

# 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Verwendung von Sonnenschutz- und Wärmedämmgläsern ist heute Standard bei der Planung, Erbauung und Sanierung von Gebäuden und umschlossenen Anlagen. In umweltbewusst regierten Industrieländern existieren genau festgelegte Grenzwerte für den maximal zulässigen Wärmeverlust einer Verglasung. In Deutschland sind diese in der Wärmeschutzverordnung fixiert. Während in der Vergangenheit unbeschichtete Einfachverglasungen hauptverantwortlich für den Energieverlust von Gebäuden waren und möglichst auf große Glasanteile in der Fassade verzichtet wurde, hat Glas heute dank moderner Beschichtungstechniken und Mehrfachverglasung den Ruf der „Energiesenke im Haus“ entgültig verloren. Großflächige Glasfassaden die heute auch als gestalterisches Mittel der Architektur eingesetzt werden, wären ohne energieeffiziente Verglasungen aus ökologischer Sicht nicht verantwortbar. In Ländern mit erhöhter Sonneneinstrahlung muss hingegen der Wärmeeintrag durch Sonneneinstrahlung reduziert werden, um den immensen Energieverbrauch der Klimatisierungsanlagen zu reduzieren. Ähnliches gilt auch für PKW im europäischen Sommer. Da die meisten PKW einen sehr großen Glasanteil im Verhältnis zur Fläche der Gesamtkarosserie aufweisen, gehören mit Sonnenschutzschichten beschichtete Scheiben heute in der Regel auch hier zur Serienausstattung.

Verhindert man allerdings im Falle einer idealen Sonnenschutzschicht jeglichen Einfall der infraroten Strahlung während der wärmeren Monate, so verzichtet man damit zwangsläufig auf kostenlose solare Energiegewinne für die Dauer der kälteren Periode. Umgekehrt bewirkt eine ideale Wärmedämmschicht im Winter eine Senkung der Heizkosten, dafür kann es aber im Sommer zum Auftreten eines Treibhauseffektes kommen. Den Idealfall stellen also Scheiben dar, die sich intelligent an die inneren Bedingungen der Gebäude bzw. PKW anpassen. Man bezeichnet solche Scheiben, die sich bestimmten Gegebenheiten anpassen können als „intelligente Scheiben“ oder auch „Smart Coatings“, da es sich in der Regel um Gläser handelt, die mit dünnen, optisch aktiven Schichten beschichtet sind.

Selbsttönende Brillengläser sind wohl die ältesten und bekanntesten Vertreter dieser Klasse. Bei Bestrahlung mit kurzwelligem oder ultraviolettem Licht stellt sich bei diesen sogenannten phototropen Gläsern eine reversible Dunkeltönung ein. Eine weitere Klasse bilden die thermotropen Gläser. Sie wirken über den gesamten Wellenlängenbereich und trüben sich bei Temperaturzunahme unter Zunahme diffuser Reflexion. Von entscheidendem Nachteil für eine Verwendung in Verbindung mit Architekturglas an Gebäuden ist, dass diese Scheiben im erwärmten Zustand nicht durchsichtig sind. Dies schließt eine Verwendung am PKW natürlich völlig aus. Irreführender Weise werden heute auch gasochrome und elektrochrome Systeme als Smart Coatings bezeichnet. Bei diesen Systemen handelt es sich um Vielschichtsysteme, bei denen durch die Einwirkung eines Gases bzw. das Anlegen einer elektrischen Spannung die optischen Eigenschaften verändert werden. Die Systeme sind also prinzipiell nicht selbst intelligent, sondern müssen durch einen externen Eingriff bei Bedarf geschaltet werden.

Eine Alternative zu diesen Systemen stellen thermochrome Gläser dar. Da diese Gläser ihre optischen Eigenschaften unter Temperaturänderung selbstständig und wellenlängenselektiv ändern, entfällt der Nachteil der fehlenden Durchsicht wie er bei thermotropen Gläsern besteht. Notwendige Eingriffe von außen bleiben aus und das System ändert reversibel und völlig autonom seine Eigenschaften. Im Idealfall blockieren thermochrome Gläser nur den infraroten Anteil des elektromagnetischen Spektrums und verändern sich im sichtbaren Bereich nicht.

Sehr interessante Vertreter der Klasse dieser thermochromen Materialien sind die Oxide des Übergangsmetalls Vanadium, speziell  $\text{VO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Beide Verbindungen können einen reversiblen Metall-Halbleiter-Übergang durchlaufen. Die Aufklärung der Natur eines solchen Übergangs war bereits Gegenstand verschiedenster theoretischer und experimenteller Untersuchungen, ist aber bis heute im Detail nicht verstanden. Beim Vanadium(IV)-oxid liegt die Phasenübergangstemperatur mit nur  $68^\circ\text{C}$  für Bulkmaterial relativ nah bei einem für die genannten Anwendungen interessanten Temperaturbereich zwischen ca.  $20$  und  $60^\circ\text{C}$ . Der elektrische Widerstand ändert sich beim Phasenübergang um bis zu fünf Größenordnungen, was das Vanadiumdioxid natürlich auch für Anwendungen in der modernen Elektronik interessant macht. Während das Material eingestrahlte Infrarotstrahlung in der halbleitenden Phase unterhalb der Übergangstemperatur nicht in besonderem Maße schwächt, verhindert der metallische Charakter des Materials oberhalb dieser Temperatur ein Propagieren infraroter elektromagnetischer Wellen fast völlig. Der sichtbare Bereich des Spektrums hingegen durchdringt das Material weitgehend unverändert, lediglich eine leichte Verfärbung von bronzebraun nach grau ist zu beobachten.

Während die ersten Untersuchungen und Publikationen zur Thermochromie der Vanadiumoxide an Bulkmaterial 1959 durch F.J. Morin mögliche Anwendungen nur erahnen ließen, eröffnete die rasante Entwicklung der Dünnschicht- und Halbleitertechnologien neue Perspektiven. Diese Entwicklung, gekoppelt mit dem ständig gestiegenen Umweltbewusstsein, ließ das  $\text{VO}_2$  in den letzten Jahren zu einem hochinteressanten Beschichtungswerkstoff für Gläser reifen. In diesem Zusammenhang wurden in der Vergangenheit weltweit einige erfolgreiche Versuche unternommen, dünne  $\text{VO}_2$ -Schichten auf Glas abzuscheiden und die Übergangstemperatur durch ein gezieltes Dotieren der Filme zu senken. Leider wurde dabei stets eine starke Verminderung der Thermochromie beobachtet, so dass die behandelten Schichten die Transmission von Wärmestrahlung zwar schon bei moderaten Temperaturen verringerten, aber bei weitem nicht in dem erwünschten und erhofften Maß.

Die häufigsten Herstellungsmethoden für dünne  $\text{VO}_2$ -Schichten sind diverse PVD-Sputterverfahren. Über Filme und Filmeigenschaften, die in ionenstrahlgestützten Verfahren synthetisiert wurden, war zu Beginn dieser Arbeit nur sehr wenig bekannt. Ziel dieser Arbeit war es daher, diesbezüglich neue Erkenntnisse zu erlangen, somit möglicherweise neue Perspektiven aufzuzeigen und einen weiteren Beitrag zur Erforschung des  $\text{VO}_2$ -Systems zu liefern. Es sollten  $\text{VO}_2$ -Schichten in einem PVD-Verfahren erzeugt und die Syntheseparameter optimiert werden. Die abgeschiedenen Filme sollten anschließend mit geeigneten Mitteln un-

tersucht werden. Ein weiterer Teil der Aufgabenstellung dieser Arbeit war die Erzeugung von dotierten Filmen, um den Einfluss der Dotierung auf die Lage der Phasenübergangstemperatur der VO<sub>2</sub>-Filme zu untersuchen.

Die Analyse und Bewertung der optischen Eigenschaften der abgeschiedenen Filme erfolgte mittels UV/VIS/NIR-Spektroskopie. Die elektrischen Eigenschaften und deren Veränderungen am Metall-Halbleiter-Übergang wurde durch temperaturabhängige Widerstandsmessung verifiziert. Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie konnte die Phasenzusammensetzung untersucht werden. Kristallstruktur und Kristallisationsgrad ergaben sich aus den Ergebnissen von GXR-D-Untersuchungen.

Die Dotierung der Filme erfolgte während der Synthese. Hierzu wurden Substanzgemische aus einem Verdampfer verdampft, oder die Dotierung erfolgte durch simultanes Verdampfen von VO<sub>2</sub> und Dotiergut aus zwei Verdampfern. Die entsprechenden Dotierprofile wurden in sich anschließenden RBS-Untersuchungen bestimmt.