen <6 führen, als im WDX-gemessenen Volumen im Mittel tatsächlich vorhanden. Um den Einfluss einer dünnen oxidierten Oberflächenzone abzuschätzen, wurden die W-Valenzanteile $c_{W^{k+}}$ (k=6,5,4,2 – der metallische W-Anteil wurde vernachlässigt) aus Abb. 5.1.2-6 benutzt und entsprechende Verhältnisse O:W(XPS) gemäss

$(3 \cdot c_{W^{6+}} + 5/2 \cdot c_{W^{5+}} + 2 \cdot c_{W^{4+}} + 1 \cdot c_{W^{2+}}) : 1$)[1] gebildet, was einer hypothetischen Mischung von $W^{VI}O_3$; $W^{V}{}_2O_5$; $W^{IV}O_2$; $W^{II}O$ mit einer Nettozusammensetzung WO_{3-z} ($z = 0.5 \cdot c_{W5+} + 1 \cdot c_{W4+} + 2 \cdot c_{W2+}$) für die Schichten als Ganzes entspricht. Dies berücksichtigt nicht das in den Schichten vorhandene H_2O oder OH, und es ist deshalb nur sinnvoll, die berechneten Werte für O:W<3.0 zu betrachten. Erhaltende Werte O:W(XPS) sind in Abb. 5.1.2-8 über den O_{total}:W-Werten aus WDX aufgetragen.

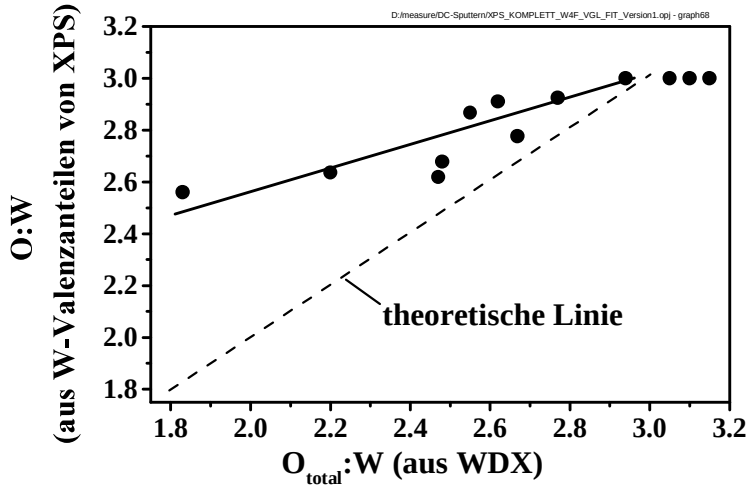


Abb. 5.1.2-8 ***Darstellung der aus den Valenzanteilen (aus XPS, s. Abb. 5.1.2-5) ermittelten mittleren Stöchiometrie O:W als Funktion der Stöchiometrie O_{total}:W (aus WDX, s. Abb. 5.1.2-3). Die theoretisch erwartetete Linie für abwesende Oberflächenoxidation ist eingezeichnet (Stolze [169]).***

Für abwesende Oberflächenoxidation müssten die Wertepaare der „theoretischen Linie“ folgen. Die Darstellung belegt die vermuteten grösseren O:W-Werte aus XPS, deren Unterschied zu den O_{total}:W-Werten aus WDX mit zunehmender Oxidationsstufe der Schichten abnimmt. Folglich sind die aus XPS ermittelten Anteile für W-Valenzen <6 gegenüber den im Schichtvolumen vorhandenen Werten zu klein und der Abfall der über die gesamte Schichtdicke gemittelten W^{4+}- und W^{5+}-Anteile müsste tatsächlich bei höheren Werten O_{total}:W als in Abb. 5.1.2-6 erfolgt sein. Bei Verwendung der Differenz der Werte O:W(XPS) zur „theoretischen Linie“ in Abb. 5.1.2-8 (≈0.25 bei O_{total}:W≈2.5) als Korrekturwert für die O_{total}:W-Position der W-Valenzbeiträge zur elektrischen Leitfähigkeit in Abb. 5.1.2-7 wird gute Übereinstimmung zwischen den Positionen des Hauptabfalles dieser

)[1] Folgende Beziehung besteht zu den Stöchiometriezahlen in der Stöchiometrie-Summenformel $W^{6+}_{1-x-y-u}W^{5+}_{x}W^{4+}_{y}W^{2+}_{u}O_{3-x/2-y-2u}$: $c_{W6+} = 1-x-y-u$, $c_{W5+} = x$, $c_{W4+} = y$, $c_{W2+} = u$

Beiträge und des Widerstandsprunges erreicht. Dies lässt den Widerstandssprung als wesentlich durch die W-Valenzänderungen verursacht erkennen.

Zusammenfassend lässt sich also ein W^{4+}-Anteil vor allem dem Volumen zuordnen, wofür auch (W^{4+}-O)-Bindungsmoden in Raman-Messungen (s. Abb. 5.1.1-6 in Abschnitt 5.1.1) sprechen. W^{5+}-Anteile sind hauptsächlich in der Oberfläche lokalisiert. Dort sind sie durch nachträgliche Oxidation von W^{4+} entstanden, was durch die gemessenen Intensitäten im Bereich der endständigen (W^{5+}=O)-Bindungsmoden und wenig ausgeprägte Signale im Bereich der (W^{5+}-O)-Bindungsmoden in den Raman-Messungen im Abschnitt 5.1.1 (Abb. 5.1.1-2, 5.1.1-6 und 5.1.1-8) belegt scheint.

Für **RF-Sputterschichten** mit einem Restgasdruck von 10^{-6} mbar (10^{-4} Pa) und einem Gesamtdruck von $2.5x10^{-2}$ mbar ($2.5x10^{0}$ Pa) bei der Herstellung zeigt Abb. 5.1.2-9 die Abhängigkeit des O_{total}:W-Verhältnisses vom O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas, die in qualitativer Übereinstimmung mit Kaneko [49,50] und Bechinger [47] sowie mit den zuvor untersuchten DC-Sputterschichten ist. Von 0.22 (metallisches W mit WO) auf 2.8 zunehmende O_{total}:W-Werte gehen mit abnehmender Dichte einher (vgl. Abschnitt 5.1.1).

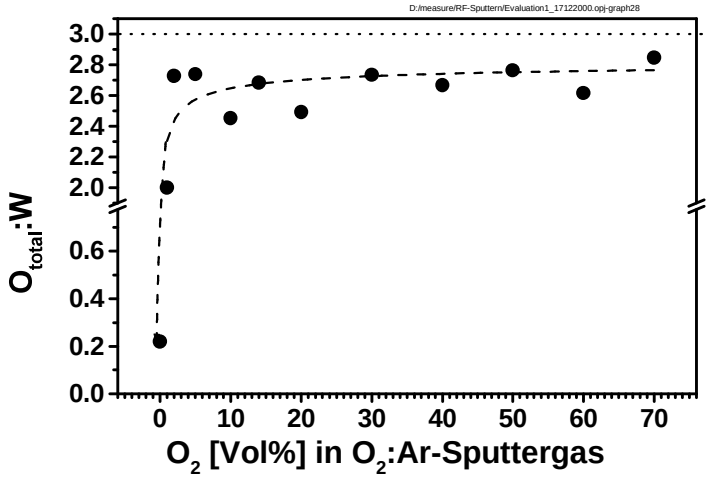


Abb.5.1.2-9: ***Abhängigkeit des O_{total}:W-Verhältnisses von RF-Sputterschichten vom O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas (Herstellung mit Standard-RF-Sputterparametern).***

Eine Streckung des Anstieges der Kurve auf einen grösseren O_2:Ar-Bereich und damit das deutliche Unterschreiten von O_{tot}:W=3.0 ist auf den gegenüber DC-Sputtern um einen Faktor 6 kleineren Arbeitsdruck und damit auch proportional kleineren O_2-Partialdruck

zurückzuführen. Die ähnliche Abhängigkeit der Beschichtungsraten (Abschnitte 3.4-3.5), der analoge Abfall der Dichten (Abschnitt 5.1.1) und die Analogie in der später diskutierten Abhängigkeit des Färbevermögens (Abschnitt 5.2.3) verschieden gesputterter Schichten vom O_2-Gehalt des O_2:Ar-Sputtergases deuten auf ähnliche Gesetzmässigkeiten für den O-Einbau bei DC- und RF-Sputtern hin.

Die H:W-Verhältnisse von RF-Sputterschichten in Abb. 5.1.2-10 zeigen wie schon bei den DC-Sputterschichten einen Anstieg mit dem O_2-Anteil des Sputtergases.

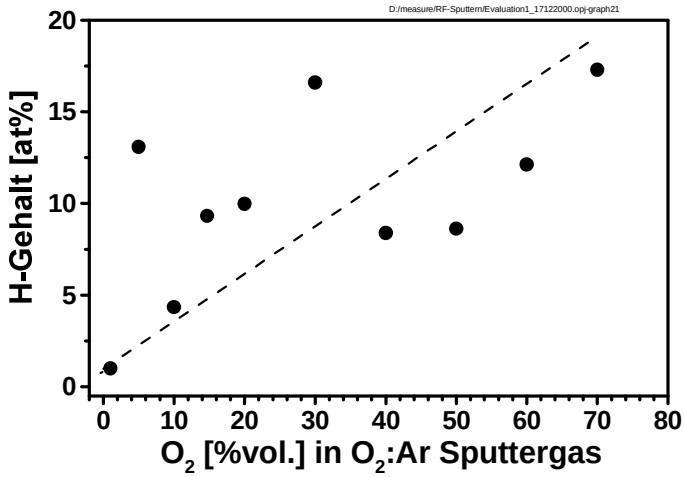


Abb. 5.1.2-10: ***H:W-Verhältnisse von RF-Sputterschichten in Abhängigkeit vom O_2:Ar-Verhältnis im Sputtergas (Herstellung mit Standard-RF-Sputterparametern). Die Linie dient lediglich der Veranschaulichung des Trends.***

XPS-O1s-Spektren nach unvermeidlichem kurzen Luftkontakt belegen neben dem Hauptpeak bei 531eV (O aus Oxidmatrix) mit Anteilen bei 532 bzw. 533eV oberflächliches OH bzw. physisorbiertes H_2O.

Für RF-gesputterte Schichten existieren keine auswertbaren XPS-Messungen der W-Valenzzustände. Die in Abb. 5.1.2-11 ersatzweise gezeigten Änderungen des elektrischen Widerstandes mit dem O_2-Gehalt des O_2:Ar –Sputtergases können deshalb nur in Analogie zu den vorher besprochenen DC-Sputterschichten gedeutet werden.

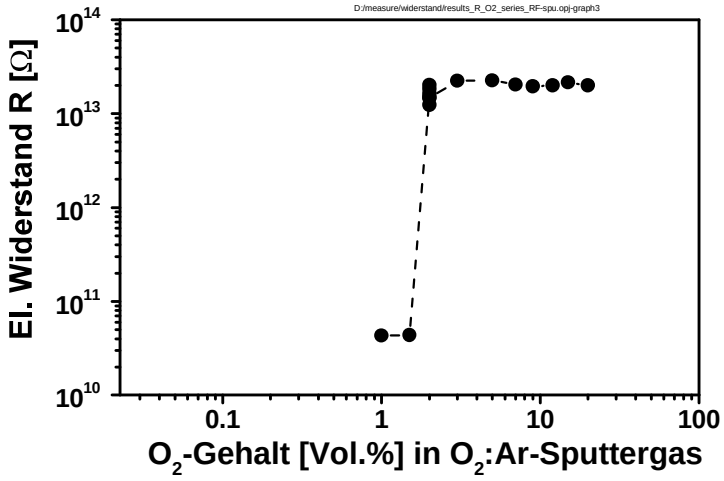


Abb. 5.1.2-11: ***Elektrischer Widerstand RF-gesputterter Schichten als Funktion des O_2-Anteiles im O_2:Ar-Sputtergas (Herstellung mit Standard-RF-Sputterparametern).***

Der elektrische Widerstand ist aufgrund konstanter Schicht-, Umgebungsgas- und Messparameter voll repräsentativ für den spezifischen Widerstand der Schichten und spiegelt damit die Schichteigenschaften direkt wieder. Der Widerstandssprung bei O_2:Ar≈2Vol.% um ca. 3 Dekaden ist in Übereinstimmung mit dem gemäss der Literatur erwarteten Wert (Kaneko [49]). Für die absoluten O_2-Partialdrücke beim Widerstandssprung besteht für RF- und DC-gesputterte WO_{3-z}-Schichten recht gute Übereinstimmung: $3.3x10^{-4}$mbar (RF-Sputtern) bzw. $4.5x10^{-4}$mbar (DC-Sputtern). Die bei O_2-Partialdrücken im Bereich des Widerstandssprunges unwesentlichen Änderungen der Dichte (im Gegensatz zu den DC-Sputterschichten) und der Kristallinität lassen diese Parameter als mögliche Erklärung ausscheiden. Damit müssen allein die Abnahmen der W-Valenzanteile mit zunehmendem O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas bei der Herstellung für den beobachteten Widerstandssprung verantwortlich sein.

5.1.3 Optische Eigenschaften ungefärbter WO_3-Schichten

Werte der optischen Bandlücke E_g lagen für ungetemperte thermische Aufdampfschichten bei 3.2-3.3 eV und nahmen mit der Substrattemperatur bei der Herstellung in Übereinstimmung mit Miyake [170] leicht ab.

Für DC-Sputterschichten ergaben sich für 0...3Vol.% O_2 im Sputtergas von 3.0 auf 3.55 zunehmende Werte E_g. RF-Sputterschichten zeigten nach einem analogen Anstieg von 3.3 auf 3.4 eV für 0...10Vol.% O_2 im Sputtergas einen erneuten Abfall mit dem O_2-Anteil im Sputtergas auf 3.25eV. Diese Befunde sind in Einklang mit der Literatur (Kaneko [49]).

Werte des reellen Brechindexes n wurden nur für thermische Aufdampfschichten systematisch untersucht. Bei 550nm variierten sie von 2.20 für 50°C Substrattemperatur, über 2.45 für 200°C, 2.55 für 300°C zu 2.8 für 370°C. Diese Abhängigkeit lässt sich mit der Kenntnis der Dichtezunahme bei gleichzeitig kaum zunehmendem kristallinen Anteil in demselben Temperaturintervall (s. Abschnitt 5.1.1) durch die Abnahme des Porenanteiles am Schichtvolumen Granqvist [4, S.151] gemäss der Lorentz-Lorenz-Beziehung (Stenzel [56]) erklären. Auch die Absolutwerte von n und ihre Dispersion im Spektralbereich 400-2200nm sind in Einklang mit der Literatur (Deb [54], Faughnan [59], Ottermann [60]).

Der Extinktionskoeffizient k(550nm) im ungefärbten Zustand konnte unabhängig von der Herstellungsart auf eine Grössenordnung <0.05 abgeschätzt werden. Die am stärksten substöchiometrischen Sputterschichten wiesen dagegen bereits nach der Herstellung eine (irreversible) Absorptionsbande mit Werten $k>0.2$ bei einer Wellenlänge $\lambda\approx1000$nm auf.

5.2 Färbeprozess und gefärbter Zustand in Abhängigkeit von den WO_3-Schichteigenschaften (konstante Platin-Belegung)

5.2.1 Strukturelle Änderungen

Zur Charakterisierung der strukturellen Änderungen bei gasochromer Einfärbung wurden für WO_3-Schichten aus Aufdampfen, DC- und RF-Sputtern sowie CVD IRAS-, Raman- und XRD-Messungen durchgeführt.

Für alle Herstellungsarten zeigen IRAS-Messungen (s. Abb. 5.2.1-1 und 5.2.1-2) und IR-Transmissions-Messungen für Schichtdicken unterhalb des kritischen Wertes für das Auftreten des Berreman-Effektes eine Abnahme der Intensität der (W^{6+}=O)-Bindungsmoden. Schichten mit kristallinem Anteil weisen gleichzeitig eine Abnahme der IRAS-Intensität der erkennbaren (W^{6+}-O)-Bindungsmoden bei 800/cm auf.

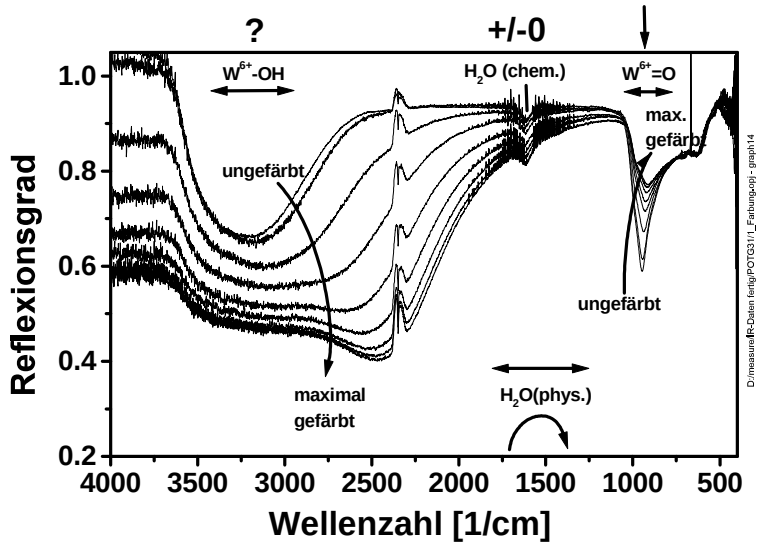


Abb. 5.2.1-1: ***Exemplarische IRAS-Messungen für den Verlauf der gasochromen Einfärbung an einer Aufdampfschicht (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern, Substrattemperatur 50-70°C, Dicke unterhalb der Berreman-Dicke gemäss Abschnitt 4.3, Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbeparametern). Die Veränderung bestimmter Bindungsmoden ist angedeutet („↓“=Abnahme, „+/-0“=unverändert, „∩“=anfängliche Zu- und nachfolgende Abnahme, „?“ = Situation unklar).***

Raman-Messungen (s. Abb. 5.2.1-3 und 5.2.1-4) belegen weiterhin eine Abnahme des Verhältnisses der Intensitäten von (W^{6+}=O)- und (W^{6+}-O)-Moden. Gleichzeitig nehmen die relativen Intensitäten der Raman-Peaks für (W^{5+}=O)-Moden ab, jedoch die für (W^{5+}-O)-

Moden zu. Übereinstimmend belegt dies eine Verringerung der Zahl oberflächlicher (W=O)-Bindungen mit der Färbung, die sofort zu Beginn des Färbeprozesses beobachtet werden kann. Dieser Effekt ist am ausgeprägtesten für die Schichten hoher spezifischer Oberfläche und geringer Ordnung und dürfte deshalb für die nichtkristallinen Phase(n) repräsentativ sein. Die bei der Einfärbung in IRAS- und Raman-Spektren gleichzeitig mit dem Signal der (W^{6+}=O)-Moden, jedoch schwächer, abnehmenden (W^{6+}-O)-Moden deuten auf ein Aufbrechen auch des (-W-O-W-)-Schichtverbundes, beginnend an der Oberfläche.

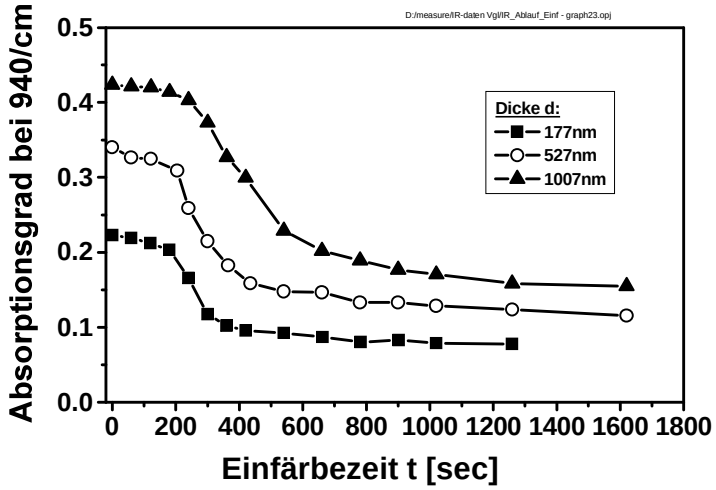


Abb. 5.2.1-2: ***Zeitliche Abnahme des IRAS-Absorptionsgrades der (W^{6+}=O)-Moden bei gasochromer Einfärbung von Aufdampfschichten (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern, Substrattemperatur 50-70°C, Dicke unterhalb der Berreman-Dicke gemäss Abschnitt 4.3, Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbeparameter)***

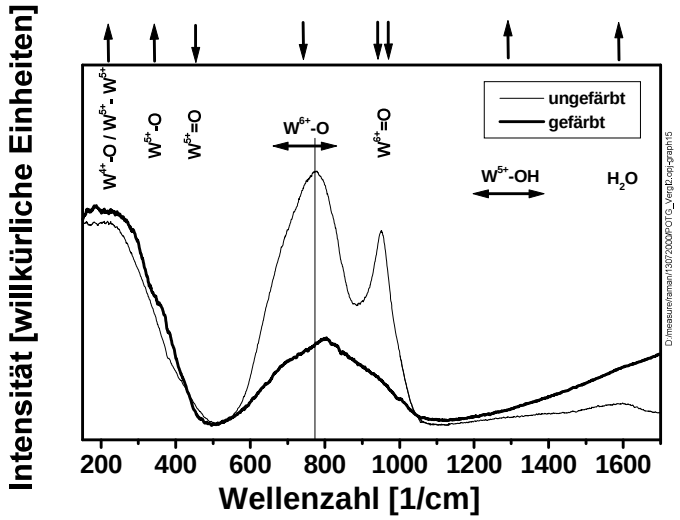


Abb. 5.2.1-3: ***Exemplarische Raman-Spektren für die gasochrome Einfärbung einer Aufdampfschicht (Standard-Aufdampfparameter, Substrattemperatur 50°C, Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbeparametern). Andeutung der Änderungen durch Pfeile („↑“=Zunahme, „↓“=Abnahme)***

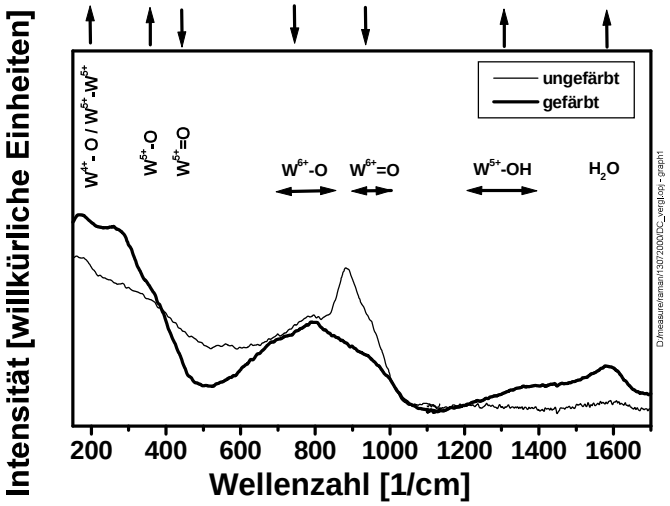


Abb. 5.2.1-4: ***Exemplarische Raman-Spektren für die gasochrome Einfärbung einer DC-Sputterschicht (Herstellung: Standard-DC-Sputterparameter und 0.3Vol.% O_2 im O_2:Ar-Sputtergas Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbeparametern). Andeutung der Änderungen durch Pfeile („↑“=Zunahme, „↓“=Abnahme)***

Eine Zunahme der Raman-Intensität im Bereich von (W^{4+}-O)- und (W^{5+}-W^{5+})-Bindungsmoden um 200/cm muss angesichts der im folgenden Abschnitt 5.2.2 nachgewiesenen Konstanz des W^{4+}-Valenzanteiles bei der Färbung den (W^{5+}-W^{5+})-Moden zugerechnet werden. Die Zunahme von (W^{5+}-W^{5+})-Bindungsmoden spricht ebenfalls für eine Aufhebung des (-W-O-W-)-Schichtverbundes.

Für teilweise kristalline RF-Sputterschichten und CVD-Schichten deutet die Verschiebung von IRAS-Absorptionspeaks zu kleineren Wellenzahlen sowie von XRD-Peaks zu kleineren Beugungswinkeln (s. Abb. 5.2.1-5, 5.2.1-6 und Anhang 4) auf eine färbebedingte Strukturaufweitung in bestimmten Richtungen. Diese Beobachtung ist in Einklang mit der von Weis [6] beobachteten Zunahme des Schichtvolumens bei gleichzeitigem Anwachsen mechanischer Spannungen.

Mit der Veränderung relativer Peakintensitäten sowie dem Auftreten neuer Peaks als Folge der Einfärbung enthalten die genannten XRD-Spektren der teilweise kristallinen Schichten der vorliegenden Arbeit jedoch weiterhin auch Anhaltspunkte für eine Änderung der Struktur oder/und Textur der kristallinen Phase(n).

Abschliessend sei darauf hingewiesen, dass die auswertbaren Strukturinformationen aus Raman-, IRAS- und XRD-Messungen nach einem Färbe-Entfärbe-Zyklus keine Änderungen gegenüber dem ungefärbten Ausgangszustand erkennen liessen, mit Ausnahme für physisorbiertes H_2O, dessen Konzentration abhängig von der Umgebungsfeuchte war.

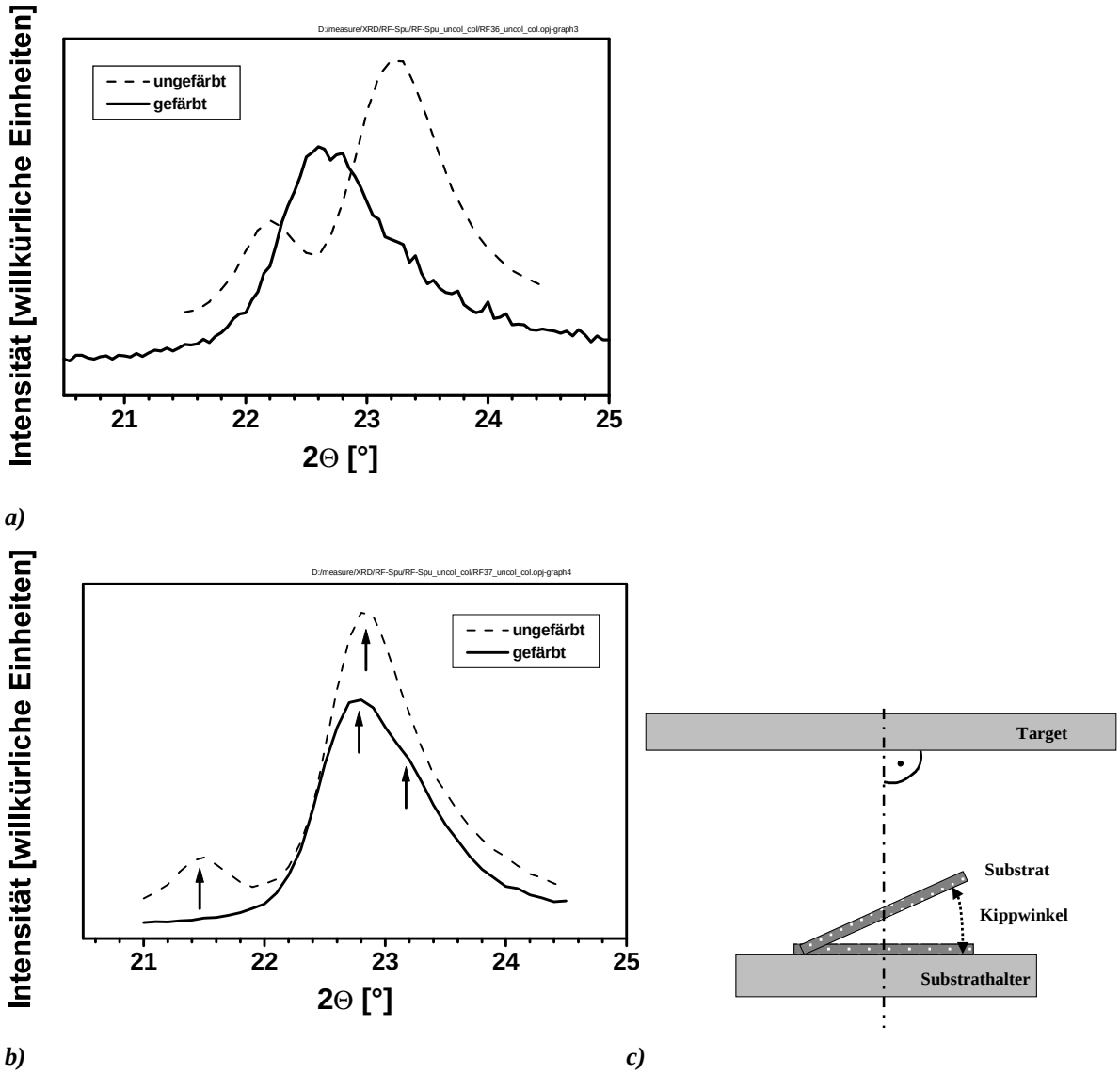
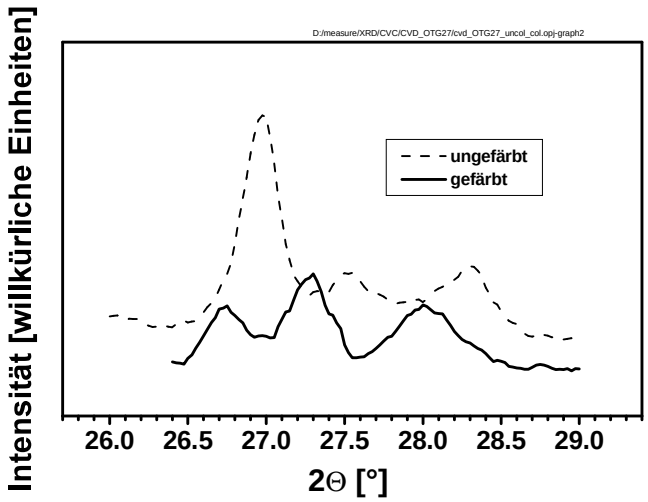
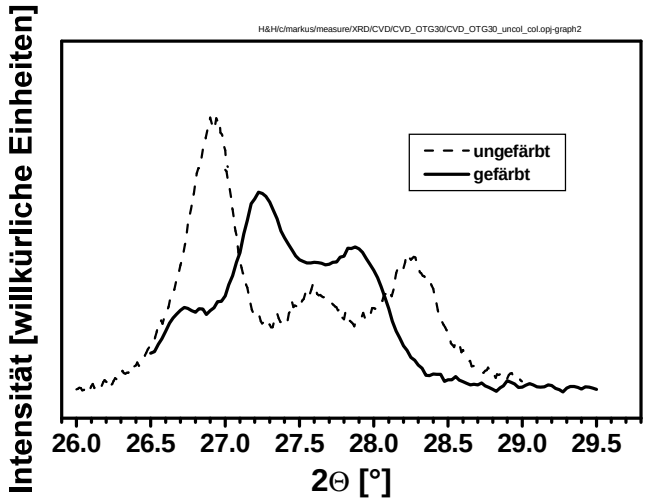


Abb. 5.2.1-5: ***Exemplarische XRD-Spektren (Cu kα) für die gasochrome Einfärbung von RF-Sputterschichten (Herstellung mit Standard-RF-Sputterparametern und 2Vol.% O_2 im O_2:Ar-Sputtergas sowie variierter Substratorientierung, Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbeparametern) a) Kippwinkel=25°, b) unverkippt, c) Schematische Veranschaulichung der Substratverkippung***



a)



b)

Abb. 5.2.1-6: ***Exemplarische XRD-Spektren (Co kα) für die gasochrome Einfärbung von CVD-Schichten (Herstellung mit Standard-CVD-Parametern, Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbeparametern) für zwei Substrattemperaturen bei der Herstellung a) 350°C und b) 400°C***

5.2.2 Änderungen von Stöchiometrie und W-Valenzen

Zur Charakterisierung der Änderungen von Stöchiometrie und W-Valenzen bei der Einfärbung wurden einerseits die im vorigen Abschnitt aufgeführten IRAS- und Raman-Messungen herangezogen, andererseits WDX-, NRA-, SIMS- und XPS-Messungen benutzt. Letztere Untersuchungen erstreckten sich nur über Schichten hoher spezifischer Oberfläche und geringen Ordnungsgrades aus thermischem Aufdampfen und DC-Sputtern.

SIMS-Messungen für Aufdampfschichten (s. Abb. 5.2.2-1) ergaben eine Abnahme der O_{total}:W-Verhältnisse und eine mehrheitliche Zunahme des H:W-Verhältnisses mit der Färbung. WDX-Messungen bestätigten den Befund abnehmender O_{total}:W-Verhältnisse. Eine NRA-Messung (Messfehler 0.5 at.%) zeigte für eine Aufdampfschicht mit Substrattemperatur 50°C keine Änderung des H:W-Verhältnisses, was wie auch ein leicht erniedrigtes H:W-Verhältnis für diese Substrattemperatur in Abb. 5.2.2-1 Ergebnis stärkeren Ausgasens in der hochporösen Schicht sein könnte.

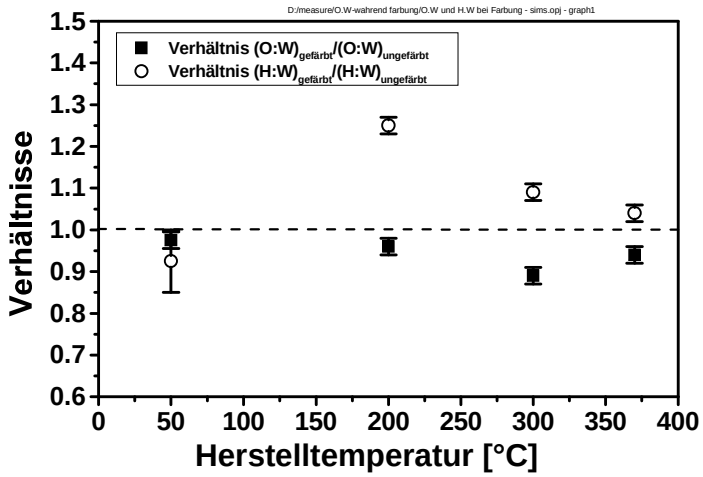


Abb. 5.2.2-1 ***Änderung der H:W- und O_{total}:W-Verhältnisse aus SIMS-Messungen für gasochrome Einfärbung von Aufdampfschichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern, Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbeparametern).***

Ergänzend für den oberflächlichen Schichtbereich zeigen XPS-O1s-Corelevel-Spektren in Abb. 5.2.2-2 die Abnahme des O-Anteiles der Oxidmatrix (Bindungsenergie BE ~531eV) bei Zunahme des O-Anteiles von oberflächlich sorbiertem OH (BE ~532eV) und

vorübergehender Zunahme von oberflächlichem H_2O (BE ~533eV). Diese Beobachtung für Aufdampfschichten wurde auch für DC-Sputterschichten bestätigt.

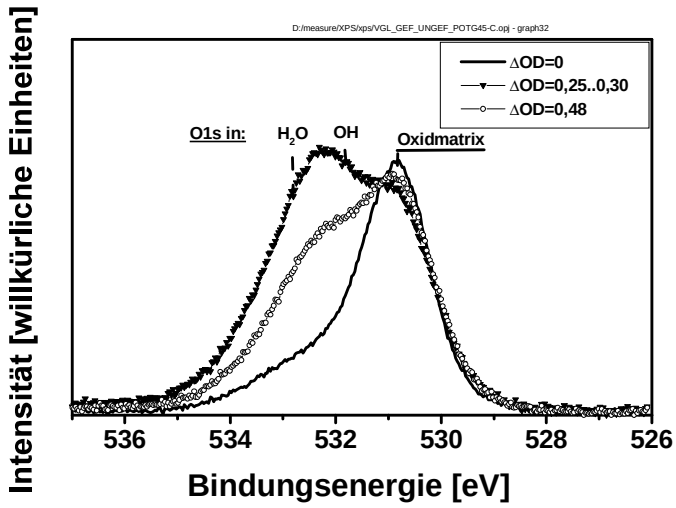


Abb. 5.2.2-2 ***Änderungen der normierten XPS-O1s-Spektren bei der gasochromen Einfärbung einer Aufdampfschicht (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern, Substrattemperatur 50°C, Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbeparametern).***

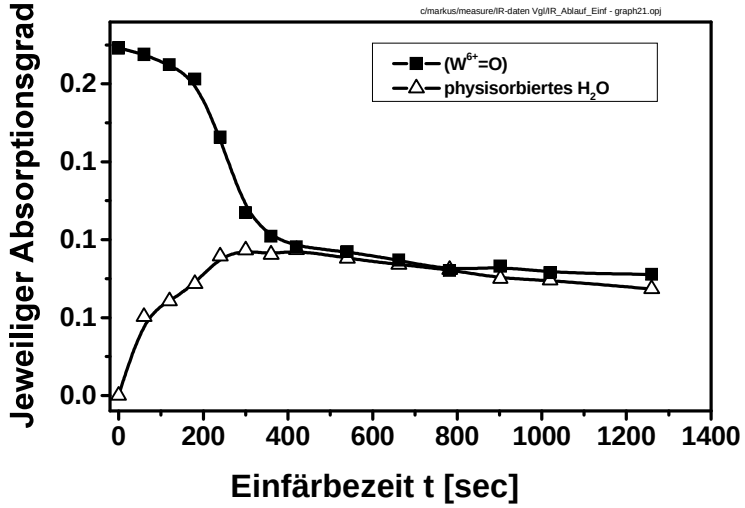


Abb. 5.2.2-3: ***Zeitliche Korrelation der IRAS-Absorptionsgrade der (W^{6+}=O)-Moden (900-1000/cm) und des physisorbierten Wassers (Rotationsmoden um 1620/cm) bei trockener Einfärbung (3% r.F. bei 23°C) einer Aufdampfschicht (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern, Substrattemperatur: 50°C, Dicke unterhalb der Berreman-Dicke gemäss Abschnitt 4.3, Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbeparametern).***

Eine (vorübergehende) Zunahme der Rotationsmoden physisorbierten Wassers um 1620/cm im Verlaufe der Einfärbung ist für alle Herstellungsarten auch durch IRAS-Spektren (s. Abb. 5.2.1-1 in Abschnitt 5.2.1) und durch Raman-Spektren (s. Abb. 5.2.1-3 und 5.2.1-4 in

Abschnitt 5.2.1) belegt. Die zeitliche Korrelation der anfänglichen H_2O-Zunahme mit der im vorigen Abschnitt berichteten Abnahme der Zahl oberflächlicher (W^{6+}=O)-Bindungen, s. Abb. 5.2.2-3, wurde für alle untersuchten Aufdampfschichten gefunden. Durch Erhöhung der Umgebungsfeuchte von 3 auf 50% r.F. gelang es, den nachfolgenden Abfall des oberflächlichen H_2O-Gehaltes völlig zu unterbinden. Zusammen mit der Konstanz des IRAS-Signales der Deformationsmoden chemisorbierten Wassers für alle Herstellungsarten und des nicht zunehmenden H:W-Verhältnisses aus SIMS und NRA für die porösesten Aufdampfschichten belegt dies die Desorption durch den Färbeprozess gebildeten Wassers in die Atmosphäre, sofern diese nicht bereits H_2O-gesättigt ist.

Raman-Spektren wie jene in Abschnitt 5.2.1 deuten durch Zunahme der Intensität im Bereich 1200-1400/cm auf die Zunahme oberflächlicher (W^{5+}-OH)-Moden bei der Färbung, die im gefärbten Zustand bestehen bleiben. Gleichzeitig werden die Moden des als (W^{6+}-OH) gebundenen OH's bei 3200-3600/cm im IRAS-Spektrum schwächer. Da sie jedoch stark durch die polaronische Absorptionsbande überdeckt sind, ist dieser Befund mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Das gemäss XPS zunehmende OH-Signal (s. weiter vorn) dürfte für die gemäss den Raman-Messungen zunehmenden Intensitäten von (W^{5+}-OH)-Bindungsmoden repräsentativ sein. Eine generelle OH-Bildung während der Einfärbung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Opara-Krašoveć [73].

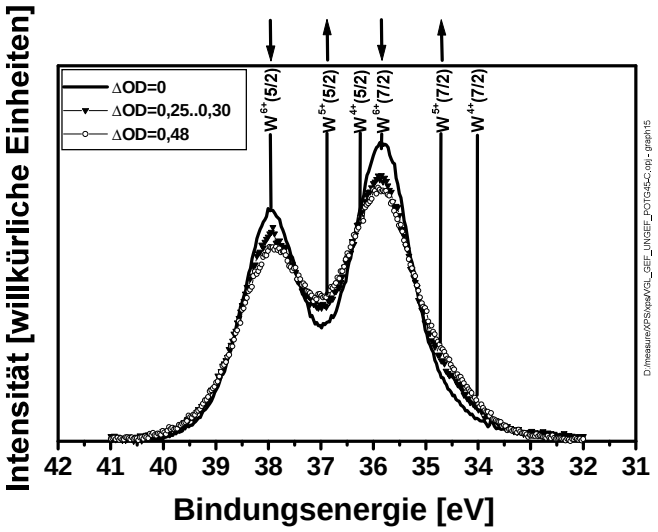


Abb. 5.2.2-4: ***Veränderung der XPS-W4f-corelevel-Spektren bei gasochromer Einfärbung einer Aufdampfschicht (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern, Substrattemperatur: 50°C, Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbeparametern).***

Eingefärbte Schichten geringer Ordnung und grosser Oberfläche zeigten beim Übergang zum Vakuum Rissbildung. Zusammen mit der in Abschnitt 5.2.1 berichteten Aufweitung der Schichten könnte dies für eine zumindest teilweise und zeitweilige Einlagerung von gebildetem OH oder/und physisorbierten H_2O sprechen, das färbebedingt fehlende Bindungen überbrückt und bei der Evakuierung herausgesprengt wird.

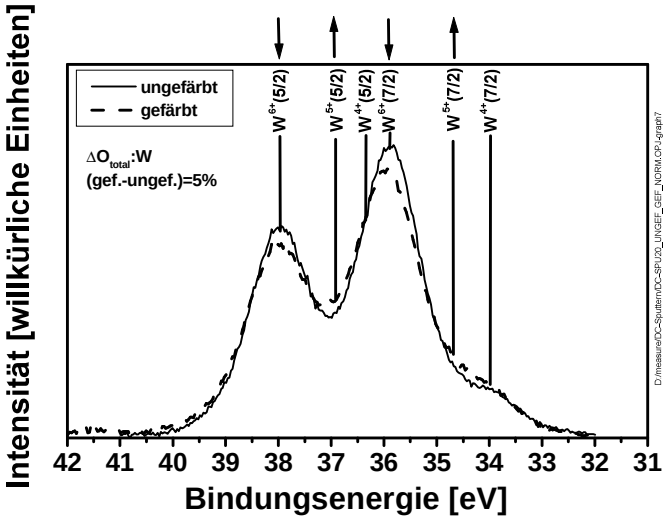


Abb. 5.2.2-5: ***Veränderung der XPS-W4f-corelevel-Spektren bei gasochromer Einfärbung einer DC-Sputterschicht (Herstellung: Standard-DC-Sputterparameter und 0.3Vol.% O_2 im O_2:Ar-Sputtergas, Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbeparametern). Nach Stolze [169].***

Die eingangs berichtete Abnahme des Sauerstoffgehaltes der Oxidmatrix mit der Färbung wurde durch Änderungen der mittleren W-Oxidationsstufe und damit der W-Valenzen begleitet, wie aus der Literatur (Granqvist [4, S.131ff.]) bekannt ist. Diese Änderungen wurden mit Hilfe von XPS-Messungen für eine Aufdampfschicht und eine DC-Sputterschicht untersucht. Exemplarisch zeigt Abb. 5.2.2-4 für eine Aufdampfschicht (Substrattemperatur 50°C bei der Herstellung) die Veränderung der XPS-W4f-Corelevel-Spektren mit der gasochromen Einfärbung. Erkennbar ist die Abnahme der W^{6+}-Peakanteile bei gleichzeitiger Zunahme der gemessenen Intensität im Bereich der W^{5+}-Peaks. Die annähernd unveränderte Intensität an der Position des W^{4+}4f 5/2-Peaks und ein Peakflächen-Verhältnis von 3:4 für die (5/2)- und (7/2)-Anteile jedes Dubletts (s. Abschnitt 4.8) ordnen die Intensitätszunahme für Bindungsenergien 33.5-35eV dem W^{5+}-Valenzanteil zu. Zusammenfassend nimmt der W^{5+}-Anteil zulasten des W^{6+}-Anteiles mit der Färbung zu. Dies ist in Übereinstimmung mit der Abnahme der W^{6+}-Bindungsmoden zugunsten von W^{5+}-Bindungsmoden in den Raman-Spektren (s. Abb. 5.2.1-3 in Abschnitt 5.2.1) sowie mit der Literatur für elektrochrom

gefärbte Aufdampfschichten (Ottermann [60,89], Bange [86], Anderson [88] und Temmink [90]). Für gasochrome Färbung ist dies nach dem vorliegenden Kenntnisstand der erste Nachweis durch direkte Messung der W-Valenzanteile. Generell neu ist nach Kenntnis der Literatur der Nachweis des konstanten W^{4+}-Valenzanteiles bei der Einfärbung.

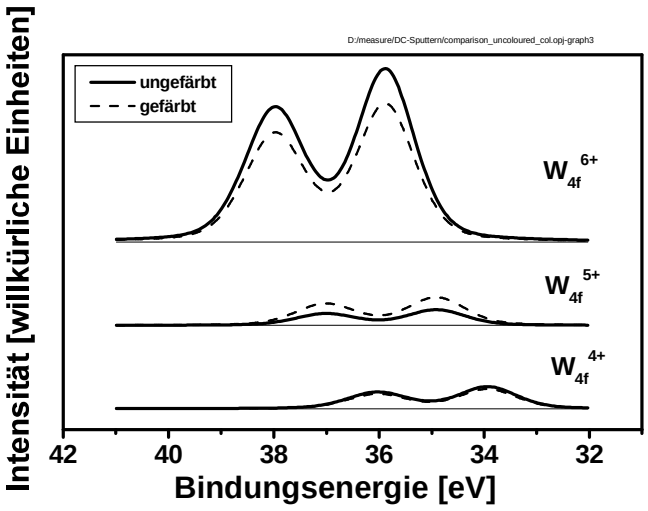


Abb. 5.2.2-6: ***Ergebnisse der "Entfaltung" der XPS-Spektren aus Abb. 5.2.2-5 durch Anpassen von Fitkurven für die W4f-Dubletts aller Valenzanteile (Stolze [169])***

Für die gasochrome Einfärbung einer DC-Sputterschicht belegt Abb. 5.2.2-5 den Einfluss auf die XPS-W4f-Corelevel-Spektren, Abb. 5.2.2-6 zeigt die Fitkurven der Valenzanteile (mit Parametern aus Abschnitt 4.8) jeweils vor und nach der Einfärbung. Wie schon für die Aufdampfschicht ergibt sich ein zunehmender W^{5+}-Valenzanteil bei gleichzeitig abnehmendem W^{6+}-Anteil und konstantem W^{4+}-Anteil. Die gefundene Änderung der W^{6+}- und W^{5+}-Valenzanteile mit der Einfärbung ist in analoger Übereinstimmung mit der Abnahme der W^{6+}-Bindungsmoden zugunsten von W^{5+}-Bindungsmoden in den Raman-Spektren (s. Abb. 5.2.1-4 in Abschnitt 5.2.1) sowie mit der Literatur für elektrochrome Einfärbung von Aufdampfschichten (Ottermann [60,89], Bange [86], Anderson [88] und Temmink [90]). Für gasochrom eingefärbte DC-Sputterschichten sind die experimentellen Befunde einschliesslich des färbeunabhängigen W^{4+}-Valenzanteiles jedoch nach dem vorhandenen Kenntnisstand neu.

In der folgenden Tab. 5.2.2-1 sind die aus den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 zusammengefassten Bilanzen von Elementzusammensetzung, W-Valenzen, Bindungsarten bzw. strukturellen Gruppen als Ergebnis der Einfärbung für die benutzten Herstellverfahren dargestellt.

Tab. 5.2.2-1: ***Bilanzen der Elementzusammensetzung, W-Valenzen, Bindungsarten bzw. strukturellen Gruppen als Ergebnis der Einfärbung für die benutzten Herstellverfahren. „↑“=Zunahme, „↓“=Abnahme, „±0“=unverändert, „chem“=chemisorbiert, „phys“=physisorbiert.***

Element, Valenzzustand strukturelle Gruppe oder Bindungsart	Bilanz	Nachweis für Herstellungsarten			
		Aufdampfen	DC-Sputtern	RF-Sputtern	CVD
H	±0 bis ↑	x			
O	↓	x	x		
W^{6+}	↓	x	x		
W^{5+}	↑	x	x		
W^{4+}	±0	x	x		
H_2O_{chem}	±0	x	x	x	x
H_2O_{phys}	↑	x	x	x	
W^{6+}-OH	?				
W^{5+}-OH	↑	x	x		
W^{6+}=O	↓↓	x	x	x	x
W^{6+}-O	↓	x	x	x	x
W^{5+}=O	↓	x	x		
W^{5+}-O	↑	x	x		
W^{5+}- W^{5+}	↑	x	x	x	x

5.2.3 Änderungen der optischen Eigenschaften und maximale Färbegrade

Die optische Bandlücke E_g für Aufdampfschichten nahm bei der gasochromen Einfärbung ab, wobei die Änderung mit der Substrattemperatur variierte (-0.01eV bei 50°C, -0.07 eV bei 200°C und –0.05eV bei 370°C). Dies ist nach Kenntnis der Literatur der erste Nachweis dieser Art für gasochrome Einfärbung.

Für den reellen Brechindex n im gefärbten Zustand existieren nur zuverlässige Messungen für den Bereich 400-450nm, die keine signifikanten Änderungen gegenüber dem ungefärbten Zustand erkennen lassen. Da im Wellenlängenbereich des Absorptionsmaximums 600-2000nm die färbebedingte Abwesenheit von Dickeninterferenzen die Ermittelung von n-Werten verhinderte, verlässt sich die vorliegende Arbeit auf die aus der Literatur bekannten geringen Änderungen $\Delta n/n \approx 0.5\text{-}1.5\%$ für Einfärbung von WO_3 mittels H (v. Rottkay [171]). Damit sollte der Haupteffekt der Einfärbung in den beobachteten Änderungen des Extinktionskoeffizienten k (bzw. im mittels $\alpha = 4\pi \cdot k / \lambda$ verknüpften Absorptionskoeffizienten) bestanden haben.

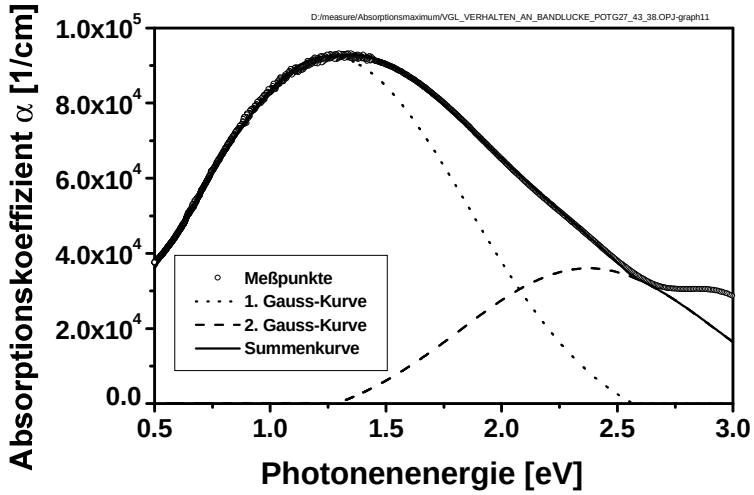


Abb. 5.2.3-1: ***Absorptionskoeffizient für eine gasochrom gefärbte thermische Aufdampfschicht (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern, Substrattemperatur: 50°C, Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbeparametern) im Bereich der Absorptionsbande als Funktion der Photonenenergie einfallender Strahlung mit Fitkurven. Die Fitkurven für niedere bzw. höhere Photonenenergien werden im weiteren den Valenzübergängen mit W^{5+} im Volumen bzw. an der Oberfläche zugeordnet (s. Text)***

Abb. 5.2.3-1 zeigt den Absorptionskoeffizienten für eine thermische Aufdampfschicht von 50°C Substrattemperatur im Bereich der Absorptionsbande als Funktion der Photonenenergie einfallender Strahlung. Der Versuch des Anfittens des Absorptionsmaximums gemäss (Gl. 2.2-3) in Abschnitt 2.2 für starke Elektronen-Phononen-Kopplung mit Literaturwerten $U_p \approx 0.275$ eV, $\nu \approx 0$ und $\mathbf{h}\omega_0 \approx 0.098$ eV (Schirmer [98]) lieferte dabei kein befriedigendes Ergebnis. LO-Moden für WO_3 sind nach Scherübl [139] im Bereich um 950/cm (≅0.118 eV), was im Bereich beobachteter (W^{6+}=O)-Moden in IR- und Raman-Spektren liegt. Folgerichtig ergaben Werte $\mathbf{h}\omega_0 \approx 0.120$ eV und $\nu \approx 0.03$ für Aufdampfschichten nach Antonaia [32] einen besseren Fit („1. Gauss-Kurve“ in Abb. 5.2.3-1), der jedoch nur die niederenergetische Flanke gut wiederspiegelt. Unter Ausschluss des auf eine Restinterferenz zurückgehenden Nebenmaximums bei ≈3 eV lässt sich jedoch die höherenergetische Flanke mit Hilfe eines zusätzlichen zweiten Gauss-Anteiles mit einem Fitparameter $\nu \geq 1$eV bei ansonsten etwa gleichen Werten der restlichen Parameter anfitten (s. „2. Gausskurve“ in Abb. 5.2.3-1). Die gute Übereinstimmung der Summenkurve mit der Messkurve könnte dann ein Fingerzeig auf die parallele Absorption durch zwei Mechanismen sein.

Einerseits bietet sich dafür das gemäss Lee [11-14] gleichzeitig stattfindende Hopping $W^{6+} \leftrightarrow W^{5+}$ bzw. $W^{5+} \leftrightarrow W^{4+}$ (s. Abschnitt 2.2) als Erklärung an. Im Rahmen des Zhang-Bechinger-Modelles mit korrespondierenden (W^{5+}-W^{4+})-Paaren liesse sich andererseits W^{5+} in zwei energetisch verschiedenen lokalen Umgebungen, z.B. an Oberflächen und im Volumen, annehmen, was die zwei Peakanteile erklären könnte. Für die zweite Erklärung spricht das Abnehmen des zweiten Anteiles für Substrattemperaturen 50-200°C und damit gemäss Abschnitt 5.1.1 mit der Abnahme des Oberflächenanteiles am Volumen in einem Bereich, in dem noch keinerlei Kristallinität bestand.

Im weiteren wurden im Bereich der diskutierten Absorptionsbande bei konstanter Wellenlänge Änderungen der optischen Dichte ΔOD untersucht, die zur Vergleichbarkeit verschiedener Schichten bzgl. des W-Gehaltes auf die Flächendichte der Schichtmasse normiert wurden. Dies ist quasi eine Normierung auf die Gesamtmenge an W in der WO_{3-z} – Schicht, abgesehen von einem Faktor 1.0-1.1 aufgrund der Substöchiometrie z.
Die Abhängigkeit der so normierten Werte der maximal erreichbaren ΔOD_{max} im gasochrom gefärbten Zustand von den Werten O_{total}:W im ungefärbten Zustand (bzw. - sofern nicht verfügbar - vom O_2-Gehalt des Gases bei der Herstellung) wurde für Aufdampfschichten, DC- und RF-Sputterschichten gemessen. Daneben existieren für einzelne dieser Herstellungsarten solche Messserien auch für elektrochrome, elektrische und photochrome Einfärbung.

Die Abhängigkeit ΔOD_{max} (O_{total}:W) ist für gasochrom gefärbte Aufdampfschichten in Abb. 5.2.3-2 für zwei Herstellungsserien (Variation des Verhältnisses O_{total}:W durch Veränderung des O_2-Partialdruckes ≈ Gesamtdruckes („Serie 1“) bzw. durch unterschiedliche Heizdauer bei konstantem O_2-Partialdruck („Serie 2“) dargestellt. Die Ursache des Sprunges liegt vermutlich im nicht vergleichbaren H_2O-Gehalt der Schichten der Serie 1 infolge des unterschiedlichen Gesamtdruckes bei der Herstellung. Die Vergleichbarkeit beider Serien in bezug auf den gemessenen Wert O_{total}:W ist folglich eingeschränkt, weshalb im weiteren nur die Trends innerhalb jeder Serie betrachtet werden. Während sich für die Serie 1 ein Anstieg der normierten ΔOD_{max} mit dem O_{total}:W-Verhältnis zeigt, ergibt sich für die meist etwas höheren O_{total}:W-Verhältnisse bei der Serie 2 die umgekehrte Tendenz.

Für nichtreaktiv thermisch bedampfte Schichten und Verhältnisse O_{total}:W=2.5-2.9 bestätigte Gogova [172] gasochrom und elektrochrom denselben Trend in der erreichbaren ΔOD wie in der Serie 1 dieser Arbeit.

Bei Lagerung der reaktiv hergestellten Aufdampfschichten dieser Arbeit an feuchtem O_2-Gas konnte weiterhin eine anfängliche Zu- und anschliessende Abnahme der ΔOD mit zunehmendem Verhältnis O_{total}:W beobachtet werden. Dies spricht für das in Abb. 5.2.3-2 zu vermutende Maximum der normierten maximalen ΔOD als Funktion der Werte O_{total}:W.

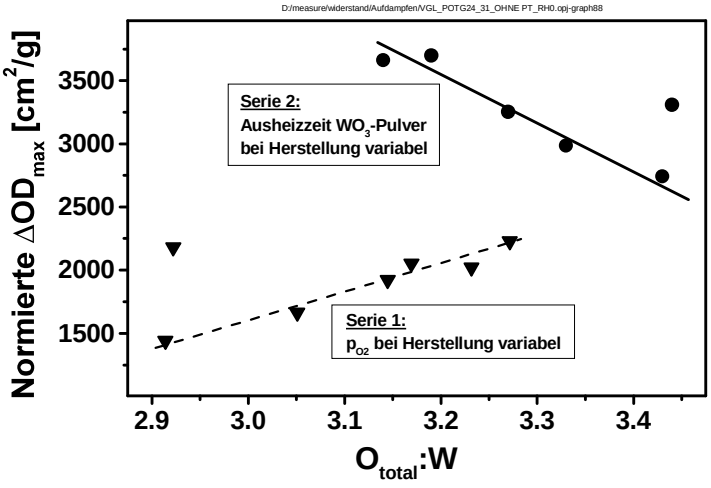


Abb. 5.2.3-2: ***Abhängigkeit der normierten ΔOD_{max} vom Verhältnis O_{total}:W für gasochrome Einfärbung von Aufdampfschichten (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern ausser den variierten Parametern O_2-Druck für Serie 1 und Heizdauer für Serie 2. Substratemperatur war 50°C) mit 5Vol%H_2 in Ar von 50% r.F. (bei 23°C)***

Für gasochrom, elektrochrom und elektrisch eingefärbte DC-Sputterschichten zeigt Abb. 5.2.3-3 die Werte der normierten ΔOD_{max} in Abhängigkeit vom O_{total}:W-Verhältnis. Zur besseren Darstellung wurden die kleineren Werte für elektrische und gasochrome Einfärbung mit den angegebenen Faktoren skaliert. Die Vergleichbarkeit der Kurven von drei verschiedenen Färbetechniken ergibt sich aufgrund des für jede Färbetechnik jeweils konstanten (jedoch unterschiedlichen) (elektro)chemischen Potentials. Dies wurde erreicht durch eine konstante H_2-Konzentration im Färbegas für den gasochromen Fall, durch das konstante Potential der Arbeitselektrode für den elektrochromen Fall und durch ein konstantes Potential (im Punkt der optischen Messung) sowie eine konstante Feuchte im Falle der elektrischen Einfärbung.

Wie schon für die Aufdampfschichten zeigen sich zwei Bereiche unterschiedlicher Abhängigkeit: für O_{total}:W≤2.7.-2.8 kann die max. mögliche ΔOD durch Erhöhung von O_{total}:W erhöht werden, während sie für 2.85≤ O_{total}:W <3.0 mit steigendem O_{total}:W abfällt. Der Unterschied in den absoluten Werten der ΔOD_{max} zwischen elektrochromer und gasochromer Einfärbung lässt sich durch das höhere elektrochemische Potential im

elektrochromen Fall im Vergleich zu dem chemischen Potential für 5%-iges H_2-Gas (abgeschätzt aus der idealen Gas-Approximation nach Georg [10, S.24]) erklären, während das elektrochemische Potential bei elektrischer Einfärbung offensichtlich noch kleiner gewesen sein muss.

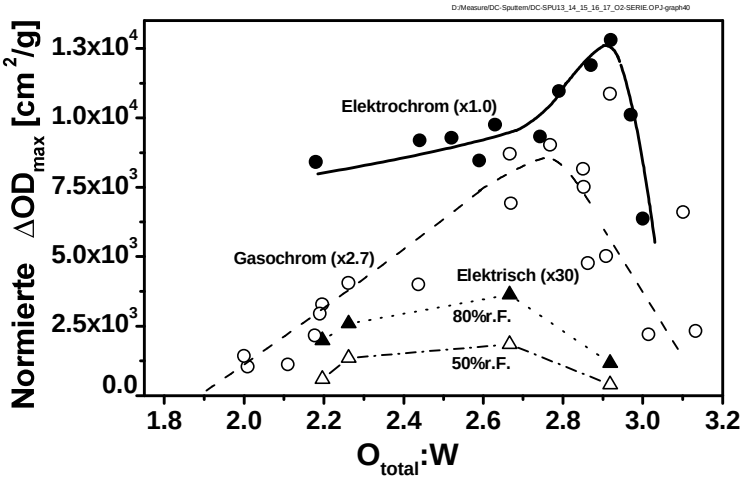


Abb. 5.2.3-3: ***Abhängigkeit der normierten ΔOD_{max} vom Verhältnis O_{total}:W für DC-Sputterschichten (Herstellung mit Standard-DC-Sputterparametern) a) für gasochrome Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und 5Vol%H_2 in Ar von 50% r.F. (Stolze [169]), b) für elektrochrome Einfärbung und c) für elektrische Einfärbung in feuchtem Ar jeweils mit Parametern aus Abschnitt 4.12 (Stolze [173])***

Auch bei Lagerung von DC-Sputterschichten in feuchtem O_2 und jeweils zwischenzeitlicher Messung der ΔOD bei gasochromer Einfärbung wurde eine anfängliche Zunahme und spätere Abnahme der ΔOD_{max}-Werte gefunden, sofern sich die O_{total}:W-Werte vor Lagerungsbeginn im Bereich unterhalb des Maximums der ΔOD_{max} in Abb. 5.2.3-3 befanden.

Schliesslich zeigt Abb.5.2.3-4 für gasochrom, elektrochrom und photochrom eingefärbte RF-Sputterschichten die Werte der normierten ΔOD_{max} als Funktion der O_{total}:W-Verhältnisse. Wiederum ergibt sich die Vergleichbarkeit der Kurven von verschiedenen Färbetechniken aufgrund des jeweils konstanten (jedoch unterschiedlichen) (elektro)chemischen Potentials. Die Konstanz des chemischen Potentiales für den photochromen Fall ist gemäss Bechinger [47] durch eine konstante UV-Beleuchtungsstärke und eine konstante Umgebungsfeuchte sichergestellt.

Die Analogie zu den vorher genannten zwei Herstellungsarten ist mit den wiederum vorgefundenen Maxima der normierten ΔOD naheliegend. Die Analogie zwischen RF- und DC-gesputterten Schichten ist angesichts der vergleichbaren Grössenordnung der Partialdrücke im O_2:Ar-Sputtergas für die Maximumspositionen noch zwingender. Auch der

die W-Valenzen wiederspiegelnde Sprung des elektrischen Widerstandes in Abschnitt 5.1.2 lag für beide Arten des Sputterns bei vergleichbar grossen O_2-Partialdrücken.

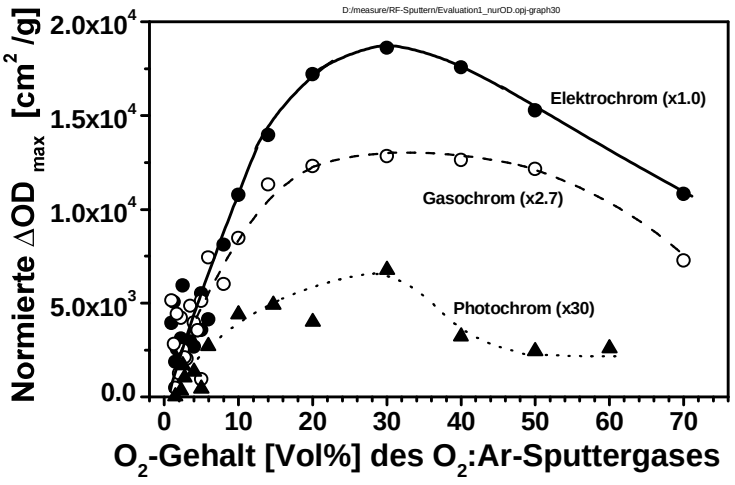


Abb. 5.2.3-4: ***Abhängigkeit der normierten ΔOD_{max} vom O_2-Gehalt im O_2:Ar-Sputtergas für RF-Sputterschichten (Herstellung mit Standard-RF-Sputterparametern) a) für gasochrome Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und 5Vol%H_2 in Ar von 50% r.F., b) für elektrochrome Einfärbung und c) für photochrome Einfärbung jeweils mit den Parametern aus Abschnitt 4.12***

Die für verschiedene Herstellungsart und Färbetechnik ermittelten Flächendichte-normierten ΔOD-Werte (für jeweils konstantes (elektro)chemisches Potential) als Funktion der Verhältnisse (O_{total}:W) bzw. des O_2-Gehaltes im Sputtergas lassen sich nicht direkt mit der Literatur vergleichen, wo hauptsächlich Werte der elektrochromen Färbeeffizienz („colouration efficiency“) $\eta=\Delta OD/$(injizierte Ladung/ Schichteinheitsfläche) berichtet werden. Einerseits ist die enthaltene Grösse der injizierten Ladung in den Fällen von gasochromer, elektrischer und photochromer Einfärbung nicht messbar. Andererseits ist es für elektrochrome Einfärbung möglich, dass nur ein Teil der injizierten Ladung zur Umfärbung führt oder ihr gemessener Wert durch Leckströme an den Probenkanten verfälscht ist (Stolze [169]). Damit ist die Färbeeffizienz η nicht unbedingt eine ausschliessliche Funktion der Schichtstöchiometrie bzw. –valenzanteile.

Im folgenden soll die Konsistenz der erhaltenen ΔOD-Werte und W-Valenzanteile mit den in der Literatur (Abschnitt 2.2) genannten Modellen überprüft werden.

Das Crandall/Faughnan-Modell (Modell 1) mit einem Ladungstransfer zwischen W^{6+}- und W^{5+}-Zuständen setzt eine Bildung der W^{5+}-Zustände infolge der Färbung aus anfänglichen W^{6+}-Zuständen voraus. Unter Benutzung des Formalismus von Bechinger [47] für die Berechnung des Absorptionskoeffizienten aus der Wahrscheinlichkeit für einen optischen Übergang würde sich damit die Abhängigkeit der normierten ΔOD von den Valenzanteilen wie folgt ergeben:

(Gl. 5.2.3-1)

$$\Delta OD \sim \{c_{W6+} \cdot c_{W5+}\}_{col} = \{A \cdot c_{W6+} \cdot (c_{W6+} - A \cdot c_{W6+})\}_{uncol} = const \cdot \{c^2_{W6+}\}_{uncol}$$

mit dem Anteil A des zu W^{5+} umgewandelten W^{6+} (A=const) und den Indizes „col“ bzw. „uncol“ für den gefärbten bzw. ungefärbten Zustand. Gemäss dieser Beziehung sollte das Quadrat des Wertes c_{W6+} im ungefärbten Zustand dieselbe Abhängigkeit vom Verhältnis O:W haben wie die normierte ΔOD in den Abb. 5.2.3-2 bis 5.2.3-4. Für c_{W6+} =1, d.h. für O:W≥3.0, würde man danach eine maximale ΔOD erwarten, was nicht der Fall ist und damit das Crandall/Faughnan-Modell klar ausschliesst.

Für das Zhang/Bechinger-Modell (Modell 2) mit einem Ladungstransfer zwischen W^{5+}- und W^{4+}-Zuständen sowie mit bei der Färbung aus ursprünglichem W^{6+} gebildetem W^{5+} würde man die folgende Abhängigkeit der normierten ΔOD erwarten:

(Gl. 5.2.3-2) $$\Delta OD \sim \{c_{W5+} \cdot c_{W4+}\}_{col} = \{B \cdot c_{W6+} \cdot c_{W4+}\}_{uncol} \sim const \cdot \{c_{W6+} \cdot c_{W4+}\}_{uncol}$$

mit dem Anteil B des zu W^{5+} umgewandelten W^{6+} (B=const) und $\{c_{W4+}\}_{uncol} = \{c_{W4+}\}_{col}$. Zur Überprüfung ist in Abb. 5.2.3-5 das Produkt $(c_{W6+}*c_{W4+})_{uncol}$ über den Verhältnissen O:W für Werte c_{W6+}, c_{W4+} aus Abb. 5.1.2-6 in Abschnitt 5.1.2 aufgetragen (fette Punkte). Es lässt sich eine qualitative Übereinstimmung dieser Abhängigkeit mit der für die normierte ΔOD in den Abb. 5.2.3-3 feststellen. Jedoch weichen die Maximumspositionen voneinander ab und nach dem Maximum fällt das Produkt aus $(c_{W6+}*c_{W4+})$ viel schneller auf null ab als die ΔOD.

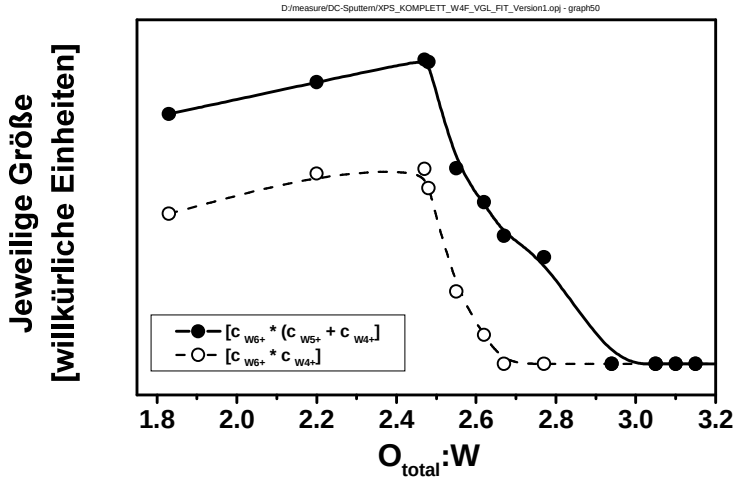


Abb. 5.2.3-5: ***Auftragung der Produkte der W-Valenzanteile (c_{W6+}*c_{W4+}) und [c_{W6+}*(c_{W4+}+c_{W5+})] im ungefärbten Zustand nach Herstellung und kurzem Atmosphärenkontakt gegen das Verhältnis O_{total}:W mit Werten der Valenzanteile c_{W6+}, c_{W5+}, c_{W4+} aus Abb. 5.1.2-6 in Abschnitt 5.1.2 (Stolze [169])***

Für das gemischte Modell nach Lee (Modell 3) mit der Annahme gleichzeitig stattfindender Mechanismen entsprechend Faughnan- und Zhang-Bechinger-Modell darf man die folgende Abhängigkeit für die normierte ΔOD erwarten:

(Gl. 5.2.3-3) $$\Delta OD \propto const_1 \cdot \{c_{W6+} \cdot c_{W4+}\}_{uncol} + const_2 \cdot \{c^2_{W6+}\}_{uncol} - E$$

wobei E weitere Abhängigkeiten beinhaltet, die den gegenseitigen Einfluss der zwei Mechanismen aufeinander (z.B. durch gegenseitige Blockade von W^{5+}-Zuständen für den jeweils anderen Mechanismus) erfassen. Für den Grenzfall grosser Werte $\{c_{W6+}\}_{uncol}$ und darum kleiner $\{c_{W4+}\}_{uncol}$ (im Bereich nahe bei O:W=3.0), sollten der erste Term und E gegen null gehen und man würde den Grenzfall des Faughnan-Modellmechanismus erwarten. Sein Ausschluss weiter vorn lässt auch das beide Grenzfälle enthaltende Lee-Modell ausschliessen. Bei Interpretation der Absorptionsbande in Abb. 5.2.3-1 als Ergebnis parallel stattfindender Valenzübergänge bietet sich dann nur ein Mechanismus zwischen W^{4+} und W^{5+} an, bei dem W^{5+} in zwei energetisch verschiedenen Zuständen im Volumen bzw. an der Oberfläche vorliegt.

Trotz der durch das Zhang/Bechinger-Modell - auf der Grundlage gemessener W-Valenzen - richtig wiedergegebenen qualitativen Abhängigkeit ΔOD_{max}=f(O:W) existieren einige anscheinend widersprechende experimentelle Befunde.

Für die detailliert untersuchten DC-Sputterschichten sowie gasochrome und elektrische Einfärbung steht einem Maximum der normierten ΔOD_{max} bei O_{total}:W≈2.6-2.8 ein Maximum des Produktes $\{c_{W6+} \cdot c_{W4+}\}_{uncol}$ bei O_{total}:W≈2.45 gegenüber. Bereits in Abschnitt 5.1.2 wurde eine Überrepräsentation der oxidierten Oberflächenzone in den durch XPS bestimmten W-Valenzanteilen nachgewiesen. Der dort abgeleitete Korrekturwert von +0.25 bringt auch tatsächlich die fraglichen Maximumspositionen beider Grössen miteinander in gute Deckung und beseitigt den scheinbaren Widerspruch.

Weiterhin besteht ein scheinbarer Widerspruch zwischen bereits fehlendem W^{4+}-Valenzanteil kurz oberhalb der $\{c_{W6+} \cdot c_{W4+}\}_{uncol}$-Maximumsposition, jedoch noch beobachtbarem Färbevermögen. Ursache könnte die genannte Überrepräsentation der oxidierten Oberflächenzone in den bestimmten W-Valenzanteilen sein. Bei Kontakt mit der Atmosphäre während des Probentransfers wäre eine schrittweise Oxidation $W^{4+} \rightarrow W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ in der Oberflächenzone zu erwarten, die für kurze Exposition unvollständig gewesen sein dürfte. Aufgrund der (gegenüber W^{5+}) niedrigeren Stabilität des Valenzzustandes W^{4+} wäre in der Folge ein grösserer W^{4+}-Anteil zu W^{5+} oxidiert, als bereits gebildetes W^{5+} zu W^{6+}, sodass in den bestimmten Valenzanteilen W^{4+} unter-, zumindest W^{5+} jedoch überrepräsentiert wären. Damit wäre durch XPS gemessenes W^{5+} in der Oberflächenregion nach Atmosphärenkontakt repräsentativ für W^{4+} als Folge der Herstellung. In Weiterverfolgung dieses Gedankens ist in Abb. 5.2.3-5 ebenfalls der Term $\{c_{W6+} \cdot (c_{W4+} + c_{W5+})\}_{uncol}$ miteingezeichnet. Dieser zeigt im diskutierten Bereich einen tatsächlich viel langsameren Abfall mit den Werten O_{total}:W und liefert (nach vorheriger Korrektur der Maximumsposition) eine bedeutend bessere Übereinstimmung mit der gemessenen ΔOD_{max} in Abb. 5.2.3-3, womit der anfängliche Widerspruch zu dem Absorptionsmechanismus auf Grundlage von W^{5+} und W^{4+} beseitigt ist.

Den Unterschied der ΔOD_{max}-Maximumspositionen zwischen gasochromer und elektrischer Einfärbung einerseits und elektrochromer Einfärbung andererseits für die DC-Sputterschichten könnte eine Folge der geringen Anzahl von elektrochromen Messwerten bei gleichzeitiger Wertestreuung sein, was den anfänglichen Widerspruch zugunsten eines analogen Absorptionsmechanismus für verschiedene Färbetechniken beseitigen könnte.

Allein die Frage der unterschiedlichen Formen der $\Delta OD_{max}(O_{total}:W)$-Kurven für verschiedene Herstellung und Färbetechnik kann innerhalb der vorliegenden Arbeit aufgrund der Vielzahl infragekommender Parameter nicht weiter verfolgt werden.

5.3 Merkmale und Eigenschaften der Platin-Belegung

Die zur Umfärbung des Wolframoxids benötigten Platin (Pt)-Belegungen wurden durch DC-Sputtern gemäss Abschnitt 3.7 aufgebracht. Die Variation der Grösse der Pt-Belegung erfolgte dabei durch Einstellung des Produktes (Sputterstrom I_{Sp} x Sputterzeit t_{Sp}), das im Bereich verwendeter Ströme für reproduzierbar und voll charakteristisch befunden wurde. Es wurden Pt-Belegungen von verstreuten Clustern („dispersiver Bereich“) über den Punkt einsetzender Vernetzung („Perkolationspunkt“) bis hin zu dünnen Schichten abgeschieden und durch verschiedene Methoden charakterisiert.

Im Grenzfall dispersiven Bereich bis hin zum Perkolationspunkt erfolgten TEM-Messungen zur Ausmessung der **Geometrie** („charakteristische Abmessung“, Pt-belegter geometrischer Substrat-Oberflächenanteil, Pt-Oberfläche, Länge der oberflächlichen Pt-Substrat-Phasengrenze).

Im Bereich dünnster Pt-Schichten wurden gleichzeitige optische Transmissions- und Reflexionsgradmessungen zur Bestimmung der **Dicke** als charakteristische Abmessung oberhalb des Perkolationspunktes durchgeführt.

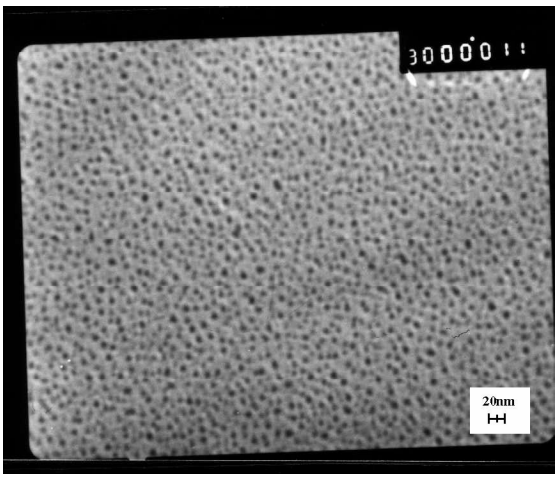
Je nach Grösse der Belegungen erfolgten TEM-Beugungs- bzw. XRD-Messungen zur Abschätzung der **Kristallinität und Textur**.

Für den dispersiven Bereich bis einschliesslich des Perkolationspunktes fanden zusätzlich XPS-Messungen der Elektronenbindungsenergien zur Ableitung von Aussagen zum **Adsorptionsverhalten** statt.

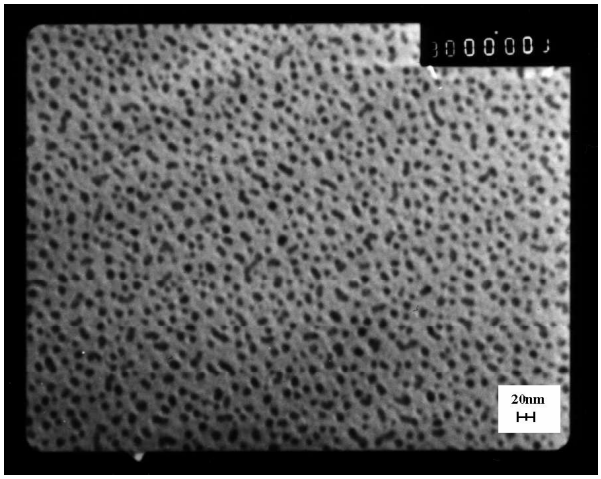
Die genannten Geometrie-Messungen **im dispersiven Bereich** erfolgten an Pt-Belegungen auf amorphen C-Folien (auf TEM-Ni-Netzchen). Auf diesen Substraten wird ein sehr ähnliches Aufwachsverhalten wie auf den untersuchten, vorwiegend amorphen, WO_3-Schichten erwartet. In Abb. 5.3-1 sind die TEM-Aufnahmen der besprochenen Pt-Belegungen zusammengefasst.

Durch Ausmessen der erhaltenen TEM-Projektionen mit Polarplanimeter wurden die „charakteristische Abmessung“ (als Mittelwert von grössten und kleinsten lateralen Abmessungen), der Pt-belegte geometrische Substrat-Oberflächenanteil und die Länge der oberflächlichen Pt-Substrat-Phasengrenze direkt ermittelt. Durch Abstraktion auf halbsphärische Cluster mit einem Durchmesser von der Grösse der charakteristischen

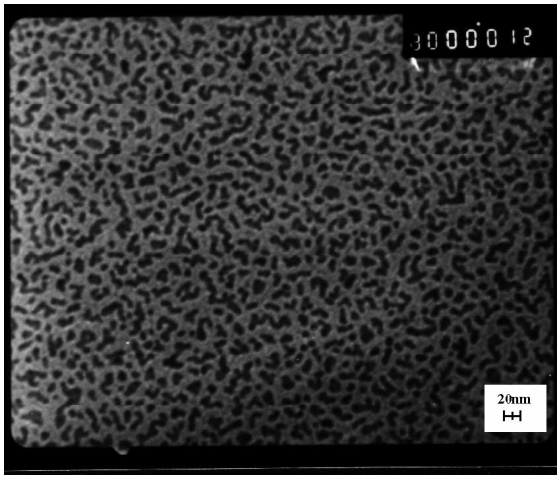
Abmessung wurde für dispersive Pt-Belegungen eine Äquivalentgrösse für die freie Pt-Oberfläche rechnerisch abgeleitet.



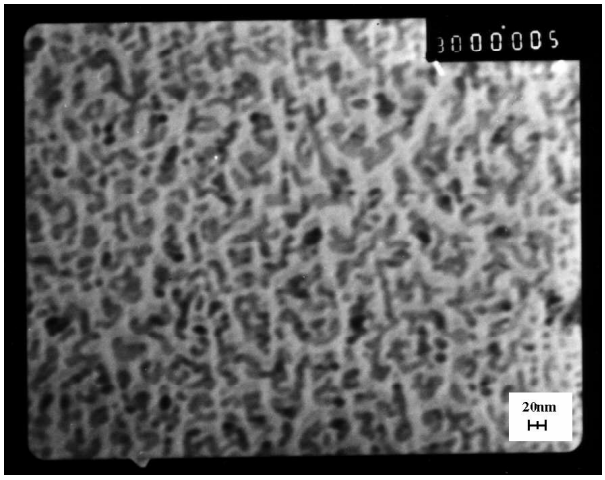
a) 30 mA x s



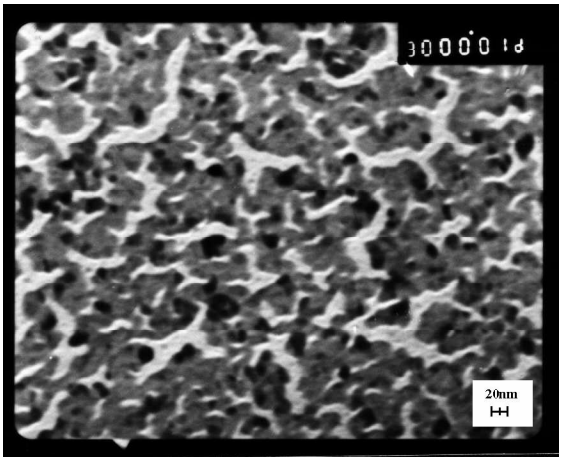
b) 50 mA x s



c) 90 mA x s



d) 150 mA x s



e) 300 mA x s

Abb. 5.3-1: ***TEM-Aufnahmen von Pt-Belegungen (JEOL 200C, V=300.000, Streukontrast) in Abhängigkeit vom jeweils angegebenen Produkt (Sputterstrom I_{Sp} x Sputterzeit t_{Sp}) für den dispersiven Grenzfall bis in den Bereich sich bildender Schicht***

Für die genannten optischen Messungen der Dicken **im Bereich dünnster Pt-Schichten** wurden Pt-Belegungen auf einer 300nm dicken WO_3-Aufdampfschicht (Herstellung bei 50°C) Schicht angefertigt. Aus den bei 632nm gemessenen Transmissions- und Reflexionsgraden wurde unter der Annahme vernachlässigbarer Streulichtverluste (typische Abmessung von Inhomogenitäten << Laserwellenlänge) zuerst der Absorptionsgrad des Platins berechnet, siehe Abb. 5.3-2.

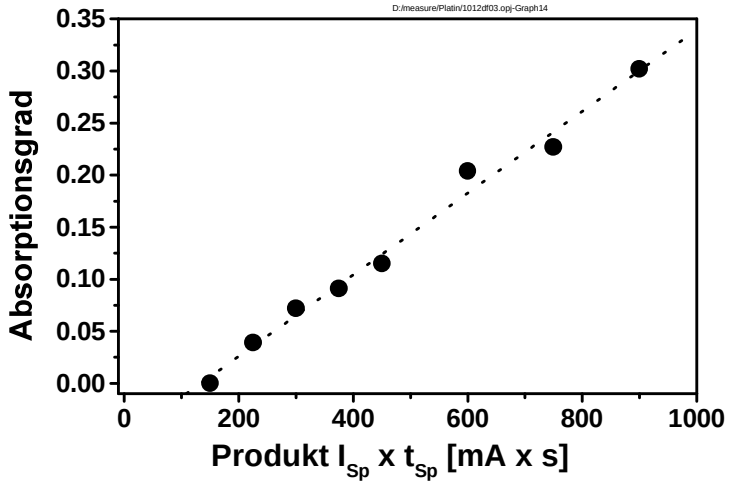


Abb. 5.3-2: ***Absorptionsgrad der Pt-Belegungen im Bereich dünnster Schichten in Abhängigkeit vom Produkt verwendeter Sputterparameter (Sputterstrom I_{Sp} x Sputterzeit t_{Sp})***

Die lineare Zunahme des Absorptionsgrades mit dem Produkt (Sputterstrom I_{Sp} x Sputterzeit t_{Sp}) ist in Einklang mit der vom Sputteranlagenhersteller angegebenen linearen Abhängigkeit der Dicke von derselben Grösse (Balzers [174]) und belegt gleichzeitig die Konstanz des optischen Extinktionskoeffizienten über diesen Bereich von Pt-Belegungen. Unter Verwendung des optischen Extinktionskoeffizienten k von kompaktem Pt (k=4.1 bei 630nm [175]) wurden aus dem umgestellten Lambert-Beer-Gesetz $d = -\ln(\tau)\cdot\lambda/(2\pi\cdot k) = -\ln(1-a-r)\cdot\lambda/(2\pi\cdot k)$ mit dem Transmissionsgrad τ, dem Absorptionsgrad a, dem Reflexionsgrad r, der Wellenlänge λ schliesslich die Dicken d als „charakteristische Abmessung“ der dünnsten Pt-Schichten berechnet. Ein ähnliches Vorgehen wurde von Weis [6] an dünnen Palladium-Schichten verwendet, jedoch mit dem umgekehrten Ziel, auf die optischen Eigenschaften zu schliessen.

Für alle untersuchten Pt-Belegungen zeigt Abb. 5.3-3 die Abhängigkeit der mit den beschriebenen Methoden bestimmten „charakteristischen Abmessung“ vom Produkt der

Sputterparameter (Sputterstrom I_{Sp} x Sputterzeit t_{Sp}). Einem relativ starken, nichtlinearen Anstieg der charakteristischen Abmessung im Bereich dispersiver Belegungen folgt ein gedämpfter, linearer Anstieg im Bereich als Schichten anzusprechender Belegungen.

Im folgenden werden alle Abhängigkeiten von der Pt-Belegung als Funktion der gerade eingeführten charakteristischen Abmessung angegeben.

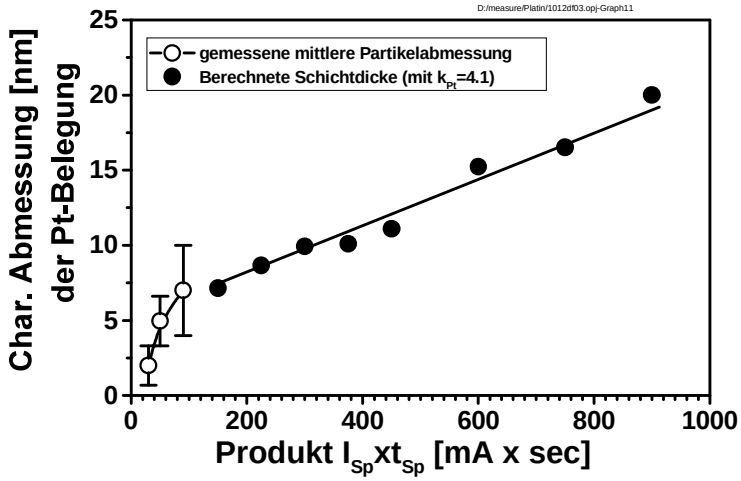


Abb. 5.3-3: ***Charakteristische Abmessung der Pt-Belegung in Abhängigkeit vom Produkt verwendeter Sputterparameter (Sputterstrom I_{Sp} x Sputterzeit t_{Sp}). Im dispersiven Bereich sind auch die maximalen und minimalen Abmessungen miteingezeichnet.***

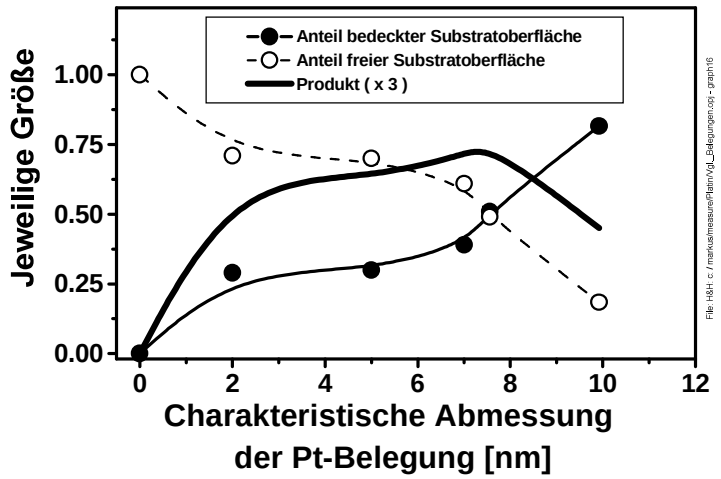


Abb. 5.3-4: ***Anteile der durch Pt-Belegung bedeckten bzw. unbedeckten Substratoberfläche sowie ihr Produkt als Funktion der charakteristischen Abmessung der Pt-Belegung***

In Abb. 5.3-4 sind die **Anteile der durch Pt-Belegung bedeckten bzw. unbedeckten Substratoberfläche** dargestellt. Zur Veranschaulichung ist ebenso ihr Produkt aufgetragen,

das bei einer charakteristischen Abmessung von ca. 8nm (Bereich beginnender Schichtbildung) ein Maximum aufweist.

Abb. 5.3-5 zeigt die Abhängigkeit der berechneten **freien Pt-Oberfläche** und der gemessenen **Länge der oberflächlichen Pt-Substrat-Phasengrenze** von der charakteristischen Abmessung der Pt-Belegung.
Aufgrund der geringen charakteristischen Pt-Abmessungen im dispersiven Bereich darf angenommen werden, dass Poren kaum oder nur in unbedeutendem Masse vorhanden sind und somit die erhaltenen Trends für die freie Pt-Oberfläche und die Länge der oberflächlichen Pt-Substrat-Phasengrenze der Realität sehr nahe kommen.

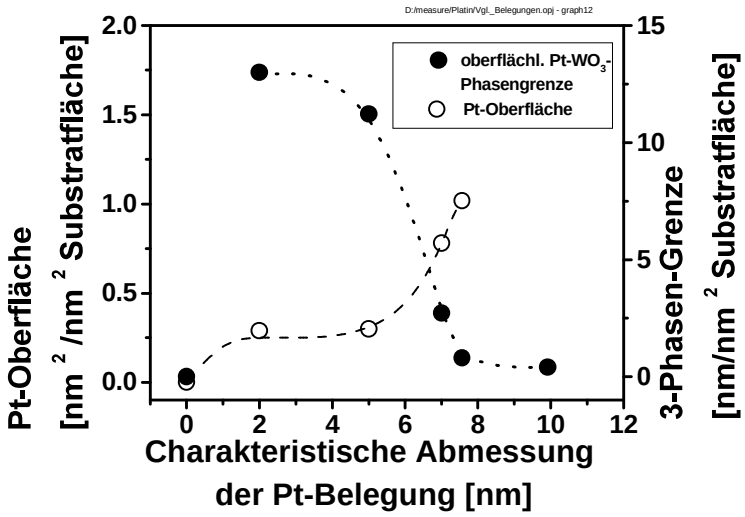
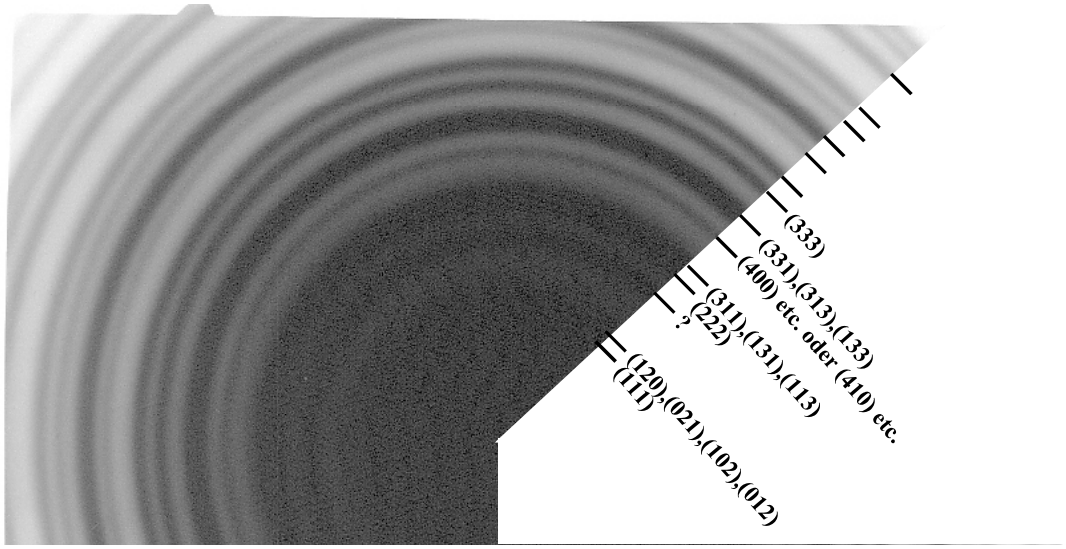


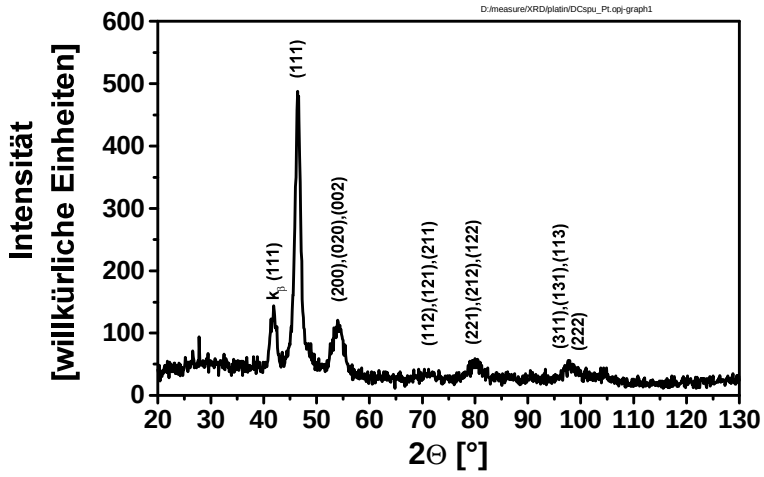
Abb. 5.3-5: ***Abhängigkeit der berechneten freien Pt-Oberfläche und der gemessenen Länge der oberflächlichen Pt-Substrat-Phasengrenze von der charakteristischen Abmessung der Pt-Belegung***

Die **Kristallinität** – für die grössten Pt-Belegungen in Abb. 5.3-1d und e durch die schwarzen Bereiche grössten Kontrastes repräsentiert – nimmt unterhalb der Schichtbildung mit der Pt-Belegung zu. Offensichtlich handelt es sich dabei um ein homogenes, regelmässiges Wachstum auf den heterogen aufgewachsenen Pt-Clustern und –Aggregaten der ersten Atomlagen mit noch substratbeeinflusster, gestörter Struktur. Das TEM-Beugungsbild für beginnende Schichtbildung in Abb. 5.3-6a zeigt bereits ausgeprägte diskrete Muster. Für dickere Pt-Schichten (d≥100nm) spricht das ausgeprägte XRD-Spektrum in Abb. 5.3-5b aufgrund der geringen Peakbreiten für sehr grosse Kristallite. Kristalline Bereiche zunehmender Grösse dürften geringere Porenräume als in den zugewachsenen untersten Lagen mit sich bringen. Auf der Grundlage dieser Überlegungen kann man auch

schlussfolgern, dass zusätzlich zur Abkapselung von Porenräumen und Überschichtung von Oberflächenanteilen der untersten Lagen der relative Porenanteil am Volumen im weiteren Wachstumsverlauf abnimmt und deshalb den Verlust freier Oberfläche der ersten Lagen nicht mehr kompensieren kann. Es ist damit ab dem Punkt geschlossener Schicht (charakteristische Abmessung ~8nm) eine Abnahme der mit Atmosphäre und Substratoberfläche in Verbindung stehenden **freien Pt-Oberfläche** anzunehmen.



a)



b)

Abb. 5.3-6: ***a) TEM-Aufnahme (Negativ) des Debye-Scherrer-Beugungsbildes der Pt-Belegung aus Abb. 5.3-1e und b) XRD-Spektrum (Co kα, kein Filter) einer ca. 110nm dicken Pt-Schicht auf Glas/a-WO_3 mit erkennbarer Vorzugsorientierung in <111>-Richtung.***

Das TEM-Beugungsbild der Abb. 5.3-6a weist höchste Intensitäten u.a. für die <111>-Richtung auf. Eine **kristalline Vorzugsrichtung (Textur)** in <111>-Richtung ist auch für das

XRD-Spektrum der dickeren Pt-Schicht (charakteristische Grösse ~ 110nm) in Abb. 5.3-6b vorhanden. Die damit ab kleinsten Schichtdicken gefundene Vorzugsorientierung ist in Einklang mit Angaben zu polykristallinem Pt aus der Adsorptionsliteratur (Procop [112], Mignolet [113]), wodurch der Anschluss an die dort zu findenden Adsorptionsangaben hergestellt ist. Sie stimmt ausserdem mit der Textur polykristalliner Palladium-Belegungen aus den gasochromen Untersuchungen von Weis [6] überein, was die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zur Abhängigkeit der Umfärberaten von der Grösse der Katalysator-Belegung in Abschnitt 5.4.1 ermöglichen wird.

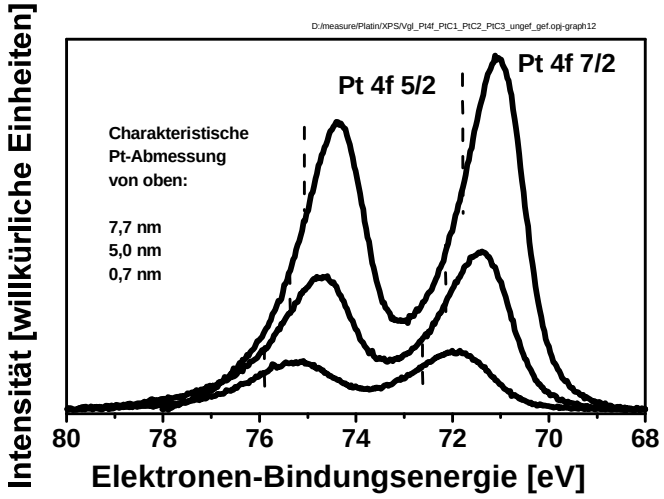


Abb. 5.3-7: ***XPS-Pt4f-Spektren von Pt-Belegungen im dispersiven Bereich auf amorphem Kohlenstoff als Funktion der charakteristischen Abmessung***

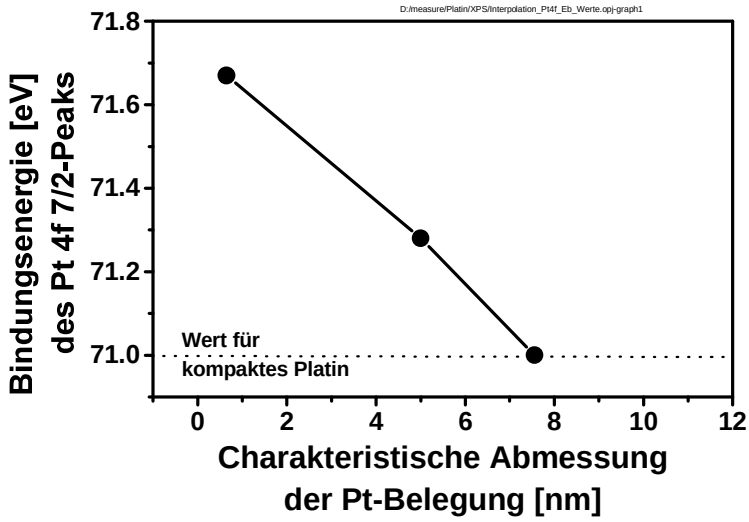


Abb.5.3-8: ***Auftragung der Pt4f-7/2-Bindungsenergien aus Abb. 5.3-7 über der charakteristischen Abmessung der Pt-Belegung.***

XPS-Messungen erfolgten an dispersiven Pt-Belegungen auf glasartigem Kohlenstoff. Abb. 5.3-7 zeigt solche XPS-Spektren der Bindungsenergie von Pt4f-Rumpfelektronen als Funktion der charakteristischen Abmessung. Extrahierte Werte der Pt4f-7/2-Bindungsenergien sind zur besseren Veranschaulichung in Abb. 5.3-8 über der charakteristischen Pt-Abmessung aufgetragen.

Die stark erhöhten Pt4f-Bindungsenergien sind aus der Literatur für kleinste Werte der Pt-Abmessung (<2nm) bekannt, wo sie gemäss Abschnitt 2.3 mit vergrösserten interatomaren Pt-Pt-Abständen infolge der grossen Oberflächen-Volumen-Verhältnisse der Cluster erklärt werden (Kiselev [114]). Dies hat eine verringerte Pt-Oberflächenatomdichte und einen verringerten Elektronenakzeptorcharakter der Pt-Oberfläche zur Folge, sodass das **H-Adsorptionsvermögen** des Platins stark reduziert ist [114].

Gleichzeitig ist für solche kleinen Pt-Cluster eine erhöhte Oxidierbarkeit (mit Wegfall der katalysierenden Eigenschaften) in der Literatur belegt (Gallezot [234]), was u.a. ein stark reduziertes (reversibles) **O-Adsorptionsvermögen** mit sich bringt. Die für kleinste Pt-Belegungen stärksten Änderungen der Pt4f-Bindungsenergien beim Wechsel von O_2- zu H_2-Atmosphäre und umgekehrt könnten zusammen mit der beim Färbe-Entfärbe-Zykeln beobachteten Alterung des Gesamtsystems mit einer Pt-Alterung gedeutet werden.

Wird nun die gemessene Abweichung der Elektronenbindungsenergien in Abb. 5.3-8 vom Wert kompakten Platins („Bulk“) als Mass für die verschlechterten **H- und O-Adsorptionseigenschaften** verwendet, so folgt im dispersiven Bereich eine Zunahme des H- bzw. O-Adsorptionsvermögens (d.h. des jeweiligen Adsorbat-Bedeckungsgrades Θ_i bei gleichem Reaktivgasdruck p_{i2}, i=H,O) mit der charakteristischen Abmessung. Angesichts des unbekannten Zusammenhanges zwischen Pt4f-Bindungsenergien und jeweiligem Adsorptionsvermögen ist ein tatsächlicher Anstieg des Adsorptionsvermögens auf der Grundlage der zitierten Literaturquellen nur für charakteristische Abmessungen unterhalb 2nm abgesichert.

5.4 Gasochromer Färbeprozess und gasochrom gefärbter Zustand für variierte Platin-Belegung und Gasparameter

5.4.1 Abhängigkeit der Umfärbekinetik von Platin-Belegung und Reaktivgaskonzentration

Die Kinetikuntersuchungen dieses Abschnittes erfolgten am Gesamtsystem Substrat/WO_3/Pt mit ungealterten WO_3-Aufdampfschichten grosser spezifischer Oberfläche und Reaktivität im Zustand nach Herstellung und kurzem Luftkontakt gemäss den Abschnitten 5.1.1–5.1.2. Die Kurven des zeitlichen Verlaufes der ΔOD bei der Umfärbung zeigten zu Beginn der Umfärbung Bereiche mit einer linearen Zeitabhängigkeit, siehe Abb. 5.4.1-1. Zu diesem Zeitpunkt sind die WO_3-Oberflächen bezüglich Reaktion und Reaktivgasadsorbat-Belegung noch weitgehend ungesättigt. Bei hinreichenden Feuchten bedingt dies eine sehr schnelle WO_3-Oberflächendiffusion (Schweiger [119], Vondrak [123], Bludska [124], Georg [10, S.103;136] und Abschnitt 5.4.2) mit folglich momentanem Abtransport der Reaktivgasadsorbat-Teilchen von der oberflächlichen Pt-WO_3-Phasengrenze zu den Orten der Reaktion auf der WO_3-Oberfläche.

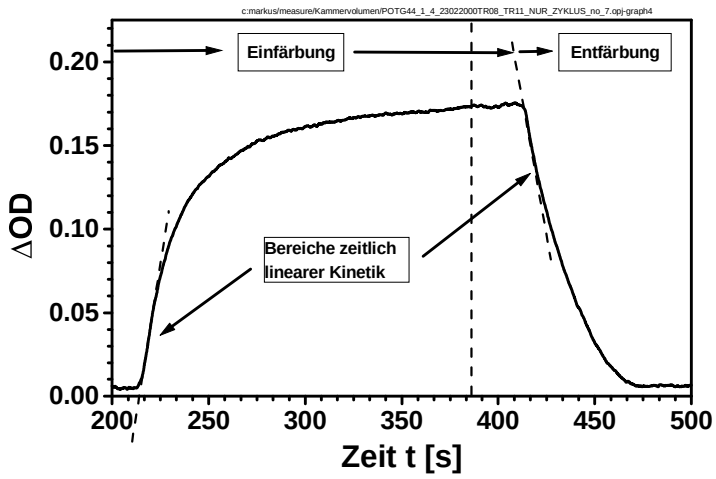


Abb. 5.4.1-1: ***Zeitlicher Verlauf der ΔOD bei der Umfärbung von Schichten hoher spezifischer Oberfläche am Beispiel einer Aufdampfschicht (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern und Substrattemperatur 50°C, Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbeparametern)***

Die in den gezeigten Bereichen linearer Kinetik in Abb. 5.4.1-1 konstanten Umfärberaten=d(ΔOD)/dt weisen für konstante Reaktivgasdrücke (p_{H2} bzw. p_{O2}) und

konstante Feuchte eine (später noch detailliert behandelte) Abhängigkeit von der Grösse der Pt-Belegung auf. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass der Abtransport von Reaktivgasadsorbat durch WO_3-Oberflächendiffusion zu den Orten der Reaktion in diesen Kinetikbereichen so schnell vonstatten geht, dass die Prozesse am Pt - Adsorption (Georg [10, S.61]) oder Spillover – kinetisch begrenzend werden (sog. „oberflächenkontrolliertes Kinetikregime“). Zu der Entscheidung, welchem der beiden Schritte – Spillover oder Adsorption - die kinetische Begrenzung zugeordnet werden kann, wurden Messungen der Temperaturaktivierung der Umfärberaten in diesem Kinetikregime, s. Abb. 5.4.1-2, hinzugezogen.

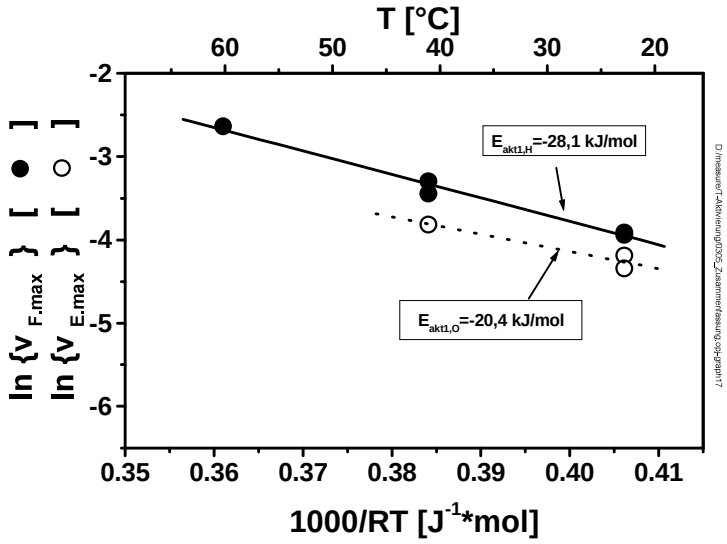


Abb. 5.4.1-2: ***Logarithmische Auftragung der maximalen gasochromen Umfärberaten über der reziproken Temperatur zur Bestimmung der Aktivierungsenergien $E_{akt1,H}$ (für Einfärbung) bzw. $E_{akt1,O}$ (für Entfärbung) für eine Aufdampfschicht (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern und Substrattemperatur 50°C, Umfärbung mit Standard-Platinbelegung und Standard-Einfärbe- bzw. Entfärbeparametern und variierter Temperatur)***

Die erhaltenen hohen Aktivierungsenergien stehen im Kontrast zu den einen Faktor 10..35 kleineren Adsorptionsaktivierungsenergiewerten aus der Literatur (z.B. für H_2/Pt: 0.84-2kJ/mol nach Procop [112]) und ordnen damit die Aktivierung dem Spilloverschritt zu, der in einem anschaulichen Bild als Diffusionssprung von Adsorbatteilchen über eine Potentialbarriere der gemessenen Energiedifferenz $\Delta E_{ad,i}/RT$ (i=H- bzw. O-Adsorbatspezies) vorstellbar ist. Die Höhe der Barriere verursachte dabei Wahrscheinlichkeiten erfolgreicher Sprünge Pt à WO_3 im Promillebereich ($\exp\{-E_{akt1,i}/RT\}\approx 0.001$; i=H,O), weshalb die Spilloverraten sehr klein waren.

5.4 Gasochromer Färbeprozess und gasochrom gefärbter Zustand für variierte Platin-Belegung und Gasparameter

Die Spilloverrate als die Rate des kinetisch langsamsten Schrittes bestimmte nun die Raten aller nachfolgenden Schritte bis hin zur WO_3-Reaktion und –Umfärbung. Damit sollten die Umfärberaten alle Abhängigkeiten der Spilloverrate $r_{Spillover}$ direkt wiederspiegeln:

(Gl. 5.4.1-1) $r_{Umfärbe} \sim r_{reaktion} = r_{OF-Diff,WO_3} = r_{Spillover}$

mit der WO_3-Umfärberate $r_{Umfärbe}$, der WO_3-Reaktionsrate $r_{reaktion}$ und der WO_3-Oberflächendiffusionsrate $r_{OF-Diff,WO_3}$. Die Umfärberate ist dabei gemäss Abschnitt 4.1 als die zeitliche Ableitung der normierten ΔOD definiert.

Für die Spilloverraten sollte man eine Abhängigkeit von der Grösse der Reaktivgasadsorbat-Belegung auf dem Pt erwarten, die wiederum vom Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht des Platins mit der umgebenden Reaktivgasatmosphäre bestimmt ist. Zur Untersuchung dieser Abhängigkeiten wurde die Abhängigkeit der jeweiligen Umfärberaten von H_2- bzw. O_2-Partialdruck gemessen, siehe Abb. 5.4.1-3 bzw. 5.4.1-4. Für die Einfärbung wurde zusätzlich die Feuchte als Parameter mitvariiert.

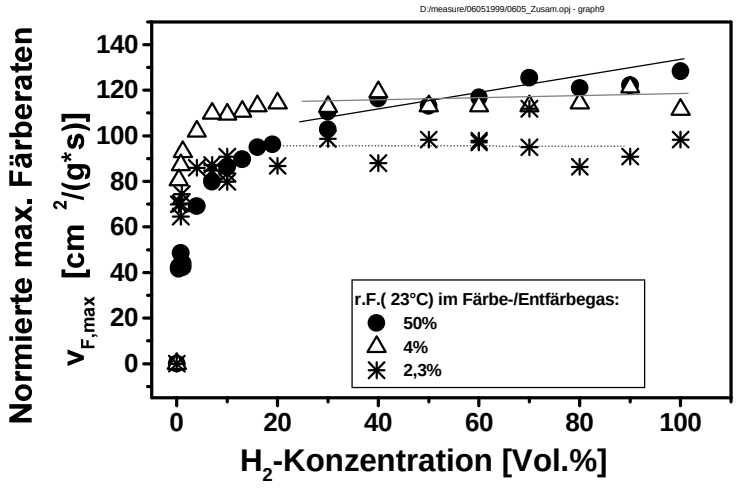


Abb. 5.4.1-3: ***Normierte maximale Einfärberaten als Funktion des H_2-Partialdruckes mit der Feuchte als Parameter für eine Aufdampfschicht (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern und Substrattemperatur 50°C, Verwendung einer Standard-Platinbelegung, Einfärbung mit den angegebenen Gasparametern und T=23°C, Entfärbung jeweils mit Standard-Entfärbeparametern)***

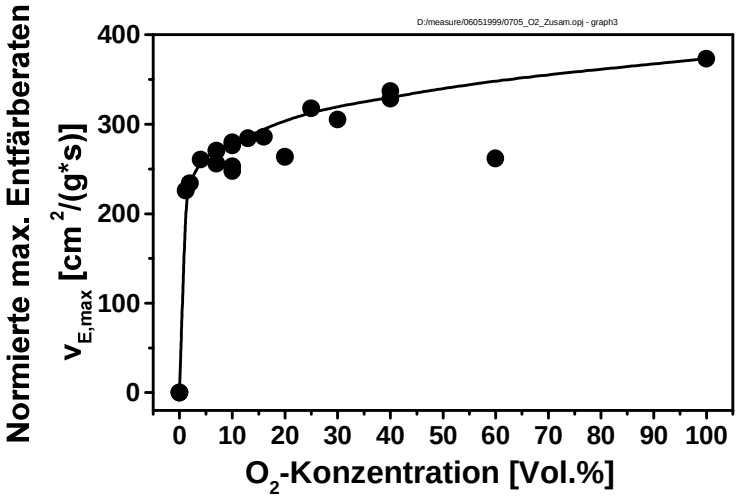


Abb. 5.4.1-4: ***Normierte maximale Entfärberaten als Funktion des O_2-Partialdruckes bei 50% r.F. für eine Aufdampfschicht (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern und Substrattemperatur 50°C, Verwendung einer Standard-Platinbelegung, Einfärbung mit Standard-Einfärbeparametern, Entfärbung mit den angegebenen Gasparametern und T=23°C)***

Qualitativ erinnern die Kurven an Langmuir (Typ II)-Adsorptionsisothermen, wie sie für klassische Gleichgewichts-Adsorbatbelegungen an Pt bekannt sind. Tatsächlich ist aufgrund der gefolgerten geringen Spilloverraten zu erwarten, dass die Einstellung des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes des jeweiligen Reaktivgases am Pt durch das Spillover nicht gestört ist und somit vom Anfang der Umfärbung an von einer Reaktivgasadsorbat-Gleichgewichtsbelegung ausgegangen werden kann.

In Anlehnung an Georg [10, S.37] und unter Berücksichtigung der gefolgerten Spilloveraktivierung kann nun die Spilloverrate (Oberflächendiffusionsrate) des Reaktivgasadsorbates für den Übergang Pt **à** WO_3 als Produkt aus der Wahrscheinlichkeit $\Theta_{i,Pt}^{GG}$, ein Reaktivgasadsorbatteilchen auf dem Pt zu finden, der Übergangswahrscheinlichkeit $\exp\{-E_{akt1,i}/RT\}$ und der Wahrscheinlichkeit $(1-\Theta_{i,WO3})$, einen freien Adsorptionsplatz auf dem angrenzenden WO_3 zu finden, angesetzt werden. Für grosse WO_3-Oberfläche und –reaktivität besteht ein grosses Aufnahmevermögen an Adsorbatspezien und für den WO_3-Bedeckungsgrad mit reaktiven Adsorbatspezien $\Theta_{i,WO3}$ gilt über ein Zeitintervall zu Beginn der Umfärbung hinweg: $\Theta_{i,WO3} << 1$. Somit ist:

(Gl. 5.4.1-2) $$r_{Spillover} \sim \Theta_{i,Pt}^{GG} \cdot \exp(-E_{akt1,i}/kT) \cdot (1-\Theta_{i,WO3}) \approx \Theta_{i,Pt}^{GG} \cdot \exp(-E_{akt1,i}/kT)$$

5.4 Gasochromer Färbeprozess und gasochrom gefärbter Zustand für variierte Platin-Belegung und Gasparameter

Für die Reaktivgasadsorbat-Gleichgewichtsbelegung $\Theta_{i,Pt}^{GG}$ (i=H,O) ergibt sich nun in einem klassischen Bild konkurrierender, wechselwirkungsfreier Adsorption des Reaktivgases (dissoziativ) und atmosphärischen Wassers (molekular) gemäss der Standardadsorptionsliteratur (Christmann [177]):

(Gl. 5.4.1-3a) $$\Theta_{i,Pt}^{GG} = \frac{\sqrt{b'_{i,Pt} \cdot p_{i2}}}{(1 + \sqrt{b'_{i,Pt} \cdot p_{i2}} + b_{H2O,Pt} \cdot p_{H2O})}$$

worin p_{i2} (i=H,O) bzw. p_{H2O} den Reaktivgas- bzw. den H_2O-Druck bezeichnen, $b'_{i,Pt}$ (i=H,O) bzw. $b_{H2O,Pt}$ das Adsorptionsvermögen des Platins für das jeweilige Gas kennzeichnende Koeffizienten sind, die sich wiederum aus mikroskopischen Adsorptionsparameter herleiten lassen (Christmann [177]). Für konstante Pt-Belegung und damit konstantes Pt-Adsorptionsvermögen für das jeweilige Gas sind die genannten Koeffizienten im Rahmen wechselwirkungsfreier Adsorbatteilchen konstant. In diesem Fall ist für jeweils konstante Umgebungsfeuchte auch der H_2O-Term konstant und (Gl. 5.4.1-3a) wird zu:

(Gl. 5.4.1-3b) $$\Theta_{i,Pt}^{GG} = \frac{\sqrt{C_{1,i} \cdot p_{i2}}}{(C_2 + \sqrt{C_{1,i} \cdot p_{i2}})}$$

mit Konstanten $C_{1,i}$ (i=H,O) und C_2 bzw.

(Gl. 5.4.1-3c) $$\frac{1}{\Theta_{i,Pt}^{GG}} = \left(\frac{C_2}{\sqrt{C_{1,i}}} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{p_{i2}}} + 1$$

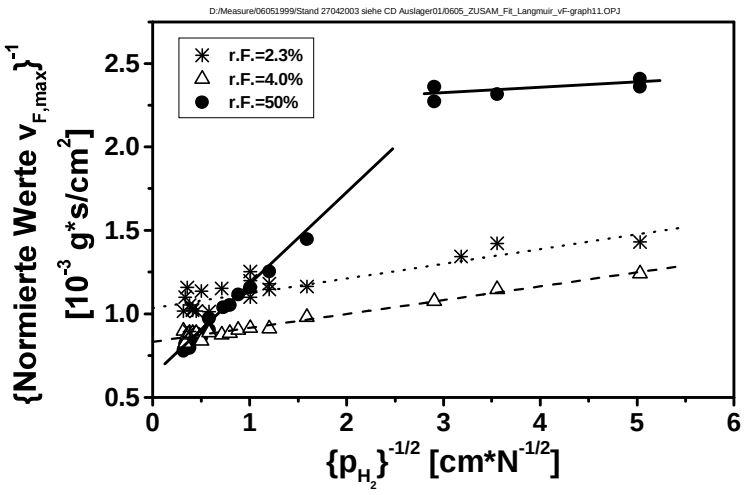


Abb. 5.4.1-5: ***Reziproke der Einfärberaten aus Abb. 5.4.1-3, aufgetragen über*** $1 / \sqrt{p_{H2}}$

Die analoge Auftragung der Reziproken der Umfärberaten über $1/\sqrt{p_{i2}}$ ist in den Abb. 5.4.1-5 (für Einfärbung) und 5.4.1-6 (für Entfärbung) gezeigt. Sie belegt - für Einfärbung bei kleinen Feuchten über einen grossen p_{H2}-Bereich bzw. generell für Umfärbung bei mittlerer Feuchte und kleinen p_{i2} - die klassisch erwartete p_{i2}-Abhängigkeit und damit die Abhängigkeit der Spilloverrate von der Reaktivgasadsorbat-Gleichgewichtsbelegung $\Theta_{i,Pt}^{GG}$ (i=H,O).

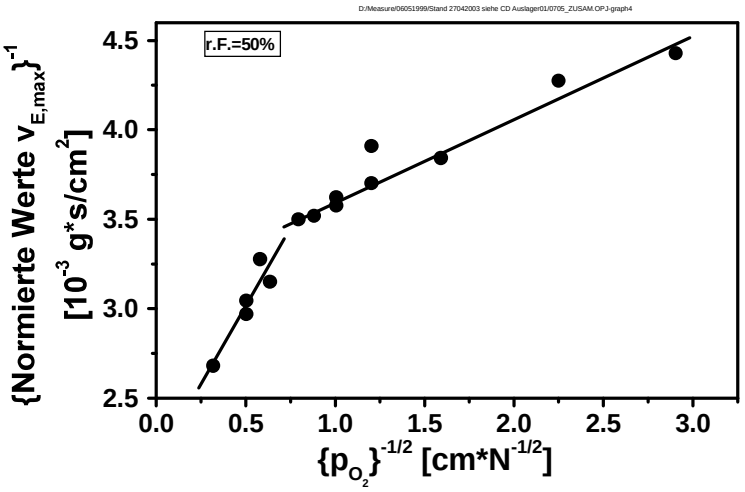


Abb. 5.4.1-6: ***Reziproke der Entfärberaten aus Abb. 5.4.1-4, aufgetragen über*** $1/\sqrt{p_{O2}}$

Weiterhin bestätigen die gleichen bzw. ähnlichen Anstiege der Kurven in Abb. 5.4.1-5 für kleine Feuchten über einen grossen p_{H2}-Bereich bzw. für hohe Feuchte und kleine p_{i2} (i=H,O) allgemein die Konstanz des den H_2O-Adsorptionsterm enthaltenden Faktors $\left(C_2/\sqrt{C_{1,i}}\right)$. Dies bedeutet in einem anschaulichen Bild, dass die H_2O-Belegung der Pt-Oberfläche jeweils so gross war, dass bei möglicherweise äquivalenten Adplätzen für H_2O und Reaktivgas-Adsorbat noch keine Adplatzkonkurrenz bzw. Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung vorhanden war, die die Reaktivgas-Adsorption gebremst hat. Für hohe Feuchten und hohe Reaktivgasdrücke p_{i2} dagegen wurde die gemäss der Gasfeuchte mit H_2O vorbelegte Pt-Oberfläche mit zunehmenden Werten p_{i2} (i=H,O) zunehmend von H_2O ent- und von Reaktivgasadsorbat bevölkert, da die Auftreffrate der Reaktivgasmoleküle bei konstanter H_2O-Auftreffrate zunahm. Eine detailliertere Betrachtung der Feuchte-Abhängigkeit der Umfärberaten erfolgt im anschliessenden Abschnitt 5.4.2.

Neben der Abhängigkeit der Spilloverraten vom Reaktivgasadsorbat-Bedeckungsgrad des Platins entsprechend dem entwickelten Ansatz (Gl. 5.4.1-2) besteht die eingangs dieses

Abschnittes erwähnte Abhängigkeit der Umfärberaten im oberflächenkontrollierten Kinetikregime von der Grösse der Pt-Belegung, die im folgenden näher untersucht wird. Dazu sind in Abb. 5.4.1-7 die gemessenen Umfärberaten über den charakteristischen Pt-Abmessungen (aus Abschnitt 5.3) aufgetragen.

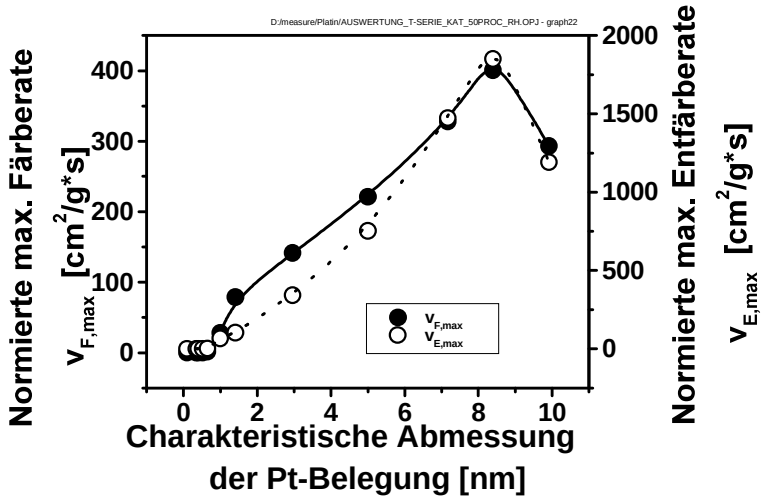


Abb. 5.4.1-7: ***Normierte maximale Einfärbe- und Entfärberaten für eine Aufdampfschicht (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern und Substrattemperatur 50°C, Einfärbung bzw. Entfärbung jeweils mit Standard-Einfärbe- bzw. Entfärbeparametern) als Funktion der charakteristischen Pt-Abmessung (gemäss Abschnitt 5.3)***

Für dispersive Pt-Belegungen mit charakteristischen Abmessungen unter 8nm steigen die Umfärberaten, während sie für Werte oberhalb 8nm wieder abnehmen. Ein solches Verhalten wurde bereits durch Georg [10, S.49f.] und Schweiger [119] berichtet, jedoch gemäss Abschnitt 2.3 mit einem Maximum bei einer „Pt-Dicke“ von 3.5nm. Das von Weis [6] gemäss Abschnitt 2.3 mit Pd-Belegungen gefundene Maximum der Färberaten bei 7.5nm „Dicke“ ist dagegen in guter Übereinstimmung mit dem hier vorgestellten Ergebnis. Die in Abb. 5.4.1-7 gezeigten Kurvenverläufe für Einfärbung und Entfärbung einschliesslich der Maximumsposition sind nahezu identisch, weshalb die Deutung der Abhängigkeiten im folgenden gemeinsam abgehandelt werden wird.

Der anfängliche Anstieg der Umfärberaten mit der Pt-Belegung in Abb. 5.4.1-7 erfolgt gemäss den Ergebnissen in Abschnitt 5.3 gleichzeitig mit einem Anstieg des Reaktivgasadsorptionsvermögens für charakteristische Pt-Abmessungen unter 2nm, einer Zunahme der Pt-Oberfläche $A_{O,Pt}$, einer Abnahme der Länge der oberflächlichen Pt-WO_3-

Phasengrenze l_{3PhG} zumindest ab charakteristischen Pt-Abmessungen oberhalb 2nm und einer Abnahme der freien WO_3-Oberfläche $A_{O,WO3}$.

Eine Erklärungsmöglichkeit für die zunehmenden Umfärberaten wäre die Erhöhung des Pt-Adsorptionsvermögens für die Reaktivgase, die sich vermittels der Koeffizienten für konstante Reaktivgasdrücke p_{i2} in einem erhöhten Pt-Adsorbatbedeckungsgrad $\Theta_{i,Pt}^{GG}$ wiederspiegeln könnte (i=H,O). Aufgrund der fehlenden Kenntnis des genauen funktionellen Zusammenhanges der Parameter $b'_{i,Pt}$ (i=H,O) von der gemessenen Pt4f-Bindungsenergie (s. Abschnitt 5.3) bzw. unmittelbar von der charakteristischen Abmessung der Pt-Belegung lassen sich hierzu keine quantitativen Aussagen treffen. Die Literaturquellen (s. Abschnitte 2.3 und 5.3) belegen jedoch wesentliche Änderungen des Adsorptionsvermögens nur für Pt-Abmessungen unter 2nm und machen damit diese Erklärungsmöglichkeit für die zunehmenden Umfärberaten bis hin zu Pt-Abmessungen von 8nm unwahrscheinlich.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre die zunehmende Grösse der Pt-Oberfläche $A_{O,Pt}$. Zur Diskussion einer möglichen Abhängigkeit der Umfärberaten (bzw. der in ihnen enthaltenen Spilloverraten) von $A_{O,Pt}$ soll die bisher nur bezüglich der Spilloverwahrscheinlichkeit ausformulierte theoretische Spilloverrate weiter ausgeführt werden. Um eine Rate, d.h. um Zahlen über die oberflächliche Pt-WO_3-Grenze diffundierender Adsorbatteilchen je Zeiteinheit, zu erhalten, müssen in (Gl. 5.4.1-2) die Pt-Bedeckungsgrade $\Theta_{i,Pt}^{GG}$ (Anzahl von Adsorbatteilchen je Oberflächenatom / max. Anzahl von Adsorbatteilchen je Oberflächenatom) mit der jeweils max. Anzahl von Adsorbatteilchen je Oberflächenatom $\sigma_{i,Pt}$, mit der Pt-Oberflächenatomdichte $N_{A,Pt}$ (Anzahl Pt-Oberflächenatome je Flächeneinheit), mit dem zum Spillover beitragenden Pt-Oberflächenanteil $\Delta A_{O,Pt}$ sowie mit der Häufigkeit $\nu_{i,Pt}$ je Zeiteinheit versuchter Sprünge über die Potentialbarriere Pt/WO_3 multipliziert werden:

(Gl. 5.4.1-4) $$r_{Umfärbe} \sim r_{spillover} \sim \nu_{i,Pt} \cdot \Theta_{i,Pt}^{GG} \cdot \sigma_{i,Pt} \cdot N_{A,Pt} \cdot \Delta A_{O,Pt} \cdot \exp(-E_{akt1,i} / kT))$$

Bei Sprungweiten der Spillover-Diffusionssprünge von der Grössenordnung mehrerer Oberflächenatomabstände ist für kleine Pt-Belegungen wahrscheinlich, dass die gesamte Pt-Oberfläche zum Spillover beiträgt: $\Delta A_{O,Pt} = A_{O,Pt}$. Eine Zunahme von $A_{O,Pt}$ mit der charakteristischen Pt-Abmessung für inselartige Pt-Belegungen (charakteristische Abmessungen der Pt-Belegung unterhalb 8nm) sollte dann eine mit der Pt-Gesamtoberfläche $A_{O,Pt}$ zunehmende Umfärberate hervorrufen:

(Gl. 5.4.1-5) $r_{Umfärbe} \sim r_{spillover} \sim \nu_{i,Pt} \cdot \Theta_{i,Pt}^{GG} \cdot \sigma_{i,Pt} \cdot N_{A,Pt} \cdot A_{O,Pt} \cdot \exp(-E_{akt1,i} / kT))$

Dies kann den anfänglichen Anstieg der Umfärberaten mit zunehmender Pt-Belegung für den gesamten Bereich von Pt-Abmessungen unterhalb 8nm erklären und widerlegt die unbewiesene Erklärung von Georg [10, S.50] und Schweiger [119] auf Grundlage der Länge der oberflächlichen Pt-WO_3-Phasengrenze.

Der dem Maximum der Umfärberaten mit weiter zunehmender Pt-Belegung folgende Abfall in Abb. 5.4.1-7 erfolgt gleichzeitig mit einem Übergang vom oberflächenkontrollierten Kinetikregime zu einem Sättigungsverhalten, das von Beginn der Umfärbung an die Kinetikbegrenzung setzt. Ein solches Sättigungsverhalten wurde durch Seeger [178] an denselben Schichten wie innerhalb dieser Arbeit - mit verwendeten Pt-Belegungen leicht oberhalb des Maximums der Umfärberaten - detailliert nachgewiesen. Die Art der Kinetik schliesst eine im betrachteten Bereich von Pt-Belegungen möglicherweise abnehmende freie Pt-Oberfläche sowie die abnehmende Länge der oberflächlichen Pt-WO_3-Phasengrenze (s. Abschnitt 5.3) als mögliche Erklärungen aus. Dagegen deutet sie auf die Abnahme der WO_3-Oberfläche $A_{O,WO3}$ (s. Abschnitt 5.3) als Ursache für den beobachteten Abfall der Umfärberaten.

Zur Untersuchung einer möglichen Abhängigkeit der maximalen Umfärberaten von der Grösse der der WO_3-Oberfläche wurde die WO_3-Schichtdichte (als reziprokes Mass für die spezifische WO_3-Schichtoberfläche) durch Veränderung der Substrattemperatur beim Aufdampfen gezielt variiert. Die bei zunehmender Substrattemperatur gemäss Abschnitt 5.1.2 gleichzeitig zu erwartende Stöchiometrieänderung wurde durch Verwendung nur sehr dünner WO_3-Schichten (minimierte Heizdauer **à** minimierte O:W-Änderung des Quellenmateriales sowie minimierte Temperung bereits aufgedampften Materiales) gering gehalten. Die mit einer Änderung der Werte O_{total}:W (infolge Stöchiometrieänderung) gemäss Abschnitt 5.2.3 zu erwartende Änderung des maximalen Färbegrades ΔOD (d.h. des max. optischen Schalthubes) mit Einfluss auf die maximalen Umfärberaten konnte deshalb vernachlässigt werden. Die in Abb. 5.4.1-8 als Funktion der Schichtdichte aufgetragenen Werte der maximalen Umfärberaten (charakteristische Abmessung der Pt-Belegung leicht oberhalb des Maximums in Abb. 5.4.1-7) mit nahezu identischem Kurvenverlauf sprechen für die vermutete Abhängigkeit von der WO_3-Oberfläche $A_{O,WO3}$.

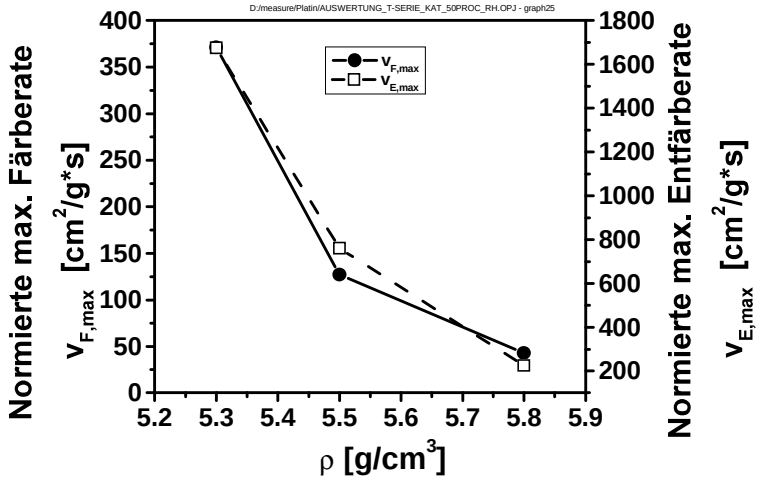


Abb. 5.4.1-8: ***Werte der normierten maximalen Färbe- und Entfärberaten für Aufdampfschichten (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern und variierter Substrattemperatur, charakteristische Grösse der Pt-Belegung 9nm, Einfärbung bzw. Entfärbung jeweils mit Standard-Einfärbe- bzw. Entfärbeparametern) als Funktion der Dichte***

Das genannte Ergebnis für herstellungsbedingt variierte WO_3-Schichtoberfläche kann analog auf den Fall verringerter freier WO_3-Oberfläche infolge Pt-Überdeckung übertragen werden. Einerseits geben die mikroskopischen Aufnahmen für hohe Pt-Belegungen in Abschnitt 5.3 eine anschauliche Vorstellung der drastischen Abnahme der (geometrischen) WO_3-Oberfläche. Andererseits ist angesichts der „zerklüfteten“ Schichtoberfläche bis weit in die WO_3-Poren vorliegendes Pt anzunehmen, womit ein wesentlicher Anteil der WO_3-Oberfläche für die Reaktivgasadsorbataufnahme und folgende WO_3-Oberflächenreaktion nicht mehr zur Verfügung steht.

Die diskutierten Ergebnisse gestatten die Deutung der Abnahme der Umfärberaten mit der charakteristischen Pt-Abmessung oberhalb 8nm hauptsächlich als Folge der abnehmenden freien WO_3-Oberfläche $A_{O,WO3}$ in Revision einer früheren Deutung (Stolze [121]). Dies bestätigt die diesbezügliche unbewiesene Annahme von Schweiger [119] und verwirft die Interpretation nach Georg [10, S.50] auf der Basis der Länge der oberflächlichen Pt-WO_3-Phasengrenze.

Für charakteristische Abmessungen der Pt-Belegung oberhalb des Maximums der Umfärberaten in Abb. 5.4.1-7 ist das Spillover durch reduzierten Abtransport des Reaktivgasadsorbates von der oberflächlichen Pt-WO_3-Grenze gebremst, verursacht durch eine verringerte Aufnahmefähigkeit des WO_3. Auf dem WO_3 entlang der Pt-WO_3-Grenze

ergibt sich anschaulich ein Adsorbatrückstau. Damit ist das Spillover in diesem Bereich charakteristischer Pt-Abmessungen nicht mehr der kinetisch begrenzende Schritt. Zur Einbeziehung des gefundenen Zusammenhanges mit der freien WO_3-Oberfläche $A_{O,WO3}$ muss in (Gl. 5.4.1-2) die Gesamtmenge für das Spillover verfügbarer Adplätze an der WO_3-Oberfläche berücksichtigt werden. Diese ist gleich dem Produkt aus dem Anteil freier Reaktivgas-Adplätze an der WO_3-Oberfläche $(1-\Theta_{i,WO3})$, der max. Anzahl von Adsorbatteilchen je Oberflächenatom $\sigma_{i,WO3}$, der WO_3-Oberflächenatomdichte (Anzahl WO_3-Oberflächenatome je Flächeneinheit) $N_{A,WO3}$ und dem durch das Spillover unmittelbar (ohne weiteren Diffusionsschritt) erreichbaren WO_3-Oberflächenanteil $\Delta A_{O,WO3}$. Damit ergibt sich für die maximalen Spillover- bzw. die Umfärberaten:

(Gl. 5.4.1-6) $$r_{Umfärbe} \sim r_{spillover} = \nu_{i,Pt} \cdot \Theta_{i,Pt}^{GG} \cdot \sigma_{i,Pt} \cdot N_{A,Pt} \cdot A_{O,Pt} \cdot \exp(-E_{akt1,i}/kT) \cdot \cdot \sigma_{i,WO3} \cdot N_{A,WO3} \cdot \Delta A_{O,WO3} \cdot (1-\Theta_{i,WO3})$$

Da die Oberflächendiffusion am WO_3 eingangs dieses Abschnittes als schnell gegenüber dem Spillover erkannt worden war (d.h. offensichtlich eine höhere Diffusionskonstante aufweist), muss zwischen dem direkt durch Spillover erreichbaren WO_3-Oberflächenanteil $\Delta A_{O,WO3}$ und der Gesamtgrösse der WO_3-Oberfläche $A_{O,WO3}$ nicht weiter unterschieden werden. Die für Schichten hoher spezifischer Oberfläche (Substrattemperaturen 50-200°C) gefundene Proportionalität der (unnormierten) Werte $\nu_{F,max}$ zur Dicke und damit zur WO_3-Gesamtoberfläche $A_{O,WO3}$ bestätigen dies. Letztlich ergibt sich damit zu Beginn der Umfärbung $(\Theta_{i,WO3} << 1)$:

(Gl. 5.4.1-6) $$r_{Umfärbe} \sim r_{spillover} = \nu_{i,Pt} \cdot \Theta_{i,Pt}^{GG} \cdot \sigma_{i,Pt} \cdot N_{A,Pt} \cdot A_{O,Pt} \cdot \exp(-E_{akt1,i}/kT) \cdot \cdot \sigma_{i,WO3} \cdot N_{A,WO3} \cdot A_{O,WO3}$$

Zusammenfassend ergibt sich für die Abhängigkeit der maximalen Umfärberaten von der charakteristischen Abmessung der Pt-Belegung die in Abb. 5.4.1-9 schematisch wiedergegebene Situation. Für sehr kleine Pt-Belegungen (Zone I) trägt die gesamte Pt-Oberfläche zum Spillover bei und die gleichzeitige Zunahme der Pt-Oberfläche und des Adsorptionsvermögens des Platins verursacht vermutlich durch einen Mischeffekt den beobachteten Anstieg der maximalen Umfärberaten mit oberflächenbegrenzter Kinetik. Für weiter zunehmende Cluster- bzw. Aggregatgrösse (Zone II) ist allein der weitere Anstieg der

freien Pt-Oberfläche für den weiteren Anstieg der maximalen Umfärberaten verantwortlich. In einer Übergangszone (III) führt die durch Pt-Bedeckung abnehmende freie WO_3-Substratoberfläche zu einer Kinetikbegrenzung mit der Folge eines Maximums. Es besteht eine gemischte Abhängigkeit von der freien Pt- bzw. WO_3-Oberfläche. Die Maximumsposition fällt mit einem Maximum im Produkt aus gemessener freier Pt-Oberfläche und freier WO_3-Oberfläche im Bereich einsetzender Pt-Schichtbildung zusammen. Das Maximum der maximalen Umfärberaten befindet sich also gerade im Optimum zwischen der Grösse des Reaktivgasadsorbat-Reservoirs Pt-Oberfläche und der Grösse der aufnehmenden (Pt-unbedeckten) WO_3-Oberfläche, die sich gegenseitig begrenzen. Die von Weis [6] für ein anderes Katalysatormaterial gefundene Maximumsposition bei etwa gleicher „Katalysatordicke“ ist ein Indiz für einen reinen Geometrieeffekt, wie hier geschlussfolgert.
In der anschliessenden Zone IV führt die weiter abnehmende freie WO_3-Substratoberfläche zu einem Abfall der maximalen Umfärberaten mit einer sättigungsbegrenzten Kinetik.

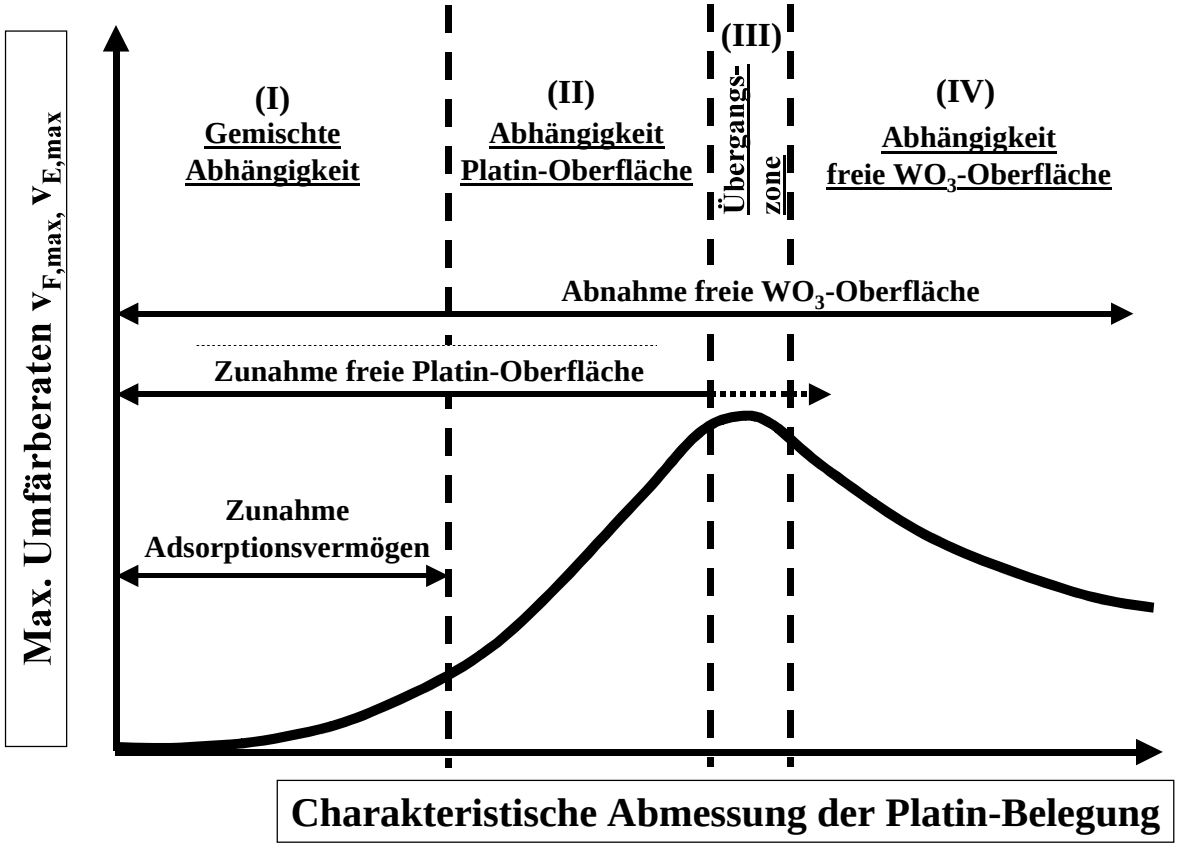


Abb. 5.4.1-9: ***Schematische Übersicht über die Abhängigkeit der maximalen Umfärberaten von der charakteristischen Abmessung der Pt-Belegung***

Eine Dominanz des Effektes der abnehmenden Länge der oberflächlichen Pt-WO_3-Phasengrenze l_{3PhG} auf die Umfärberaten (gemäss Schweiger [119] für den Bereich zunehmender Umfärberaten sowie gemäss Georg [10, S.50] für den gesamten Bereich verwendeter Pt-Belegungen) kann auf der Grundlage der innerhalb dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse ausgeschlossen werden.

5.4.2 Abhängigkeit der Umfärbekinetik von der Feuchte

Die **maximalen Färberaten** als Funktion der H_2-Partialdrücke waren in den Kurven der Abb. 5.4.1-3 in Abschnitt 5.4.1 auch für drei verschiedene Feuchten dargestellt worden. Für sehr geringe Feuchten (2.3 bzw. 4.0% r.F. bei 23°C) belegte die Linearität der $(1/v_{F,max})$-Auftragung über $\left(1/\sqrt{p_{H2}}\right)$ eine durch gleichzeitige H_2O-Adsorption unbeeinflusste klassische Langmuir (Typ II)-Adsorption am Pt, während für 50% r.F. bereits ab kleinen Werten p_{H2} eine bedeutende Adplatzkonkurrenz zwischen H_2O- und H-Adteilchen geschlussfolgert worden war.

Einerseits ist dabei der bei 50% r.F. anfänglich verzögerte Anstieg der Werte $v_{F,max}$ mit p_{H2} interessant, dem sich für hohe Drücke p_{H2} eine lineare Zunahme anschliesst. Trotz der Überlegenheit molekularer H_2O-Adsorption gegenüber dissoziativer H_2-Adsorption in Konkurrenz um eventuell äquivalente Pt-Adplätze (Christmann [177]) muss man zu seinem Verständnis annehmen, dass H-Adteilchen mit zunehmendem H_2-Druck zunehmend adsorbiertes Wasser verdrängen. Dies ist angesichts der bei konstanter H_2O-Auftreffrate (p_{H2O}=const) gleichzeitig steigenden H_2-Auftreffrate auf die Pt-Oberfläche anschaulich verständlich.

Andererseits lässt sich eine Zunahme der maximalen Färberaten von 2.3 zu 4.0% r.F. für jeweils konstanten H_2-Partialdruck beobachten. Für den Bereich vom H_2-Druck nahezu unabhängiger Werte $v_{F,max}$ kann nur die Feuchte dafür verantwortlich gemacht werden. Dieser Effekt lässt sich nicht allein durch Betrachtung der Adsorption am Pt erklären, da ein erhöhter Wert p_{H2O} einen gemäss (Gl. 5.4.1-3 a-c) erhöhten Wert C_2 und folglich einen erhöhten Anstieg der (4%r.F.)-Kurve in Abb. 5.4.1-5 nach sich ziehen müsste, was nicht der Fall ist.

Zur Erklärung der mit der Feuchte beschleunigten Einfärbung wurden Messungen der Werte $v_{F,max}$ als Funktion der Feuchte bei konstantem H_2-Druck hinzugezogen. Abb. 5.4.2-1 zeigt

diese Abhängigkeit für drei verschieden hergestellte WO_3-Schichten. Sie bestätigen qualitativ die Befunde von Bange [9]. Unabhängig von den herstellungsbedingt verschiedenen Schichteigenschaften und unterschiedlichen Werten des jeweiligen H_2-Druckes weisen alle Kurven ein Maximum der $v_{F,max}$ bei mittleren bis hohen Feuchten auf.

Die Kinetik im Bereich des Anstieges von $v_{F,max}$ erweist sich als oberflächendiffusionsbegrenzt, da einerseits eine $\sqrt{t}$-Abhängigkeit der zugehörigen $\Delta OD(t)$-Kurven in Einklang mit Georg [136] gefunden wurde, andererseits die Diffusionsraten für Volumendiffusion zu gross wären. Auch Levy [122], Vondrak [123], Bludska [124] und Georg [10, S.103] befürworten gemäss Abschnitt 2.3 eine dem WO_3 zuzuordnende, vom H_2O beschleunigte, H-Oberflächendiffusion. Der Adsorbatabtransport entlang der WO_3-Oberfläche geschieht dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit unter Benutzung der H_2O-Adsorbatbelegung als „Brückenvermittler“ und damit als Diffusionsbeschleuniger (Georg [10, S.103], Arnoldussen [18], Levy [122], Stolze [121,125], Vondrak [123], Bludska [124]). Er könnte analog dem „Grotthus’schen Sprungmechanismus“ von H_3O in wässrigen Elektrolyten gemäss Holze [179] vonstatten gehen.

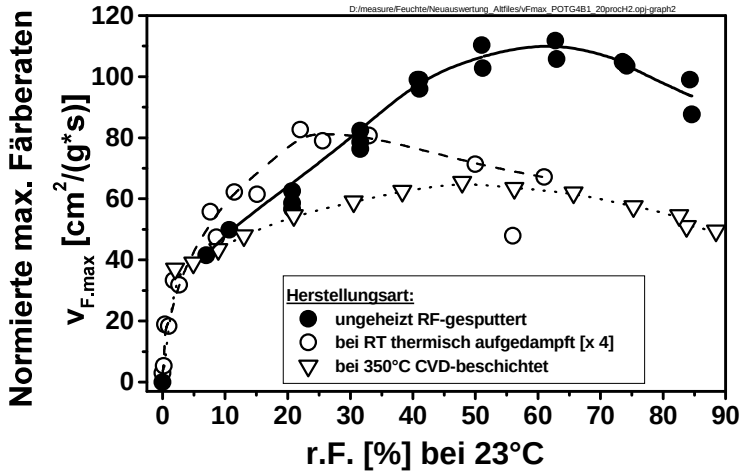


Abb. 5.4.2-1: ***Messungen der Werte $v_{F,max}$ als Funktion der Feuchte bei konstantem H_2-Druck für drei verschieden hergestellte WO_3-Schichten (Einfärbung mit Standard-Platinbelegung und 100Vol.%H,)***

Im Weiteren wurde die Massenzunahme durch H_2O-Adsorbat an einer identisch wie die Aufdampfschicht aus Abb. 5.4.2-1 hergestellten WO_3-Schicht auf Au/Schwingquarz mittels Schwingquarzmessung (s. Abschnitt 4.1) gemessen. Die Korrelation der maximalen

Einfärberaten $v_{F,max}$ aus Abb. 5.4.2-1 mit der so bestimmten H_2O-Adsorbatmenge bei zunehmender Feuchte ist in Abb. 5.4.2-2 gezeigt, die die H_2O-Adsorptionsmessung im zusätzlichen Insetgraph enthält.

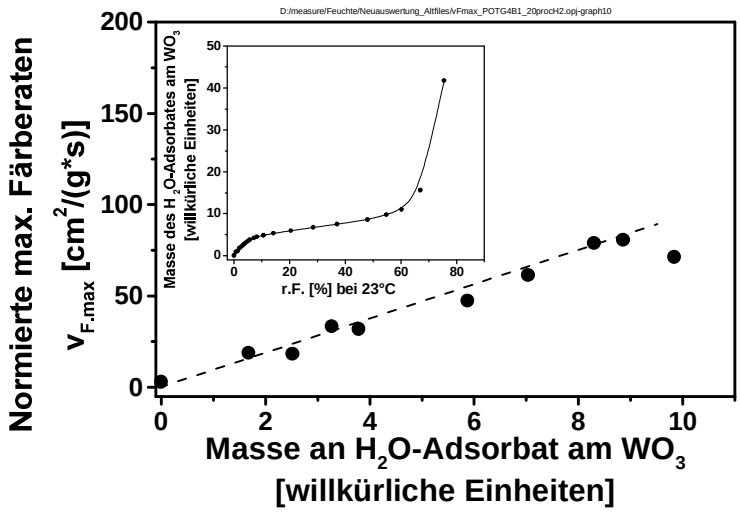


Abb. 5.4.2-2: ***Flächendichte-normierte maximale Färberaten für die Aufdampfschicht aus Abb. 5.4.2-1 in Abhängigkeit von der H_2O-Adsorbatbelegung der WO_3-Schicht (Stolze [121]). Der Insetgraph zeigt die gemessene H_2O-Adsorptionsisotherme.***

Gemäss Abb. 5.4.2-2 folgt die Adsorption qualitativ einer BET-Adsorptionsisotherme $\Theta_{H2O,WO3} \sim p_{H2O} / \left(1 + D_1 \cdot p_{H2O} + D_2 \cdot p_{H2O}^2\right)$ (Henzler [180], D_1 und D_2 sind Konstanten), die auch quantitativ bis zu 55% r.F. erfüllt ist, und bestätigt die von Levy [122] mittels chemischer Analyse an WO_3/Pt-Pulvern gefundene Abhängigkeit. Abb. 5.4.2-2 zeigt unterhalb 30% r.F. (Abschluss der ersten H_2O-Adsorbatmonolage nach Levy [122]) eine proportional mit der H_2O-Adsorbatmenge zunehmende maximale Färberate $v_{F,max}$. Dies ist der erste bekannte Nachweis der Proportionalität durch direkte Korrelation von H_2O-Adsorbatmenge und maximaler Färberate. Der beobachtete Anstieg der Werte $v_{F,max}$ mit der Feuchte (bzw. der zugehörigen H_2O-Adsorbatmenge) in Abb. 5.4.2-1 wird dabei umso kürzer, je höher der verwendete H_2-Druck ist. Diese Verschiebung der Maximumsposition der Werte $v_{F,max}$ mit dem H_2-Druck ist in Abb. 5.4.2-3 für die ungeheizt hergestellte Aufdampfschicht aus Abb. 5.4.2-1 und Abb. 5.4.2-2 veranschaulicht. Der Wechsel zu einer oberflächenkontrollierten Kinetik für Feuchtewerte oberhalb der $v_{F,max}$-Maximumsposition in Abb. 5.4.2-1 und die Zuordnung dieses Kinetikregimes in Abschnitt 5.4.1 zu den Prozessen Adsorption und Spillover verweisen auf eine mit zunehmendem H_2-Druck früher einsetzende

H- und H_2O-Adplatzkonkurrenz am Pt als Grund für die in Abb. 5.4.2-3 beobachtete $v_{F,max}$ -Maximumsverschiebung und den nachfolgenden Abfall der $v_{F,max}$ mit weiter zunehmender Feuchte. Je grösser der H_2-Partialdruck und folglich der durch H-Adteilchen beanspruchte Anteil an äquivalenten Pt-Adplätzen ist, desto kleinere H_2O-Belegungen behindern eine weitere Zunahme des H-Bedeckungsgrades bereits. Eine solche H_2O-Blockade der Pt-Oberfläche als Erklärung für die Maxima der $v_{F,max}$ in Abb.5.4.2-1 wird durch Schweiger [119] favorisiert.

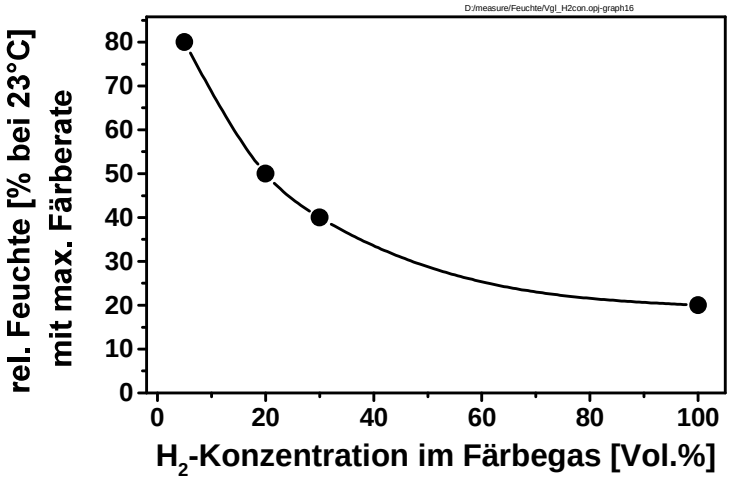


Abb. 5.4.2-3: ***Werte der relativen Feuchte mit maximaler Färberate für die Aufdampfschicht aus Abb. 5.4.2-1 und 2 in Abhängigkeit von der H_2-Konzentration im H_2:Ar-Färbegas (Stolze [125])***

Eine alternative Erklärungsmöglichkeit für das Maximum in $v_{F,max}$ wäre die Annahme einer H- und H_2O-Adsorbat-Wechselwirkung in Form einer Reaktion zu einer transportfähigen und mit WO_3 erst reaktionsfähigen H-Spezies, z.B. nach Wagner [115] und Kizhakevariam [116] gemäss

(5.4.2-1) $H_{ad}+H_2O_{ad}\rightarrow H_3O_{ad}$

Die Bildungsrate dieser Spezies am Pt wäre der kinetisch begrenzende Schritt, der die Färberate festlegen würde:

$$(5.4.2\text{-}2)\qquad v_{F,max} \sim \frac{d[H_3O_{ad}]}{dt} = k_{reaktion}\cdot\Theta^{GG}_{H,Pt}\cdot\Theta^{GG}_{H2O,Pt}$$

$$= k_{reaktion}\cdot\frac{\sqrt{b_{H,Pt}\cdot p_{H2,Pt}}\cdot b_{H2O,Pt}\cdot p_{H2O,Pt}}{\left(1+\sqrt{b_{H,Pt}\cdot p_{H2,Pt}}+b_{H2O,Pt}\cdot p_{H2O,Pt}\right)^2}$$

Dieser Fall einer klassischen Langmuir-Hinshelwood-(LH-)Reaktionskinetik infolge konkurrent adsorbierender Reaktionspartner würde bei Variation der Konzentration eines der

beiden Partner zu einem Maximum in $v_{F,max}$ führen. Dieser Erwartung widerspricht jedoch die Abwesenheit eines Maximums in $v_{F,max}$ bei Variation von p_{H2} und konstantem p_{H2O} in Abb. 5.4.1-3 (Abschnitt 5.4.1).

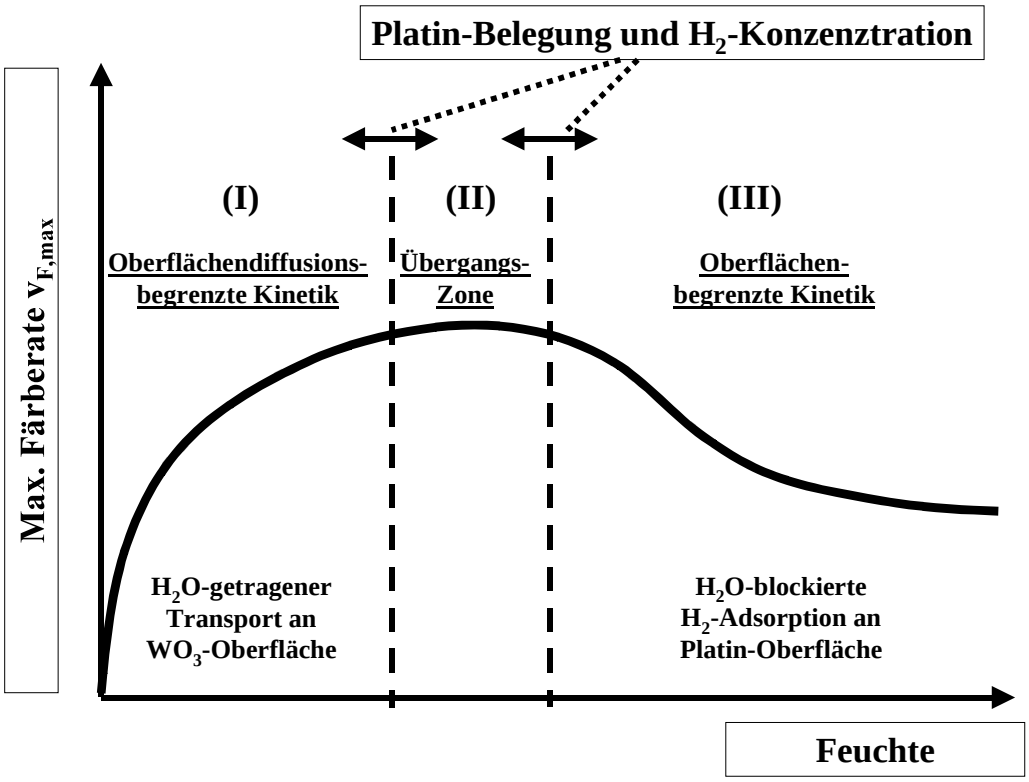


Abb. 5.4.2-4: ***Schematische Übersicht über die Abhängigkeit der maximalen Färberate $v_{F,max}$ von der Feuchte mit Andeutung des zusätzlichen Einflusses von Pt-Belegung und H_2-Konzentration.***

Zusammenfassend ergibt sich für die Feuchteabhängigkeit der maximalen Färberaten $v_{F,max}$ das in der Übersicht Abb. 5.4.2-4 wiedergegebene Verhalten. Für kleine Feuchten (Zone I) ist eine durch adsorbiertes H_2O vermittelte WO_3-Oberflächendiffusion der H-Adteilchen kinetisch begrenzend. Ihr Abtransport von der WO_3-Seite der oberflächlichen Pt-WO_3-Phasengrenze entlang der äusseren und inneren WO_3-Oberflächen und das vorangehende Spillover (Pt **à** WO_3) werden vermutlich gleichermassen beschleunigt, wenn ein hinreichend dichtes H_2O-Adsorbatnetz (oder ein Adsorbatfilm) vorliegt, an dem sich die H-Spezie an OH-Gruppen oder H_2O-Molekülen entlang bewegen kann [10,18,119,123,124]. In einer Momentaufnahme diffundierenden H-Adsorbates würde dieses als H_3O gemäss Stolze [121] oder hydratisiertes H_3O gemäss Chen [117] erscheinen, sodass das H_3O nur ein Übergangszustand von diffundierendem H ist. Für das Vorliegen der reaktiven H-Spezien als

H_3O spricht auch der vom H_2O-Adsorbat beschleunigte H-Transport, der nur für H in Form von H_3O und OH in wässrigen Elektrolyten bekannt ist (Holze [179]). Andererseits ist die Notwendigkeit der H-Spezien in der Form von H_3O für die eigentliche WO_3-Reaktion aufgrund der abwesenden LH-Reaktionskinetik ausgeschlossen.

Wenn infolge des weiter steigenden H_2O-Partialdruckes die Adplatzkonkurrenz zwischen adsorbiertem H_2O und H zu einem Mangel an H-Adplätzen am Pt führt, ergibt sich eine oberflächenbegrenzte Kinetik mit erneutem Abfall der maximalen Färberaten (Zone III) infolge einer geringeren Bildungsrate von H am Platin. Der Übergangsbereich (Zone II) zwischen den beiden Kinetikregimen weist eine gemischte Abhängigkeit auf. Die Übergänge der Zonen I bis III sind wie angedeutet durch Variation des H_2-Partialdruckes und der Grösse der Pt-Belegung verschiebbar. Ein höherer H_2-Partialdruck verschiebt sie für konstante Pt-Belegung zu kleineren Werten der relativen Feuchte. Ebenso ist aus der vorliegenden Arbeit empirisch bekannt, dass eine Verringerung der charakteristischen Grösse der Pt-Belegung bei konstantem H_2-Partialdruck dieselbe Wirkung hat. Die letztgenannten beiden Effekte basieren auf einer Verstärkung der Wirkung der H_2O- und H-Adplatzkonkurrenz.

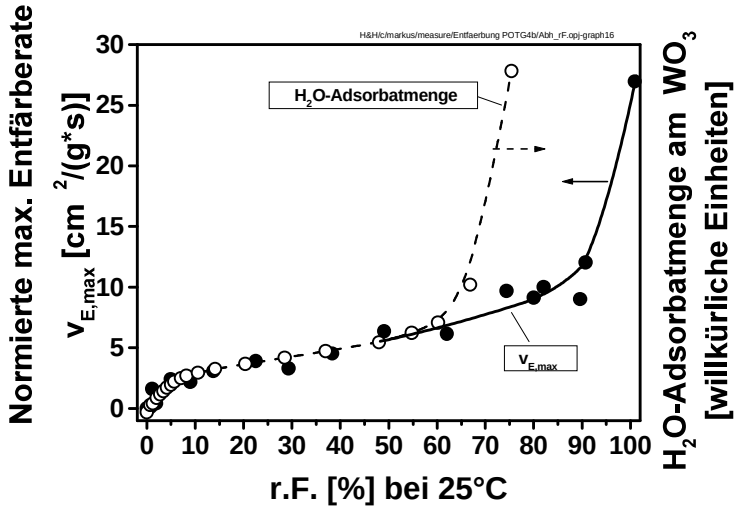


Abb. 5.4.2-5: ***Normierte Werte der maximalen Entfärberate (linke Ordinate) und H_2O-Adsorbatmenge am WO_3 (aus Abb. 5.4.2-2) jeweils als Funktion der relativen Feuchte bei 25°C für eine Aufdampfschicht (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern, Substrattemperatur 50°C, Verwendung einer Standard-Platinbelegung sowie von Standard-Einfärbe- und Entfärbeparametern bei variierter Feuchte)***

Die **maximalen Entfärberaten** in Abhängigkeit von der Feuchte sind in Abb. 5.4.2-5 für eine ungeheizt thermisch reaktiv aufgedampfte Schicht aufgetragen; zum Vergleich ist noch einmal die BET-H_2O-Adsorptionsisotherme aus Abb. 5.4.2-2 gezeigt. Die Korrelation der

Werte $v_{E,max}$ mit den Werten der H_2O-Adsorbatmenge konnte nur bis 70% r.F. (23°C) erfolgen, da die benutzte Schwingquarzmessmethode nur 10% totale Massenänderung infolge Adsorption gestattete.

Abb. 5.4.2-6 zeigt nun die Auftragung der Werte $v_{E,max}$ als Funktion der H_2O-Adsorbatmenge (beide Grössen aus Abb. 5.4.3-5) mit eingezeichnetem Trend.

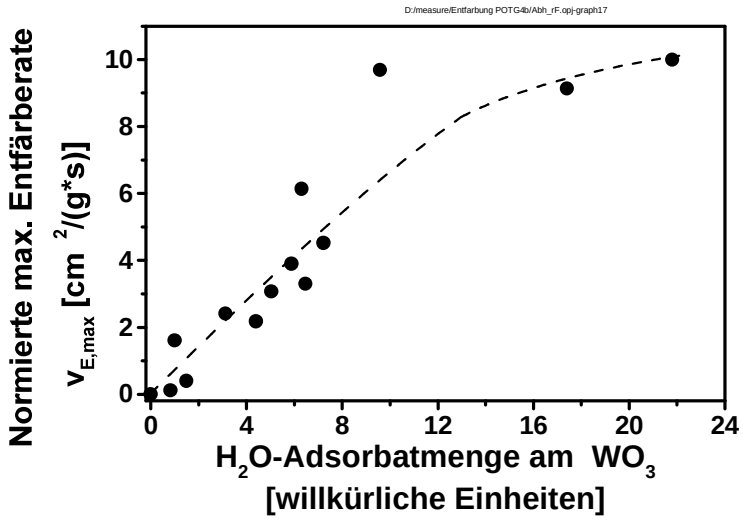


Abb. 5.4.2-6: ***Auftragung der Werte $v_{E,max}$ als Funktion der H_2O-Adsorbatmenge (beide Grössen aus Abb. 5.4.2-5) mit eingezeichnetem Trend***

Im Bereich bis 8 Einheiten der H_2O-Adsorbatmenge (entsprechend ca. 30% r.F. bei 23°C) besteht mit hoher Wahrscheinlichkeit eine lineare Abhängigkeit der Werte $v_{E,max}$ von der H_2O-Adsorbatmasse. Diese geht wie schon für die Einfärbung bei kleinen Feuchten mit einer oberflächendiffusionsbegrenzten Kinetik der ΔOD(t)-Kurven einher. Zusammen mit der in Abschnitt 5.4.1 für konstante mittlere Feuchte und grosse Pt-Belegungen gefundenen Abhängigkeit der Entfärberate von der Grösse der WO_3-Oberfläche spricht dies für einen Oberflächendiffusionsschritt der reaktiven O-Spezies auf dem WO_3 und gegen eine Oxidation von O-Leerstellen lediglich an der oberflächlichen Pt-WO_3-Phasengrenze. Für die Oberflächendiffusion darf man aufgrund der Analogie zur Feuchteabhängigkeit der Einfärbung bei kleinen Feuchten einen vom H_2O getragenen Transport des O-Adsorbates entlang der WO_3-Oberfläche zu den Orten der Oxidation annehmen.

Der weitere Anstieg der Entfärberate oberhalb 30% r.F. (u.a. auch seine nochmalige Zunahme ab 70% r.F.) unterscheidet die Entfärberaten jedoch von den zugehörigen Färberaten in diesem Feuchtebereich. Die beobachtete Zunahme der Entfärberate wird bis ~50% r.F. durch eine oberflächenbegrenzte Entfärbekinetik (Werte $v_{E,max}$ oberhalb des Maximums in Abschnitt 5.4.1), darüber durch eine erneut diffusionsbegrenzte Entfärbekinetik begleitet.

Eine Erklärungsmöglichkeit für den Bereich mittlerer Feuchten wäre nach Fisher [118] die Bildung einer (mit dem WO_3 erst reaktionsfähigen) OH-Spezies am Pt aus adsorbiertem H_2O und O:

(Gl. 5.4.2-3) $$O_{ad} + H_2O_{ad} \rightarrow 2OH_{ad}$$

sodass H_2O ein Reaktionspartner in einer Reaktion auf dem Pt würde. In einer klassischen LH-Kinetik als Folge der auf äquivalenten Adplätzen konkurrent adsorbierenden O- und H_2O-Adteilchen würde die Bildungsrate des OH (und damit die Entfärberate) als Funktion jeweils eines der Partialdrücke bei konstantem zweiten Partialdruck ein Maximum aufweisen. Die Abwesenheit eines solchen Maximums für variierten O_2-Partialdruck (s. Abb. 5.4.1-4) und für variierten H_2O-Partialdruck (s. Abb. 5.4.2-5) spricht im Rahmen einer Adsorbat-Adsorbat-Reaktion am Pt gegen die Äquivalenz der O- und H_2O-Adplätze oder gegen die generelle Notwendigkeit einer OH-Spezies für die WO_3-Entfärbereaktion (also in beiden Fällen gegen die Möglichkeit einer LH-Kinetik). Die für kleine Feuchten mit der H_2O-Adsorbatmenge beschleunigte Oberflächendiffusion und ein für oxidierende O-Spezien nur in der Form OH vom H_2O unterstützter Sprungmechanismus (Holze [179]) sprechen dennoch für das zeitweilige Vorliegen der reaktiven O-Spezien als OH.

Eine Erklärungsmöglichkeit für die Entfärberaten bei hohen Feuchten (oberhalb 50% r.F. bei 23°C) wäre eine Reaktion zwischen H_2O-Adsorbat und atmosphärischem O_2 bereits im H_2O-Adsorbatfilm auf dem WO_3 (z.B. gemäss (Gl. 5.4.2-3) – jedoch ohne Mitwirkung des Katalysators). Ein katalysatorunabhängiger WO_3-Entfärbeprozess bei ausreichenden O- und H_2O-Partialdrücken ist aus der Erfahrung eines Bleichens elektrochrom (Georg [10, S.48f.]), photochrom (Bechinger [47], Zhang [52]) und elektrisch gefärbter Schichten (diese Arbeit) an O_2-haltigen feuchten Gasen ohne Pt-Belegung bekannt. Im Gegensatz zu berichteten totalen Entfärbezeiten von 5 Tagen für Aufdampfschichten (Georg [10, S.48]) erfolgte die Entfärbung elektrisch eingefärbter DC-Sputterschichten dieser Arbeit bei 80% r.F. (23°C) mit maximalen Entfärbegeschwindigkeiten von der Grössenordnung $10 cm^2/(g \cdot s)$, was die Beträge der maximalen Entfärberaten bei dieser Feuchte in Abb. 5.4.2-5 gut wiederspiegelt. Weiterhin

wurde für photochrome Einfärbung (für konstante Umgebungsfeuchte 50% bei 23°C und konstante Strahlungsdichte) eine Vergrösserung der erreichbaren ΔOD im stationären Färbezustand um ca. 30% beim Übergang von 20Vol.% zu 0Vol.% O_2 beobachtet, was ebenfalls für beträchtliche Entfärberaten spricht.

Der Wegfall der für Entfärbung bei mittleren Feuchten an den Katalysator geknüpften, oberflächenbegrenzten Kinetik (s. Abschnitt 5.4.1) bei hohen Feuchten wäre mit einem katalysatorunabhängigen Entfärbeprozess ebenfalls verständlich. Ein solcher könnte dann die Abwesenheit eines bei H_2O-Blockade des Katalysators erwarteten Maximums in Abb. 5.4.2-5 erklären, ohne notwendige Adsorbat-Adsorbat-Reaktionen am Pt mit nichtkonkurrent adsorbierenden Eduktteilchen voraussetzen zu müssen. Das heisst, dass eine durch H_2O-Blockade der Pt-Oberfläche gedrosselte Entfärberate durch eine mit der H_2O-Adsorbatmenge am WO_3 zunehmende Entfärberate in einem katalysatorunabhängigen zweiten Prozess überkompensiert worden wäre, um den starken Anstieg der Entfärberaten ab ~70 % r.F. in Abb. 5.2.4-5 verursachen zu können.

Zum Verständnis des Mechanismus einer katalysatorunabhängigen WO_3-Oxidation unter Zusammenwirkung von O_2 und H_2O der Gasatmosphäre könnten Analogien zur Korrosion eines Primäroxidfilmes auf Metalloberflächen zu einem Oxyhydroxid dienen. Einerseits ist der Schwellenwert der Luftfeuchte für eine starke Zunahme der Korrosionsrate bei 60-70% r.F. (25°C) (Möller [181]) im Bereich des erneuten Anstieges der Entfärberaten (~70% r.F. bei 23°C). Andererseits könnten die zur Bereitstellung der Elektronen für die Korrosionsreaktion (Möller [181])

(Gl. 5.4.2-4) $H_2O + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

benötigten kathodischen Lokalelemente durch die im gefärbten Zustand reduzierten WO_3-Oberflächenbereiche (W in W^{5+}-Oxidationsstufe) gegeben sein:

(Gl. 5.4.2-5) $W^{5+} \rightarrow W^{6+} + e^-$.

Die in (Gl. 5.4.2-4) enthaltene H_2O-Dissoziation ist für Übergangsmetalloxidoberflächen i. Allg. für den reduzierten Zustand stärker (Henrich [182]), was diese Argumentation unterstützt. Die durch eine Reaktion zu W^{6+} gemäss (Gl. 5.4.2-5) oxidierten W-Oberflächenatomrümpfe würden durch Nachrücken von Elektronen aus dem noch reduzierten Schichtinneren im Rahmen des Leerstellenmodelles von Georg [10, S.61] wieder zu W^{5+} reduziert. Damit würde die Bildung von OH gemäss (Gl. 5.4.2-4) bis zur völligen Oxidation der Schicht aufrechterhalten.

Die Entfärbung der Schicht durch Verringerung der W^{5+}-Konzentration dürfte in Analogie zu einem H_2O-unterstützten Korrosionsprozess durch eine Hydroxylation der WO_3-Schicht durch OH-Einbau anstelle von ursprünglich vorhandenem O begleitet sein. Eine exakt stöchiometrische OH-Aufnahme für eine Lagerung ungefärbter WO_3-Aufdampf- und DC-Sputterschichten an 5%O_2 in Ar von 50% r.F. (23°C) über 14-58 Tage bei gleichzeitig nachgewiesener Zunahme der IRAS-Banden für strukturelles OH (3200-3600/cm) innerhalb dieser Arbeit legt einen (im färbebedingt reduzierten Zustand noch beschleunigten) OH-Einbau nahe. Die bei langen Entfärbezeiten merkbare Alterung des Gesamtsystems Pt/WO_3 (Abnahme der maximalen ΔOD und der Umfärberaten) und eine mit dem zyklischen Färben-Entfärben zunehmende Rissbildung deuten dann auf die durch Arnoldussen [18] und Georg [10, S.116ff.] berichtete allmähliche Oxidation und Auflösung von WO_3-Schichten bei gleichzeitigen Vorhandensein von O_2 und grossen Feuchten, was in Summe für einen katalysatorunabhängigen korrosiven Hydroxylationsprozess für die Entfärbung bei hohen Feuchten spricht.

Die Annahme eines solchen korrosiven Entfärbeprozesses für hohe Feuchten wirft letzlich die Frage nach der Reversibilität des Färbeprozesses auf. Bei niedrigen Feuchten, bei denen das bei der Färbung gebildete Wasser weitgehend desorbiert (s. Abschnitt 5.2.2), ist wahrscheinlich, dass das OH nur ein Übergangszustand der reaktiven O-Spezien auf dem Wege zum oberflächen Orte der WO_3-Oxidation ist, der den Transport beschleunigt. Am Orte der Reaktion würde daraus wieder elementares O freigesetzt, sodass färbebedingt vorhandene O-Leerstellen bei der Entfärbung wieder mehrheitlich durch O-Atome besetzt würden und so der Ausgangszustand vor der Färbung wieder weitgehend hergestellt wäre. Dagegen dürfte für Entfärbung bei hohen Feuchten ein Ersatz von ehemaligem O durch OH in erheblichem Umfange vonstatten gehen, der eine zunehmende Schichtauflösung sowie eine mögliche Oxidation anfangs im Volumen befindlicher W^{4+}-Zustände zur Folge hätte und eine Wiederherstellung des Zustandes vor der Einfärbung unterbinden würde.

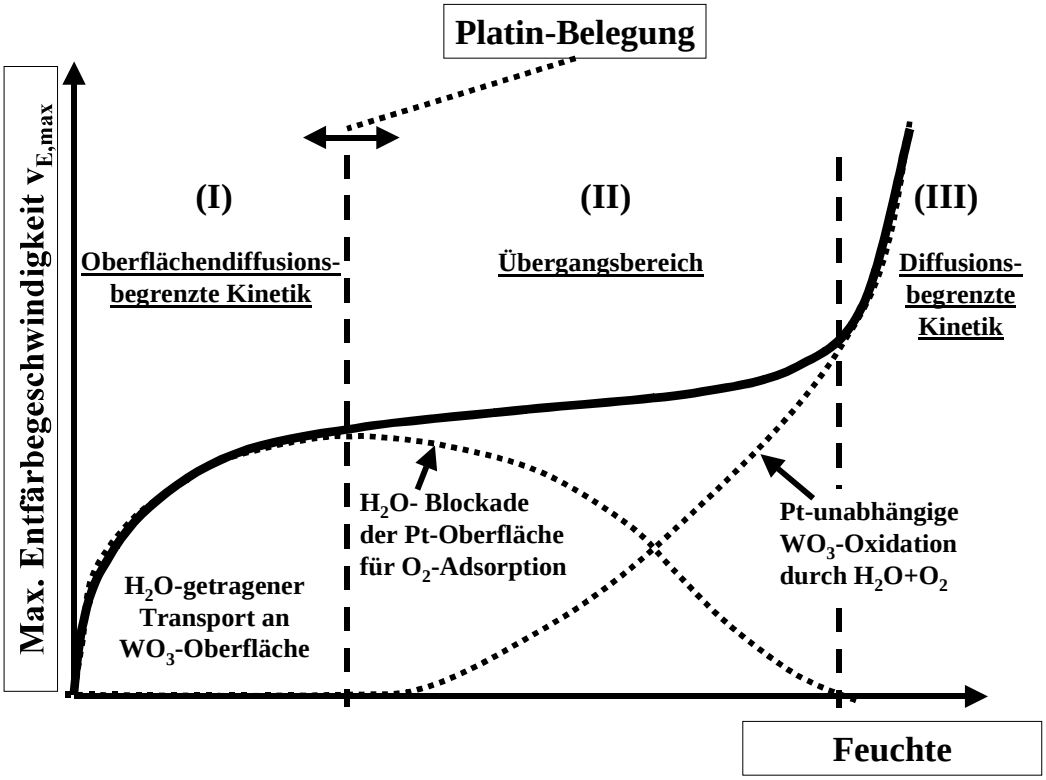


Abb. 5.4.2-7: ***Schematische Übersicht über die Abhängigkeit der maximalen Entfärberate $v_{E,max}$ von der Feuchte mit Andeutung des zusätzlichen Einflusses der Pt-Belegung***

Zusammenfassend ist die Abhängigkeit der maximalen Entfärberaten von der Feuchte in Abb. 5.4.2-7 schematisch gezeigt.

Für kleine Feuchten (H_2O-Adsorbatbelegungen<1ML) sind die maximalen Entfärberaten durch den H_2O-geförderten Abtransport der reaktiven O-Spezies vom Pt zum WO_3-Reaktionsort begrenzt (Oberflächendiffusionsbegrenzung). Das sehr wahrscheinliche Vorliegen von OH-Spezien im H_2O-Adsorbat deuten auf den aus der Literatur auch für Hydroxid-Spezien bekannten „Grotthusschen Sprungmechanismus“ (Holze [179]) als Ursache des H_2O-geförderten Transportes.

Für mittlere Feuchten deutet sich (innerhalb eines oberflächenbegrenzten Kinetikregimes) ein Trend zur Sättigung an, der möglicherweise analog zur Einfärbung durch H_2O-Blockade von äquivalenten O-Adplätzen auf dem Pt entsteht. In diesem Bereich begrenzen gemäss Abschnitt 5.4.1 O-Adsorbat-Konzentration auf dem Pt und Spilloverparameter die maximalen Entfärberaten. Der Übergang zwischen oberflächendiffusionsbegrenztem und oberflächenbegrenztem Regime kann dabei gemäss den Ergebnissen aus Abschnitt 5.4.1 durch Variation der Pt-Oberfläche verschoben werden.

Die mit weiter zunehmender Feuchte (und diffusionsbegrenzter Kinetik) nochmals stärker ansteigenden Entfärberaten deuten auf einen katalysatorunabhängigen WO_3-

Korrosionsprozess, der durch Versorgung der WO_3-Oberfläche mit OH-Adsorbat infolge Reaktion von O_2 und H_2O der Atmosphäre ohne Beteiligung des Katalysators hervorgerufen wird. Ein solcher Effekt würde den erwähnten Effekt der Platin-Blockade überkompensieren und die Entfärbung vom Pt „abkoppeln".

5.4.3 Zustand maximaler Einfärbung in Abhängigkeit von Pt-Belegung und Reaktivgaskonzentration sowie unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von den W-Valenzanteilen

Die maximal erreichbaren Werte der ΔOD als Funktion der Reaktivgaskonzentration (bei konstanter Pt-Belegung) in Abb. 5.4.3-1 zeigen ebenfalls eine den zugehörigen Einfärberaten ähnelnde, Langmuir (Typ II) -artige Abhängigkeit vom Reaktivgasdruck.

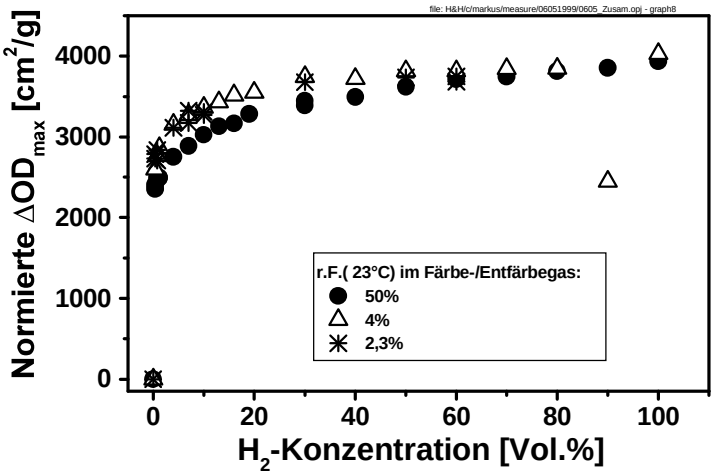


Abb. 5.4.3-1: ***Maximal erreichbare Werte der ΔOD als Funktion der Reaktivgaskonzentration (charakteristische Grösse der Pt-Belegung: 8nm) für dieselbe Aufdampfschicht wie in Abb. 5.4.1-3 (Abschnitt 5.4.1)***

Gleichzeitig weisen die maximal erreichbaren Werte der ΔOD (bei konstanter Reaktivgaskonzentration) in Abb. 5.4.3-2 mit zunehmender charakteristischer Pt-Grösse abnehmende Werte auf - analog zu den zugehörigen Einfärberaten im gleichen Bereich von Pt-Belegungen. Für kleinere Pt-Belegungen ist empirisch bekannt, dass für ausreichend lange Färbezeiten die stationären Werte der ΔOD unabhängig von der charakteristischen Pt-Grösse sind. Eine Abhängigkeit des stationären Färbezustandes, also des Reaktionsgleichgewichtes, von der Pt-Menge für grosse Pt-Belegungen ist angesichts des Le Chatelier-Prinzips, dass ein

Katalysator zwar die Zeit für die Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes beeinflusst, jedoch nicht das chemische Gleichgewicht selbst, nicht sofort verständlich.

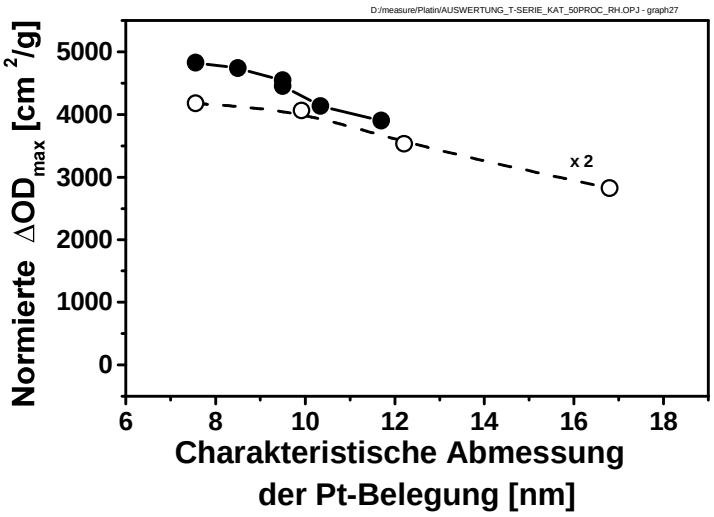


Abb. 5.4.3-2: ***Maximal erreichbare Werte der ΔOD als Funktion der charakteristischen Abmessung der Pt-Belegung für zwei Aufdampfschichten (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern und Substrattemperatur 50-70°C, Einfärbung mit 5Vol.% H_2 im H_2:Ar-Färbegas)***

Zusätzlich weisen die maximal erreichbaren Werte der ΔOD gemäss Abschnitt 5.2.3 eine Proportionalität zum Produkt aus den W^{6+}- und W^{4+}-Valenzanteilen im ungefärbten Schichtzustand auf.

Im folgenden wird versucht werden, auf der Basis theoretischer Überlegungen Erklärungen für die oben beschriebenen Abhängigkeiten der maximalen Färbegrade ΔOD zu geben.

Im stationären Färbezustand des gasochromen Systems WO_3/Pt bei konstanten äusseren Parametern (Reaktivgaskonzentrationen p_{H2} und p_{O2}, Temperatur und Feuchte des Färbegases) sind für die Einzelgleichgewichte Adsorption / Desorption am Pt, Spillover / Rückspillover, Abtransport von / Hintransport zur Pt-WO_3-Grenze durch WO_3-Oberflächendiffusion, WO_3-Reduktion / Oxidation jeweils die Raten gleich den Rückraten. Die WO_3-Oberflächendiffusionsraten für Abtransport von / Hintransport zur oberflächlichen Pt-WO_3-Grenze werden dabei im folgenden nicht weiter berücksichtigt werden, da im Gleichgewicht konstante Reaktivgasadsorbatbelegungen über die gesamte WO_3-Oberfläche $A_{O,WO3}$ - einschliesslich der direkt am Spillover / Rückspillover beteiligten Oberflächenzone der Grösse $\Delta A_{O,WO3}$ entlang der Pt-WO_3-Grenze – vorliegen.

Für das bereits aus der klassischen Adsorptionsliteratur (Christmann [177]) bekannte Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption von H_2 bzw. O_2 an Pt wurde bereits mit (Gl. 5.4.1-3a) in Abschnitt 5.4.1 der jeweilige Bedeckungsgrad des Pt formuliert und experimentell verifiziert:

(Gl. 5.4.3-1) $$\Theta_{i,Pt}^{GG} = \frac{\sqrt{b'_{i,Pt} \cdot p_{i2}}}{(1+\sqrt{b'_{i,Pt} \cdot p_{i2}} + C_2)},$$

worin p_{i2} (i=H,O) der Reaktivgasdruck, $b'_{i,Pt}$ ein das Adsorptionsvermögen des Platins für das jeweilige Gas kennzeichnender Koeffizient, C_2 eine für $p_{i2} = \text{const}$ feuchteabhängige Konstante und i=H,O waren. Ebenso ist die mit (Gl. 5.4.1-6) in Abschnitt 5.4.1 hergeleitete Spilloverrate bekannt, die im stationären Färbezustand eine zeitunabhängige WO_3-Gleichgewichtsbelegung mit Reaktivgasadsorbat $\Theta_{i,WO3}^{GG}$ (i=H,O) enthält:

(Gl. 5.4.3-2) $$r_{spillover} = \nu_{i,Pt} \cdot \Theta_{i,Pt}^{GG} \cdot \sigma_{i,Pt} \cdot N_{A,Pt} \cdot A_{O,Pt} \cdot \exp(-E_{akt1,i}/RT) \cdot (1-\Theta_{i,WO3}^{GG}) \cdot \sigma_{i,WO3} \cdot N_{A,WO3} \cdot A_{O,WO3}$$

In Analogie zu (Gl. 5.4.3-2) und in Anlehnung an Georg [10, S.37] lässt sich unter zusätzlicher Einführung der Aktivierungsenergie $E_{akt2,i}$ (i=H,O) für den oberflächlichen Übergang WO_3 **à** Pt eines Reaktivgasadsorbatteilchens die Rückspilloverrate formal angeben:

(Gl. 5.4.3-3) $$r_{rückspillover} = \nu_{i,WO3} \cdot \Theta_{i,WO3}^{GG} \cdot \sigma_{i,WO3} \cdot N_{A,WO3} \cdot A_{O,WO3} \cdot \exp(-E_{akt2,i}/RT) \cdot (1-\Theta_{i,Pt}^{GG}) \cdot \sigma_{i,Pt} \cdot N_{A,Pt} \cdot A_{O,Pt}$$

Gleichsetzen der Beträge von H-Spillover- und Rückspilloverrate im stationären Färbezustand liefert:

(Gl. 5.4.3-4) $$\frac{\Theta_{H,WO3}^{GG}}{1-\Theta_{H,WO3}^{GG}} = \left(\frac{\nu_{H,Pt}}{\nu_{H,WO3}}\right) \cdot \frac{\Theta_{H,Pt}^{GG}}{1-\Theta_{H,Pt}^{GG}} \cdot \exp\left\{-\frac{[E_{akt1,H} - E_{akt2,H}]}{RT}\right\}.$$

Nach Substitution von (Gl. 5.4.3-1) für $\Theta_{H,Pt}^{GG}$ und mit konstantem Pt-Adsorptionsvermögen für die in den Abb. 5.4.3-1 und 5.4.3-2 verwendeten Pt-Belegungen (d.h. $\sqrt{b'_{H,Pt}} = \text{const}$) ergibt sich für $\Theta_{H,WO3}^{GG}$:

(Gl. 5.4.3-5) $$\Theta_{H,WO3}^{GG} = \frac{C_3 \cdot \sqrt{p_{H2}}}{(1+C_3 \cdot \sqrt{p_{H2}} + C_2)}$$

$$\text{mit } C_3 = \left(\frac{\nu_{H,Pt}}{\nu_{H,WO3}} \right) \cdot \sqrt{b'_{H,Pt}} \cdot \exp\left\{ - \frac{[E_{akt1,H} - E_{akt2,H}]}{RT} \right\} = \text{const}.$$

In Analogie zu Georg [10, S.28] für eine oberflächliche Färbereaktion lassen sich auch Ausdrücke für die Reduktion und Oxidation der WO_3-Oberfläche herleiten.
Die Reduktionsrate kann basierend auf der H-Adsorbatmenge und der Menge reduzierbarer W-Oberflächenatomrümpfe an der WO_3-Oberfläche angesetzt werden. Im Rahmen des Leerstellenmodelles nach Georg [10, S.62] kann man für schnelle Diffusion der O-Atome an die WO_3-Oberfläche bzw. der O-Leerstellen von der Oberfläche ins Volumen (Diffusionsrate >> Reduktionsrate) auf einen Diffusionsterm verzichten.

Die H-Adsorbatmenge auf der WO_3-Oberfläche ergibt sich formal als das Produkt aus dem H-Adsorbatbedeckungsgrad $\Theta^{GG}_{H,WO3}$ des WO_3 (Anzahl Adteilchen je Oberflächenatom / max. Anzahl Adteilchen je Oberflächenatom), der max. Anzahl von Adteilchen je Oberflächenatom $\sigma_{H,WO3}$, der WO_3-Oberflächenatomdichte $N_{A,WO3}$ (Anzahl Oberflächenatome je WO_3-Flächeneinheit) und der Grösse der WO_3-Oberfläche $A_{O,WO3}$. Die Menge reduzierbarer W-Oberflächenatomrümpfe (W in W^{6+}-Oxidationsstufe) ist gleich dem Produkt aus dem W^{6+}-Anteil am gesamten W der Oberfläche $(1 - c^{irr}_{W4+,OF} - c^{irr}_{W5+,OF} - \Delta c^{rev}_{W5+,OF})$ [1], der W-Atomdichte der WO_3-Oberfläche $N_{W,WO3}$ und der Grösse der WO_3-Oberfläche $A_{O,WO3}$. Bei zusätzlicher Einführung einer Ratenkonstante k_{red} [1/s] und eines Termes ($Adterm_{red}$), der die Menge eventuell für Reaktionsprodukte benötigter, verfügbarer Adplätze beinhaltet und vorerst unspezifiziert bleibt, folgt für die WO_3-Reduktionsrate:

(Gl. 5.4.3-6)
$$r_{red} = k_{red} \cdot (\Theta^{GG}_{H,WO3} \cdot \sigma_{H,WO3} \cdot N_{A,WO3} \cdot A_{O,WO3})^a \cdot$$
$$\cdot (1 - c^{irr}_{W5+,OF} - \Delta c^{rev}_{W5+,OF}) \cdot N_{W,WO3} \cdot A_{O,WO3} \cdot (Adterm_{red})$$

worin die Ordnung a der Abhängigkeit vom H-Adsorbatbedeckungsgrad der WO_3-Oberfläche und die Art des H-Adteilchens (atomar, molekular, hydratisiert) zunächst offenbleiben.

Analog ergibt sich die Oxidationsrate auf der Basis der an der WO_3-Oberfläche verfügbaren O-Adsorbatmenge, der Menge oxidierbarer W-Atomrümpfe (W^{5+}-

---

[1] $c^{irr}_{W5+,OF}$ bzw. $\Delta c^{rev}_{W5+,OF}$ sind die irreversibel bzw. reversibel (infolge Färbung) vorliegenden W^{5+}-Anteile an der Oberfläche. $c^{irr}_{W4+,OF} = 0$ an der Oberfläche gemäss Abschnitt 5.2.2, „OF“ bezeichnet die Oberfläche.

Oxidationsstufe nach reversibler Reduktion) und eines Termes „$\mathrm{Adterm_{ox}}$“ für den möglichen Adplatzbedarf von Reaktionsprodukten. Gemäss der Besetzung einer O-Leerstelle durch ein elementares O (Georg [10]) für gemäss Abschnitt 5.4.2 nicht zu grosse Feuchten ist die Ordnung der Abhängigkeit vom O-Adsorbatbedeckungsgrad der WO_3-Oberfläche eins und oberflächliche WO_3-Oxidationsprodukte mit Adplatzbedarf sind ausgeschlossen ($\mathrm{Adterm_{ox}} = 1$). Unter Hinzunahme einer Ratenkonstante k_{ox} [1/s] folgt damit formal für die Oxidationsrate:

(Gl. 5.4.3-7) $$r_{ox} = k_{ox} \cdot \Theta^{GG}_{O,WO3} \cdot \sigma_{O,WO3} \cdot N_{A,WO3} \cdot A_{O,WO3} \cdot \cdot \Delta c^{rev}_{W5+,OF} \cdot N_{W,WO3} \cdot A_{O,WO3}$$

mit dem WO_3-Gleichgewichtsbedeckungsgrad mit O-Adsorbat $\Theta^{GG}_{O,WO3}$ und der max. Anzahl von Adteilchen je Oberflächenatom $\sigma_{O,WO3}$. Hierin wurde die Art des O-Adteilchens (atomar/ionisch, hydratisiert) offengelassen.

Der im Vergleich zur Grösse benutzter H_2-Drücke sehr geringe O_2-Restgasdruck des Färbegases kann als konstant betrachtet werden, wodurch auch der WO_3-Gleichgewichtsbedeckungsgrad mit O-Adsorbat $\Theta^{GG}_{O,WO3}$ über die Messreihen der Abb. 5.4.3-1 und 5.4.3-2 hinweg als konstant angesehen werden kann: $C_5 = 1/\Theta^{GG}_{O,WO3} = \mathrm{const}$. Zusätzlich sind aufgrund nicht variierter WO_3-Schichteigenschaften $K = k_{red}/k_{ox} = \mathrm{const}$, $C_4 = \left[\sigma_{H,WO3}\right]^a / \sigma_{O,WO3} = \mathrm{const}$ und $C_6 = \left[N_{A,WO3}\right]^{a-1} = \mathrm{const}$.

Die Gleichsetzung von Reduktionsrate und Oxidationsrate an der WO_3-Oberfläche im stationären Färbezustand, Einsetzen von $\Theta^{GG}_{H,WO3}$ gemäss (Gl. 5.4.3-5) sowie Umstellung nach dem (reversibel) erzeugten W^{5+}-Anteil $\Delta c^{rev}_{W5+,OF}$ ergibt dann:

(Gl. 5.4.3-8)

$$\Delta c^{rev}_{W5+,OF} = (1 - c^{irr}_{W5+,OF}) \cdot \frac{C_7 \cdot (p_{H2})^{a/2} \cdot \left[A_{O,WO3}\right]^{a-1} \cdot \mathrm{Adterm_{red}}}{\left(1 + C_3 \cdot \sqrt{p_{H2}} + C_2\right)^a + C_7 \cdot (p_{H2})^{a/2} \cdot \left[A_{O,WO3}\right]^{a-1} \cdot \mathrm{Adterm_{red}}}$$

mit $C_7 = C_3{}^a \cdot K \cdot C_4 \cdot C_5 \cdot C_6 = \mathrm{const}$.

Zur weiteren Vereinfachung und anschaulichen Interpretation fehlen bisher Angaben zum Zusammenhang zwischen $\Delta c^{rev}_{W5+,OF}$ und der gemessenen ΔOD für die Gesamtschicht, zur Art der H-Adsorbatteilchen und zur Ordnung a der funktionellen Abhängigkeit von der H-

Adsorbatbelegung der WO_3-Oberfläche, zur Art möglicher Reaktionsprodukte der Reduktion und zu ihrem Adplatzbedarf $Adterm_{red}$.

Die optische Dichte ΔOD setzt sich aus Anteilen von Farbzentren an der Oberfläche und im Volumen zusammen. Entsprechend ihren Konzentrationen und ihrer Wechselwirkung mit der einfallenden Strahlung gemäss dem (W^{5+}-W^{4+})-Farbzentrenkonzept nach Abschnitt 5.2.3 tragen die Farbzentren an der Oberfläche („OF“) und im Volumen („V“) zur insgesamt beobachteten ΔOD bei gegebener Wellenlänge i. Allg. verschiedene Anteile bei:

(Gl. 5.4.3-9) $\Delta OD = \Delta OD_V + \Delta OD_{OF}$

Aufgrund der unmittelbar an der Oberfläche fehlenden W^{4+}-Zustände (s. Abschnitt 5.1.2), auf der Basis zweier paralleler Absorptionsmechanismen mit W^{5+} an der Oberfläche und im Volumen (s. Abschnitt 5.2.3) sowie im Rahmen des (W^{5+}-W^{4+})-Farbzentrenkonzeptes (Abschnitt 5.2.3) müssen auch die oberflächlichen Farbzentren mit W^{4+}-Zuständen im Volumen als korrespondierendem Partner gebildet werden. Damit ist

(Gl. 5.4.3-10a) $\Delta OD_V = D_3 \cdot \Delta c^{rev}_{W5+,V} \cdot c^{irr}_{W4+,V}$

(Gl. 5.4.3-10b) $\Delta OD_{OF} = D_4 \cdot \Delta c^{rev}_{W5+,OF} \cdot c^{irr}_{W4+,V}$

mit den Konstanten D_3 bzw. D_4, die das Verhältnis zwischen der Wirksamkeit eines Farbzentrums an der Oberfläche bzw. im Volumen für die Strahlungsabsorption mit berücksichtigen. Da das chemische Potential im stationären Färbezustand gemäss Georg [10] in der gesamten Schicht konstant und von gleicher Grösse ist, stehen die konstanten mittleren Konzentrationen der reversibel erzeugten W^{5+}-Anteile an der WO_3-Oberfläche $\Delta c^{rev}_{W5+,OF}$ und im Volumen $\Delta c^{rev}_{W5+,V}$ miteinander im Gleichgewicht:

(Gl. 5.4.3-11) $\Delta c^{rev}_{W5+,V} = D_5 \cdot \Delta c^{rev}_{W5+,OF}$

Damit ergibt sich für die ΔOD:

(Gl. 5.4.3-12)

$$\Delta OD \sim D_3 \cdot D_5 \cdot \Delta c^{rev}_{W5+,OF} \cdot c^{irr}_{W4+,V} + D_4 \cdot \Delta c^{rev}_{W5+,OF} \cdot c^{irr}_{W4+,V} = D_6 \cdot \Delta c^{rev}_{W5+,OF} \cdot c^{irr}_{W4+,V}$$

worin $D_6 = (D_3 \cdot D_5 + D_4)$ und $\Delta c^{rev}_{W5+,OF}$ durch den Ausdruck (Gl. 5.4.3-8) gegeben ist.

Über die Art der H-Reaktivgasadsorbatteilchen auf der WO_3-Oberfläche existieren in der gasochromen Literatur im wesentlichen zwei Vorstellungen: als H-Adteilchen nach Georg

[10, S.61] und Bange [33], als Kombination „$H_{2,ad}$“ aus zwei H-Adteilchen nach Georg [10, S.61] sowie als H_3O-Adteilchen (Arnoldussen [18], Stolze [121] und (Gl. 5.4.2-1) in Abschnitt 5.4.2, Georg [10, S.104]). Georg [10, S.61] versteht die H-Adteilchen [-W-O-H] als Ergebnis des Spillovers vom Pt und lässt der eigentlichen WO_3-Reduktion eine Paarung zu [-W-O-H_2] vorangehen. Letztlich fand er keinen Unterschied für die analytische Behandlung der Färbekinetik bei vorangehender Paarung oder bei direkter Reaktion von je zwei H-Adteilchen mit einem oberflächlichen O der WO_3-Oxidmatrix.

Die Unveränderlichkeit des W^{4+}-Gehaltes bei der Färbung gemäss Abschnitt 5.2.2, die auch für die WO_3-Oberfläche gilt, schliesst die sofortige Reaktion von 2 H-Adteilchen mit einem oberflächlichen O in endständiger (W^{6+}=O)-Bindung mit Übergang des betroffenen W-Atoms in den W^{4+}-Valenzzustand aus. Gleichzeitig spricht eine gegenüber den (W^{6+}-O)-Bindungen schnellere Abnahme der endständigen (W^{6+}=O)-Bindungen in den Abschnitten 5.1.2 und 5.2.2 für eine Reduktion beginnend bei den (W^{6+}=O)-Bindungen. Das anschliessende Vorliegen von betroffenen W-Atomen in (5+)-Oxidationsstufe schliesst analog für die benachbarten (W-O-W)-Brücken eine sofortige Reduktion um ein O mittels 2 H aus. Dies wird durch das Auftreten von W^{5+}-OH als mögliche Zwischenstufe zur Bildung des nachgewiesenen Wassers (s. Abschnitt 5.2.2) unterstützt und trifft auch für die Reaktion des OH mit einem weiteren H-Adteilchen in einem zweiten Schritt zu, bei dem das nachgewiesene H_2O (Georg [10, S.86] und Abschnitt 5.2.2) gemäss der Reaktionskette von Masel [183] erzeugt würde. Die Verifizierung von Wertepaaren aus Abb. 5.4.3-1 mit einer gefundenen Abhängigkeit kleiner oder gleich $\sim 1/\sqrt{p_{H2}}$ belegt mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Reaktion von einem H mit einem Oxid-O, womit a=1 in (Gl. 5.4.3-8) würde.

Die eigenen Ergebnisse in Abschnitt 5.4.2 deuten auf eine hydratisierte Form des H-Adteilchens als H_3O, das einen Übergangszustand darstellt, der jedoch nicht für die Reaktivität der WO_3-Oberfläche notwendig ist. Das in ihm enthaltene H_2O, das gemäss Abschnitt 5.4.2 nur als Transportvermittler entlang der WO_3-Oberfläche diente, ist für die Teilchenbilanz der Reduktionsreaktion ohne Bedeutung. Folglich muss nicht zwischen einer Reaktion von einzelnen H-Adteilchen und von H_3O-Adteilchen mit der WO_3-Oberfläche unterschieden werden und die Ordnung a der Reaktionsabhängigkeit vom H-Bedeckungsgrad in (Gl. 5.4.3-8) ist gleich 1.

Oberflächliche WO_3-Reduktionsprodukte sind entsprechend der obigen Diskussion und der Ergebnisse aus Abschnitt 5.2.2 adsorbiertes OH und H_2O. Für eine Reaktionskette über OH zu H_2O dürfte eine begrenzte Verfügbarkeit von Adplätzen für das im zweiten Schritt

gebildete Wasser die Rate der gesamten Kette begrenzen. Der in (Gl. 5.4.3-8) benötigte ($Adterm_{red}$) ergibt sich damit für konstante Feuchte zu:

(Gl. 5.4.3-13) $$\left(Adterm_{red}\right) = \left(1-\Theta_{H2O,WO3}\right)\cdot\sigma_{H2O,WO3}\cdot N_{A,WO3}\cdot A_{O,WO3} = C_8\cdot A_{O,WO3}$$

mit $$C_8 = \left(1-\Theta_{H2O,WO3}\right)\cdot\sigma_{H2O,WO3}\cdot N_{A,WO3}$$

Nach Kombination von (Gl. 5.4.3-8),(Gl. 5.4.3-12) und (Gl. 5.4.3-13) ergibt sich für die maximal erreichbare ΔOD der Gesamtschicht im stationären Färbezustand folgender Ausdruck:

(Gl. 5.4.3-14) $$\Delta OD \sim (1-c^{irr}_{W5+,OF})\cdot c^{irr}_{W4+,V}\cdot\frac{C_9\cdot\sqrt{p_{H2}}\cdot A_{O,WO3}}{C_{10}+\sqrt{p_{H2}}\cdot(C_3+C_9\cdot A_{O,WO3})}$$

mit $C_9 = C_7\cdot C_8 = \text{const}$ und $C_{10} = (1+C_2) = \text{const}$.

Für nicht variierte W-Valenzanteile im ungefärbten Zustand und für konstante Grösse der WO_3-Oberfläche ergibt sich aus (Gl. 5.4.3-13):

(Gl. 5.4.3-15) $$\Delta OD \sim \frac{C_{11}\cdot\sqrt{p_{H2}}}{1+C_{12}\cdot\sqrt{p_{H2}}}$$

mit $C_{11} = \frac{(1-c^{irr}_{W5+,OF})\cdot c^{irr}_{W4+,V}\cdot C_9\cdot A_{O,WO3}}{C_{10}}$ und $C_{12} = \frac{(C_3+C_9\cdot A_{O,WO3})}{C_{10}}$.

Die erhaltene Abhängigkeit der ΔOD von p_{H2} in (Gl. 5.4.3-14) gibt die experimentell gemessene Abhängigkeit (s. Abb. 5.4.3-1) qualitativ wieder.

Für konstante H_2-Drücke p_{H2} ergibt sich aus (Gl. 5.4.3-13):

(Gl. 5.4.3-16) $$\Delta OD \sim \frac{C_{13}\cdot A_{O,WO3}}{1+C_{14}\cdot A_{O,WO3}}$$

mit $C_{13} = \frac{(1-c^{irr}_{W5+,OF})\cdot c^{irr}_{W4+,V}\cdot C_9\cdot\sqrt{p_{H2}}}{C_{10}+C_3\cdot\sqrt{p_{H2}}}$ und $C_{14} = \frac{C_9\cdot\sqrt{p_{H2}}}{C_{10}+C_3\cdot\sqrt{p_{H2}}}$.

Mit einer gemäss Abschnitt 5.3 abnehmenden Grösse unbedeckter WO_3-Oberfläche für charakteristische Pt-Abmessungen oberhalb 8nm muss gemäss (Gl. 5.4.3-16) auch die maximal erreichbare ΔOD abnehmen. Damit spiegelt diese Formel den gefundenen Abfall der erreichbaren ΔOD in Abb. 5.4.3-1 richtig wieder. Anschaulich lässt sich der Abfall mit der

zunehmenden WO_3-Überdeckung durch das Platin dadurch deuten, dass auf dem bedeckten Anteil der WO_3-Oberfläche durch Bindungen mit dem Platin keine Farbzentren mehr erzeugt werden können und dadurch der entsprechende Beitrag zur ΔOD entfällt.

Die gefundene Abhängigkeit der maximal erreichbaren ΔOD der Gesamtschicht von der Grösse der WO_3-Oberfläche sowie die in den Gleichungen (Gl. 5.4.3-14)-(Gl. 5.4.3-16) fehlende direkte Abhängigkeit von der Grösse der Pt-Belegung beseitigen den eingangs dieses Abschnittes gesehenen Widerspruch zum Le Chatelier-Prinzip.

Für konstante Grössen p_{H2} und $A_{O,WO3}$ wird (Gl. 5.4.3-14) zu

(Gl. 5.4.3-17) $$\Delta OD \sim (1 - c^{irr}_{W5+,OF}) \cdot c^{irr}_{W4+,V}$$

Hierin scheint sich die in Abschnitt 5.2.3 gefundene Abhängigkeit der maximal erreichbaren ΔOD von den W-Valenzanteilen im ungefärbten Zustand wiederzuspiegeln. Zum direkten Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen muss jedoch der Zusammenhang zwischen den für die Gesamtschicht gemessenen Grössen c^{irr}_{W5+} bzw. c^{irr}_{W4+} und den hier verwendeten Grössen $c^{irr}_{W5+,OF}$ bzw. $c^{irr}_{W4+,V}$ hergestellt werden.

In Abschnitt 5.1.2 war gefolgert worden, dass das im Ergebnis der Herstellung in den Schichten befindliche W^{4+} durch nachträglichen Atmosphärenkontakt in einer dünnen Oberflächenzone zu W^{5+} und W^{6+} oxidiert vorlag. Bei Annahme nur sehr kurzer Kontaktzeiten mit Luft sollte die Oxidationskette $W^{4+} \rightarrow W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ unvollständig abgelaufen sein, sodass das im ungefärbten Zustand vorliegende oberflächliche W^{5+} vor allem repräsentativ für ehemaliges W^{4+} und W^{5+} wäre. Damit wäre der in der oxidierten Oberflächenzone der Dicke d_1 vorliegende W^{5+}-Valenzanteil $c^{irr}_{W5+,OF}$ direkt repräsentativ für die direkt nach der Herstellung vorliegenden Anteile der Valenzen W^{5+} und W^{4+}. Diese sind aber gleich den im unoxidierten Schichtvolumen vorliegenden Anteilen $c^{irr}_{W5+,V}$ bzw. $c^{irr}_{W4+,V}$:

(Gl. 5.4.3-18) $$c^{irr}_{W5+,OF} \approx c^{irr}_{W5+,V} + c^{irr}_{W4+,V}$$

Hierin bezeichnen $c^{irr}_{W5+,OF}$ den über die oxidierte Oberflächenzone der Dicke d_1 gemittelten W^{5+}-Valenzanteil sowie $c^{irr}_{W5+,V}$ bzw. $c^{irr}_{W4+,V}$ die jeweils über die unoxidierte Dicke $(d_{max} - d_1)$ der WO_3-Säulen mittlerer Dicke d_{max} gemittelten W^{5+}- und W^{4+}-Valenzanteile. Damit können die über die Gesamtschicht gemessenen Valenzanteile als die Summen der jeweiligen Mittelwerte im Volumen und in der oxidierten Oberflächenzone mit den zugehörigen Dickenanteilen als Wichtungsfaktoren formuliert werden:

(Gl. 5.4.3-19a) $$c^{irr}_{W5+} = \frac{d_1 \cdot c^{irr}_{W5+,OF} + (d_{max} - d_1) \cdot c^{irr}_{W5+,V}}{d_{max}}$$

(Gl. 5.4.3-19b) $$c^{irr}_{W4+} = \frac{d_1 \cdot c^{irr}_{W4+,OF} + (d_{max} - d_1) \cdot c^{irr}_{W4+,V}}{d_{max}} = \frac{(d_{max} - d_1)}{d_{max}} \cdot c^{irr}_{W4+,V}$$

da $c^{irr}_{W4+,OF} = 0$.

Nach Einsetzen der nach $c^{irr}_{W5+,V}$ umgestellten (Gl. 5.4.3-19a) sowie der nach $c^{irr}_{W4+,V}$ umgestellten (Gl. 5.4.3-19b) in (Gl. 5.4.3-18) sowie Auflösen nach $c^{irr}_{W5+,OF}$ ergibt sich

(Gl. 5.4.3-20) $$c^{irr}_{W5+,OF} \approx c^{irr}_{W5+} + c^{irr}_{W4+}$$

Einsetzen von (Gl. 5.4.3-19b) und (Gl. 5.4.3-20) in (Gl. 5.4.3-17) führt zu:

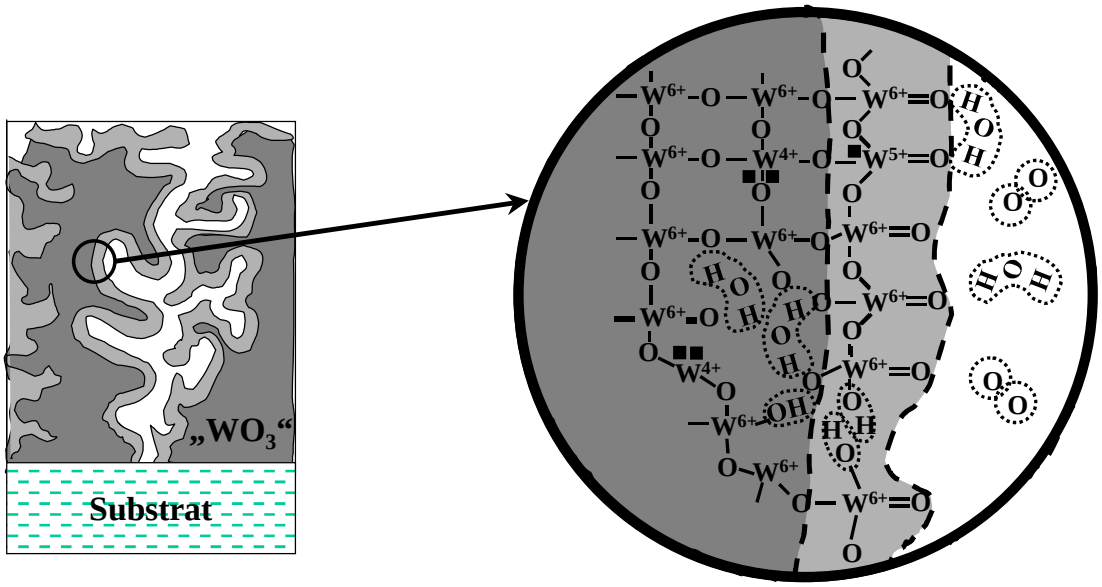
(Gl. 5.4.3-21) $$\Delta OD \sim (1 - c^{irr}_{W5+} - c^{irr}_{W4+}) \cdot c^{irr}_{W4+}$$

was die in Abschnitt 5.2.3 gefundene Abhängigkeit der maximal erreichbaren ΔOD der Gesamtschicht von den W-Valenzanteilen im ungefärbten Zustand richtig wiedergibt.

6. Modellvorschläge

6.1 Modell für ungeordnete WO_3-Schichten grosser Oberfläche nach Herstellung und atmosphärischem Kontakt

Schichten aus den am meisten untersuchten Herstellungsverfahren DC-Sputtern und Aufdampfen, die mit geringen Energien der gasförmigen Aggregate und / oder hohen Beschichtungsraten abgeschieden wurden, waren gemäss Abschnitt 5.1.1 von geringer Ordnung und grosser spezifischer Oberfläche. Für solche Schichten zeigt Abb. 6.1-1. schematisch das aus den Ergebnissen dieser Arbeit abgeleitete Strukturmodell.



a) *b)*

Abb. 6.1-1: ***Schematisches Schichtstruktur-Modell für wenig geordnetes, nichtkristallines Wolframoxid „WO_3“ infolge Herstellung und Atmosphärenkontakt. a) Schichtquerschnitt, b) vergrösserter Ausschnitt. Weiss: Atmosphäre, Hellgrau: oxidierte Oberflächenzone, Dunkelgrau: unoxidiertes Schichtvolumen, schwarze Karos: O-Leerstellen.***

In Abschnitt 5.1.1 wurde in Einklang mit den Strukturzonenmodellen aus der Literatur ein Aufbau aus Säulen senkrecht zur Schichtoberfläche gefunden. Diese bestanden aus Bereichen zusammenhängender (W-O-W)-Netzwerke und einer von (W^{6+}=O)- und vereinzelten (W^{5+}=O)-Bindungen charakterisierten Oberflächenzone, die infolge nachträglichen atmosphärischen Kontaktes teilweise aufgelockert war (Rissbildung). Nach zusätzlicher Temperaturbehandlung in den Aufdampfschichten gefundene Anhaltspunkte für eine orthorhombische (XRD-Messungen) oder monokline Struktur (Raman-Spektren) der

Kristallite aus eckverbundenen [WO_6]-Oktaedern in Übereinstimmung mit Gogova [167] sprechen für einen Eckverbund von (deformierten) [WO_6]- Grundeinheiten in den erwähnten (W-O-W)-Netzwerken als ungeordneter Vorstufe kristalliner Strukturen. Für die ungeheizt hergestellten Aufdampfschichten besassen die Poren zwischen den Säulen Ausdehnungen von der Grösse der Schichtdicke, wie für Schichten mit ähnlichen Herstellungsbedingungen und vergleichbarer Umfärbekinetik von Georg [10, S.55] nachgewiesen worden war.

Gemäss den Ergebnissen zur Stöchiometrie in Abschnitt 5.1.2 und in Einklang mit Zhang [52] und Lee [11] wiesen die Schichten als Folge der Herstellung im wesentlichen nur W^{6+} und W^{4+} auf. Der Nachweis einer durch nachträglichen atmosphärischen Kontakt oxidierten Oberflächenzone (Abschnitt 5.1.2 und Stolze [169]) belegte die Bildung von W^{5+} und W^{6+} aus ursprünglichem W^{4+} und bestätigte für Schichten nach Atmosphärenkontakt eine vorwiegend im Volumen anzutreffende Substöchiometrie.

Das unoxidierte Schichtvolumen enthielt als Folge des H_2O-Partialdruckes bei der Herstellung eingelagertes H_2O (typische IR-Deformationsmoden), dessen Gehalt unabhängig von Atmosphärenkontakt und Umgebungsfeuchte war. OH-Gruppen dagegen konnten in Abschnitt 5.1.2 vor allem der Oberfläche zugeordnet werden und waren das Ergebnis nachträglichen Wirkens von atmosphärischem H_2O und O_2. Eine stöchiometrische OH-Aufnahme in feuchtem O_2 bei Zunahme der Intensität der (W^{6+}-OH)-IRAS-Bindungsmoden, unveränderter Intensität der (W^{6+}=O)-IRAS-Banden sowie die Auflockerung der Oberfläche durch Rissbildung lassen ein Aufbrechen des (-W-O-W-)-Verbundes an den Brückensauerstoffen zwischen benachbarten Oktaedern oder Tetraedern (gemäss Olevskii [30]) und einen dortigen Einbau der gebildeten OH-Gruppen folgern. Gleichzeitig verlangt die anteilige O-Aufnahme aus der Atmosphäre eine allmähliche Erhöhung der oberflächlichen W-Oxidationsstufe, sodass die weiter vorn genannte oberflächliche Oxidation W^{4+} **à** W^{5+} **à** W^{6+} vor allem das Ergebnis eines oberflächlichen Hydroxylationsprozesses sein dürfte.

Belegt durch die IR-Rotationsmoden nicht oder nur schwach deformierter H_2O-Moleküle lagert sich in Einklang mit Arnoldussen [18] und Shiyanovskaya [184] zusätzlich atmosphärisches H_2O durch Physisorption an der WO_3-Oberfläche an. Sein Gehalt variiert mit der Umgebungsfeuchte und seine Korrelation mit den endständigen (W^{6+}=O)-Bindungen oder sein Einfluss auf diese konnte ausgeschlossen werden. Dies und die maximal schwache Deformation der physisorbierten H_2O-Moleküle schliessen insbesondere die Vorstellung koordiniert am (W^{6+}=O) angelagerter H_2O-Moleküle nach Shiyanovskaya [184] aus.

6.1 Modell für ungeordnete WO_3-Schichten grosser Oberfläche nach Herstellung und atmosphärischem Kontakt

Das für ungeordnete Schichten grosser Oberfläche vorgestellte Modell lässt sich auch auf die weniger geordneten oder amorphen Phasen von Schichten erhöhten Ordnungsgrades und nicht zu kleiner spezifischer Oberfläche erweitern, da ein wesentlicher Bestandteil des Modelles durch die endständigen (W=O)-Bindungen der nichtkristallinen Phase(n) verkörpert wird. Die Aufdampfschichten hoher Substrattemperatur sowie RF-Sputterschichten und einige der CVD-Schichten dieser Arbeit mit einem bereits erheblichen kristallinen Anteil innerhalb einer amorphen Phase wiesen viele experimentelle Indizien für die Gültigkeit der oben aufgeführten Modellvorstellungen auf. Dies führt zu der zusammenfassenden Charakterisierung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichten als „hydratisiertes Wolframoxyhydroxid“ gemäss der vereinfachten Stöchiometrie-Struktur-Formel:

(Gl. 6.1-1) $$W^{6+}_{1-y-x_0}\,W^{5+}_{x_0}W^{4+}_{y}W^{\leq 2+}_{u}O_{3-y-(x_0/2)-u^*}(OH)_p(H_2O)_q\,.$$

Hierin sind für nicht zu stark reduzierende Verhältnisse bei der Herstellung u,u*=0, y bzw. x_0 die durch Herstellung bzw. durch Herstellung und Atmosphärenkontakt vorhandenen W^{4+}- bzw. W^{5+}-Valenzanteile. Der H_2O-Gehalt q bezeichnet nur den chemisorbierten H_2O-Anteil.

6.2 Modell für die gasochrome Einfärbung substöchiometrischer, ungeordneter WO_3-Schichten grosser Oberfläche

Das im folgenden hergeleitete Modell der gasochromen WO_3-Einfärbung ist ein Spezialfall der aus der Literatur (s. Abschnitt 2.2) bekannten katalytischen Reduktion eines Oxides („Support“). Es beinhaltet die dissoziative Adsorption des Reaktivgases am Katalysator (hier: das Platin), den Übergang der gebildeten, reaktionsfähigen Spezien über die oberflächliche Katalysator-WO_3-Phasengrenze mittels Oberflächendiffusion („Spillover“) und die eigentliche Reduktionsreaktion mit dem Oxid, die im Falle von WO_3 mit einer Änderung der Absorption verbunden ist.

Die in Abschnitt 5.4.1 gefundene H_2-Partialdruck-Abhängigkeit der maximalen Färberaten zu Beginn des Einfärbeprozesses in Form von Langmuir-Isothermen bestätigt eine im Vergleich zur Dauer der WO_3-Einfärbung vernachlässigbar kurze Zeit zur Einstellung des H_2-Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes am Platin. Diese lässt sich mit der in demselben Abschnitt dem Spilloverschritt zugeordneten Temperaturaktivierung der Einfärbekinetik dadurch verstehen, dass eine Potentialbarriere an der oberflächlichen Platin-WO_3-Phasengrenze nur einem Bruchteil der auf dem Platin adsorbierten H-Spezien den Übergang auf die WO_3-Oberfläche gestattet. Damit ergibt sich in Anlehnung an Georg [10, S.27] eine Vorstellung des durch die H-Spezien gesehenen Potentialverlaufes über Platin und WO_3 gemäss der Abb. 6.2-1 (oben).

Die Zunahme der maximalen Färberaten mit der Grösse der WO_3-Oberfläche für nicht zu kleine Platin-Belegungen und Feuchten (Abschnitt 5.4.1) sowie die Korrelation der maximalen Färberaten mit der H_2O-Adsorbatmenge auf dem WO_3 (Abschnitt 5.4.2) belegen darüber hinaus eine Oberflächendiffusion der H-Spezien zu einem unreduzierten Orte der WO_3-Oberfläche. Dies widerspricht einer ausschliesslich neben der Pt-WO_3-Phasengrenze stattfindenden Reduktion. Zusammen mit den Nachweisen einer Abnahme des W^{6+}-Valenzanteiles zugunsten des W^{5+}-Valenzanteiles, eines konstanten W^{4+}-Valenzanteiles, eines Verlustes von O aus der Oxidmatrix und einer Bildung von flüchtigem H_2O (Abschnitt 5.2.2) führt dies zum schematischen Ablauf des Einfärbeprozesses gemäss der Abb. 6.2-1 (unten). Dieser ist in Einklang mit dem Leerstellenmodell nach Georg [10, S.61].

Gemäss der Abb. 6.2-1 (unten) gliedert sich der Einfärbeprozess in die folgenden Schritte, die teilweise nacheinander und teilweise parallel ablaufen:

(1) H_2-Adsorption am Platin-Katalysator mit Bildung reaktiver H-Spezien

(2) Transport der H-Spezien entlang der Platin-Oberfläche und Diffusionsschritt (Spillover) über die oberflächliche Platin-WO_3-Phasengrenze

(3a) Reduktion oberflächlicher W^{6+}-Atomrümpfe neben der Phasengrenze

oder

(3b) Transport entlang der bereits reduzierten Wolframoxid-Oberfläche bis zu einem unreduziertem W^{6+} und Reduktion desselben

(4) oberflächliche Anlagerung oder Desorption von H_2O

(5) Diffusion von O-Leerstellen (□) und W^{5+}-Zustand in das Schichtinnere und von O an die Oberfläche

(6) Wiederherstellung des unreduzierten W^{6+}-Zustandes an der Oberfläche, die mit zunehmender Nähe zum Färbegleichgewicht für immer weniger W-Oberflächen-Atomrümpfe stattfindet.

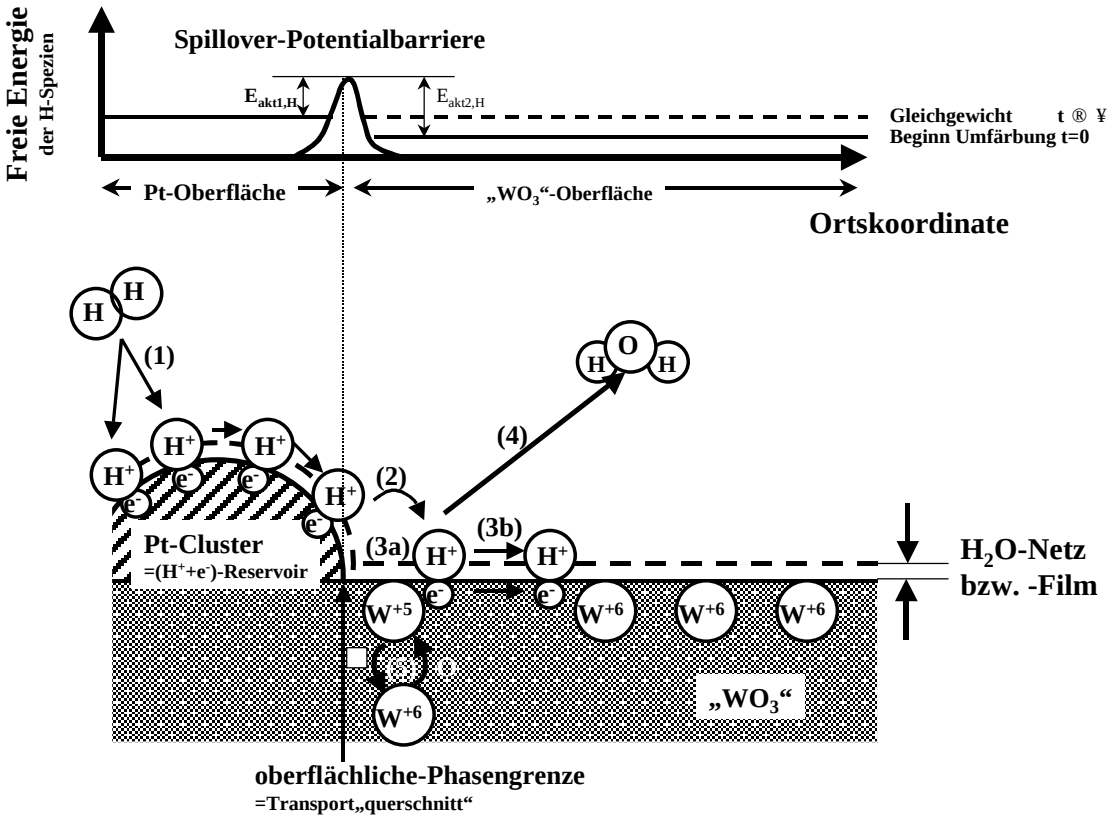


Abb. 6.2-1: ***Schematisches Modell für den Einfärbeprozess, Beschreibung der Schritte im Text. Das H_2O-Adsorbat wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht detailliert dargestellt. „e^-“ bezeichnet ein Elektron der Festkörperoberfläche, „□“ eine O-Leerstelle.***

Da zu jedem Schritt der gegenläufige Schritt existiert, sind nur die Nettoeffekte veranschaulicht. Im folgenden sollen die Einzelschritte näher beschrieben werden.

- **Prozesse am Platin und Spillover auf die WO_3-Oberfläche (Schritte 1,2)**

Für Platin-Belegungen aus Clustern und Aggregaten mit zusammenhängenden Oberflächen von der Grösse nur weniger Diffusionssprungweiten trägt zu Beginn der Einfärbung die gesamte Platin-Oberfläche zum Spillover und damit zur WO_3-Reduktion bei, sodass ihre Grösse gemäss Abschnitt 5.4.1 die maximalen Färberaten begrenzt. Eine Blockade wesentlicher Oberflächenanteile durch H_2O-Adsorbat i.Allg. für hohe Feuchten (oder bei sehr kleinen Pt-Belegungen) gemäss Schweiger [119] und den Ergebnissen in Abschnitt 5.4.2 verstärkt diese Abhängigkeit und führt zu einer Verringerung der maximalen Färberaten. Der gegenüber dem Platin-Oberflächeneffekt dominierende Verlust reduzierbarer WO_3-Oberfläche für grosse Platin-Belegungen lässt die direkte Platin-Oberflächenabhängigkeit der maximalen Einfärberaten gemäss Abschnitt 5.4.1 verschwinden.

Mit zeitlich zunehmender WO_3-Reduktion und folglich zunehmender Sättigung der Wolframoxid-Oberfläche mit Reaktivgasadsorbat wird der Abfluss von Adsorbatteilchen vom Platin durch das Spillover geringer. Aufgrund des im stationären Färbezustand verschwindenen Nettospilloverflusses besteht dann keine direkte Abhängigkeit mehr von der Grösse der Platin-Oberfläche, wie durch die theoretisch hergeleitete und experimentell belegte Unabhängigkeit der maximalen Werte ΔOD von der Grösse der Platin-Belegung in Abschnitt 5.4.3 erwiesen ist.

Gemäss Abschnitt 5.4.2 konnte die Notwendigkeit einer erst durch Adsorbat-Adsorbat-Reaktionen am Platin zu erzeugenden, mit dem WO_3 reaktionsfähigen, H-Spezies ausgeschlossen werden. Jedoch sind hydratisierte Übergangszustände des H (als H_3O) auf dessen Wege vom Adsorptionsort zum Reaktionsort wahrscheinlich, worauf im folgenden Punkt näher eingegangen werden wird.

- **Oberflächentransport reaktiver H-Spezien auf der WO_3-Oberfläche (Schritt 3b)**

Nach dem Spilloverschritt der H-Spezien über die oberflächliche Platin-WO_3-Grenze ist i. Allg. ein Weitertransport zu einem momentan vorhandenen W^{6+}-Atomrumpf nötig. Für kleine Feuchten und nicht zu kleine Platin-Belegungen belegt die bereits eingangs dieses Abschnittes zitierte Proportionalität der maximalen Färberaten zur Menge an H_2O-Adsorbat (Abschnitt 5.4.2) die transportbeschleunigende Rolle von physisorbiertem Wasser in Einklang

mit Georg [10, S.103], Arnoldussen [18], Levy [122], Stolze [121,125], Vondrak [123], Bludska [124]).

Mit den gemäss Abschnitt 5.4.2 möglichen Adsorbat-Adsorbat-Reaktionen zwischen adsorbiertem H und H_2O in einem H_2O-Film an der Platin- oder WO_3-Oberfläche sowie in Analogie zum Grotthusschen Sprungmechanismus von H-Ionen in einem wässrigen Elektrolyten (Holze [179]) spricht dies für ein hydratisiertes Vorliegen der reaktiven H-Spezien als H_3O-Molekül oder H_3O^+-Molekülion (Stolze [121]). Damit ist die von Arnoldussen [18] allgemein angenommene Fortbewegung des H durch H_3O-Übergangszustände entlang der WO_3-Oberfläche (Georg [10, S.104], Stolze [121]) Bestandteil des hier präsentierten Modelles der gasochromen Einfärbung.

Die für die Reduktion grundlegende Frage der mit der H-Spezies mittransporten Ladung kann dabei innerhalb der vorliegenden Arbeit nicht beantwortet werden. Sollte eine Ladungstrennung bereits bei der Adsorption an der Platin-Oberfläche erfolgt sein, so muss man zur Erhaltung der Ladungsneutralität und zur Erklärung der W-Reduktion mittels Herauslösung von O-Atomen aus der Oxidmatrix annehmen, dass sich ionische H-Spezies und Elektron parallel zueinander entlang der WO_3-Oberfläche bewegen, wie in Abb. 6.2-1 gezeigt.

- **Umwandlungsprozesse an der WO_3-Oberfläche (Schritte 3a, 4-6)**

Die eigentliche Reduktion der WO_3-Oberfläche erfolgt gemäss Abschnitt 5.2.1 durch Angriff der an der WO_3-Oberfläche gelegenen endständigen (W^{6+}=O)-Bindungen (im Widerspruch zu Georg [10, S.82f.]) sowie der (W^{6+}-O-W^{6+})-Brücken. Den vorgeschlagenen Ablauf von Reduktion und nachfolgender Rekonstruktion von (W^{6+}=O)-Bindungen zeigt Abb. 6.2-2, den von (W^{6+}-O-W^{6+})-Brücken zeigt Abb. 6.2-4.

Nach Erreichen eines oberflächlichen W^{6+}-Atomrumpfes mit (W=O)-Bindung gemäss Abb. 6.2-2 (a) entlässt die H-Spezies das (mit ihm bis dahin verbundene oder innerhalb der Festkörperoberfläche mitgewanderte) Elektron. Es erfolgt ein Übergang zu W^{5+} und der Verlust der zweiten Bindung mit dem endständigen O, während sich das O aufgrund seines Überschusselektrones mit dem H zu OH verbindet (Zunahme von OH und W^{5+}-OH gemäss Abschnitten 5.2.1-5.2.2). Durch Wanderung des W-Überschusselektrones in das Schicht-Volumen erfolgt eine Wiederherstellung des W^{6+}-Zustandes (b). Es ist offen, ob dazu gleichzeitig die Diffusion von einem O aus dem Schichtinneren an die Oberfläche erfolgen

muss. In Analogie zur Ausbildung einer Sperrschicht an einem Halbleiter-np-Übergang dürfte dies jedoch auch ohne zusätzlichen O-Transport möglich sein.

Für eine weitere Reduktion des W^{5+}-OH ist der Ladungsübergang nach Schritt (b) erforderlich, da gemäss den experimentellen Befunden (Abschnitt 5.2.2) und nach Lee [11-14] der W^{4+}-Valenzanteil nicht zunehmen darf. Zusätzlich reagiert das H mit dem Oxid-O im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 (Abschnitt 5.4.3), sodass eine sofortige Reaktion von 2H mit einem O ausgeschlossen ist. Es folgt (c) eine Umwandlung des W^{6+}-OH durch ein weiteres H zu W^{5+} mit physisorbiertem H_2O und die Desorption des H_2O gemäss dem äusseren H_2O-Partialdruck (Abschnitt 5.2.2 und Georg [10, S.61;86]). Aufgrund der beobachteten Konstanz des IRAS-Signales chemisorbierten Wassers sind eine Einlagerung des Wassers in das Schichtvolumen und nachfolgende Chemisorption gemäss Bange [33] ausgeschlossen.

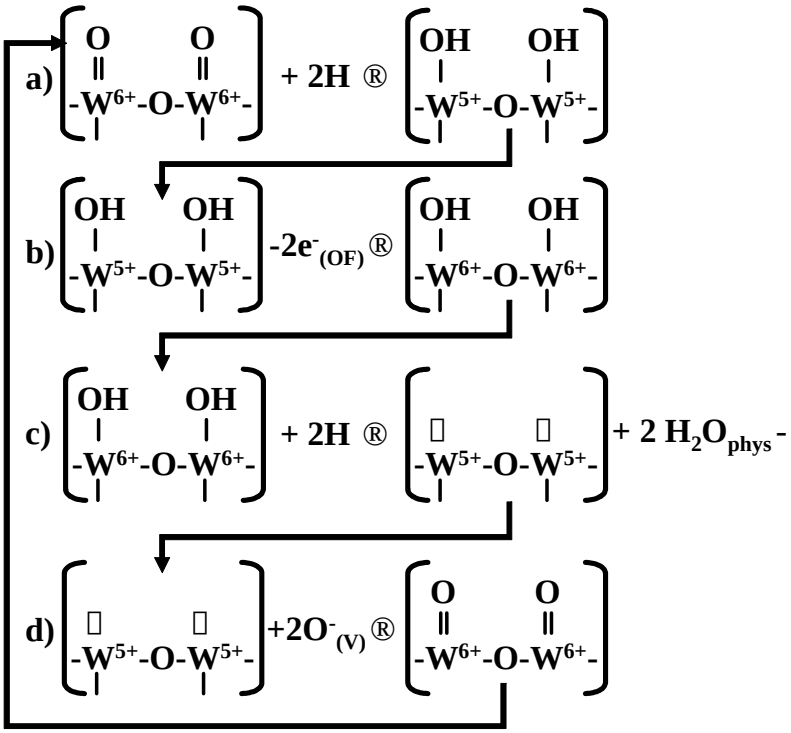


Abb. 6.2-2: ***Schematischer Ablauf der WO_3-Oberflächenreduktion durch Angriff der (W^{6+}=O)-Bindungen, siehe Text. „$O_{(V)}$“=aus dem Volumen an die Oberfläche diffundierendes O-Atom, „□“=O-Leerstelle, „$e^-_{(OF)}$“=von der Oberfläche in das Volumen diffundierendes Elektron.***

Solange das chemische Potential zwischen Färbegas und Wolframoxid-Schicht nicht ausgeglichen bzw. die Wolframoxid-Schicht nicht homogen reduziert ist, erfolgt durch Wanderung geladener O-Leerstellen (bzw. des W^{5+}-Zustandes) in das Schichtinnere und entgegengesetzte Wanderung je eines O-Atomes aus dem Volumen („$O_{(V)}$“) zur Oberfläche

gemäss Georg [10, S.61] eine Wiederherstellung des anfänglichen W^{6+}-Zustandes. Entsprechend der beobachteten allmählichen Abnahme des (W^{6+}=O)-IR-Signales (s. Abschnitt 5.2.1) kann dabei gleichzeitig von einer teilweisen Wiederherstellung oberflächlicher (W^{6+}=O)-Bindungen (d) ausgegangen werden, wodurch der Reaktionszyklus geschlossen ist. Die Diffusion des W^{5+}-Zustandes in das unreduzierte Schichtvolumen führt zu einer Zunahme von (W^{5+}-O)-Bindungen (Zunahme der absoluten Raman-Intensität der (W^{5+}-O)-Moden sowie des Verhältnisses der Raman-Intensitäten von (W^{5+}-O)- und (W^{6+}-O)-Moden in Abschnitt 5.2.1).

Die experimentell beobachtete Abnahme vor der Einfärbung vorhandener geringer Mengen von (W^{5+}=O)-Bindungen kann mit Hilfe eines vorangehenden Reaktionsschrittes gemäss Abb. 6.2-3 in das vorgeschlagene Reaktionsschema der Abb. 6.2-2 integriert werden. Durch Wanderung des W-Überschusselektrones in das Schichtinnere erfolgt eine Umwandlung der W-Valenz zu (6+) analog der weiter vorn beschriebenen Weise.

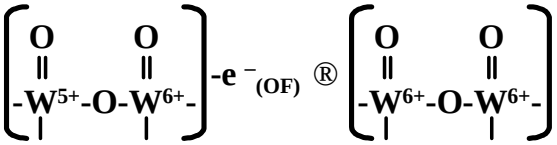


Abb. 6.2-3: ***Dem (W^{6+}=O)-Angriff vorausgehende Umwandlung von (W^{5+}=O)-Bindungen. „$e^-_{(OF)}$“=von der Oberfläche in das Volumen diffundierendes Elektron.***

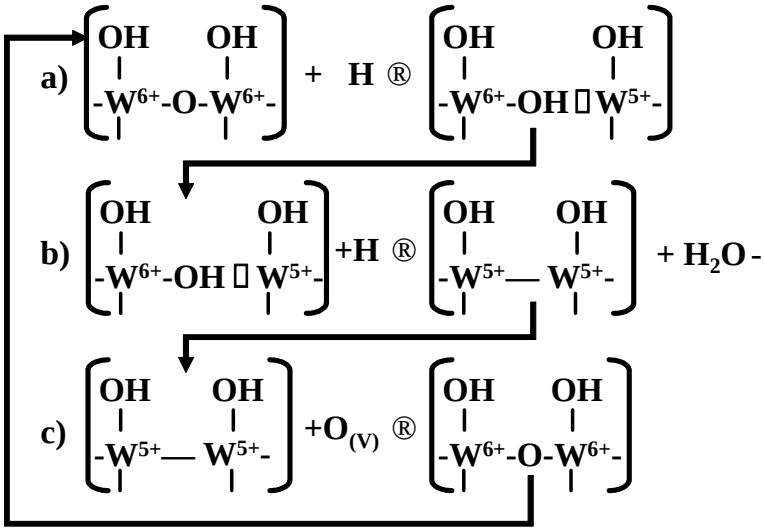


Abb. 6.2-4: ***Schematischer Ablauf der WO_3-Oberflächenreduktion durch Angriff der (W^{6+}-O-W^{6+})-Brücken, siehe Text. „$O_{(V)}$“=aus dem Volumen an die Oberfläche diffundierendes O-Atom, „□“ =O-Leerstelle***

6.2 Modell für die gasochrome Einfärbung substöchiometrischer, ungeordneter WO_3-Schichten grosser Oberfläche

Die Reduktion der im Zustand vor der Einfärbung teilweise vorhandenen, oberflächlichen (W^{6+}-OH)-Bindungen erfolgt im Reaktionsschema der Abb. 6.2-2 ab Schritt (c).

Die Reduktion einer oberflächennahen (W^{6+}-O-W^{6+})-Brücke gemäss Abb. 6.2-4 erfordert entweder das Vorliegen betroffener W-Atomrümpfe in endständiger (W^{6+}-OH)-Bindung im Zustand vor der Einfärbung (s. Abschnitte 5.1.1-5.1.2) oder - ausgehend von W-Atomen in endständigen (W^{6+}=O)-Bindungen – vorangehende Reaktionsschritte gemäss Abb. 6.2-2 Schritte (a)-(b). Im Folgenden entlässt eine H-Spezies das (mit ihr bis dahin verbundene oder mitgewanderte) Elektron. Einer der W-Atomrümpfe geht nun zu W^{5+} über und verliert seine Bindung mit dem Brückensauerstoff, während sich das O mit dem H zu OH verbindet, s. Abb. 6.2-4 (a). Anschliessend erfolgt entsprechend (b) eine Reduktion des benachbarten W^{6+}-Atomrumpfes in gleicher Weise, wobei das OH zu physisorbiertem H_2O reagiert, das gemäss dem äusseren H_2O-Partialdruck desorbiert (Abschnitt 5.2.2 und Georg [10, S.61]). Die W^{5+}-Atomrümpfe schliessen die Lücke durch Ausbildung einer (W^{5+}- W^{5+})-Bindung (Zunahme der Raman-Intensität der (W^{5+}- W^{5+})- Moden in Abschnitt 5.2.2). Nun erfolgt eine Diffusion eines O-Atomes aus dem Volumen („$O_{(V)}$“) an die Oberfläche, was zur Wiederherstellung des W^{6+}-Zustandes und der O-Brücke führt, womit der Zyklus geschlossen ist (c).

Der beschriebene Zyklus findet solange statt, wie ein chemischer Potentialgradient zwischen Gasphase und Wolframoxid-Schicht, bzw. zwischen Wolframoxid-Oberfläche und Wolframoxid-Volumen besteht, der Diffusion von Überschussladungen in und von O-Atomen aus der Schicht befördern kann. Möglicherweise kann eine H_2O-Blockade der Oberfläche bei hohen Feuchten den zyklischen Prozess vorzeitig zum Erliegen bringen, was die durch Georg [10, S.42] beobachtete geringere maximale Einfärbung für hohe Feuchte mit in das Modell einschliessen würde.

Der Endzustand am Orte ehemaliger (W^{6+}=O)-und (W^{5+}=O)-Bindungen im stationären Färbezustand ist durch (W^{5+}-OH) (fortbestehende Raman-Banden bei 1200-1400/cm, s. Abschnitte 5.2.1-5.2.2) und physisorbiertes H_2O (Abschnitt 5.2.2) charakterisiert. Der Endzustand am Orte ehemaliger (W^{6+}-O-W^{6+})-Brücken ist einerseits durch (W^{5+}-W^{5+})-Bindungen und andererseits durch einen teilweise unterbrochenen (W^{5+}-O-W^{5+})-Verbund und ersatzweise Überbrückung durch gebildetes OH und H_2O charakterisiert. Letzteres ist in Einklang mit der gefundenen Aufweitung der Struktur (Abschnitt 5.2.1), mit den Schichtrissen in gefärbten Schichten nach Übergang zum Vakuum (Abschnitt 5.2.2) sowie mit einer durch Weis [6] berichteten Zunahme von Schichtdicke und –spannung.

Der der Absorption in den gefärbten Schichten zugrundeliegende Elektronenübergang findet gemäss Abschnitt 5.2.3 einerseits zwischen den durch Reduktion reversibel erzeugten oberflächlichen W^{5+}-Zuständen und W^{4+}-Zuständen im Volumen statt, andererseits zwischen den in das Volumen diffundierten reversiblen W^{5+}-Zuständen und solchen W^{4+}-Zuständen. Bestätigt wird diese Vorstellung durch die theoretische Herleitbarkeit der experimentell gefundenen Abhängigkeit der ΔOD von den W-Valenzanteilen im ungefärbten Zustand (Abschnitte 5.2.3 und 5.4.3) bei Berücksichtigung einer oxidierten Oberflächenzone im ungefärbten Zustand (Abschnitte 5.1.2 und 6.1) und von unterschiedlichen ΔOD-Beiträgen der Farbzentren mit W^{5+}-Zuständen an der Oberfläche und im Volumen (Abschnitt 5.2.3). Energetisch verschiedene W^{5+}-Zustände an der Oberfläche (infolge von W in verschiedenen Bindungsarten) müssen keinen Widerspruch darstellen, wenn sie nicht gleichermassen zum Elektronenübergang befähigt sind oder für diesen teilweise keine Strahlungsabsorption benötigen (also nicht zur gemessenen ΔOD beitragen).

6.3 Modell für die gasochrome Entfärbung substöchiometrischer, ungeordneter WO_3-Schichten grosser Oberfläche

Nach den Ergebnissen des Abschnittes 5.4.2 ist der Entfärbemechanismus für kleine und mittlere Umgebungsfeuchten bzw. für hohe Umgebungsfeuchten jeweils verschieden.

Für kleine Feuchten (<30% r.F. bei 23°C) wurde in Abschnitt 5.4.2 eine oberflächendiffusionsbegrenzte Kinetik mit H_2O-unterstütztem WO_3-Oberflächentransport analog zur Einfärbung im gleichen Feuchtebereich gefunden. Für mittlere Feuchten (30-50% r.F. bei 23°C) ergaben sich zu Beginn der Entfärbung wie für die Einfärbung ein oberflächenbegrenztes Kinetikregime mit ebenfalls temperaturaktiviertem Spilloverschritt sowie nahezu identische Abhängigkeiten von der Grösse der Platin-Belegung und vom O_2-Partialdruck (s. Abschnitte 5.4.1-5.4.2).

Die genannten Analogien zur Einfärbung im Bereich kleiner und mittlerer Feuchten führten zu der Schlussfolgerung, dass die Entfärbung in wesentlichen Schritten identisch abläuft. Dies führte zu dem in Abb. 6.3-1 (unten links) dargestellten schematischen Modell für die Entfärbung im genannten Feuchtebereich („katalytische Entfärbung“). In Anlehnung an Georg [10, S.27] für die Einfärbung mittels H-Spezien und unter Berücksichtigung des aktivierten Spilloverschrittes (2) zeigt die Abb. 6.3-1 (oben) einen zur Einfärbung analogen Potentialverlauf über Platin und WO_3 für die oxidierenden Spezien bei katalytischer Entfärbung. Gemäss der Abb. 6.3-1 gliedert sich das Modell in die folgenden Schritte, die teilweise nacheinander und teilweise parallel ablaufen:

(1) O_2-Adsorption am Platin-Katalysator mit Bildung reaktiver O-Spezien

(2) Transport der O-Spezien entlang der Platin-Oberfläche und temperaturaktivierter Diffusionsschritt (Spillover) über die oberflächliche Platin-WO_3-Phasengrenze

(3a) Oxidation oberflächlicher W^{5+}-Atomrümpfe neben der Phasengrenze

oder

(3b) Transport entlang der (bereits oxidierten) Wolframoxid-Oberfläche bis zu einem nichtoxidierten W^{5+} und Oxidation desselben

(4) Diffusion von O-Leerstellen ($V_O^{\bullet\bullet}$) und W^{5+}-Zustand aus dem Schicht-Inneren an die Oberfläche und von (hauptsächlich) O in das Schichtvolumen. Dieser Zyklus zur Wiederherstellung des reduzierten W-Zustandes an der Oberfläche findet mit zunehmender Nähe zum Färbegleichgewicht für immer weniger W-Oberflächen-Atomrümpfe statt.

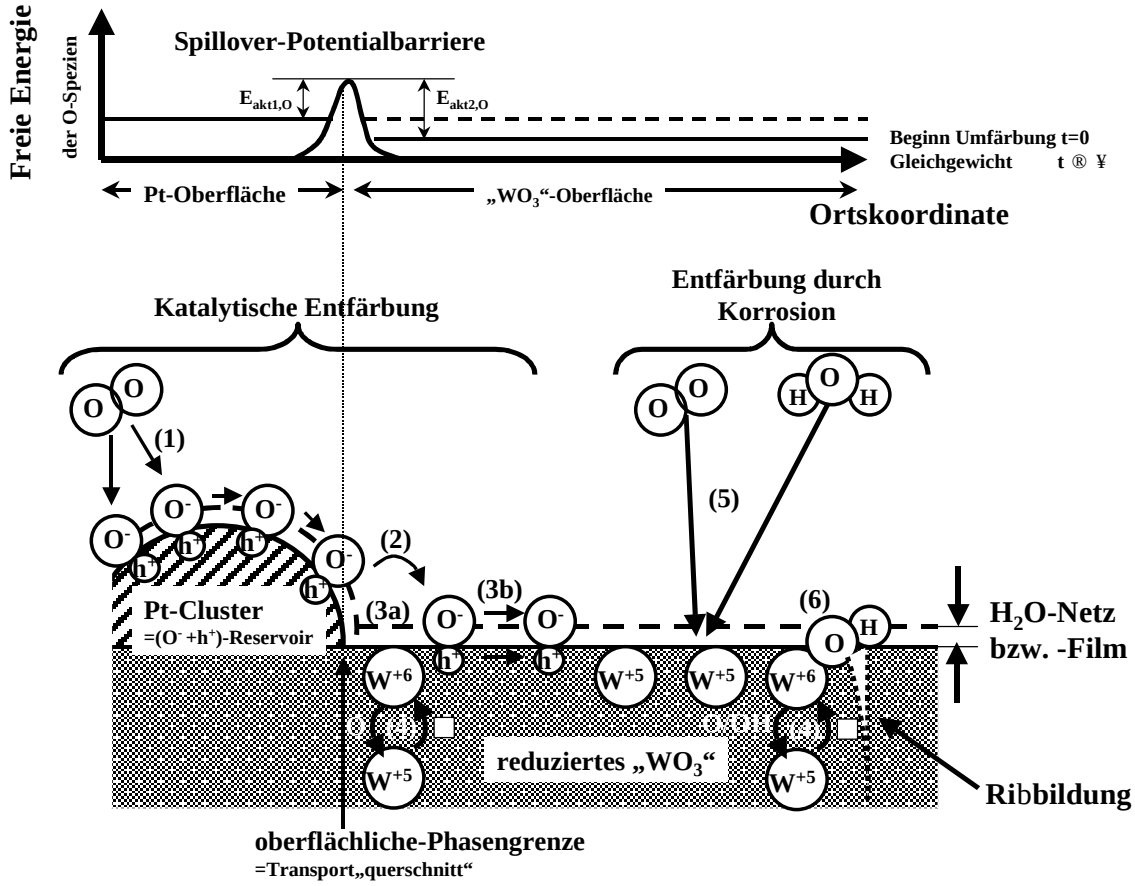


Abb. 6.3-1: ***Schematisches Modell für den Entfärbeprozess bei nicht zu hohen Feuchten. Das obige Energie-Orts-Diagramm ist nur relevant für die katalytische Entfärbung. Das H_2O-Adsorbat im unteren Bild wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht detailliert dargestellt. „h^+“ ist eine Elektronenfehlstelle in der Festkörperoberfläche.***

Das Modell unterscheidet sich in der Rolle des Platins als Erzeuger einer oxidierenden reaktiven O-Spezies, was die Funktion des Platins als Elektronenspender - im Gegensatz zur Einfärbung - voraussetzt. Offen bleibt dabei die Bildung einer ionischen O-Spezies bereits auf dem Platin, wie als eine Möglichkeit dargestellt ist. Das Vorliegen der reaktiven O-Spezies in hydratisierter Form als OH (oder OH^-), das sich an einem H_2O-Adsorbatnetz entlang der Wolframoxid-Oberfläche beschleunigt bewegen kann, ist durch den H_2O-geförderten Transport bei kleinen bis mittleren Feuchten gemäss Abschnitt 5.4.2 sehr wahrscheinlich. Auf der Grundlage der beobachteten Abhängigkeit der Kinetik von O_2- und H_2O-Partialdruck (s. Abschnitt 5.4.2) scheint eine solche Form der O-Spezien jedoch nicht für die Oxidationsfähigkeit des gefärbten WO_3 selbst notwendig, sodass sie analog zur Einfärbung einen Übergangszustand auf dem Wege zum Reaktionsort darstellt.

6.3 Modell für die gasochrome Entfärbung substöchiometrischer, ungeordneter WO_3-Schichten grosser Oberfläche

Weitere Unterschiede sind der eigentliche Oxidationsprozess der WO_3-Oberfläche mittels Elektronenabgabe und O-Aufnahme durch die Schicht. Die Abnahme von W^{5+}-Zuständen zugunsten von W^{6+}-Zuständen, eine Wiederherstellung von (W^{6+}=O)- und (W^{6+}-O-W^{6+})-Bindungen im selben Umfang wie vor der Einfärbung sowie die Desorption des bei der Einfärbung gebildeten, oberflächlichen Wassers führten deshalb in Abschnitt 5.4.2 zu der Vermutung, dass eine hauptsächliche Wiederbesetzung der färbebedingt vorhandenen O-Leerstellen (Georg [10]) durch elementares O erfolgt. Dies würde für die Entfärbung bei kleinen Feuchten den Zustand vor der Einfärbung wieder vollständig herstellen, wodurch der vorangegangene Färbeschritt reversibel wäre.

Für hohe Feuchten und konstante Platin-Geometrie wiesen die mit der H_2O-Adsorbatmenge am WO_3 weiter zunehmenden maximalen Entfärberaten in Abschnitt 5.4.2 auf einen vom Platin „abgekoppelten“ Entfärbemechanismus. Eine zusätzliche Hydroxidaufnahme und Erhöhung der Oxidationsstufe ungefärbter WO_3-Schichten sowie die relativ schnelle Entfärbung gefärbter WO_3-Schichten ohne Katalysator in O_2-haltigem feuchten Gas liessen auf einen Hydroxylationsprozess analog der Feuchte-Korrosion eines Primäroxidfilmes auf einer Metalloberfläche als Folge gleichzeitigen Vorhandenseins von atmosphärischem O_2 und H_2O in Abschnitt 5.4.2 schliessen.

Die gegenüber den Alterungsprozessen an ungefärbtem WO_3 bedeutend höheren Oxidationsraten im Falle der WO_3-Entfärbereaktion sind dabei das Ergebnis der vergleichsweise viel niedrigeren Oxidationsstufe des gefärbten Wolframoxids. Die reduzierten Oberflächenbereiche des WO_3 mit W in W^{5+}-Zustand fungieren im Sinne einer Korrosion als kathodische Lokalelemente, die die für OH-Bildung aus adsorbiertem H_2O und O_2 benötigten Elektronen durch Übergang W^{5+} **à** W^{6+} bereitstellen.

Die mit der Oberflächenkorrosion einhergehende OH-Aufnahme lässt annehmen, dass die Besetzung von färbebedingt vorhandenen O-Leerstellen in erheblichem Umfange durch OH erfolgt, was zur allmählichen Auflösung des Schichtverbundes analog zu Georg [10, S.116ff.] und Arnoldussen [18] sowie zur allmählichen Oxidation auch von W^{4+}-Zuständen im ehemals geschützten Schichtvolumen führt. Die sich mit einer alterungsbedingten Abnahme dieses Valenzanteiles gemäss Abschnitt 5.2.3 verändernde ΔOD_{max} scheint dies zu belegen. Die genannten Fakten sprechen für eine Entfärbung bei hohen Feuchten, die keine Reversibilität der durch die Einfärbung erzielten Veränderungen gewährleistet.

In Abb. 6.3-1 rechts ist die Entfärbung bei hohen Feuchten ohne Mitwirkung des Katalysators („Entfärbung durch Korrosion“) schematisch angedeutet. Dabei sind zusätzlich:

(5) die gleichzeitige Adsorption von H_2O und O_2 an einem elektronenspendenden W-Oberflächenatom im W^{5+}-Zustand unter Bildung von OH^-

und

(6) die An- oder Einlagerung des gebildeten OH an oder in die WO_3-Schicht mit angedeuteter Rissbildung

Allgemein kann die gasochrome Entfärbung bei beliebigen Feuchten nicht als Umkehrreaktion zur Einfärbung angesehen werden, da sie das vorher gebildete Wasser nicht wieder in H-Adspezien und in der Schicht gebundenes O rückverwandelt. Andererseits ist die für hohe Feuchten nach mehreren Färbe-Entfärbezyklen gefolgerte Irreversibilität der Prozesse besonders für die hier untersuchten Schichten hoher spezifischer Oberfläche und geringen Ordnungsgrades („Schichten schneller Kinetik“) charakteristisch, da der korrosive Schichtangriff durch die grosse Oberfläche begünstigt ist.

6.4 Gesamtreaktionsgleichungen für die Umfärbung und Reversibilität

Katalytische Einfärbung in feuchtem H_2-Gas

Gemäss dem Modell zu Adsorption und Spillover in Abschnitt 6.2 gelangen H-Spezien als H, (H^++e^-)-Paare, H_3O oder (H_3O^++e^-)-Paare vermittels Spillover auf die „WO_3"-Oberfläche. Gemäss den Ergebnissen zur H_2O-Abhängigkeit für kleine Feuchten in Abschnitt 5.4.2 kann man ein Vorliegen der H-Spezien in der Form von H_3O (Molekül oder Molekülion) annehmen. Nach den dortigen experimentellen Befunden beeinflusst zusätzliches H_2O als Träger des Transportes weder die Reaktionsfähigkeit des WO_3 noch die Reaktionsbilanz, sodass es genügt, für die Reaktionsgleichungen am WO_3 die H-Spezien in der Form von H (Atom oder Ion mit Elektron) zu betrachten.

Die H-Spezien finden das ungeordnete „WO_3" mit grosser spezifischer Oberfläche gemäss Abschnitt 6.1 in der Form $W^{6+}_{1-y-x_0}W^{5+}_{x_0}W^{4+}_{y}W^{\leq 2+}_{u}O_{3-y-(x_0/2)-u^*}(OH)_p(H_2O)_q$ mit Wolfram u.a. in W^{6+}-Oxidationsstufe und oberflächlich vor allem in endständigen (W^{6+}=O)-Bindungen vor. Dieses reduzieren sie (bei Vernachlässigung von W-Valenzen ≤2) gemäss der in Abschnitt 6.2 vorgeschlagenen Reaktionskette:

(Gl. 6.4-1)
$$(\Delta x_1 + \Delta x_2)\cdot H + W^{6+}_{1-y-x_0}W^{5+}_{x_0}W^{4+}_{y}O_{3-y-(x_0/2)}(OH)_p(H_2O)_q \rightarrow$$
$$\rightarrow W^{6+}_{1-y-(x_0+\Delta x_1+\Delta x_2)}W^{5+}_{x_0+\Delta x_1+\Delta x_2}W^{4+}_{y}O_{3-y-(x_0+2\Delta x_1+\Delta x_2)/2}(OH)_{p+\Delta x_1}(H_2O)_q + + \Delta x_2/2\cdot H_2O\uparrow$$

unter Bildung von W^{5+}, zusätzlichem OH in endständigen W^{5+}-OH-Bindungen und gemäss der Umgebungsfeuchte flüchtigem H_2O (s. Abschnitt 5.2). Weiterhin bleiben der W^{4+}-Valenzanteil und der chemisorbierte H_2O-Gehalt konstant und der O-Gehalt der Oxidmatrix wird erniedrigt (s. Abschnitt 5.2). Eine mehrheitlich gefundene H-Zunahme kann gemäss (Gl. 6.4-1) mit oberflächlich angelagertem OH oder nicht vollständig desorbiertem H_2O (s. Abschnitt 5.2.2) erklärt werden.

Entfärbung in feuchtem O_2-Gas

Gemäss dem Modell zu Adsorption und Spillover in Abschnitt 6.3 gelangen O-Spezien vermittels Spillover auf die „WO_3"-Oberfläche. Entsprechend den Ergebnissen zur H_2O-Abhängigkeit für kleine Feuchten ist es wahrscheinlich, O vor allem als OH (Molekül oder Molekülion mit zugehörigem Defektelektron in der Festkörperoberfläche) anzunehmen. Die O-Spezien finden das gefärbte „WO_3" im Endzustand aus (Gl. 6.4-1) mit u.a. W in W^{5+}-Oxidationsstufe vor. Nach dem Modell der Entfärbung in Abschnitt 6.3 erfolgt die Oxidation der gefärbten Schicht durch oberflächliche Oxidation von W^{5+}-Zuständen zu W^{6+} sowie durch Diffusion von W^{6+}-Zustand und (vor allem) O in das Schichtvolumen. O-Leerstellen werden hauptsächlich durch O wiederbesetzt.

Die Ergebnisse aus Abschnitt 5.4.2 für hohe Feuchten sprechen für einen vom Katalysator unabhängigen Entfärbeprozess, für den die oxidierende Spezies OH aus O_2 der Gasphase und H_2O-Adsorbat mittels oberflächlicher W^{5+}-Oxidation entsteht. Vorhandene O-Leerstellen werden hierbei anteilig durch OH besetzt, sodass ehemalige (W-O-W)-Brücken nicht wiederhergestellt werden, Risse entstehen und der Schichtverbund sich zunehmend auflöst. Dieser Hydroxylationsprozess ist mit hoher Wahrscheinlichkeit derselbe wie für Lagerung ungefärbter Schichten in feuchtem O_2; er läuft aufgrund des „reduzierten" WO_3-Zustandes als feuchteunterstützter Korrosionsprozess lediglich viel schneller ab.

Da innerhalb dieser Arbeit für die Entfärbung wichtige strukturelle und stöchiometrische Befunde fehlen, ist es trotz aller Indizien und Analogien nicht sinnvoll, eine Summengleichung anzugeben.

Frage der Reversibilität

Trotz einer für die Entfärbung fehlenden Reaktionsgleichung legen die oben gemachten Ausführungen zu Einfärbung und Entfärbung nahe, dass die Entfärbung nicht einfach der Umkehrprozess zur Einfärbung ist. Dafür sprechen vor allem:

- zur Entfärbung nötige O-Spezien (wahrscheinlich OH) anstelle des bei der Einfärbung gebildeten H_2O

- eine vermutlich nicht vollständige Wiederbesetzung von O-Leerstellen in der reduzierten WO_3-Oxidmatrix durch O bei der Entfärbung, sondern eine feuchteabhängige Besetzung durch OH in erheblichem Umfang
- Rissbildung nach Umfärbeprozessen bei hohen Feuchten.

Die beiden letzten Punkte schliessen auch eine Wiederherstellung des WO_3-Schichtzustandes wie vor der Einfärbung (als Reversibilität im engeren Sinne) aus.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Übersicht

In der vorliegenden Arbeit wurden mittels drei PVD- und einem CVD-Verfahren hergestellte Wolframoxidschichten sowie mittels PVD-Beschichtung abgeschiedene Platin-Belegungen verschiedener Dispersion vorwiegend analytisch und optisch charakterisiert. Das WO_3/Platin-Gesamtsystem wurde durch katalysierte Reaktion aus der Gasphase mittels feuchtem H_2 bzw. O_2 weitgehend reversibel ein- bzw. entfärbt. Daneben wurde eine nichtkatalysierte O_2-Entfärbung bei hoher Feuchte registriert. Zur Messung der Umfärbeprozesse wurden innerhalb der Arbeit entstandene experimentelle Aufbauten zur Gasbereitstellung, zur optischen, elektrischen und gravimetrischen Messung sowie verschiedene analytische Methoden verwendet. Die gemessenen Änderungen der WO_3-Eigenschaften sowie die gefundene Umfärbekinetik wurden mit den Eigenschaften der ungefärbten WO_3-Schichten und der benutzten Platin-Belegungen sowie mit den Gasparametern korreliert. Zur Überprüfung von Analogien erfolgten ergänzend photochrome, elektrochrome und elektrische Färbeexperimente an einzelnen Wolframoxidschichten.

Schwerpunkte der Arbeit liegen einerseits in der Herausarbeitung der herstellungsunabhängigen Gemeinsamkeiten der ungeordneten WO_3-Schichten grosser spezifischer Oberfläche im ungefärbten Zustand und bei der Einfärbung sowie in der detaillierten Charakterisierung ihrer Umfärbekinetik als Funktion von Katalysator-Belegung, Reaktivgaskonzentrationen und Feuchte. Andererseits leistet die Arbeit einen wesentlichen Beitrag zur herstellungs-, struktur- und färbetechnikunabhängigen Aufklärung des Absorptionsvorganges im gefärbten Zustand.

Für ungeordnete WO_3-Schichten grosser spezifischer Oberfläche wurden aus den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit ein Struktur-Stöchiometrie-Modell für den ungefärbten Zustand sowie je ein Modell für die katalytische Einfärbung und die kombiniert katatalytisch-nichtkatalytische Entfärbung abgeleitet. Zusammenfassend wurden eine Reaktionsgleichung für die Einfärbung unter besonderer Einbeziehung der Befunde zu Stöchiometrie, Wolframvalenzen, OH und H_2O vorgeschlagen sowie die nur fragmentarischen Ergebnisse zur Entfärbung in demselben Sinne zusammengefasst. Der Aspekt der Reversibilität wurde kurz berührt.

7.2 Stöchiometrie ungefärbter Schichten

Das Modell für ungeordnete WO_3-Schichten grosser spezifischer Oberfläche im ungefärbten Zustand charakterisiert diese als H_2O-enthaltendes Oxyhydroxid, das im Volumen hauptsächlich aus eckverbundenen $[WO_6]$-Oktaedern aufgebaut und an der Oberfläche durch endständige (W^{6+}=O)- und (W^{5+}=O)-Bindungen charakterisiert ist. Eine Substöchiometrie z in der Summenformel für die Oxidmatrix WO_{3-z} im Zustand nach Herstellung und kurzem Atmosphärenkontakt variiert herstellungsabhängig in weiten Bereichen und ist vorwiegend in W^{4+}-Oxidationszuständen im Volumen sowie in W^{5+}-Oxidationszuständen an der Oberfläche angesiedelt. Chemisorbiertes (strukturelles) Wasser ist das Ergebnis hoher H_2O-Partialdrücke und geringer Energieeinträge bei der Herstellung und residiert im Schichtvolumen. Dagegen sind die Gehalte von oberflächlich physisorbiertem Wasser und oberflächlichem Hydroxid in (W-OH)-Bindungen durch den Kontakt mit sauerstoff- und feuchteenthaltenden Gasen verursacht und mit der Grösse der WO_3-Oberfläche korreliert. Die genannte Hydroxylation wird durch eine Erhöhung der Schichtoxidationsstufe und Rissbildung begleitet - als Hinweis auf den von Georg [10, S.116ff.] und Arnoldussen [18] beschriebenen allmählichen Schichtauflösungsprozess.

In Bezug auf die katalytische Einfärbung und Entfärbung der ungeordneten WO_3-Schichten grosser spezifischer Oberfläche sprechen die Befunde der vorliegenden Arbeit übereinstimmend für lediglich oberflächliche Reaktionen im Rahmen des Leerstellenmechanismus‘ nach Georg [10, S.61] und gegen eine reversible Einlagerung von Wasserstoff unter Bildung neuer Phasen im Rahmen des Doppelinjektions- („Interkalations“-) Modelles nach Faughnan/Crandall [59,78].
Analogien zwischen den Mechanismen für die katalytische Einfärbung und Entfärbung bestehen damit bei den Vorgängen am Platinkatalysator, beim Spillover und bei der WO_3-Oberflächendiffusion der reaktiven Spezien sowie beim Austausch von W-Valenzzuständen, O-Leerstellen und O-Atomen zwischen der Schichtoberfläche und dem Schichtinneren durch O-Leerstellendiffusion. Gemeinsam sind darüber hinaus für nicht zu kleine Feuchten die Abhängigkeiten der maximalen Umfärberaten von der Platin-Belegung und der freien WO_3-Oberfläche sowie die kinetische Begrenzung in dem temperaturaktivierten Spilloverschritt. Übereinstimmend sind ebenso der hydratisierte Übergangszustand der reaktiven Spezien und die Inrelevanz von adsorbiertem Wasser für das Stattfinden der WO_3-Reaktionen.

7.3 Färbung

Das abgeleitete Modell der gasochromen Einfärbung für ungeordnete WO_3-Schichten grosser spezifischer Oberfläche beinhaltet darüber hinaus ein bereits bei Färbebeginn vorhandenes Adsorptionsgleichgewicht am Platinkatalysator, eine hydratisierte reaktive H-Spezies in Form von H_3O bei der WO_3-Oberflächendiffusion sowie eine über den Zwischenschritt (W^{5+}-OH) erfolgende Abspaltung von O aus der Oxidmatrix in Form von teilweise flüchtigem Wasser. Die im Einfärbemodell enthaltene Vorstellung über die Strukturänderungen umfasst die Reduktion endständiger (W^{6+}=O)- und (W^{5+}=O)-Bindungen zu (W^{5+}-OH), den Umbau des (W^{6+}-O-W^{6+})-Schichtverbundes zu (W^{5+}-W^{5+}) bzw. zu W^{5+}-Atomen mit OH-/H_2O-Überbrückung sowie einen Ersatz von (W^{6+}-O) im Volumen durch (W^{5+}-O). Die Identität der im Modell wichtigen (W^{6+}=O)- und (W^{5+}-OH)-Bindungen wurde durch teilweise Verwendung komplementärer Messverfahren anhand von Literaturquellen und Analogien abgesichert.

Die bei der Reduktion erfolgende Valenzänderung W^{6+} **à** W^{5+} wird durch eine konstante W^{4+}-Konzentration begleitet. Ein unabhängig von der Schichtstruktur für drei PVD-Herstellverfahren und vier Färbetechniken nachgewiesenes Maximum der maximal erreichbaren Färbegrade ΔOD als Funktion des Produktes der W^{4+}- und W^{6+}-Valenzanteile im ungefärbten Zustand belegt einen Intervalenztransfer zwischen ungefärbt vorhandenen W^{4+}- und mittels Reduktion (reversibel) gebildeten W^{5+}-Oxidationszuständen gemäss Zhang/Bechinger [52] als Ursache der Absorption im gefärbten Zustand. Gleichzeitig schliesst es Übergänge mit W^{6+} nach Faughnan/Crandall [59,78] bzw. Lee [11] aus. Besonderheit für die ungeordneten Schichten grosser spezifischer Oberfläche ist die Annahme zweier parallel stattfindender Absorptionsvorgänge aufgrund energetisch verschiedener W^{5+}-Zustände an der Oberfläche und im Volumen.

7.4 Entfärbung

Das Modell der gasochromen Entfärbung für ungeordnete WO_3-Schichten grosser Oberfläche unterteilt sich entsprechend der beobachteten Feuchteabhängigkeit in zwei Teilbereiche. Für kleine und mittlere Feuchten bestehen die weiter vorn genannten Gemeinsamkeiten und Analogien mit der katalytischen Einfärbung und der Entfärbeprozess ist vom Platin katalysiert. Dazu wird hydratisiertes O in Form von OH als Übergangszustand auf dem oberflächlichen Wege zum Orte der Reaktion angenommen, die bei der Einfärbung

gebildetes W^{5+} zu W^{6+} oxidiert und entstandene O-Leerstellen vorrangig mit O wiederbesetzt. Die Beobachtung der Wolfram-Sauerstoff-Bindungen spricht für eine weitgehende Wiederherstellung des Zustandes vor der Einfärbung.
Die für grosse Feuchten erneut beschleunigten Umfärberaten, eine beobachtete Entfärbung nicht-gasochrom gefärbter Schichten an feuchtem O_2 sowie Analogien zu dem Hydroxylationsprozess im ungefärbten Zustand sprechen für einen katalysatorabhängigen Entfärbeprozess vergleichbar dem Korrosionsprozess an Primäroxidfilmen auf Metalloberflächen. Die OH-Bildung würde dabei durch oberflächliches W^{5+} ermöglicht. O-Leerstellen würden in wesentlichem Umfange durch OH besetzt werden, was zu der beobachteten Rissbildung als Anzeichen allmählicher Schichtauflösung beitragen dürfte.

7.5 Formelmässige Beschreibung

Neben den beschriebenen Modellen wurde je eine Formel für die maximalen Umfärberaten im oberflächenkontrollierten Kinetikregime sowie für die maximal erreichbaren Färbegrade ΔOD hergeleitet. Die Formel für die maximalen Umfärberaten ist in der der Lage, die experimentell gefundenen Abhängigkeiten von der Grösse der Platin-Belegung, vom H_2-Partialdruck, von der Spilloveraktivierung und der Grösse der WO_3-Oberfläche bei konstanter Feuchte qualitativ richtig wiederzugeben. Der Ansatz für die maximal erreichbaren Färbegrade ΔOD kann das Maximum als Funktion der W-Valenzanteile im ungefärbten Zustand sowie die Abhängigkeiten vom H_2-Partialdruck und der Grösse der WO_3-Oberfläche bei jeweils konstanter Feuchte qualitativ richtig wiedergeben und schliesst eine Abhängigkeit von der Grösse der Platin-Belegung wie erwartet aus.

7.6 Ausblick

Aus der vorliegenden Arbeit ergeben sich aufgrund verwendeter Indizien und unbeantworteter Fragestellungen zahlreiche Anregungen für weitergehende Untersuchungen.

Wichtig für das Modell für ungeordnete WO_3-Schichten grosser spezifischer Oberfläche im ungefärbten Zustand wären zusätzliche Informationen zur Nahordnung in den röntgenamorphen Schichten, wozu sich Röntgenfeinstruktur- oder Neutronenbeugungsmessungen eignen. Darüber hinaus bestünde Bedarf an einer quantitativen

Korrelation der W-Valenzanteile aus XPS-Messungen mit den Signalen verschiedener Bindungstypen aus Raman- und IRAS-Messungen.

Abweichend von den Gesamtmodellen für die Umfärbung ungeordneter Schichten innerhalb der vorliegenden Arbeit bestehen Indizien für Phasenumwandlungen in kristallinen Phasen, die auch eine H-Interkalation bzw. -Deinterkalation nicht ausschliessen. Weitergehende Untersuchungen müssten deshalb die Abhängigkeit der Struktur- und Stöchiometrieänderungen einerseits von der Grösse des bei der Umfärbung verwendeten (elektro)chemischen Potentiales und andererseits vom Ordnungsgrad, von der Grösse der Korngrenzen und vom Oberflächen/Volumen-Verhältnis der Schichten aufklären. Die Variation des Potentiales müsste dabei den Bereich bei elektrochromer Färbetechnik mit einschliessen, was die Verwendung mehrerer Färbetechniken voraussetzt.

Die Nachweise über sich bei der Umfärbung verändernde (W-O)-Bindungstypen und entstehendes H_2O bzw. OH könnten durch in-situ Raman-Messungen und massenspektrometische Untersuchungen der Umfärbung bei fallweiser Verwendung verschiedener H- bzw. O-Isotope erhärtet werden. Zur Umgehung oder Begrenzung des Problemes der mit der Färbung veringerten Analysetiefe der Raman-Messungen wären zusätzliche Voruntersuchungen unter Verwendung verschiedener Substrattypen und einer Detektion von der Rückseite wünschenswert.

Zum Nachweis paralleler Absorptionsmechanismen gemäss der Deutung dieser Arbeit wäre einerseits eine analytische Zuordnung der W^{5+}-Zustände zu Oberfläche und Volumen nötig, andererseits müsste eine quantitative Korrelation der in der optischen Absorptionsbande enthaltenen Anteile mit dem Oberflächen/Volumen-Verhältnis erfolgen.

Die bisher unbekannte Abhängigkeit von H_2- bzw. O_2-Adsorptionsvermögen von der Grösse der verwendeten Platin-Belegung könnte nach vorausgehenden Untersuchungen zur Temperaturstabilität durch Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) (anstelle der zu unempfindlichen Schwingquarzmethode) bestimmt werden. Zusätzlich wären mit dieser Methode N_2-Adsorptionsmessungen denkbar, die einen direkten experimentellen Zugang zur Grösse der freien Platin-Oberfläche in Abhängigkeit von der Platin-Belegung gestatten würden.

Zur eindeutigen Identifikation der am Spillover und an der WO_3-Oberflächendiffusion beteiligten Adsorbatspezien bieten sich neuere Detektionstechniken wie z.B. die Scanning Light Pulse Technique (SLPT) (Holmberg [185]) oder Scanning FTIR (Cevallos Candau [186], Salzer [187]) an.

Zur Überprüfung des Modelles der Entfärbung bei hohen Feuchten müssten die quantitative Abhängigkeit der katalysatorunabhängigen Entfärberaten von O_2- und H_2O-Partialdrücken und die Herkunft der diffusionsbegrenzten Kinetik getrennt vom katalytischen Entfärbeprozess untersucht werden. Zur dazu nötigen Einfärbung könnte man sich der elektrischen Einfärbung ohne Katalysator aus der vorliegenden Arbeit bedienen.

Eine weitergehende Untersuchung der Fragen der Reversibilität würde nach den empirischen Erfahrungen aus der hier präsentierten Arbeit Untersuchungen zur Abhängigheit der maximal erreichbaren ΔOD und der Schichtzusammensetzung von Dauer und Tiefe des gefärbten bzw. entfärbten Zustandes erfordern.

8. Technische Bedeutung der vorliegenden Ergebnisse

Die Arbeit untersuchte die Eigenschaften von chromogenen Wolframoxid-Beschichtungen und Platin-Belegungen sowie ihren Einfluss auf das optische Schaltverhalten des Gesamtsystems Glas/WO_3/Platin unter der Wirkung von verdünnten Reaktivgasen (H_2, O_2). Dies erfolgte mit Blick auf die Anwendung solcher gasochromen Systeme zur Regelung des Strahlungsflusses vom sichtbaren bis in den mittleren Infrarotbereich, vor allem für den Architekturbereich von Niedrigenergiegebäuden.

Die detailliert für mehrere PVD-Verfahren und verschiedene Färbetechniken (einschliesslich der gasochromen) erstmals nachgewiesene Proportionalität des maximalen optischen Schalthubes ΔOD zum Produkt der Konzentrationen von Wolfram in Oxidationsstufe (4+) und (6+) im ungefärbten Zustand der WO_3-Schicht stellt für die Schichtherstellung gewisse Anforderungen an Basis-, Gesamt- und O_2-Partial-Drücke.

Entsprechend den Ergebnissen zur Abhängigkeit der Umfärbekinetik von der Platin-Belegung besteht das Maximum der Umschaltgeschwindigkeit für maximales Produkt aus freier Platin-Oberfläche und freier Substrat-Oberfläche. Sein Wert lässt sich einerseits durch gezielte Beeinflussung des maximalen optischen Schalthubes ΔOD (gemäss den vorherigen Ausführungen), andererseits durch Maximierung der spezifischen Oberfläche der WO_3-Schicht einstellen.
Eine für die Umschaltgeschwindigkeit optimale Platin-Belegung führt jedoch zu einer im ungefärbten Zustand bereits merklich reduzierten Transmission und ist gleichzeitig gemäss empirischen Erfahrungen dieser Arbeit anfällig für Alterung. Unter der Berücksichtigung des Stabilitätskriteriums sind deshalb Platin-Belegungen erst als kompakte Schichten bestimmter Mindestdicke technisch interessant – mit den Nachteilen einer weiteren Verdunkelung im ungefärbten Zustand und verlangsamter Umschaltprozesse.

Angesichts der Irreversibilität der Umfärbeprozesse infolge eines korrosiven WO_3-Oberflächenangriffes bei feuchter Entfärbung bzw. einer Alterung durch oberflächliche Hydroxylation in feuchtem O_2 bedarf eine technische Lösung weiterhin eines Kompromisses zwischen geforderter maximaler Umschaltgeschwindigkeit und maximaler Stabilität durch Optimierung der Grösse der spezifischen WO_3-Oberfläche und der WO_3-Dichte.

8. Technische Bedeutung der vorliegenden Ergebnisse

Vom Standpunkt der reproduzierbaren Einstellbarkeit der Wolfram-Oxidationsstufe in den WO_3-Schichten für gasochrome Anwendung eignen sich unter den untersuchten Herstellverfahren tendenziell nur die Sputterverfahren. Technologisch verfügbare Magnetron-Sputterverfahren ermöglichen ökonomisch vertretbare Beschichtungsraten bei gleichzeitiger O_2-Regelung im Sinne einer Einstellung von WO_3-Schichtstöchiometrie bzw. W-Valenzanteilen. Ausserdem weisen sie i.Allg. einen erhöhten Energieeintrag in die aufwachsenden Schichten auf und begegnen so durch Kompaktierung der WO_3-Schichten dem o.g. WO_3-Stabilitätsproblem.

Aufgrund der mit zunehmender Feuchte für kleine Gasfeuchten zunehmenden Umschaltgeschwindigkeiten, jedoch ab mittleren Feuchten abnehmenden Einfärberaten bzw. zunehmend korrosiven Entfärbeprozesse ergibt sich für den praktischen Betrieb des gasochromen Systemes die Notwendigkeit einer im H_2O-Druck-Bereich < 8 mbar (30% r.F. bei 23°C) einstell- und regelbaren Gasfeuchte. Das Optimum innerhalb diese Bereiches muss gemäss den Ergebnissen zur Platin- und Gasabhängigkeit der Umfärberaten durch gleichzeitige Berücksichtigung von Platin-Belegung, Reaktivgaskonzentrationen und Feuchte ermittelt werden.

9. Danksagung

Die Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit fanden am Institut für Werkstoffwissenschaften und –technologien, Fachgebiet Metallphysik statt und wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der Projekte Th128/27-1 und Th128/27-2 finanziert.

Mein Dank geht in erster Linie an Herrn Prof. Dr.-Ing. L.-K. Thomas für die Möglichkeit der Bearbeitung der o.g. Forschungsvorhaben sowie für die verständnisvolle Unterstützung über die gesamte Periode hinweg bis zum Vorliegen dieser Arbeit. Es waren schwierige Phasen gemeinsam durchzustehen, die von begrenzten Mitteln für die Infrastruktur und dem allmählichen Zusammenschrumpfen der Arbeitsgruppe geprägt waren. Gemeinsam gelang die Anpassung und der Weiterbetrieb der verschiedenen PVD- und CVD-Beschichtungsanlagen, die eigene Herstellung aller Schichten mit insgesamt vier Verfahren, der Aufbau mehrerer experimenteller Apparaturen und die Charakterisierung der Schichten u.a. durch zahlreiche eigene Messungen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. H.-J. Hoffmann vom Fachgebiet Nichtmetallische Werkstoffe möchte ich für die Übernahme der Betreuung der Arbeit und die jederzeitige Bereitschaft zu anregenden fachlichen Diskussionen ganz herzlich danken. Dies konnte mich besonders in der Schlussphase der Arbeit sehr ermutigen.

Meinem Vorgänger Herrn Dr.-Ing. R. Lechner bin ich für die schnelle Einführung in die Thematik chromogener Beschichtungen und die Weitergabe experimenteller Erfahrungen sehr verbunden. Innerhalb des Institutes haben Frau B. Camin mit unzähligen XPS- und SIMS-Messungen, Herr Dr. Th. Link mit wertvollen TEM-Messungen, Frau Frommbach mit XRD-Messungen und Hilfestellungen jeder Art sowie Frau H. Malks mit REM-Untersuchungen zur Arbeit beigetragen. Die Herren T. Daniel und M. Zeidler von der mechanischen Werkstatt sowie Herr G. Pruskil von der elektrischen Werkstatt erwiesen mir beim Aufbau unzähliger experimenteller Aufbauten und Reparaturen unschätzbare Dienste, die das Gelingen der Arbeit erst ermöglichten. Im gleichen Sinne geht ein besonderer Dank an Herrn Dipl.-Phys. S. Krüger und Herrn Dipl.-Ing. S. Seeger für die diesbezügliche Mitwirkung im Rahmen ihrer Diplomarbeiten und die gute Zusammenarbeit. Herrn Dr.-Ing. A. Berghaus möchte ich für die Einführung in die CVD-Anlage und Herrn Dr.-Ing. M. Djahanbaksh für zahlreiche

9. Danksagung

Anregungen zu IR-Messungen und zur Charakterisierung optischer Eigenschaften danken. Besonders fruchtbar waren gemeinsame Untersuchungen mit Frau Dr. D. Gogova vom Central Laboratory of Solar Energy and New Energy Sources Sofia, Bulgarische Akademie der Wissenschaften im Rahmen ihres Forschungsaufenthaltes.

Weiterhin unterstützten mich an der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie der TU Berlin (ZELMI) Herr Ing. F. Galbert mit zahllosen engagierten WDX-Messungen und Herr Dipl.-Ing. U. Gernert mit hochaufgelösten REM-Messungen sowie am Institut für Festkörperphysik Herr Dr. G. Kaczmarczyk mit Raman-Messungen.

Ausserhalb der TU Berlin ermöglichte insbesondere die Bundesanstalt für Materialforschung – und –prüfung (BAM) Berlin, Arbeitsgruppe Ionenstrahldiagnostik, wertvolle NRA-Messungen, die Herr Dipl.-Phys. U. Reinholz mit hohem Einsatz durchführte. Dickenmessungen ermöglichte Frau Dencks am Hahn-Meitner-Institut (HMI) Berlin. Herr Dr. K. Doblhofer vom Fritz-Haber-Institut unterstützte uns mit der Bereitstellung des Potentiostaten für die elektrochromen Untersuchungen.

Letztlich sei nochmals besonders meinen ehemaligen Kollegen von der TU Berlin: B. Camin, T. Daniel, G. Pruskil, F. Galbert, Dr. Th. Link und Dr. Subramaniam gedankt, die mir über viele Jahre hinweg auch sehr persönlich geholfen haben.

Abschliessend möchte ich meiner Frau Tanja gegenüber meinen liebevollen Dank für das Verständnis und die Unterstützung über viele Jahre hinweg zum Ausdruck bringen. Ihr und meinen heranwachsenden Kindern Laura und Stefan sei Dank für den Verzicht auf viele gemeinsame Stunden.
Meine Eltern Horst und Heike Stolze, Grossmütter Charlotte Stolze und Waltraud Kollmann sowie meine Schwiegereltern Stefan und Galina Kopij, die regen Anteil am Fortgang der Arbeit nahmen, haben mir auf zahlreiche Art und Weise zum Durchstehen längerer Durststrecken geholfen.

10. Literaturliste

1 A. Georg, W. Graf, D. Schweiger, V. Wittwer, Solar Energy 62 (1998), 215-228

2 BMBF (Ref. 411), BMWi (Ref.III A 6), Forschungszentrum Jülich, Fachgespräch „Nichtmechanische Transmissionsregelung für Verglasungen“, Freiburg, 18.04.2002

3 Huiberts, J.N.; Griessen, R.; Rector, J.H.; Wijngaarden, R.J.; Dekker, J.P.; De Groot, D.G.; Koeman, N.J., Nature 380 (1996) 231-234

4 Granqvist, C.G., Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier North-Holland, Amsterdam (1994)

5 Granqvist, C.G., Solar Energy Materials and Solar Cells 60 (2000), 201

6 Weis, H., Untersuchung gasochrom schaltender Wolframoxide, Dissertation RWTH Aachen, 2002

7 Lechner, R., Untersuchungen von elektrochromen Systemen auf Glas und Kunststoffolien, Dissertation TU Berlin 1997

8 Scott, M.F., Elektrochromes Glas - Die Sonne im Griff, Schott Info 92 (1999), 9-11

9 Bange, K., Schott Glaswerke Mainz, BMFT, Abschlussbericht zur Untersuchung chromogener Beschichtungen, Mainz (1991)

10 Georg, A., Zum optischen Schalten von Wolframoxidschichten mittels reduzierender und oxidierender Gase, Dissertation Universität Freiburg (1999)

11 Lee, S.-H.; Cheong, H.M.; Zhang, J.-G.; Mascarenhas A., Appl.Phys.Lett. 74(1999), 242-244

12 Lee, S.-H.; Cheong, H.M.; Tracy, C.E.; Mascarenhas A.; Czanderna A.W., Appl.Phys.Lett. 75(1999), 1541-1543

13 Lee, S.-H.; Cheong, H.M.; Liu, P.; Smith, D.; Tracy, C.E.; Mascarenhas A.; Electrochim.Acta 46(2001), 1995-1999

14 Lee, S.-H.; Cheong, H.M.; Tracy, C.E.; Mascarenhas, A., Electrochim.Acta 44 (1999), 3111-3115

15 Ackermann, R.J.; Rauh, E.G., J. Chem. Phys. 67 (1963), 2596-2601

16 Belanger, D.; Laperriere, G., J. Electrochem. Soc. 137 (1990), 2355-2361

17 Kurioka, N.; Watanabe, D.; Haneda, M.; Shimanouchi, T.; Mizushima, T.; Kakuta, N.; Ueno, A.; Hanaoka, T.; Sugi, Y., Catal. Today 16 (1993), 495-501

18 Arnoldussen, T.C., J. Electrochem. Soc. 128 (1), (1981), 117-123

19 Aleshina, L.A.; Berezin, L.Ya.; Glazkova, S.V., Sov. Phys. Solid State 32 (1990), 1226-1229

20 Sun, H.-T.; Cantalini, C.; Lozzi, L., Thin Solid Films 287 (1996), 258-265

21 Hayashi, S.; Sugano, H.; Arai, H.; Yamamoto, K., J. Phys. Soc. Japan 61 (1992), 916-923

22 Pham Thi, M.; Velasco, G., Rev. Chim. Minerale 22 (1985), 195-208

23 Gogova, D.; Gesheva, K.; Szekeres, A.; Sendova-Vas, M., phys. stat. sol. (a) 176 (1999), 969-984

24 Bräkken, H., Z. Kristallogr. 78 (1931), 484

25 Sienko, M.J.; Berak, J.M., in The Chemistry of Extended Defects in non-metallic Solids, Editoren: Eyring, K.; O'Keefe, M., North-Holland, Amsterdam (1970), 541-554

26 Green, M.; Pita; K., Solar Energy Mat. and Solar Cells 43 (1996), 393-411

27 Sahle, W.; Sundberg, M., Chem. Scripta 16 (1980), 163-168

28 Nanba, T.; Yasui, I., J. Solid State Chem. 83 (1989), 304-315

29 Nanba, T.; Takahashi, T.; Takano, S.; Takada, J., J. Ceramic Soc. Japan, Int. Ed. 103 (1994), 224-232

30 Olevskii, S.S.; Sergeev, M.S.; Tolstikhina, A.L., Sov. Phys. Dokl. 29 (1984), 260-262

31 Nanba, T.; Takahashi, T.; Takada, J.; Osaka, A., J. Non-Cryst. Solids 178 (1994), 233-237

32 Antonaia, A.; Polichetti, T.; Addonizio, M.L., Thin Solid Films 354 (1999), 73-81

33 Bange, K., Solar Energy Mater. Solar Cells 58(1999), 1-131

34 Brett, M.J., J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988), 1749-1751

35 Dircks, A.G.; Leamy, H.J., Thin Solid Films 47 (1977), 219-233

36 Meakin, P., CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 13 (1987), 143-189

37 Lichter, S.; Chen, J., Phys. Rev. Lett. 56 (1986), 1396-1399

38 Movchan, B.A.; Demchishin, A.V., Fiz. Metal. Metalloved. 28 (1969), 653-660

39 Strukturzonendiagramm nach Thornton in: Tietz, D., Technische Keramik; Aufbau, Eigenschaften, Herstellung, Bearbeitung, Prüfung, VDI-Verlag (1994), S. 277 ff.

40 Giri, A.P.; Messier, R., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 24 (1984), 221-227

41 Morita, H., Japan. J. Appl. Phys. 24 (6), (1985), 750-754

42 Deneuville, A., Thin Solid Films 70 (1980), 203-223

43 Schlotter, P.; Pickelmann, L., J. Electron. Mat. II (1982), 207-236

44 Morita, H.; Washida, H., Japan. J. Appl. Phys. 23 (1984), 754-759

45 Hirose, T., J. Phys. Soc. Japan 49 (1980) 562-568

46 Wagner, W.; Rauch, F.; Ottermann, C.; Bange, K., Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B 68 (1992), 262-265

47 Bechinger, C.; Burdis, M.S.; Zhang, J.-G., Solid State Commun. 101 (1997), 753-756

48 Kaneko, H.; Nagao, F.; Miyake, K., J. Appl. Phys. 63(1988), 510-517

49 Kaneko, H.; Nishimoto, S.; Miyake, K.; Suedomi, N., J. Appl. Phys. 59 (1986), 2526-2534

50 Kaneko, H.; Miyake, K.; Teramoto, Y., J. Appl. Phys. 53(1982), 4416-4420

51 Gerard, P.; Deneuville, A.; Hollinger, G.; Duc, T.M., J. Appl. Phys. 48 (1977), 4252-4255

52 Zhang, J.-G.; Benson, D.K.; Tracy, C.E.; Deb, S.-K.; Bechinger, C., J. Electrochem. Soc. 144 (1997), 2022-2026

53 Sun, S.-S.; Holloway, P.H., J. Vac. Sci. Technol. A 2 (1984), 336

54 Deb, S.K., The Philosophical Magazine 27 (1973), 801-822

55 Deb, S.K., Appl. Opt. (1969), Suppl.3

56 Stenzel, O., Das Dünnschichtspektrum, Akademie-Verlag Berlin, 1.Aufl. (1996)

57 Miyake, K.; Kaneko, H.; Sano, M.; Suedomi, N., J. Appl. Phys. 55(1984), 2747-2753

58 Wang, Y.; Herron, N., J.Chem.Phys. 95 (1991), 325

59 Faughnan, B.W.; Crandall, R.S.; Heyman, P.M., RCA Review 36 (1975), 177-197

60 Ottermann, C.; Temmink, A.; Bange, K., Proc. SPIE 1272 (1990), 111

61 Green, D., Ph.D. Thesis, University of Sydney (1991)

62 Goldner, R.B.; Mendelsohn, D.H.; Alexander, J., Appl. Phys. Lett. 43 (1983), 1093-1095

63 Goldner, R.B.; Rauh, R.D., Proc. SPIE 428 (1983), 38-44

64 Akram, H.; Tatsuoka, H.; Kitao, M.; Yamada, S., J. Appl. Phys. 62 (1987), 2039-2043

65 Davazoglou, D.; Donnadieu, A., Thin Solid Films 147 (1987), 131-142

66 Crandall, R.S.; Faughnan, B.W., Phys. Rev. Lett. 39 (1977), 232-235

67 Dickens, P.G.; Wittingham, M.S., Quart. Rev. Chem. Soc. 22 (1968), 30-44

68 Zhong, Q.; Dahn, J.R.; Colbow, K., Phys. Rev. B 46 (1992), 2554-2560

69 Azens, A., Hjelm, A.; Le Bellac, D.; Granqvist, C.G,Solid State Ionics 86-88 (1996), 943-948

70 Ohtsuka, T.; Goto, N.; Sato, N., J. Electroanalyt. Chem. 287 (1990), 249-264

71 Wadayama, T.; Wako, H.; Hatta, A., Mater. Transactions, JIM 37 (1996), 1486-1491

72 Paul, J.-L.; Lassègues, J.-C., J. Solid State Chem. 106 (1993), 357-371

73 Opara-Krašoveć, U.; Ješe, R.; Orel, B.; Grdadolnik, J., Monatshefte Chem. 133 (2002), 1115-1133

74 Rüschendorf, F., Untersuchungen zur Struktur und Dynamik von MoO_3, h-WO_3, WO_3*1/3(H_2O) , Dissertation TU Berlin (1990)

75 Wagner, W.; Rauch, F.; Ottermann, C., Bange, K., Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B 50 (1990), 27-30

76 Wagner, W.; Rauch, F.; Ottermann, C.; Bange, K., Surf. Interface Anal. 16 (1990), 331-334

77 Wagner, W.; Rauch, F.; Bange, K., Fresenius Z. Anal. Chem. 333 (1989), 478-480

78 Crandall, R.S.; Faughnan, B.W., Appl. Phys. Lett. 26 (1975), 120-121

79 Babinec, S.J., Solar Energy Mat. and Solar Cells 25 (1992), 269-291

80 Bohnke, C.; Bohnke, O., Solid State Ionics 39 (1990), 195-204

81 Bohnke, O.; Bohnke, C.; Robert, G., Solid State Ionics 6 (1982), 121-128

82 Bohnke, O.; Vuillemin, B.; Gabrielli, C.; Keddam, M.; Perrot, H.; Takenouti, H.; Torresi, M., Electrochim. Acta 40 (1995), 2755

83 Bohnke, O.; Vuillemin, B.; Gabrielli, C.; Keddam, M.; Perrot, H. Electrochim. Acta 40 (1995), 2765

84 Bange, K.; Keller, R.; Wagner, W.; Rauch, F., Proc. SPIE 1016 (1988), 50-55

85 Rauch, F.; Wagner, W.; Bange, K., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 42 (1989), 264-267

86 Bange, K., Gambke, T., Advanced Mater. 1 (1990), 10-16

87 Temmink, A.; Anderson, O.; Bange, K., Thin Solid Films 192 (1990), 211-218

88 Anderson, O.; Bange, K., Fresenius J. Anal. Chemie 341(1991), 74

89 Ottermann, C.; Temmink, A.; Bange, K., Thin Solid Films 409 (1990), 193-194

90 Temmink, A.; Anderson, O.; Bange, K.; Hantsche, H.; Yu, X., Vacuum 41(1990), 1144

91 Vondrak, J., ESR-Messungen an gefärbtem WO_3, Private Kommunikation mit Georg (1999)

92 Nakamura, A.; Yamada, S., Appl. Phys. 24 (1981), 55-59

93 Bechinger, C.; Herminghaus, S.; Leiderer, P., Thin Solid Films 239 (1994), 156-160

94 Bechinger, C.; Oefinger, G.; Herminghaus, S.; Leiderer, P., J. Appl. Phys. 74 (1993), 4527-4533

95 Austin, I.G.; Mott, N.F., Adv.Phys. 18 (1969), 41-102

96 Mott, N.F., Metal-Insulator Transitions, Taylor & Francis, London, 2nd ed. (1990)

97 Bohnke, O.; Bohnke, C.; Donnadieu, A.; Davazoglou, D., J. Appl. Electrochem. 18 (1988), 447-453

98 Schirmer, O.F., J. Phys. (Paris) Colloque 6 (1980), 479-484

99 Gabrusenoks, J.V.; Cikmach, P.D.; Luisis, A.R.; Kleperis, J.J.; Ramans, G.M., Solid State Ionics 14 (1984), 25-30

100 Bryksin, V.V., Sov. Phys. Solid State 24 (1982), 627-631

101 Schirmer, O.F.; Wittwer, V.; Baur, G.; Brandt, G., J. Electrochem. Soc. 124 (1977), 749-753

102 Yoshimura, T.; Watanabe, M.; Koike, Y.; Kiyota, K.; Tanaka, M., J. Appl. Phys. 53(1982), 7314

103 Denisov, E.P.; Kruglov, V.I.; Sagalnik, Yu.A., Inorgan. Mater. 15 (1979), 134-136

104 Monk, M.S., Crit. Rev, Solid State and Mat. Sci. 24 (1999), 193

105 Benson, J.E.; Kohn, H.W.; Boudart, M., J. Catal. 5 (1966), 307-313

106 Vannice, M.A.; Boudart, M.; Fripiat J.J., J. Catal. 17 (1970), 359-365

107 Conner, W.C.; Pajonk, G.M.; Teichner, S.J., Spillover of Sorbed Species, Advances in Catalysis 34 (1986), Fig. 1, S. 6

108 Meyers, P., In-Situ Ellipsometrie an Gasochrom Schaltbarem Wolframoxid, Diplomarbeit, RWTH Aachen (2002)

109 Keller, R., Diplomarbeit Schott Glaswerke Mainz / Universität Mainz (1987)

110 Christmann, K.; Ertl, G.; Pignet, T., Surf. Sci. 54 (1976), 365-392

111 Christmann, K.; Ertl, G., Surf. Sci. 60 (1976), 365-384

112 Procop, M.; Völter, J., Surf. Sci. 33 (1972), 69

113 Mignolet, J.C.P., J. Chem. Phys. 54 (1957), 19

114 Kiselev, V.F.; Krylov, O.V, Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides, Springer Series in Surface Sciences 9, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg (1989), S. 382 ff.

115 Wagner, F.T.; Moylan, T.E., Surf. Sci. 206 (1988), 187

116 Kizhakevariam, N.; Stuve, E.M., Surf. Sci. 275 (1992), 223

117 Chen, N., Blowers, P.; Masel, R.I., Surf. Sci. 419 (1999), 150-157

118 Fisher, G.B.; Sexton B.A., Phys. Rev. Lett. 44 (1980), 683

119 Schweiger, D.; Georg, A.; Graf, W.; Wittwer, V., Solar Energy Mat. and Solar Cells 54 (1998), 99-108

120 Moraweck, R.; Clugnet, G.; Renouprez, A.J., Surf. Sci. 81 (1979), L631

121 Stolze, M.; Thomas, L.-K., Verhandl. DPG VI (1998)

122 Levy, R.B.; Boudart, M., J. Catal. 32 (1974), 304-314

123 Vondrak, J.; Bludska, J., Solid State Ionics 68 (1994), 317-323

124 Bludska, J.; Vondrak, J.; Jakubec, I.; Krtil, P.; Solar Energy Mater. Solar Cells 56 (1999), 231-235

125 Stolze, M.; Thomas, L.-K., Verhandl. DPG VI (1997)

126 Kopperschmidt, P., Untersuchungen zur Kathodenzerstäubung, Studienarbeit TU Berlin, Institut für Metallforschung (1992)

127 Akram, H.; Kitai, M.; Yamada, S., J. Appl. Phys. 66 (1989), 4364-4367

128 Berghaus, A., CVD-Wolfram-Aluminumoxid-Cermetschichten für opisch selektive Absorber, Dissertation, TU Berlin (1997), Verlag Dr. Köster, Berlin, 1997

129 Daire, A., Improving the Repeteability of Ultra-High Resistance and Resistivity Measurements, White Paper, Keithley Instruments, Inc. Ohio (1998)

130 Krüger, S., Bericht zum Laborpraktikum, TU Berlin, Institut für Metallforschung (1996)

131 Shigesato, Y.; A. Murayama; Kamimori, T.; Matsuhi, K., Appl. Surf. Sci. 33-34 (1988), 804-811

132 Yoshiike, N.; Kondo, S., J. Electrochem. Soc. 130 (1983), 2283-2287

133 Fang, G.J.; Liu, Z.L.; Sun, G.C.; Yao, K.L., phys. stat. sol. (a) 184 (2001), 129-137

134 Gerand, B.; Nowogrocki, G.; Figlarz, M., J. Solid State Chem. 38 (1981), 312-320

135 Gavrilko, T.A.; Stepkin, V.I.; Shiyanovskaya, I.V., J. Mol. Structure 218 (1990), 411-416

136 Georg, A.; Graf, W.; Neumann, R.; Wittwer, V., Thin Solid Films 384 (2001), 269-275

137 Pham Thi, M.; Velasco, G., Solid State Ionics, 14 (1984), 217-220

138 Berreman, D.W., Phys. Rev. 130 (1963), 2193

139 Scherübl, T., Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie zur Untersuchung von Oxidschichten auf Hochtemperaturlegierungen, VDI-Verlag, Düsseldorf, Reihe 8, Nr. 531 (1996)

140 Röseler, A., Infrared spectroscopic ellipsometry, Akademie-Verlag Berlin (1990)

141 Roeseler, A.; Golz, M. ; Trutschel, U.; Abraham, M., Opt. Com. 70 (1989), 8

142 Vinogradov, E.A., Physics reports 217(1992), 159

143 Vinogradov, E.A.; Leskova, T.A. and Rybakov, A.P., Opt. Spec. 76 (1994), 278

144 Harbecke, B.; Heinz, B. und Grosse, P., Appl. Phys. A 38 (1985), 263

145 Djahanbaksh, M., Werte n,k als Funktion der Wellenlänge von 300-30000nm aus Ellipsometrie-Messungen an aufgedampftem WO_3 (Substrattemperatur 350°C) aus derselben Aufdampfapparatur, Private Kommunikation (1999)

146 Zarzycki, J., Glasses and the Vitreous State, English Edition, Cambridge University Press (1991)

147 Bittencourt, C.; Landers, R.; Llobet, E.; Molas, G.; J.Electrochem.Soc. 149 (2002), H81-H86

148 De Wijs, G.A.; De Groot, R.A., Electrochim. Acta 46 (2001), 1989-1993

149 Daniel, M.F.; Desbat, B.; Lassègues, J.C.; Garie, R., J. Solid State Chem. 73 (1988), 127-139

150 Daniel, M.F.; Desbat, B.; Lassègues, J.C.; Garie, R., J. Solid State Chem. 67 (1987), 235-247

151 Kubo, T.; Nishikitani, Y., J. Electrochem. Soc. 145 (1998), 1729

152 Khyzun, O. Yu.; Journal of Alloys and Compounds 305 (2000), 1

153 Shirley, D.A., Phys. Rev. B 5 (1972), 4709

154 Repoux, M., Surface and Interface Analysis 18 (1992), 567

155 Perkin-Elmer Company, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy (1970)

156 Gazzinelli, R.; Schirmer, O.F., J. Phys. C 10 (1977), L145-149

157 Colton, R.J. ; Rabalais, J.W., Inorg. Chem. 15 (1976), 236-238

158 Fleisch, T.H.; Mains, G.J., J. Chem. Phys. 76 (1982), 780-786

159 Sarma, D.D.; Rao, C.N.R., J. Electron Spectrosc. Related Phenomena, 20 (1980), 20-45

160 Hollinger, G.; Pertosa, P.; Doumerc, J.P.; Himpsel, F.J.; Reihl, B., Phys. Rev. B 32 (1985), 1987-1991

161 Hollinger, G.; Himpsel, F.J.; Mårtenson, N.; F.J.; Reihl, Doumerc, J.P.; Akahane, T., Phys. Rev. B 27 (1983), 6370-6374

162 Hollinger, G.; Duc, T.M.; A. Deneuville, Phys. Rev. Lett. 37 (1976), 1564-1567

163 Wertheim, G.K.; Campagna, M.; Chazalviel, J.-N.; Buchanan, D.N.E., Shanks, H.R., Appl. Phys. 13 (1977), 225-230

164 Wertheim, G.K.; Schneemeyer, L.F.; Buchanan, D.N.E., Phys. Rev. B 32 (1985), 3568

165 Jeong, J.I.; Hong, J.H.; Moon, J.H.; Kang, J.-S.; Fukuda, Y., J. Appl. Phys. 79 (1996), 9343-9348

166 Chazalviel, J.-N.; Campagna, M.; Wertheim, G.K.; Shanks, H.R., Phys. Rev. B 16 (1977), 697

167 Gogova, D., Thesis, Sofia (2000)

168 Hummel, R.E.; Guenther (Ed.), K.H., Handbook of Optical Properties, Vol. 1, Thin Films for optical coatings, CRC Press (1995), S. 147

169 Stolze,M.; Camin,B.; Galbert,F.; Reinholz,U.;Thomas,L.-K., Thin Solid Films 209 (2002), 254

170 Miyake, K.; Kaneko, H.; Suedomi, N.; Nishimoto, S., J. Appl. Phys. 54 (1983), 5256-5261

171 Von Rottkay, K.; Rubin, M.; Wen, S.-J., Thin Solid Films 306 (1997), 10-16

172 Gogova, D., Vorläufige Ergebnisse zu nichtreaktiv thermisch bedampften Schichten, TU Berlin, Mündliche Konversation (2000)

173 Stolze, M.; Gogova, D.; Thomas, L.-K., Thin Solid Films 476 (2004), 185-189

174 Balzers AG Liechtenstein, Bedienungsanleitung DC-Sputteranlage SCD040, Ausgabe 1986

175 Optische Dünnschicht-Simulationssoftware FILMWIZARD © Fa. SCI (2002)

176 Gallezot, P., Surf. Sci. 106 (1981), 459-465

177 Christmann, K., Introduction to Surface Physical Chemistry, Topics in Physical Chemistry, Steinkopff-Verlag Darmstadt/Springer-Verlag New York (1991), S. 18-23

178 Seeger, S., Änderung physikalischer Eigenschaften von Wolframoxid-Schichten im Hinblick auf die Nutzung in der Solartechnologie, Diplomarbeit, TU Berlin (1999)

179 Holze, R., Leitfaden der Elektrochemie, Teubner Studienbücher Chemie, Teubner-Verlag Stuttgart-Leipzig 1998, S.137

180 Henzler, M.; Göpel, W., Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner-Verlag Stuttgart, 2. Aufl. (1994), S. 393

181 Möller, R; Müller, M., Korrosionsarten und deren Beeinflussung, Surtec Technischer Brief 12a (2004)

182 Henrich, V.E.; Cox, P.A.,The Surface Science of Metal Oxides, Cambridge University Press (1994), S. 261-268

183 Masel, R.I., Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, Wiley Series in Chemical Engineering, John Wiley & Sons, Inc. (1996), Fig. 6.2, S.441

184 Shiyanovskaya, I., Proc. SPIE 2089 (1993), 394-395

185 Holmberg, M.; Lundström, I., Appl. Surf. Sci. 93 (1996), 67-76

186 Cevallos Candau, J.F.; Conner W.C., J. Catalysis 106 (1987), 378-385

187 Salzer, R.; Roland, U.; Stolle, S., Proc. SPIE 2089 (1994), 498-499

10. Literaturliste

11. Liste von Formelzeichen und Abkürzungen

a	[cm=10^{-2}m]	-	Länge elektrischer Kontakte
a	[Å=10^{-10}m]	-	Kristallgitterkonstante in x-Koordinatenrichtung
a	[1]	-	Ordnung der Abhängigkeit vom H-Bedeckungsgrad der WO_3-Oberfläche
a	[1]	-	optischer Absorptionsgrad
A	[1]	-	konstanter Anteil des zu W^{5+} umgewandelten W^{6+} in (Gl. 5.2.3-1)
$Adterm_{red}$	[1]	-	Term für den Adplatzbedarf bei der WO_3-Reduktion entstehender oberflächlicher Reaktionsprodukte
$Adterm_{ox}$	[1]	-	unspezifizierter Term für den Adplatzbedarf bei der WO_3-Oxidation entstehender oberflächlicher Reaktionsprodukte
$A_{O,Pt}$	[m^2]	-	freie Platin-Oberfläche
$A_{O,WO3}$	[m^2]	-	freie WO_3-Oberfläche
B	[1]	-	konstanter Anteil des zu W^{5+} umgewandelten W^{6+} in (Gl. 5.2.3-2)
b	[cm=10^{-2}m]	-	Breite elektrischer Kontakte
b	[Å=10^{-10}m]	-	Kristallgitterkonstante in y-Koordinatenrichtung
$b'_{i,Pt}$	[1]	-	das Adsorptionsvermögen des Platins für das jeweilige Reaktivgas i_2 (i=H,O) kennzeichnende Koeffizienten nach Christmann [177]
$b_{H2O,Pt}$	[1]	-	das Adsorptionsvermögen des Platins für H_2O kennzeichnender Koeffizient nach Christmann [177]
$C_{1,i}$	[1]	-	konstante Werte des Adsorptionsvermögens $b'_{i,Pt}$ für Reaktivgasadsorbat (i=H,O) bei unveränderter Platin-Belegung und konstanter Feuchte
C_2	[1]	-	konstanter Wert $(1+b_{H2O,Pt}\cdot p_{H2O})$ für konstantes H_2O-Adsorptionsvermögen und H_2O-Partialdruck
C_3	[1]	-	konstanter Wert $\left(\frac{\nu_{H,Pt}}{\nu_{H,WO3}}\right)\cdot\sqrt{b'_{H,Pt}}\cdot\exp\left\{-\frac{[E_{akt1,H}-E_{akt2,H}]}{RT}\right\}$ für konstantes H_2O-Adsorptionsvermögen und H_2O-Partialdruck
C_4	[1]	-	konstanter Wert $[\sigma_{H,WO3}]^a / \sigma_{O,WO3}$ mit a=konstant und konstanter WO_3-Geometrie
C_5	[1]	-	konstanter Wert $1/\Theta^{GG}_{O,WO3}$ für geringe O_2-Restgasdrücke im Färbegas
C_6	[1] (für a=1)	-	konstanter Wert $[N_{A,WO3}]^{a-1}$ mit a=konstant und bei konstanter WO_3-Geometrie
C_7	[1] (für a=1)	-	konstanter Wert $C_3{}^a\cdot K\cdot C_4\cdot C_5\cdot C_6$ mit a=konstant
C_8	[$cm^{-2}=10^4m^{-2}$]	-	konstanter Wert $(1-\Theta_{H2O,WO3})\cdot\sigma_{H2O,WO3}\cdot N_{A,WO3}$ für konstanten H_2O-Partialdruck und konstante WO_3-Geometrie
C_9	[$cm^{-2}=10^4m^{-2}$]	-	Konstante $= C_7\cdot C_8$

C_{10}	[1]	-	Konstante $= (1 + C_2)$
C_{11}	[1]	-	Konstante $= \frac{(1 - c^{irr}_{W5+,OF}) \cdot c^{irr}_{W4+,V} \cdot C_9 \cdot A_{O,WO3}}{C_{10}}$
C_{12}	[1]	-	Konstante $= \frac{(C_3 + C_9 \cdot A_{O,WO3})}{C_{10}}$
C_{13}	[$cm^{-2}=10^4 m^{-2}$]	-	Konstante $= \frac{(1 - c^{irr}_{W5+,OF}) \cdot c^{irr}_{W4+,V} \cdot C_9 \cdot \sqrt{p_{H2}}}{C_{10} + C_3 \cdot \sqrt{p_{H2}}}$
C_{14}	[$cm^{-2}=10^4 m^{-2}$]	-	Konstante $= \frac{C_9 \cdot \sqrt{p_{H2}}}{C_{10} + C_3 \cdot \sqrt{p_{H2}}}$
c	[Å=10^{-10}m]	-	Kristallgitterkonstante in z-Koordinatenrichtung
c^{irr}_{Wk+}		-	irreversibel vorliegender W^{k+}-Valenzanteil, gemittelt über die gesamte WO_3-Schicht (k=6,5,4,2,0)
$c^{irr}_{Wk+,V}$		-	irreversibel vorliegender W^{k+}-Valenzanteil im WO_3-Volumen (k=6,5,4,2,0)
$c^{irr}_{Wk+,OF}$		-	irreversibel vorliegender W^{k+}-Valenzanteil an der WO_3-Oberfläche (k=6,5,4,2,0)
Δc^{rev}_{W5+}		-	färbebedingt reversibel vorliegender W^{5+}-Valenzanteil , gemittelt über die gesamte WO_3-Schicht (k=6,5,4,2,0)
$\Delta c^{rev}_{W5+,V}$		-	färbebedingt reversibel vorliegender W^{5+}-Valenzanteil im WO_3-Volumen
$\Delta c^{rev}_{W5+,OF}$		-	färbebedingt reversibel vorliegender W^{5+}-Valenzanteil an der WO_3-Oberfläche
D_1		-	Konstante in der BET-Adsorptionsisothermengleichung
D_2		-	Konstante in der BET-Adsorptionsisothermengleichung
D_3	[$cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$]	-	konstanter Proportionalitätsfaktor zwischen dem Produkt $\Delta c^{rev}_{W5+,V} \cdot c^{irr}_{W4+,V}$ und dem Beitrag ΔOD_V zur ΔOD
D_4	[$cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$]	-	konstanter Proportionalitätsfaktor zwischen dem Produkt $\Delta c^{rev}_{W5+,OF} \cdot c^{irr}_{W4+,V}$ und dem Beitrag ΔOD_{OF} zur ΔOD
D_5	[1]	-	konstantes Verhältnis der mittleren Konzentrationen der reversibel erzeugten W^{5+}-Anteile an der WO_3-Oberfläche $\Delta c^{rev}_{W5+,OF}$ und im Volumen $\Delta c^{rev}_{W5+,V}$
D_6	[$cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$]	-	$D_6 = (D_3 \cdot D_5 + D_4)$
d	[nm=10^{-9}m]	-	Schichtdicke
d_1	[nm=10^{-9}m]	-	mittlere Dicke der oxidierten WO_3-Oberflächenzone
d_{max}	[nm=10^{-9}m]	-	mittlere Dicke (=mittlerer Durchmesser) von WO_3-Säulen
$d_{Berreman}$	[nm=10^{-9}m]	-	Berreman-Schichtdicke (Schichtdicke maximaler Berreman-Absorption)
dt	[s]	-	Differential der Zeit
dt	[nm=10^{-9}m]	-	differentielle Schichtdicke
E	[1]	-	unspezifizierter Term für den gegenseitigen Einfluss parallel stattfindender (W^{5+}-W^{6+})- und (W^{4+}-W^{5+})-Intervalenzübergänge nach (Gl. 5.2.3-3)
$E_{akt1,i}$	[J mol^{-1}]	-	Aktivierungsenergie des Spillovers Platin **à** WO_3 für Reaktivgasadsorbat (i=H,O)

$E_{akt2,i}$	[J mol^{-1}]	-	Aktivierungsenergie des Rückspillovers WO_3 **à** Platin für Reaktivgasadsorbat (i=H,O)
E_b	[eV=1.60219·10^{-19}VAs]	-	Bindungsenergie
E_g	[eV=1.602·10^{-19}Ws]	-	optische Bandlücke
e	[1.602·10^{-19}As]	-	Elementarladung
e	[1]	-	Zahl e ≈ 2.718...
F	[Ω=VA^{-1}]	-	Konstante
G	[m]	-	Konstante
H:W	[at%:at%]	-	elementares H:W-Verhältnis der WO_3-Schicht
h	[=6.62·10^{-34}Ws m^{-2}]	-	Plancksches Wirkungsquantum
$\hbar$	[Ws m^{-2}]	-	=h/2π
I	[A]	-	elektrischer Strom
i	[1]	-	Index
j	[1]	-	Index
I_{Sp}	[A]	-	Sputterstrom
K	[1]	-	Verhältnis der Ratenkonstanten k_{red} und k_{ox}
k(λ)	[1]	-	Extinktionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge
k	[1.38 10^{-23} Ws K^{-1}]	-	Boltzmann-Konstante
k_{red}	[s^{-1}]	-	Reaktionsratenkonstante für WO_3-Reduktion
k_{ox}	[s^{-1}]	-	Reaktionsratenkonstante für WO_3-Oxidation
l	[cm=10^{-2}m]	-	Abstand elektrischer Kontakte
l_{3PhG}	[nm=10^{-9}m]	-	Länge der oberflächlichen Pt-WO_3-Phasengrenze
n(λ)	[1]	-	reeller Brechindex als Funktion der Wellenlänge
n_{e-}	[m^{-3}]	-	Dichte freier Elektronen in kristallinem WO_3
$N_{A,Pt}$	[cm^{-2}=10^{4}m^{-2}]	-	Pt-Oberflächenatomdichte
$N_{A,WO3}$	[cm^{-2}=10^{4}m^{-2}]	-	WO_3-Oberflächenatomdichte
$N_{W,WO3}$	[cm^{-2}=10^{4}m^{-2}]	-	W-Atomdichte an der WO_3-Oberfläche
O:H	[1]	-	O:H-Verhältnis der WO_3-Schicht
$O_{total:}$W	[1]	-	(Gesamt-O):W-Verhältnis der WO_3-Schicht mit O aus Oxidmatrix, H_2O, OH, ...
O:W	[1]	-	O:W-Verhältnis der WO_3-Schicht (unspezifiziert)
ΔOD	[cm^2·g^{-1}·s^{-1}]	-	Optische Dichte, normiert auf die Massenflächendichte des Schichtmateriales
ΔOD_{max}	[cm^2·g^{-1}·s^{-1}]	-	max. (normierte) optische Dichte
ΔOD_V	[cm^2·g^{-1}·s^{-1}]	-	Beitrag der Farbzentren im Volumen zur insgesamt beobachteten ΔOD
ΔOD_{OF}	[cm^2·g^{-1}·s^{-1}]	-	Beitrag der Farbzentren an der Oberfläche zur insgesamt beobachteten ΔOD
p	[1]	-	Stöchiometriezahl für chemisorbiertes OH in WO_3-Schichten
p^*_{Basis}	[mbar=10^{3}Pa]	-	Restgas-Basisdruck des Rezipienten
p^*_i	[mbar=10^{3}Pa]	-	Partialdruck des Gases i (i=H_2O,O_2,H_2,N_2,Ar)
p_i	[1]	-	auf den Normaldruck (1.013·10^5 Pa) normierter Partialdruck des Gases i (i=H_2O,O_2,H_2,N_2,Ar)
p^*_{total}	[mbar=10^{3}Pa]	-	Gesamtdruck
q	[1]	-	Stöchiometriezahl für chemisorbiertes H_2O in WO_3-Schichten
q	[kg·m·s^{-1}]	-	Koordinationskoordinate

11. Liste von Formelzeichen und Abkürzungen

R	[8.31 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]	-	Gaskonstante
R_G	[$\Omega = V \cdot A^{-1}$]	-	elektrischer Gesamtwiderstand
R_{WO3}	[$\Omega = V \cdot A^{-1}$]	-	elektrischer Widerstand der WO_3-Schicht
$R_{Kontakt}$	[$\Omega = V \cdot A^{-1}$]	-	elektrischer Widerstand eines Au/WO_3-Kontaktes
r	[0..1]	-	gerichteter Reflexionsgrad (Verhältnis der reflektierten zur Primärstrahl-Intensität)
r_{1S}	[0..1]	-	gerichteter Reflexionsgrad eines Spiegels
r_{5S}	[0..1]	-	gerichteter Reflexionsgrad von 5 aufeinanderfolgenden gleichen Spiegeln
r_{ad}	[s^{-1}]	-	Adsorptionsrate
r_{des}	[s^{-1}]	-	Desorptionsrate
$r_{gemessen}$	[0..1]	-	Messwert des gerichteten Reflexionsgrades
$r_{spillover}$	[s^{-1}]	-	Spilloverrate
$r_{rückspillover}$	[s^{-1}]	-	Backspilloverrate
r_{red}	[s^{-1}]	-	WO_3-Reduktionsrate
$r_{OF\text{-}Diff,WO3}$	[s^{-1}]	-	WO_3-Oberflächendiffusionsrate
r_{ox}	[s^{-1}]	-	WO_3-Oxidationsrate
$r_{reaktion}$	[s^{-1}]	-	WO_3-Reaktionsrate
$r_{rückreaktion}$	[s^{-1}]	-	WO_3-Rückreaktionsrate
$r_{umfärbe}$	[s^{-1}]	-	WO_3-Umfärberate
$r_{volumendiff}$	[s^{-1}]	-	Rate der Diffusion von O-Leerstellen bzw. des W^{5+}-Zustandes ins Volumen
r_{WO3}	[0..1]	-	gerichteter Reflexionsgrad des Systemes WO_3 / Glas
r.F.	[%]	-	relative Feuchte unter Normbedingungen ($1.013 \cdot 10^5$ Pa und 25°C)
T	[°C]	-	Temperatur
T	[a.u.]	-	transmittierte Intensität (unspezifierte Grösse)
t	[s]	-	Zeit
T_m	[K]	-	Schmelztemperatur im stöchiometrischen WO_3
T_s	[K]	-	Substrattemperatur bei der Beschichtung
t_{Sp}	[s]	-	Sputterzeit
U	[V]	-	elektrische Spannung
U_P	[$eV = 1.602 \cdot 10^{-19} Ws$]	-	¼ der Höhe der Potentialbarriere beim Polaronhopping
U_{WE}	[V]	-	elektrisches Potential der Arbeitselektrode bei elektrochemischer Umfärbung
U_{REF}	[V]	-	elektrisches Potential der Referenzelektrode bei elektrochemischer Umfärbung
U_{CE}	[V]	-	elektrisches Potential der Gegenelektrode bei elektrochemischer Umfärbung
u		-	Stöchiometriezahl (meist für den W^{2+}-Anteil am Gesamt-W der Schicht $c_{W^{2+}}$)
u*		-	Stöchiometriezahl (für W-Anteile mit Oxidationsstufe $\leq +2$ am Gesamt- W der Schicht: $(c_{W^{2+}} + c_{W^{\pm 0}})$)
v_F	[$cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$]	-	Betrag der normierten Färbegeschwindigkeit d OD/dt
v_E	[$cm^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}$]	-	Betrag der normierten Entfärbegeschwindigkeit –d OD/dt
$W^{\pm 0}, W^{2+}, W^{4+}, W^{5+}, W^{6+}$		-	W-Oxidationsstufen
x		-	Stöchiometriezahl (meist für den W^{5+}-Anteil am Gesamt-W der Schicht $c_{W^{5+}}$)

y		-	Stöchiometriezahl (meist für den W^{4+}-Anteil am Gesamt-W der Schicht $c_{W^{4+}}$)
z		-	Substöchiometrie (Abweichung des Sauerstoff-Gehaltes in WO_{3-z} von $WO_{3.0}$)
$\Delta A_{O,Pt}$	$[m^2]$	-	zum Spillover Pt **à** WO_3 beitragender Anteil der freien Platin-Oberfläche
$\Delta A_{O,WO3}$	$[m^2]$	-	zum Spillover WO_3 **à** Pt beitragender Anteil der freien WO_3-Oberfläche
$(\Delta)\alpha$	$[cm^{-1}=10^2m^{-1}]$	-	(Veränderung des) optischen Absorptionskoeffizient(en)
η	$[m^{-2}\cdot A^{-}1\cdot s^{-1}]$	-	Färbeeffizienz („Colouration efficiency“ aus der Elektrochromie)
$\varepsilon_{Au}(\lambda)$		-	relative Dielektrizitätszahl von Au als Funktion der Wellenlänge
$\varepsilon_{WO3}(\lambda)$		-	relative Dielektrizitätszahl von WO_3 als Funktion der Wellenlänge
Θ	[°]	-	Einfallswinkel gegenüber der Schichtnormalen
Θ	[1]	-	Adsorbatbedeckungsgrad (allgemein) = Anzahl von Adsorbatteilchen je Oberflächenatom / max. Anzahl von Adsorbatteilchen je Oberflächenatom
$\Theta_{H2O,Pt}$	[1]	-	H_2O-Bedeckungsgrad am Platin
$\Theta_{H2O,WO3}$	[1]	-	H_2O-Bedeckungsgrad am WO_3
$\Theta_{i,Pt}$	[1]	-	Bedeckungsgrad des Reaktivgasadsorbates am Platin (i=H,O)
$\Theta_{i,WO3}$	[1]	-	Bedeckungsgrad des Reaktivgasadsorbates am WO_3 (i=H,O)
$\Theta^{GG}_{i,Pt}$	[1]	-	Gleichgewichtsbedeckungsgrad des Reaktivgasadsorbates am Platin (i=H,O)
$\Theta^{GG}_{i,WO3}$	[1]	-	Gleichgewichtsbedeckungsgrad des Reaktivgasadsorbates am WO_3 (i=H,O)
$\sigma_{i,Pt}$	[1]	-	max. Anzahl von Reaktivgasadsorbatteilchen je Pt-Oberflächenatom (i=H,O)
$\sigma_{i,WO3}$	[1]	-	max. Anzahl von Reaktivgasadsorbatteilchen je WO_3-Oberflächenatom (i=H,O)
λ	$[nm=10^{-9}m]$	-	Wellenlänge
μ_i	$[eV=1.602E^{-19}Ws]$	-	chemisches Potential der Komponente i (i=H,O)
$\bar{\nu}$	$[cm\text{-}1=10^2m^{-1}]$	-	$=2\pi/\lambda$ reziproke Wellenlänge in FTIR-Messungen
ν	$[eV=1.602\cdot10^{-19}Ws]$	-	Potentialfluktuation beim Polaronhopping
ρ	$[10^3kg\cdot m^{-3}]$	-	Volumendichte der WO_3-Schicht
ρ_{bulk}	$[=7.16\cdot10^3kg\cdot m^{-3}]$	-	Volumendichte von kompaktem $WO_{3.0}$
$\rho_{el,WO3}$	$[\Omega m=A^{-1}\cdot V\cdot m]$	-	spezifischer elektrischer WO_3-Widerstand
ρ_{rel}	[1]	-	relative Volumendichte ρ/ρ_{bulk}
(ρ^*d)	$[10^{-4}kg\cdot m^{-2}]$	-	Flächendichte der WO_3-Schicht
σ_{el}	$[\Omega^{-1}m^{-1}=A\cdot V^{-1}m^{-1}]$	-	spezifische elektrische Leitfähigkeit
τ	[1]	-	Transmissionsgrad = Verhältnis von transmittierter Intensität zur Primärstrahlintensität
$\nu_{i,Pt}$	$[s^{-1}]$	-	Häufigkeit je Zeiteinheit durch ein Reaktivgasadsorbatteilchen versuchter Sprünge über die Potentialbarriere Pt/WO_3 von der Pt-Seite aus (i=H,O)

11. Liste von Formelzeichen und Abkürzungen

$\nu_{i,WO3}$	$[s^{-1}]$	- Häufigkeit je Zeiteinheit durch ein Reaktivgasadsorbatteilchen versuchter Sprünge über die Potentialbarriere WO_3/Pt von der WO_3-Seite aus (i=H,O)
ω	$[s^{-1}]$	- Kreisfrequenz der Phononenenergie
ω_0	$[s^{-1}]$	- Kreisfrequenz der Phononengrundenergie
ω_P	$[s^{-1}]$	- Plasmafrequenz des freien Elektronengases

A	- Ampère
at.%	- Atom-Prozent
A/D	- Analog-Digital
Au	- Gold
Å/s	- Ångström je Sekunde (Einheit der Beschichtungsrate)
BAM	- Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
BE	- Abkürzung für Bindungsenergie
C, C^+	- Kohlenstoff (atomar, ionisch)
C1s	- Kohlenstoff-1s-Elektronenbindungsenergie
^{12}C	- ^{12}C-Isotop von Kohlenstoff
Co Kα	- Kobalt Kα-Linie
col	- Abkürzung für „gefärbt“
Cr	- Chrom
Cu Kα	- Kupfer Kα-Linie
CVD	- Chemical Vapour Deposition (Chemische Gasphasenabscheidung)
D/A	- Digital-Analog
DC-Sputtering	- Direct-current Sputtering (Kathodenzerstäubung durch Gleichspannungs-Gasentladung)
eV	- Elektronenvolt = $1.60219 \cdot 10^{-19}$VAs
e^-	- Elektron
FTIR-Spektroskopie	- Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FWHM	- Full Width at Half Maximum = Halbwertsbreite
g	- Gramm = 10^{-3}kg
H, H^+	- Wasserstoff (atomar, ionisch)
h^+	- Elektronenfehlstelle
H_{ad}	- adsorbierter Wasserstoff
H_2	- molekularer Wasserstoff
H_2O	- Wasser
H_2O^+	- Wasserion
H_2O_{ad}	- adsorbiertes Wasser
H_3O	- Hydronium (ohne spezifizierte Ladung)
H_3O^+	- Hydronium-Ion
H_3PO_4	- Orthophosphorsäure
HeNe	- Helium-Neon (Gasfüllung Laser)
Hg	- Quecksilber
Hg_2Cl_2	- Kalomel
HV	- Hochvakuum
IEEE	- IEE 488.2 Bus
IR	- Infrarotes Spektrum
IRAS	- IR Reflection Absorption Spectroscopy
ITO	- Indium Tin Oxide (In_2O_3:SnO_2)
IZO	- Indium Zinc Oxide

KF	-	Vakuum-Kleinflansch
kV	-	Kilovolt = 10^3 Volt (V)
LaB_6	-	Lanthanhexaborid
LH-Kinetik	-	Langmuir-Hinshelwood-Kinetik
Mg Kα	-	Magnesium Kα-Linie
MHz	-	Megahertz=10^6 Hertz (Hz)
MIR	-	Mittleres Infrarot (2500-10000nm)
ML	-	Monolage
mA	-	Milliampère=10^{-3} Ampère (A)
mbar	-	Millibar = 10^2 Pascal (Pa)
mm	-	Millimeter = 10^{-3} Meter (m)
Mo	-	Molybdän
N	-	Stickstoff
^{15}N	-	^{15}N -Isotop von Stickstoff
N_2	-	molekularer Stickstoff
Ni	-	Nickel
NH_4WO_3	-	Ammoniumwolframoxid (auch: Ammoniumwolframbronze)
$-NH_4$	-	Ammonium-Gruppe
NIR	-	Nahes Infrarot (800-2500nm)
NRA	-	Nuclear Reaction Analysis (^{15}N- oder ^5B-Projektile)
O	-	Sauerstoff
^{16}O	-	^{16}O -Isotop von Sauerstoff
O^+	-	O^+-Ion
O1s	-	Sauerstoff 1s – Elektronen-Energieniveau
O_2	-	molekularer Sauerstoff
OF	-	Abkürzung für „Oberfläche“
OH, OH^-	-	Hydroxid (ungeladen bzw. Ladung unspezifiziert, ionisch)
O Kα	-	Sauerstoff Kα-Linie
Pa	-	Pascal (1Pa=1Nm^{-2})
PbS	-	Bleisulfid
Pd	-	Palladium
PIO	-	Parallel-Input-Output
Pt	-	Platin
Pt4f	-	Platin 4f – Elektronen-Energieniveau
PVD	-	Physical Vapour Deposition (Physikalische Gasphasenabscheidung)
RAL-UV	-	Spiegelschicht mit erhöhtem Reflexionsgrad im nahen UV
Raman-Messungen	-	Messungen des Stokes-Raman-Shiftes
RBS	-	Rutherford Backscattering
REM=SEM	-	Rasterelektronenmikroskopie = Scanning Electron Microscopy
RF-Sputtering	-	Radiofrequency Sputtering (Kathodenzerstäubung durch Wechselspannungs-Gasentladung (hier: bei 12.56MHz))
Rh	-	Rhodium
RT	-	Raumtemperatur (=25°C oder 298.15 K)
s	-	Sekunde
sccm	-	Gasfluss-Einheit Standard-Kubikzentimeter pro Minute ($1.013 \cdot 10^5$ Pa und 25°C)
Si	-	Silizium

11. Liste von Formelzeichen und Abkürzungen

Si Kα	-	Silizium Kα-Linie
SIMS	-	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SiO_2	-	Siliziumdioxid (als Bestandteil der Glassubstrate bzw. als Quarz)
slm	-	Gasfluss-Einheit Standard-Liter pro Minute ($1.013 \cdot 10^5$ Pa und 25°C)
Ta	-	Tantal
TEM	-	Transmission Electron Microscopy
Ti	-	Titan
TUB	-	Technische Universität Berlin
U/min	-	Anzahl der Umdrehungen je Minute
UHV	-	Ultrahochvakuum
UV	-	Ultraviolettes Licht (ca. <400nm)
uncol	-	Abkürzung für „ungefärbt“
V	-	Abkürzung für „Volumen“
V	-	Volt
VIS	-	Sichtbares optisches Spektrum (ca. 400-800nm)
Vol.%	-	Volumen-Prozent
W	-	Wolfram
W	-	Watt
W^+	-	W^+-Ion
W=O	-	W-O-Doppelbindung
W-O	-	W-O-Einfachbindung
W Mα	-	Wolfram Mα-Linie
$W(CO)_6$	-	Wolframhexakarbonyl
WDX	-	Wavelength-Dispersive X-Ray Analysis
WO^+	-	WO^+-Ion
WO	-	Wolfram(II)-oxid („Wolfram schwarz“/“Tungsten black“)
WO_2	-	Wolfram(IV)-oxid
WO_3	-	Wolfram(VI)-oxid, Wolframtrioxid
wt.%	-	Gewichts-Prozent
W4f	-	Wolfram 4f – Elektronen-Energieniveau
XPS	-	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	-	X-ray Diffraction
ZAF	-	Korrekturprozedur für WDX-Messungen (Z=Ordnungszahl des Elementes, A=Absorption, F=Fluoreszenz)
	-	Sauerstoff-Leerstelle
α	-	α-Teilchen ($=\,^4_2\mathrm{He}$)
γ	-	γ-Quant
µm	-	Mikrometer = 10^{-6} Meter (m)

12. Anhang

Anhang 1: XRD-Peakpositionen von Aufdampfschichten

Tab. A1-1: Gitterparameter POTG36 (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern und Substrattemperatur 370°C)

Nr.	Reflex	Indizierung laut Literatur	d [A]	2Θ Cu [°]
1	(100)	(001)	3,846	23,14
2	(020)	(020)	3,779	23,56
3	(002)	(200)	3,657	24,35

Tab. A1-2: Gitterparameter POTG55 (Herstellung mit Standard-Aufdampfparametern und Substrattemperatur 370°C, Temperung bei 370°C)

Nr.	Reflex	Indizierung laut Literatur	d [A]	2Θ Co [°]
1	(100)	(001)	3,876	26,71
2	(020)	(020)	3,747	27,65
3	(002)	(200)	3,650	28,40
4	(021)	(120)	3,334	31,16
5	(111)	(111)	3,114	33,43
6	(120)	(021)	2,694	38,83
7	(102)	(201)	2,657	39,39
8	(022)	(220)	2,615	40,06
9	(121)	(121)	2,527	41,50
10	(122)	(221)	2,168	48,80
11	(200)	(002)	1,938	55,04
12	(210)	(012)	1,876	57,01
13	(201)	(102)	1,873	57,12
14	(211)	(112)	1,817	59,04

orthorhombische Struktur mit a=3,876 Å ; b=7,494 Å; c=7,300 Å.

Anhang 2: XRD-Peakpositionen von RF-Sputterschichten

Tab. A2-1: Gitterparameter RF-Spu34 (Herstellung mit Standard-RF-Sputterparametern, 1.5Vol.% O_2 im O_2:Ar-Sputtergas und Substrattemperatur <300°C)

Nr.	Reflex	Indizierung laut Literatur	d [A]	2Θ Co [°]
1	(100)	(001)	3,907	26,50
2	(020)	(020)	3,836	27,00
3	(002)	(200)	3,754	27,60
4	?	?	3,153	33,00
5	(021)	(120)	2,697	38,79
6	(200)	(002)	1,930	55,33
7	(211)	(112)	1,818	59,00
8	(202)	(202)	1,702	63,50

orthorhombische Struktur mit a=3,907 Å ; b=7,672 Å; c=7,508 Å.

Tab.A2-2: Gitterparameter RF-Spu37 (Herstellung mit Standard-RF-Sputterparametern, 2Vol.% O_2 im O_2:Ar-Sputtergas und Substrattemperatur <300°C)

Nr.	Reflex	Indizierung laut Literatur	d [A]	2Θ Co [°]
?	(020)	(020)	3,836	(27,00)
?	(002)	(200)	3,754	(27,60)
1	(100)	(001)	3,857	26,85
2	?	?	3,153	33,00
3	(021)	(120)	2,697	38,79
4	(200)	(002)	1,930	55,33
5	(211)	(112)	1,818	59,00
6	(202)	(202)	1,702	63,50

orthorhombische Struktur mit a=3,857 Å ; b=7,672 Å; c=7,508 Å.

Anhang 3: XRD-Peakpositionen von CVD-Schichten

Tab. A3-1: Gitterparameter von CVD-Schichten (Herstellung mit Standard-CVD-Parametern und Substrattemperaturen300-400°C)

Nr.	Reflex	Indizierung laut Literatur	d [A]	2Θ Cu [°]
1	(100)	(001)	3,85	23,11
2	(020)	(020)	3,77	23,61
3	(002)	(200)	3,66	24,30
4	(021)	(120)	3,35	26,60
6	(012)	(210)	3,30	27,07
5	(111)	(111)	3,11	28,76
7	(120)	(021)	2,69	33,28
8	(102)	(201)	2,65	33,79
9	(022)	(220)	2,63	34,14
10	(121)	(121)	2,53	35,52
11	(112)	(211)	2,50	35,88
12	(122)	(221)	2,17	41,63
13	(131)	(131)	2,02	44,83
14	(113)	(311)	1,99	45,62
15	(200)	(002)	1,93	47,24
16	(210)	(012)	1,87	48,85
17	(201)	(102)	1,86	48,94
18	(211)	(112)	1,81	50,51
19	(220)	(022)	1,71	53,47
20	(202)	(202)	1,70	53,82
21	(221)	(122)	1,67	55,03
22	(212)	(212)	1,66	55,29
23	(311)	(113)	1,25	76,43

orthorhombische Struktur mit a=3,85 Å ; b=7,54 Å; c=7,33 Å.

Anhang 4: Färbebedingte Veränderungen von XRD-Peakpositionen bzw. Kristallgitterparametern

Tab. A.4-1: Veränderungen von XRD-(001)-Peakpositionen und Gitterabständen d für RF-Sputterschichten (Herstellung mit Standard-RF-Sputterparametern und Substrattemperaturen <300°C) bei gasochromer Färbung

Probe	2Θ Cu [°]	d [A]	Zustand	Δ d / d_{ungef} [%]
RF-Spu34)[1]	22,69	3,92	ungefärbt	
	22,55	3,94	gefärbt	0,6
RF-Spu36)[2]	23,23	3,83	ungefärbt	
	22,67	3,92	gefärbt	2,4
RF-Spu37)[3]	22,84	3,89	ungefärbt	
	22,79	3,90	gefärbt	0,2

)[1] 2.0 Vol.% O_2 im O_2:Ar-Sputtergas, Substrat 25° gekippt

)[2] 1.5 Vol.% O_2 im O_2:Ar-Sputtergas

)[3] 2.0 Vol.% O_2 im O_2:Ar-Sputtergas

Tab. A 4-2: Veränderungen von XRD-Peakpositionen und Gitterabständen d für CVD-Schichten (Herstellung mit Standard-CVD-Parametern und Substrattemperatur 350°C) bei gasochromer Färbung

Probe	2Θ Co [°] gemessen	d [A]	Zustand	Δ d / d_{ungef} [%]
OTG27	26,95	3,84	ungefärbt	
	26,75	3,87	gefärbt	0,7
OTG27	27,55	3,76	ungefärbt	
	27,30	3,79	gefärbt	0,9
OTG27	28,30	3,66	ungefärbt	
	28,00	3,70	gefärbt	1,0
OTG30	26,92	3,85	ungefärbt	
	26,80	3,86	gefärbt	0,4
OTG30	27,60	3,75	ungefärbt	
	27,25	3,80	gefärbt	1,3
OTG30	28,25	3,67	ungefärbt	
	27,90	3,71	gefärbt	1,2